



Dissertation

Ammonsulfat zur selektiven nicht- katalytischen Stickoxidreduktion von Zementwerksabgasen

erstellt am

Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes
Montanuniversität Leoben

Vorgelegt von:

Dipl. Ing. Bernd Hollauf

Betreuer:

O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Werner L. Kepplinger

Gutachter:

O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Werner L. Kepplinger

Ao.Univ.Prof.Dr. Anton Mayer

Leoben, Februar 2010

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe

DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich Prof. Kepplinger und auch Prof. Draxler für die Anstellung am Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes danken, wodurch mir die Mitwirkung in vielfältigen Forschungsprojekten sowie bei Lehrveranstaltung ermöglicht wurde. Im Fahrwasser der scheinbar unendlich großen Bereitschaft von Prof. Kepplinger sich neuen Herausforderungen zu stellen, habe ich im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut neben der Baustoffindustrie auch zahlreiche Betriebe im Bereich der Abfallwirtschaft, der Metallurgie, der Erdölverarbeitung, der Abgasreinigung und der Getränkeherzeugung kennen lernen dürfen. Ich hätte mir vor Beginn meiner Tätigkeit wohl nie eine Zusammenarbeit mit einem der größten österreichischen Weinerzeugungsbetriebe erwartet. Durch die vielfältigen Aufgabenstellungen in unterschiedlichsten Bereichen kann ich dankbar auf eine spannende Zeit zurück blicken, die für mich viel zu schnell vergangen ist.

Prof. Kepplinger möchte ich auch für die kreativen Anregungen, die Unterstützung aber auch den Freiraum bei der Erarbeitung der im Anschluss vorliegenden Dissertation danken. Prof. Mayer danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit.

Grundlage dieser Dissertation sind SNCR-Veruche, die in insgesamt 10 Zementanlagen durchgeführt wurden. Ohne die Mithilfe der Mitarbeiter der jeweiligen Zementwerke wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Hrn. DI Bernhardt und Hrn. Seitz bin ich an dieser Stelle für die Ermöglichung der Versuche und die jahrelange Zusammenarbeit ganz besonders zu Dank verpflichtet.

Bei Prof. Weiß bedanke ich mich für die wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellungen, die zur Qualität der Arbeit wesentlich beigetragen haben. Hrn. DI Dopler möchte ich für die Vermessung der Düsen und die Beratung bezüglich Sprühbild-Optimierung meinen Dank aussprechen. Für das Querlesen meiner Dissertation danke ich Fr. DI Prochaska und Hrn. Dr. Friedacher.

Hrn. DI Kurka und Hrn. DI Ernecker danke ich für die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen zur Zementherstellung.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des VT-Institutes für die großartige Zeit bedanken. Ganz besonders fehlen werden mir die morgendlichen Besprechungen, die Institutsausflüge, das beste Sekretariat der Welt, bestehend aus Heidi Kaufmann und Christa Waltritsch, und auch die Versuchskampagnen mit Mark Read und Fritz Kittinger.

Meiner Lebensgefährtin Sylvia und meiner Tochter Milena danke ich für die unendliche Geduld und die konsequente Unterstützung besonders in der schwierigen Phase des Zusammenschreibens.

Kurzfassung

Zwei ammoniumsulfathaltige Reststoffe, die aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht verwertet werden konnten, waren Ausgangspunkt der gegenständlichen Forschungsarbeit. Für beide Reststoffe wurde im Rahmen der Arbeit die Verwertung als Reduktionsmittel zur selektiven nicht-katalytischen Entstickung (SNCR-Verfahren) von Zementwerksabgasen vorgeschlagen. Das SNCR-Verfahren gilt in Zementanlagen zwar bereits als Stand der Technik zur Stickoxidreduktion, jedoch wird üblicherweise Harnstoff und auch Ammoniak zur NO_x -Reduktion verwendet. Die Reduktion mit Ammonsulfat wird äußerst selten angewendet und wurde bislang kaum untersucht.

Da kaum Erfahrungen mit Ammonsulfat vorlagen, wurde zunächst die Reduktionswirkung von handelsüblicher 40%iger Ammonsulfatlösung in insgesamt 5 unterschiedlichen industriellen Ofensystemen mit Zyklonvorwärmung im Vergleich zu 40%iger Harnstoff- bzw. 25%iger Ammoniaklösung untersucht. Zudem wurden auch Sekundäremissionen wie SO_2 , NH_3 und CO , die durch die Reduktionsmittelzugabe entstehen können, analysiert. Das Reduktionsverhalten und die Wechselwirkung mit dem Zementherstellungsprozess wurden dementsprechend unter realen Betriebsbedingungen untersucht, wodurch die Ergebnisse an Aussagekraft für die praktische Anwendung gewinnen. Anschließend wurde die Eignung der vorliegenden ammoniumsulfathaltigen Reststoffe hinsichtlich Wirkstoffanteil, Lager-/Förderbarkeit, Korrosionsverhalten und Schadstoffe überprüft. Soweit möglich, wurden die Reststoffe ebenfalls im Rahmen von Betriebsversuchen getestet. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse der Betriebsversuche wurden wichtige Kenngrößen, die zur Quantifizierung der Reduktionswirkung und der Sekundäremissionen herangezogen wurden, in Abhängigkeit vom Molverhältnis dargestellt und unter Berücksichtigung des Einflusses von Temperatur, Verweilzeit und Vermischung theoretisch diskutiert. Die Ergebnisse der theoretischen Betrachtung sind generell für die Interpretation der Ergebnisse von SNCR-Versuchen geeignet und können daher zur Optimierung jeder SNCR-Anlage verwendet werden.

Es konnte gezeigt werden, dass Ammonsulfat aus technischer Sicht hervorragend zur Stickoxidreduktion in Zementanlagen geeignet ist. Der Einsatz von handelsüblichem Ammonsulfat ist jedoch unter Berücksichtigung der gegenwärtigen Preissituation nur dann wirtschaftlich, wenn im Vergleich zu beispielsweise Harnstoff eine deutlich bessere Reduktionswirkung erzielt werden kann. Es konnte im Rahmen von Betriebsversuchen gezeigt werden, dass bei den meisten Ofenanlagen Ammonsulfat besser reagiert als Harnstoff. Durch preisgünstige ammoniumsulfathaltige Reststoffe wird die Verwendung von Ammonsulfat zusätzlich begünstigt. Am Beispiel von zwei Zementofenanlagen wurde nachgewiesen, dass auch die ammoniumsulfathaltigen Reststoffe ein wirksames Reduktionsmittel zur Stickoxidreduktion darstellen und dass ein Einsatz großtechnisch möglich ist. In diesem Zusammenhang konnte im Rahmen der Arbeit erfolgreich ein Patent mit dem Titel „Verwendung eines Ammoniak abgebenden Reststoffes“ angemeldet werden.

Abstract

Two ammonium sulphate-containing residues, which were due to their composition not utilisable, were the origin of this research doctoral thesis. Within this research work for both residual materials, the application for selective non-catalytic reduction of NO_x (SNCR-process) of exhaust gas from cement plants was suggested. The SNCR technique is deemed to be best available technology for NO_x removal in cement plants, whereupon urea and ammonia is generally used as reducing agent. Denitrification with ammonium sulphate is applied rarely and to date hardly investigated.

Since little experience with ammonium sulphate was available, initially the suitability for NO_x removal of commercial 40% ammonium sulphate solution was investigated in 5 different industrial furnace systems with cyclone preheating. For comparison, also 40% urea solution and 25% ammonia solution were tested. Furthermore, secondary emissions such as SO₂, NH₃ and CO, which may result from the addition of the reducing agents, were analysed. The reduction efficiency and the interactions with the cement production process were investigated accordingly under operational conditions, whereby the results gain in importance for the practical application. Afterwards the suitability of the ammonium sulphate-containing residues was reviewed with consideration to the content of active ingredient, contaminants, storage and conveying behaviour as well as corrosion performance. As far as possible the residues were also tested in line with field tests in cement plants. For an improved comprehension of the results from the field tests important parameters, which were used to quantify the reduction efficiency and the secondary emissions, were plotted according to the molar ratio and theoretically discussed in consideration of the influence of temperature, retention time and intermixture. The results of these theoretical considerations are generally adequate for the interpretation of the results from SNCR-tests and therefore suitable for optimisation of every SNCR-equipment.

It was demonstrated that ammonium sulphate from a technical point of view is perfectly appropriate for NO_x removal in cement plants. However, the application of commercial ammonium sulphate is according to the actual price situation only economical, if a considerably improved reduction efficiency can be achieved in comparison to e.g. urea. Within the field tests it was shown, that in many cement plants the reduction effect of ammonium sulphate was better compared with urea. With low-priced ammonium sulphate containing residues the application of ammonium sulphate is additionally favourable. In two cement plants it was demonstrated, that also the ammonium sulphate-containing residues are effective reducing agents and that a large-scale application is possible. In this context during the research work a patent with the title "use of an ammonia-releasing residue" was successfully applied.

“Mach es fertig! Bevor es Dich fertig macht!”

(Hornbach)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	1
1.1 Anlass dieser Arbeit	1
1.2 Problemlösung	1
1.3 Zielsetzung	2
2 BESCHREIBUNG DES KLINKERBRENNPROZESSES BEI DER ZEMENTHERSTELLUNG.....	3
2.1 Ofensysteme mit Zyklonvorwärmung.....	3
2.1.1 Anlagen ohne Calcinator	4
2.1.2 Anlagen mit Calcinator	5
2.2 Klinkerkühler	7
2.3 Betriebsweisen der Zementanlage bez. Ofenabgas	7
3 ENTSTEHUNG VON STICKOXIDEN IM ZEMENTWERK.....	9
3.1 Thermische NO _x -Bildung	9
3.2 Brennstoff-NO _x -Bildung.....	9
3.3 Rohmaterial-NO _x -Bildung.....	9
3.4 Prompt-NO _x -Bildung	9
4 EMISSIONSBEZOGENE LUFTREINHALTEVORSCHRIFTEN FÜR NO_x, CO UND NH₃ IN DER ZEMENTINDUSTRIE	10
4.1 Emissionsgrenzwerte.....	11
4.1.1 BREF-Dokument	11
4.1.2 Luftreinhaltevorschriften	11
4.1.2.1 Stickoxide	12
4.1.2.2 Kohlenmonoxid.....	13
4.1.2.3 Ammoniak.....	14
4.2 Emissionshöchstmengen	15
5 NO_x-MINDERUNG DURCH DAS SNCR-VERFAHREN	16
5.1 SNCR mit Ammoniak	16

5.1.1	Reaktionsmechanismus	16
5.1.2	Einflussgrößen.....	17
5.1.2.1	Temperatur	17
5.1.2.2	Verweilzeit	18
5.1.2.3	Molverhältnis	19
5.1.2.4	Stickstoffmonoxid	19
5.1.2.5	Kohlenmonoxid.....	20
5.1.2.6	Sauerstoff	20
5.1.2.7	Schwefel.....	21
5.1.2.8	Wasser	21
5.1.3	Sekundäremissionen.....	21
5.1.3.1	Ammoniak.....	21
5.1.3.2	Kohlenmonoxid.....	21
5.2	SNCR mit Harnstoff	22
5.2.1	Reaktionsmechanismus	22
5.2.2	Einflussgrößen.....	23
5.2.2.1	Temperatur	23
5.2.2.2	Molverhältnis	23
5.2.2.3	Kohlenmonoxid.....	24
5.2.2.4	Sauerstoff	25
5.2.3	Sekundäremissionen.....	25
5.3	Betriebserfahrungen mit Harnstoff und Ammoniak in Zementanlagen.....	25
5.4	SNCR mit Ammonsulfat	27
5.4.1	Betriebserfahrungen mit Ammonsulfat	27
5.4.1.1	Kraftwerke	27
5.4.1.2	Zementwerke.....	28
6	UNTERSUCHTE RESTSTOFFE ZUR ENTSTICKUNG	30
6.1	Rückstand aus der Rauchgasentschwefelung	30
6.1.1	Herkunft.....	30
6.1.2	Charakterisierung	31
6.1.2.1	Lagerungsverhalten/Förderungseigenschaften	32
6.1.2.2	Zusammensetzung.....	32
6.1.2.3	Thermisches Zersetzungsverhalten	33
6.1.2.4	Löslichkeit.....	34

6.1.2.5	Korrosionsverhalten der Lösungen.....	35
6.1.3	Ökologische und prozesstechnische Aspekte bei Einsatz in einer Zementanlage.....	35
6.1.4	Verfügbarkeit	37
6.2	Nebenprodukt der Fungizidherstellung	38
6.2.1	Verfügbarkeit	39
7	GEGENÜBERSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN REDUKTIONSMITTEL	41
8	GRUNDLAGEN FÜR VERSUCHSPLANUNG UND -AUSWERTUNG.....	44
8.1	Zielsetzung	44
8.2	Vorgehensweise	45
8.2.1	Einbringung von Reduktionsmittel	45
8.2.2	Eindüseexperiment und Analyse von NO ₂ , CO und NH ₃	46
8.2.3	Relevante Betriebsparameter für die Entstickung	48
8.3	Versuchsauswertung	49
8.3.1	Kenngößen.....	50
8.3.1.1	NO-Reduktionsrate.....	50
8.3.1.2	Reduktionsmittelausnutzung	51
8.3.1.3	NH ₃ -Schlupf.....	51
8.3.1.4	Spezifischer Reduktionsmittelverbrauch	52
8.3.2	Grafische Darstellung und Diskussion der Kenngößen.....	53
8.3.2.1	Ideale vs. reale Reaktion	53
8.3.2.2	Einfluss der Temperatur	56
8.3.2.3	Einfluss der Verweilzeit	63
8.3.2.4	Einfluss der Vermischung.....	64
8.3.2.5	Zusammenfassung der Auswirkungen der Einflussparameter auf die Kurven der Kenngößen	66
8.3.2.6	Linearisierte Darstellung der NO-Reduktionsrate.....	67
8.3.3	Darstellung der Wechselwirkung von Entstickungsreaktionen und CO-Ausbrand	72
8.3.3.1	Darstellung der CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom Molverhältnis NH ₃ /NO _A	72
8.3.3.2	Entwicklung einer alternativen Darstellungsweise mit NH _{3, reagiert}	72
8.3.3.3	Eignung von NH _{3, reagiert} /NO _A zur Darstellung der CO-Erhöhung.....	74
8.3.3.4	Verwendbarkeit beider Darstellungsweisen	76

9	VERSUCHE IN ZEMENTANLAGEN UND ERGEBNISSE	77
9.1	Untersuchte Ofenanlagen	77
9.2	Ofenanlage A	78
9.2.1	Eindüsepositionen	79
9.2.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	80
9.2.3	Versuchsergebnisse	81
9.2.3.1	NO-Reduktionsrate	81
9.2.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	82
9.2.3.3	Sekundäremissionen	82
9.3	Ofenanlage B	84
9.3.1	Eindüsepositionen	84
9.3.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	86
9.3.3	Versuchsergebnisse	87
9.3.3.1	NO-Reduktionsrate	87
9.3.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	88
9.3.3.3	Sekundäremissionen	88
9.4	Ofenanlage C	90
9.4.1	Eindüsepositionen	90
9.4.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	91
9.4.3	Versuchsergebnisse	92
9.4.3.1	NO-Reduktionsrate	92
9.4.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	93
9.4.3.3	Sekundäremissionen	93
9.5	Ofenanlage D	95
9.5.1	Eindüsepositionen	95
9.5.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	96
9.5.3	Versuchsergebnisse	96
9.5.3.1	NO-Reduktionsrate	96
9.5.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	98
9.5.3.3	Sekundäremissionen	99
9.5.4	Kostenanalyse	102
9.6	Ofenanlage E	104
9.6.1	Eindüsepositionen	105
9.6.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	105

9.6.3	Versuchsergebnisse	106
9.6.3.1	NO-Reduktionsrate.....	106
9.6.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	107
9.6.3.3	Sekundäremissionen.....	107
9.7	Ofenanlage F	109
9.7.1	Betreiberangaben zur Beeinflussung der NO _x -Konzentration	109
9.7.2	Eindüsepositionen	110
9.7.3	Beschreibung der durchgeführten Versuche	111
9.7.4	Versuchsergebnisse	112
9.7.4.1	NO-Reduktionsrate.....	112
9.7.4.2	Reduktionsmittelausnutzung	113
9.7.4.3	Sekundäremissionen.....	114
9.7.4.4	Temperatureinfluss.....	116
9.7.4.5	Einfluss der Betriebsweise	117
9.8	Ofenanlage G.....	117
9.8.1	Eindüsepositionen	118
9.8.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	119
9.8.3	Versuchsergebnisse	120
9.8.3.1	NO-Reduktionsrate.....	120
9.8.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	121
9.8.3.3	Sekundäremissionen.....	121
9.9	Ofenanlage H.....	122
9.9.1	Eindüsepositionen	122
9.9.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	123
9.9.3	Versuchsergebnisse	124
9.9.3.1	NO-Reduktionsrate.....	124
9.9.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	125
9.9.3.3	Sekundäremissionen.....	125
9.9.3.4	Einfluss der Brennstoffe	126
9.10	Ofenanlage I	127
9.10.1	Eindüsepositionen	128
9.10.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	129
9.10.3	Versuchsergebnisse	129
9.10.3.1	NO-Reduktionsrate.....	129
9.10.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	130

9.10.3.3	Sekundäremissionen.....	130
9.11	Ofenanlage J	132
9.11.1	Eindüsepositionen	132
9.11.2	Beschreibung der durchgeführten Versuche	134
9.11.3	Versuchsergebnisse	134
9.11.3.1	NO-Reduktionsrate.....	134
9.11.3.2	Reduktionsmittelausnutzung	135
9.11.3.3	Sekundäremissionen.....	137
9.11.3.4	Temperatureinfluss.....	139
9.12	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	141
9.12.1	Gegenüberstellung der Ofenanlagen	141
9.12.2	Reduktion mit ammoniumsulfathaltigen Reststoffen	143
9.12.2.1	Rückstand aus der Rauchgasentschwefelung	143
9.12.2.2	Nebenprodukt der Fungizidherstellung.....	144
9.12.3	Reduktion mit Harnstoff.....	145
9.12.3.1	Harnstofflösung	145
9.12.3.2	Harnstoffprills.....	146
9.12.4	Reduktionsmittelvergleich.....	147
9.12.5	Reduktionsmittelausnutzung	148
9.12.6	Spezifischer Verbrauch	151
9.12.7	Temperatureinfluss.....	153
9.12.8	Konzentrationseinfluss	154
9.12.9	Sekundäremissionen.....	155
9.12.9.1	Ammoniak.....	155
9.12.9.2	Schwefeldioxid.....	155
9.12.9.3	Kohlenmonoxid.....	156
10	ZUSAMMENFASSUNG	161
10.1	Eignung von Ammonsulfat zur Stickoxidreduktion in Zementwerken.....	161
10.2	Eignung von ammoniumsulfathaltigen Reststoffen zur Stickoxidreduktion in Zementwerken	162
10.2.1	Rückstand aus der Rauchgasentschwefelung	162
10.2.2	Nebenprodukt der Fungizidherstellung.....	164
10.3	Ergebnisse der Analyse der Wechselwirkung von CO-Ausbrand und Entstickungsreaktionen.....	164

10.4	Ergebnisse der theoretischen Betrachtung der Kenngrößenkurven.....	166
10.4.1	Vergleich von idealer und realer Reaktion.....	166
10.4.2	Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Vermischung	166
10.4.3	Linearisierte Darstellung der NO-Reduktionsrate.....	167
10.4.4	Darstellung der Wechselwirkung von CO-Ausbrand und Entstickungsreaktionen	168
11	VERZEICHNISSE	169
11.1	Abkürzungen, Formelzeichen und Indices	169
11.2	Tabellenverzeichnis	171
11.3	Abbildungsverzeichnis	173
11.4	Literaturverzeichnis.....	178

1 Einleitung

1.1 Anlass dieser Arbeit

Ausgangspunkt der gegenständlichen Forschungsarbeit waren zwei ammoniumsulfathaltige Reststoffe, die aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht verwertet werden konnten. Für einen staubförmigen Entschwefelungsrückstand aus der Raffinerie Schwechat sollte ein Verwertungskonzept als Alternative zur Untertagedeponierung und für eine niedrig konzentrierte Ammonsulfatlösung, die im Zuge der Herstellung eines Pflanzenschutzmittels als Nebenprodukt anfällt, eine direkte Verwertungsmöglichkeit vorgeschlagen werden. Ammonsulfat eignet sich prinzipiell als Dünger, jedoch stand im Falle des Rückstandes aus der Raffinerie der hohe Schwermetallgehalt dieser Anwendung entgegen. Die 10-15%ige Ammonsulfatlösung aus der Pflanzenschutzmittelerzeugung wäre prinzipiell als Dünger geeignet, jedoch war die Abnahme nur bei entsprechender energieintensiver Aufkonzentrierung des Wirkstoffes gesichert.

1.2 Problemlösung

Für beide Reststoffe wurde die alternative Verwendung als Reduktionsmittel zur selektiven nicht-katalytischen Entstickung (SNCR-Verfahren) von Zementwerksabgasen vorgeschlagen. Diesbezüglich konnte im Rahmen der Arbeit auch erfolgreich ein Patent [EP1866059A1, 2007] angemeldet werden.

In der Zementindustrie besteht aufgrund von Grenzwertverschärfungen in der Vergangenheit teilweise Handlungsbedarf betreffend Stickoxidreduktion. Die Emissionskonzentrationen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie wurden im Jahr 2005 im Mittel mit 605 mg NO_2/Nm^3 [Hackl A., 2007] angegeben. Spätestens seit 31. Oktober 2007 müssen alle Zementanlagen in Österreich einen Grenzwert von 500 mg NO_2/Nm^3 einhalten. Da das Potential der primären Reduktionsmaßnahmen (z.B. Flammenkühlung) bereits weitgehend ausgeschöpft war, wurde zur Einhaltung des Grenzwertes in Sekundärmaßnahmen und hier im Speziellen in SNCR-Verfahren investiert. Das SNCR-Verfahren gilt in Zementwerken mittlerweile als Stand der Technik bei der Stickoxidreduktion. Als Reduktionsmittel kommen üblicherweise Harnstoff und Ammoniak, aber auch NH_3 -haltige Reststoffe wie beispielsweise Abwässer aus der Fotoentwicklung oder Stallmist zur Anwendung. Die Reduktion mit Ammonsulfat wird äußerst selten angewendet und wurde bislang auch kaum untersucht.

Darüber hinaus bietet der Einsatz der Reststoffe in Zement-Produktionsanlagen im Vergleich zu beispielsweise kalorischen Kraftwerken Vorteile. Der zwangsläufig hohe Schwefelanteil in den vorliegenden ammoniumsulfathaltigen Reststoffen, der bei der thermischen Zersetzung als SO_x freigesetzt wird und in Kraftwerken zur Erhöhung der Korrosion führen würde, kann großteils in das Rohmaterial eingebunden werden, sofern der Rückstand bei einer Temperatur über 800 °C zugegeben wird. Da diese Temperatur auch für die nicht-katalytische Entstickung die Untergrenze darstellt, konnte davon ausgegangen werden, dass die Schwefeleinbindung nahezu vollständig erfolgt. Außerdem entstehen im Zuge der

Entstickung mit festen Reststoffen bei der Zementherstellung durch die Einbindung in das Produkt, keine festen Rückstände, die in weiterer Folge wiederum entsorgt werden müssten.

1.3 Zielsetzung

Ausgehend von der Idee der Verwendung von ammoniumsulfathaltigen Reststoffen zur Entstickung von Zementwerksabgasen soll zunächst die Eignung von handelsüblichem Ammonsulfat überprüft werden. Dazu sollen Versuche im industriellen Maßstab in unterschiedlichen Zementanlagen mit 40%iger Ammosulfatlösung durchgeführt werden.

Hauptzielstellung ist die Verifizierung der getroffenen theoretischen Annahmen hinsichtlich Eignung der Reststoffe zur Entstickung. Insbesondere soll die Reduktionswirkung von Ammonsulfat, Harnstoff und Ammoniak in unterschiedlichen Ofensystemen verglichen werden.

Unterziele sind dabei:

- Analyse von Emissionen, die durch den Reduktionsmitteleintrag entstehen können (Sekundäremissionen: SO_2 , NH_3 , CO)
- Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Entstickungsreaktionen und CO-Ausbrand
- Untersuchung des Einflusses der Eindüseposition auf die Reduktionswirkung und die Sekundäremissionen
- Bestimmung des Einflusses der Wirkstoffkonzentration in der Reduktionsmittellösung
- Analyse limitierender Einflussgrößen für die Entstickung

Zur Überprüfung der Eignung der genannten ammoniumsulfathaltigen Reststoffe soll folgendermaßen vorgegangen werden:

- Charakterisierung bezüglich Wirkstoffanteil, Lager-/Förderbarkeit, Korrosionsverhalten und Schadstoffanteil
- Überprüfung der Einsatzfähigkeit und Wirksamkeit zur Entstickung im Rahmen von Betriebsversuchen
- Recherche hinsichtlich Verfügbarkeit der Reststoffe

2 Beschreibung des Klinkerbrennprozesses bei der Zementherstellung

Die Herstellung von Zement kann grob in die Rohmaterialaufbereitung zum Brenngut (Rohmehl), die Umwandlung des Brenngutes zum Klinker (Vorwärmung, Brennen, Kühlen) und die weitere Klinkeraufbereitung unterteilt werden (vgl. Abbildung 2-1). Je nach Feuchte und Zusammensetzung des Rohmaterials existieren unterschiedliche Aufbereitungsverfahren für das Rohmaterial (Nass-, Halbnass-, Halbtrocken-, Trockenverfahren). Die größte Bedeutung haben wegen des niedrigen Energiebedarfes Trockenverfahren mit Zyklonvorwärmung erlangt.

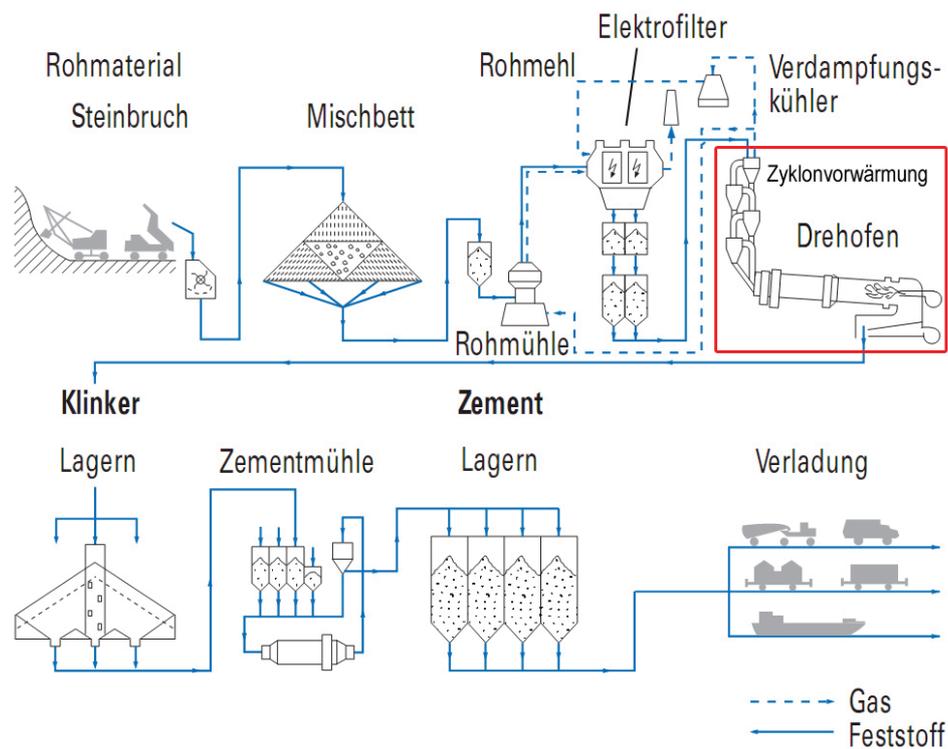


Abbildung 2-1: Schematischer Verfahrensablauf im Zementwerk [VDZ 2002, modifiziert]

Da sich die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche auf Trockenverfahren mit Zyklonvorwärmung beschränkt haben, wird folgend im Überblick lediglich auf mögliche Ausführungsformen derartiger Ofensysteme eingegangen. Anschließend werden die gängigsten Klinkerkühlersysteme sowie die unterschiedlichen Betriebsweisen von Zementanlagen kurz beschrieben, soweit sie für das Verständnis der durchgeführten Entstickungsversuche relevant sind. Auf eine Darstellung der Rohmaterial- und Klinkeraufbereitung wird verzichtet, weil diese für die gegenständliche Arbeit nicht von Bedeutung sind.

2.1 Ofensysteme mit Zyklonvorwärmung

Allen modernen Ofensystemen ist eine 4-6 stufige Zyklonvorwärmung gemeinsam, in welcher das Rohmehl im Gegenstrom durch die Ofenabgase erwärmt wird. Der niedrige

Energiebedarf ergibt sich durch den intensiven Kontakt zwischen Ofenabgas und Rohmehl und durch den damit verbundenen guten Wärmeübergang. Bei einem 4-stufigen Zyklon-Schwebegaswärmetauscher beträgt die Temperatur des Abgases nach dem Wärmetauscher beispielsweise nur mehr ca. 330°C [Duda, 1987]. Das die Zyklonvorwärmung verlassende Abgas wird üblicherweise noch zur Trocknung des Rohmaterials in der Rohmühle verwendet (vgl. Kap. 2.3). Die Anzahl der Zyklonstufen richtet sich daher unter anderem nach dem erforderlichen Wärmebedarf der Rohmühle bzw. der Eingangsfeuchte des Rohmaterials. Mit dem Abgas eines 6-stufigen Zyklonvorwärmers kann vergleichsweise in der Mahltrocknungsanlage Rohmaterial mit einem Wassergehalt von etwa 5-6%, mit einem 5-stufigen bis ca. 7% und mit einem 4-stufigen bis ca. 9% getrocknet werden [Erhard et al., 1994]. Die Wärme wird also je nach Betriebsbedingungen auf Vorwärmung und Trocknung verteilt.

Im Zuge der Erwärmung des Rohmehles im Zyklonwärmetauscher setzt bei einer Temperatur zwischen 550°C und 600°C die endotherme Entsäuerungsreaktion des im Rohmaterial enthaltenen Kalksteines ein, wobei CO₂ freigesetzt wird. Die Entsäuerungswirkung kann mit dem Entsäuerungsgrad beschrieben werden, der das Verhältnis von Freikalk zu eingebrachtem Kalkstein darstellt. Unterhalb von 800°C beträgt der Freikalkgehalt nur maximal 2% [Locher, 2006]. Erst bei Temperaturen über 800°C gewinnt die Dissoziation des Kalksteines zunehmend an Bedeutung. Neuere Ofenanlagen verfügen über einen speziellen Reaktionsraum (Calcinator), in dem die Entsäuerungsreaktion separat ablaufen kann.

Die Ofensysteme können daher in Anlagen ohne Calcinator (vgl. Kapitel 2.1.1) und Anlagen mit Calcinator (vgl. Kapitel 2.1.2) unterteilt werden. Im Calcinator wird die zur Entsäuerung des im Rohmehl enthaltenen Kalksteins notwendige Energie zugeführt.

2.1.1 Anlagen ohne Calcinator

Bei konventionellen Anlagen ohne Calcinator findet die Entsäuerung des Rohmehles in den unteren Zyklonstufen bzw. in der Kalzinierzone des Drehrohres statt. Rund die Hälfte des Drehofens wird für die Kalzinierung verwendet, während in der anderen Hälfte die Sinterung erfolgt [Duda, 1987]. Ohne Sekundärfeuerung kann im Vorwärmer ein Entsäuerungsgrad von ca. 20-40% [Achternbosch et al., 2000] erreicht werden. Durch Zugabe von Brennstoffen in diesem Bereich (Sekundärfeuerung, vgl. Abbildung 2-2) kann der Entsäuerungsgrad zwar erhöht werden, jedoch ist der Anteil der Zweitfeuerung auf 25% des Gesamtwärmebedarfes beschränkt, da bei höherer sekundärseitiger Brennstoffmenge ein vollständiger Ausbrand im Gaskanal oder in der Heißkammer nicht mehr gewährleistet ist. Eine Erhöhung der Luftmenge durch das Drehrohr zur Verbesserung des Ausbrands bei gleichbleibender, oder aufgrund der Verlagerung in die Sekundärfeuerung sogar geringerer, Feuerungsleistung der Primärfeuerung würde ein Absinken der Temperatur im Drehrohr und damit ein Nichterreichen der notwendigen Sintertemperatur bedeuten [Stubenvoll, 1998].

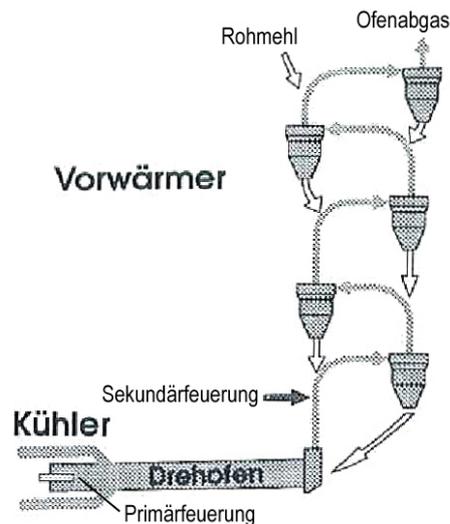


Abbildung 2-2: Zyklonvorwärmung ohne Calcinator mit Zweitfeuerung [Erhard et al., 1994]

Der Entsäuerungsgrad vor dem Drehrohrföfen ist ohne Calcinator limitiert, was bedeutet, dass die Produktionskapazität durch die im Drehrohr notwendige Fortsetzung der Entsäuerung eingeschränkt wird. Daher werden moderne Ofensysteme üblicherweise mit Calcinator ausgestattet.

2.1.2 Anlagen mit Calcinator

Höhere Energieanteile in der Sekundärfeuerung und damit bessere Entsäuerung werden durch Erweiterung des Brennraumes zwischen Drehrohr und den zwei untersten Zyklonstufen ermöglicht. Dieser Brennraum wird Calcinator genannt. Das Rohmehl kann im Calcinator bis über 90% [Duda, 1987] entsäuert werden. Auf diese Weise wird das nachfolgende Drehrohr entlastet, wodurch die Ofenleistung entsprechend erhöht werden kann.

Je nachdem wie die Verbrennungsluft zum Calcinator geführt wird, können verschiedene Calcinatorssysteme unterschieden werden:

- Air-Through (AT)-Verfahren
- Air Separate (AS)-Verfahren

Beim sogenannten AT-Verfahren (Air Through) wird die erforderliche Verbrennungsluft wie bei Anlagen ohne Calcinator über das Drehrohr zugeführt (vgl. Abbildung 2-3).

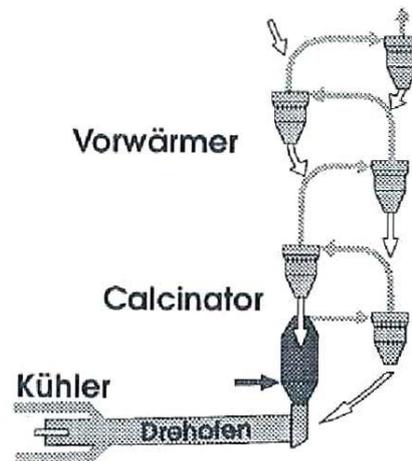


Abbildung 2-3: Zyklonvorwärmung mit Calcinator (AT-Verfahren) [Erhard et al., 1994]

Zur Erreichung von Entsäuerungsgraden um 90% vor dem Eintritt des Heißmehles in das Drehrohr müssen etwa 60% [Szednyj et al., 2004] der Brennstoffwärmeleistung sekundärseitig zugeführt werden. Dazu muss die Zufuhr der Verbrennungsluft separat über die Tertiärluftleitung erfolgen (AS-Verfahren, Air Separate). Letztlich gibt es bei den AS-Verfahren noch eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit der Systeme, die sich auf die Verbrennungsluft im Calcinator bezieht. Bei Mischgascalcinatoren (vgl. Abbildung 2-4) setzt sich die Verbrennungsluft aus der Abluft vom Klinkerkühler (Tertiärluft) und dem Ofenabgas zusammen, während Reinfluftcalcinatoren (vgl. Abbildung 2-5) nur mit Tertiärluft ohne Ofenabgas betrieben werden.

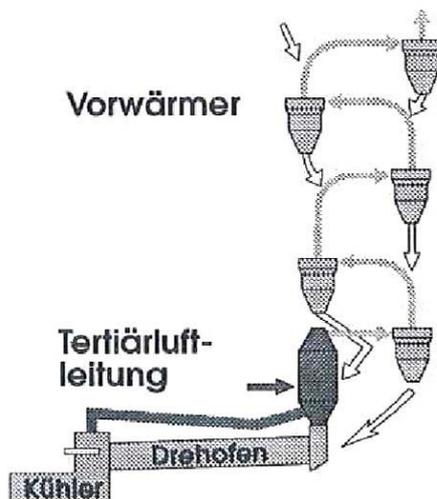


Abbildung 2-4: Mischgascalcinator (AS-Verfahren) [Erhard et al., 1994]

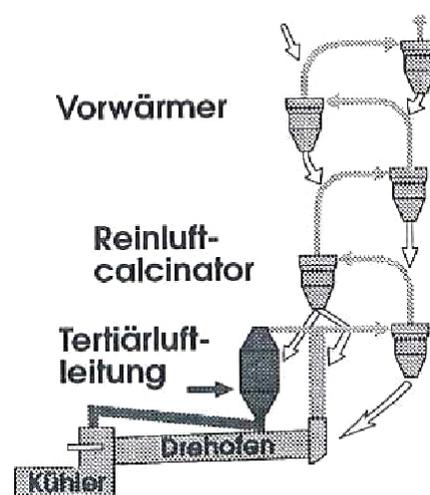


Abbildung 2-5: Reinfluftcalcinator (AS-Verfahren) [Erhard et al., 1994]

2.2 Klinkerkühler

Klinkerkühler erfüllen im wesentlichen zwei Aufgaben. Einerseits soll das Brenngut nach Verlassen des Drehrohrofens zur Erhaltung der gebildeten Phasen des Klinkers rasch abgekühlt werden und andererseits soll mit der erwärmten Kühlluft ein möglichst großer Teil der Brenngutenthalpie genutzt werden. Gebräuchlich sind Rostkühler und für kleinere und mittlere Ofenkapazitäten auch Satelliten- und Rohrkühler (vgl. Abbildung 2-6).

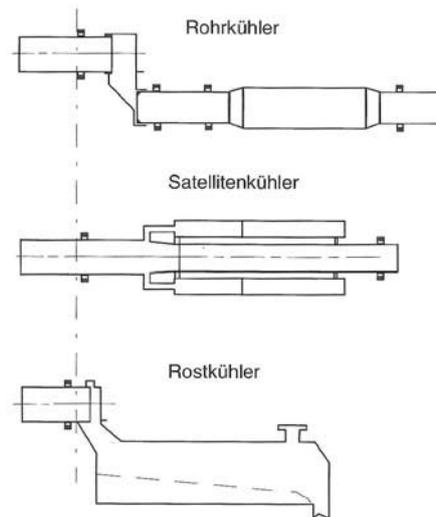


Abbildung 2-6: Klinkerkühlertypen [Stark et al., 2000]

Die Klinkerkühlerabluft, die dem Hauptbrenner als Sekundärluft zugeführt wird, kann aufgrund der Temperaturänderung in der Flamme die Entstehung von Stickoxiden beeinflussen.

2.3 Betriebsweisen der Zementanlage bez. Ofenabgas

Die Kenntnis der Betriebsweisen der Zementanlage bezüglich Ofenabgas ist für die Entstickung relevant, da das Ausmaß der Sekundäremissionen aus dem Entstickungsvorgang (z.B. Ammoniak, SO_2) beeinflusst werden kann.

Die Ofenabgase verlassen den Vorwärmer mit einer Temperatur von ca. 300-400°C. Je nachdem, ob die Rohmühle in Betrieb ist, existieren zwei Betriebsweisen:

- Verbundbetrieb
- Direktbetrieb

Bei Verbundbetrieb wird das Abgas zum Trocknen des Mahlgutes über die Rohmühle geleitet, wodurch der restliche Wärmeinhalt noch genutzt werden kann. Durch den Kontakt mit dem Rohmaterial können gasförmige Verbindungen wie z.B. Schwefeldioxid, Ammoniak

oder Schwermetalle zum Teil noch eingebunden werden. Anschließend erfolgt die Staubabscheidung in einem Elektro- bzw. Gewebefilter.

Ist die Rohmühle außer Betrieb, muss das Abgas im Verdampfungskühler vor der Staubabscheidung konditioniert werden. Ohne Rohmühle entfällt der Kontakt des Abgases mit dem Rohmaterial und damit die Möglichkeit zur Einbindung von Sekundäremissionen aus der Entstickung. Diese Betriebsweise wird Direktbetrieb genannt. Der Filterstaub wird bei beiden Betriebsweisen üblicherweise dem Rohmehlsilo oder als Zumahlstoff der Zementmühle zugeführt.

Prinzipielle Unterschiede der beiden Betriebsweisen ergeben sich verfahrensbedingt. Bei Verbundbetrieb setzt sich die Staubfracht vor dem Staubfilter aus dem Ofenstaub und dem mitgerissenem Rohmehl aus der Rohmühle zusammen und ist somit höher als bei Direktbetrieb.

Die Rohmühle ist prinzipiell für einen höheren Durchsatz als der Drehrohrofen konzipiert, da der Drehrohrofen aus wirtschaftlichen Gründen maximal ausgelastet werden muss. Es kann daher nur so lange im Verbundbetrieb gefahren werden, bis die Rohmehlsilos gefüllt sind.

3 Entstehung von Stickoxiden im Zementwerk

In Zementanlagen können vier Mechanismen zur Stickoxidbildung unterschieden werden, wobei NO_2 gegenüber NO vernachlässigt werden kann: Thermische NO_x -Bildung, Brennstoff- NO_x -Bildung, Rohmaterial- NO_x -Bildung und Prompt- NO_x -Bildung.

3.1 Thermische NO_x -Bildung

Thermisches NO_x entsteht nach dem Zeldovich-Mechanismus durch die Oxidation von in der Verbrennungsluft enthaltenem Stickstoff. Dabei wird der Luft-Stickstoff mit atomarem Sauerstoff, der bei hohen Temperaturen zunehmend durch Dissoziation aus O_2 gebildet wird, zu NO_x umgesetzt. Neben der Temperatur haben die Sauerstoffkonzentration und die Verweilzeit maßgeblichen Einfluss auf die thermische NO_x -Bildungsrate. Die Bildung von thermischem NO_x beginnt ab ca. 1300°C und steigt dann mit steigender Temperatur überproportional an. [Kolar, 1990]

3.2 Brennstoff- NO_x -Bildung

Von Bedeutung ist außerdem die Stickoxidbildung aus im Brennstoff enthaltenem Stickstoff. Die Reaktion läuft aufgrund der niedrigen Bindungsenergien der Stickstoffatome bereits bei Temperaturen von ca. 800°C ab. Das Ausmaß der NO_x -Bildung hängt vom Anteil des Brennstoffstickstoffs und dem örtlichen Brennstoff-Sauerstoffverhältnis ab, welches durch verfahrenstechnische Maßnahmen (wie z.B. gestufte Verbrennung) beeinflusst werden kann. An der Reaktion sind vermutlich NH_x -Radikale beteiligt, die je nach Sauerstoffangebot und Temperatur NO_x bilden bzw. zu N_2 reduziert werden [Locher, 2006]. In der Primärfeuerung wird daher wegen der hohen Flammentemperaturen bis zu 2000°C in erster Linie thermisches NO_x gebildet, während die NO_x -Bildung im Calcinator bei Temperaturen unter 1200°C vorwiegend auf den Brennstoff- NO_x -Mechanismus zurückzuführen ist. Diese beiden Mechanismen liefern den größten Beitrag zur Stickoxidbildung in der Zementherstellung.

3.3 Rohmaterial- NO_x -Bildung

Auch aus Stickstoffverbindungen, die im Rohmaterial enthalten sind, kann ähnlich der Brennstoff- NO_x -Bildung NO_x gebildet werden [Locher, 2006]. Der Emissionsbeitrag kann für gewisse Rohstoffe in Extremfällen bis zu $250 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$ betragen [Gregori, 1999].

3.4 Prompt- NO_x -Bildung

Prompt gebildetes NO_x ist bei der Zementherstellung so gering, dass es in der Regel vernachlässigt werden kann. Promptes NO_x entsteht in der Flammenfront durch Reaktion von Kohlenwasserstoffradikalen mit dem Stickstoff der Verbrennungsluft (Fenimore-Mechanismus).

4 Emissionsbezogene Luftreinhaltevorschriften für NO_x, CO und NH₃ in der Zementindustrie

In Verbindung mit der nicht katalytischen Stickoxidreduktion sind aus lufthygienischer Sicht in erster Linie Stickoxide von Bedeutung, aber unter Umständen auch durch das Entstickungsverfahren verursachte Schadstoffe wie Kohlenmonoxid und Ammoniak. Während für letztere in den Vorschriften für Zementwerke kaum Grenzwerte festgelegt wurden, ist bei den Stickoxiden eine Anpassung an die strengeren Vorgaben für Müllverbrennungsanlagen zu beobachten. Stickoxide sind als Mitverursacher für sauren Regen und als Vorläufersubstanzen für die Bildung von Fotooxidantien (z.B. Ozon) in den Blickpunkt der Öffentlichkeit geraten, wobei unter Stickoxiden in den Vorschriften Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid verstanden werden. In Rauchgasen aus Verbrennungsprozessen überwiegt zunächst der NO-Anteil, der jedoch unter atmosphärischen Bedingungen langsam in das giftigere NO₂ überführt wird. Um das Gefahrenpotential bewerten zu können, werden Stickoxide daher in der Regel als NO₂ angegeben, wobei die Grenzwerte von Zementanlagen generell auf 10% Sauerstoffgehalt bezogen werden.

Die Emissionskonzentrationen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie wurden im Jahr 2005 im Mittel mit 605 mg NO₂/Nm³ [Hackl A., 2007] angegeben. Spätestens seit 31. Oktober 2007 gilt für alle Zementanlagen in Österreich ein Grenzwert von 500 mg NO₂/Nm³. Da das Potential der primären Reduktionsmaßnahmen (z.B. Flammenkühlung) bereits weitgehend ausgeschöpft war, wurde zur Einhaltung des Grenzwertes in Sekundärmaßnahmen und hier im Speziellen in SNCR-Verfahren investiert.

Bei einer weiteren Grenzwertverschärfung für Stickoxide wären aufwändigere, aber in Bezug auf den Reduktionsmitteleinsatz effizientere SCR-Verfahren vorteilhaft, da die derzeit installierten SNCR-Verfahren hinsichtlich der Sekundäremissionen (CO, NH₃) gegenüber SCR-Verfahren zunehmend schlechter zu bewerten sind. In Deutschland wird das SCR-Verfahren derzeit in zwei Zementwerken in „high-dust“- (Schwenk Zement KG/Mergelstetten) wie auch in „low-dust“-Schaltung (Südbayerisches Portland-Zementwerk/Rohrdorf) im großtechnischen Maßstab getestet. Erste Erfahrungen zeigen, dass ein Tagesmittelwert von 200 mg NO_x/Nm³ eingehalten werden kann, ohne dass die Ammoniakkonzentration 30 mg/Nm³ überschreitet [Ahrens R., 2010]. Im Rahmen der Langzeitversuche sollen insbesondere die Katalysatordeaktivierung und die Betriebskosten untersucht werden. Bei erfolgreichem Abschluss der Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass auch SCR-Anlagen mittelfristig als Stand der Technik gelten werden.

Folgend soll daher ein Überblick über die derzeit geltenden Luftreinhaltevorschriften für NO_x, CO und NH₃ in der Europäischen Union, Österreich und Deutschland gegeben werden.

4.1 Emissionsgrenzwerte

4.1.1 BREF-Dokument

Gemäß IVU-Richtlinie [IVU-Richtlinie, 2008] ist für bestimmte Industrien, so auch für die Zementindustrie, in regelmäßigen Abständen der Stand der Technik in BREF-Dokumenten europaweit festzulegen und zu beschreiben. Für die Zementbranche wurde das BREF-Dokument zuletzt im Mai 2010 aktualisiert. Die in BREF-Dokumenten angegebenen Emissionsniveaus sind nicht als Grenzwerte zu verstehen, dienen jedoch als Orientierungshilfe bei der Grenzwertfestlegung.

Hinsichtlich Stickoxidemissionen wurde für Zementöfen mit Zyklonvorwärmung ein dem Stand der Technik entsprechendes Emissionsniveau von <200 bis 400 mg/Nm³ als Tagesmittelwert angegeben. Liegt das NO_x-Ausgangsniveau trotz primärer Reduktionsmaßnahmen über 1000 mg/Nm³, erhöht sich das BREF-Emissionsniveau auf 500 mg/Nm³. Konzentrationen unter 350 mg/Nm³ sind gemäß BREF-Dokument nur in Ofenanlagen mit optimalen Bedingungen erreichbar. Die Untergrenze von 200 mg/Nm³ wurde bisher lediglich in drei Zementwerken und nicht als Tagesmittelwert sondern als Monatsmittelwert erreicht.

Bei den sekundären Reduktionsmaßnahmen gilt das SNCR-Verfahren als Stand der Technik, wobei der Ammoniakslupf eine Konzentration von 30 mg/Nm³ bzw. unter bestimmten Voraussetzungen (z.B. hohes NO_x-Basisniveau) 50 mg/Nm³ als Tagesmittelwert nicht überschreiten sollte. Zudem wird in Verbindung mit dem SNCR-Verfahren eine kontinuierliche NH₃-Messung als Stand der Technik gesehen. Demgegenüber sind SCR-Verfahren erst dann als BAT anzusehen, wenn die Verfahrensentwicklung innerhalb der Zementindustrie weiter fortgeschritten ist, sowie geeignete Katalysatoren zur Verfügung stehen.

Für Kohlenmonoxid wird im BREF-Dokument kein Emissionsniveau festgelegt.

4.1.2 Luftreinhaltevorschriften

Die derzeit geltenden Luftreinhaltevorschriften in der EU, Österreich und Deutschland wurden auf ihre Relevanz bez. NO_x, CO und NH₃ untersucht. Folgende Vorschriften sind für die genannten Luftschadstoffe von Bedeutung und werden folgend gegenübergestellt:

- Für die EU:

EU-RL, Richtlinie 2000/76/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen

- Für Österreich:

ZementV, Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Zementerzeugung 2007 BGBl. II Nr. 60/2007 Änderung: BGBl. II Nr. 38/2010

AVV-Abfallverbrennungsverordnung, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Verbrennung von Abfällen, BGBl. II Nr. 296/2007

- Für Deutschland:

TA Luft, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz GMBI. 2002, Heft 25-29

17.BimSchV - Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des BundesImmissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen, neugefasst durch Bek. v. 14.8.2003 I 1633

4.1.2.1 Stickoxide

Für die meisten Zementwerke ist auf europäischer Ebene die Richtlinie 2000/76/EG relevant, welche Anwendung findet, sobald Abfälle in der Zementanlage mitverbrannt werden. Die Richtlinie schreibt einen NO₂-Grenzwert von 800 mg NO₂/Nm³ bzw. 500 mg NO₂/Nm³ bei Neuanlagen vor.

In Österreich ist von den Zementanlagen derzeit unabhängig vom Abfalleinsatz ein fixer NO₂-Grenzwert (keine Mischungsregel) von 500 mg/Nm³ sowohl als Halbstundenmittel wie auch als Tagesmittelwert einzuhalten.

In deutschen Zementanlagen muss bis zu einem Abfalleinsatz von 60% der Feuerungswärmeleistung ein Grenzwert von 500 mg NO₂/Nm³ als Tagesmittelwert eingehalten werden. Ab 60% Abfallinput ist der Grenzwert gemäß Mischungsregel zu berechnen, sodass der Grenzwert bei 100% Abfalleinsatz dem Grenzwert von Müllverbrennungsanlagen entspricht. Damit sind die Grenzwerte strenger als die EU-Vorgaben.[Ahrens, 2010]

Tabelle 4-1: NO_x-Grenzwertsituation für Zementanlagen

Land	Regelwerk	Jahr	NO ₂ -Grenzwert [mg/Nm ³]	Bemerkungen
EU	[EU-RL]	2000	800	Bei Abfalleinsatz in bestehenden Anlagen
			500	Bei Abfalleinsatz in neuen Anlagen
AUT	[ZementV]	2007	500	Gilt sofern die Zementanlage nicht der Abfallverbrennungsverordnung unterliegt. (Grenzwert gilt als HMW und TMW)
	[AVV]	2007	500	(Grenzwert gilt als HMW und TMW)
D	[TA Luft]	2002	500	TMW bei Abfallanteil = 0%
	[17.BimSchV]	2003	500	TMW bei Abfallanteil ≤ 60%
			200 - 320	TMW bei Abfallanteil > 60% Mischwertberechnung (Übergangsfrist bis 30.10.2007)
			200	TMW bei Anteil an besonders überwachungsbedürftigen Abfällen >40%

4.1.2.2 Kohlenmonoxid

Für Kohlenmonoxid existieren derzeit in den Vorschriften nicht zuletzt wegen rohmaterialbedingten CO-Emissionen, die je nach Zusammensetzung der Rohstoffe stark unterschiedlich sein können, keine Grenzwerte bzw. werden anlagenspezifische Grenzwerte nach Ermessen der Behörde vorgeschrieben.

Gemäß der 17. BimSchV wäre für Feuerungen prinzipiell ein Tagesmittelwert von 50 mg/Nm³ einzuhalten. Da jedoch dieser Grenzwert bei Zementanlagen im Falle von rohmaterialbedingten Emissionen selbst bei optimierten Verbrennungsbedingungen in der Regel nicht eingehalten werden kann, legt die Behörde üblicherweise unter Berücksichtigung der jeweiligen Rohmaterialsituation einen CO-Grenzwert fest.

Tabelle 4-2: CO-Grenzwertsituation für Zementanlagen

Land	Regelwerk	Jahr	CO-Grenzwert [mg/Nm ³]	Bemerkungen
EU	[EU-RL]	2000	-	Emissionsgrenzwerte für CO können von den zuständigen Behörden festgelegt werden
AUT	[ZementV]	2007	-	
	[AVV]	2007	-	Die Behörde kann einen Grenzwert für CO festlegen
D	[TA Luft]	2002	-	keine kont. CO-Messung notwendig
	[17.BimSchV]	2003	(50)	Der Anhang II Nr. II.1.3 sieht prinzipiell einen TMW von 50 mg/Nm ³ vor. Zementanlagen können jedoch Ausnahmen bei rohmaterialbedingten Emissionen beantragen.

4.1.2.3 Ammoniak

Auch für Ammoniak wurden keine allgemein gültigen Grenzwerte festgelegt. Die Behörde hat jedoch speziell bei Einsatz von SNCR-Anlagen die Möglichkeit unter Berücksichtigung der rohmaterialbedingten NH₃-Emissionen einen Grenzwert vorzuschreiben. Der Grenzwert orientiert sich in der Praxis an den im BREF-Dokument genannten Werten. Beispielsweise sollten in Nordrhein Westfalen gemäß üblicher Vollzugspraxis die durch die SNCR-Anlage verursachten Ammoniakemissionen mit 30 mg/m³ begrenzt werden.

 Tabelle 4-3: NH₃-Grenzwertsituation für Zementanlagen

Land	Regelwerk	Jahr	NH ₃ -Grenzwert [mg/Nm ³]	Bemerkungen
EU	[EU-RL]	2000	-	
AUT	[ZementV]	2007	-	Wird NH ₃ zur NO _x -Reduktion eingesetzt, hat die Behörde einen Grenzwert festzusetzen
	[AVV]	2007	-	Wird NH ₃ zur NO _x -Reduktion eingesetzt, hat die Behörde einen Grenzwert festzusetzen
D	[TA Luft]	2002	-	Ammoniumhaltige Ersatzrohstoffe sind über den Ofeneinlauf oder den Calcinator aufzugeben
	[17.BimSchV]	2003	-	

4.2 Emissionshöchstmengen

Neben den bisher besprochenen Vorschriften zur Luftreinhaltung, die Emissionskonzentrationen für Zementanlagen vorgeben, existieren auch branchen- und länderübergreifende Vorgaben zu den Gesamtmengen für bestimmte Emissionen.

Auf Basis der Genfer UNECE-Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigungen wurde das hinsichtlich NO_x und NH₃ relevante Göteborg-Protokoll [Gothenburg Protocol, 1999] betreffend Verringerung von Versauerung, Eutrophierung und bodennahem Ozon vereinbart. Dabei wurden in einem integrierten Ansatz mehrere Komponenten (NO_x, NH₃, VOC, SO₂) einschließlich ihrer Wechselwirkungen berücksichtigt und Grenzen für die jährlichen Emissionen für das Jahr 2010 festgelegt. Innerhalb der EU wurde das Göteborg-Protokoll durch die Richtlinie 2001/81/EG [NEC-Richtlinie, 2001] und in Österreich durch das Emissionshöchstmengengesetz-Luft [EG-L, 2003] bindend. Folgende Tabelle zeigt die Gesamtemissionsmengen pro Jahr für NO₂ und NH₃:

Tabelle 4-4: Österreichische Ausgangssituation und Zielwerte für NO₂ und NH₃

	Bezugsjahr 1990 [in 1000 t] [EG-L Maßnahmenprogramm, 2010]	Zielwert 2010 [in 1000 t] [EG-L, 2003]
NO₂	194	103
NH₃	71,1	66

Während in Österreich ein Einhalten der NH₃-Emissionshöchstmenge realistisch erscheint, kann der Stickoxidhöchstwert durch die in der Vergangenheit gesetzten Maßnahmen nicht eingehalten werden. Anhand der derzeit verwendeten Emissionsprognose ergibt sich ein Reduktionsbedarf von 34.000 t NO_x im Jahr 2010 [EG-L Maßnahmenprogramm, 2010]. Um die Emissionshöchstmengen für Stickoxide zukünftig einhalten zu können, müssen zusätzliche Maßnahmen gesetzt werden. Unter anderem existiert eine freiwillige Vereinbarung mit der österreichischen Zementindustrie, in der eine stufenweise Absenkung des Branchenmittelwertes ab 2010 und 2012 vorgesehen ist.

Aufgrund der gesetzlichen Rahmenbedingungen sowie der Verpflichtungen zur Einhaltung von Emissionshöchstmengen ergibt sich ein weiterer Optimierungsbedarf für die Entstickung und die damit verbundenen Sekundäremissionen. Die noch nicht ausgereifte SCR-Technologie wird derzeit erprobt, Langzeiterfahrungen liegen noch nicht vor. Die bereits weitgehend eingesetzte selektive nicht-katalytische Entstickung kann optimiert werden, wozu diese Arbeit einen Beitrag in Form von Untersuchung von alternativen Reduktionsmitteln und Optimierung von Sekundäremissionen leisten soll.

5 NO_x-Minderung durch das SNCR-Verfahren

Das Verfahren der selektiven nicht-katalytischen Reduktion wurde 1979 erstmals erfolgreich in der Zementindustrie getestet [Enkegaard, 1979] und gilt heute als Stand der Technik als sekundäre Entstickungsmaßnahme. Das Verfahren beruht auf der Zugabe eines Reduktionsmittels in den heißen Abgasstrom zur selektiven Reduzierung von NO bzw. NO₂ zu Stickstoff und Wasserdampf. Als Reduktionsmittel können allgemein Reagenzien aus der Gruppe der Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen eingesetzt werden.

Als gebräuchlichste Reduktionsmittel haben sich in der Zementindustrie Ammoniak und Harnstoff in Form ihrer wässrigen Lösungen in handelsüblichen Konzentrationen durchgesetzt. Alternativ werden auch Abwässer aus der Fotoentwicklung und biogene Reststoffe wie z.B. Stallmist [Görtzen et al., 2003] eingesetzt. Die Art des Reduktionsmittels und die Prozessbedingungen sind für das SNCR-Verfahren entscheidend. Daher soll folgend der bisherige Kenntnisstand über Reaktionsmechanismen, die wichtigsten Einflussgrößen, Sekundäremissionen und Betriebserfahrungen in Zement- und Kraftwerken gegliedert nach den Reagenzien Ammoniak (vgl. Kapitel 5.1), Harnstoff (vgl. Kapitel 5.2) und Ammonsulfat (vgl. Kapitel 5.4) zusammengefasst erläutert werden.

5.1 SNCR mit Ammoniak

Für die SNCR mit Ammoniak als Reduktionsmittel werden folgend der Reaktionsmechanismus, die Einflussgrößen für die NO-Minderung, die Sekundäremissionen sowie in der Literatur beschriebenen Betriebserfahrungen (vgl. Kapitel 5.3) erläutert.

5.1.1 Reaktionsmechanismus

Die für das SNCR-Verfahren maßgeblichen Reaktionen wurden umfassend untersucht ([Miller et al., 1989], [Fenimore, 1980], [Lyon et al., 1986], [Miller et al., 1989], [Lyon, 1988], [Lyon, 1979], [Muzio et al., 1976], [Salimian et al., 1980], [Miller et al., 1981], [Dean et al., 1982], [Silver et al., 1982]). Der auf Basis dieser Untersuchungen abgeleitete Reaktionsmechanismus wird folgend zusammengefasst dargestellt.

Zunächst müssen durch Oxidation mit Hydroxyl-Radikalen oder O-Radikalen aus den Ammoniakmolekülen NH₂-Radikale gebildet werden, da die Reaktivität von NH₃ für eine direkte Umsetzung von NO zu gering ist:



Die NH₂-Radikale reagieren in oxidierender Atmosphäre bei entsprechender Temperatur selektiv mit NO hauptsächlich gemäß folgender Reaktionen:



Aus NNH können in weiterer Folge über Kettenverzweigungsreaktionen weitere OH-Radikale gebildet werden, sodass die zur Aktivierung des Ammoniaks notwendigen Radikale während der Entstickungsreaktionen ständig nachgeliefert werden. Sinkt die Temperatur unter 730 °C, verlangsamen sich die Kettenreaktionen, wodurch ein Radikalmangel entsteht und die Reaktionen (5.1) und (5.2) für die Stickoxidreduktion limitierend werden. Zwischen 730 °C und 1000 °C befinden sich die Ketten- und Abbruchsreaktionen zur Bildung von OH-Radikalen in einem optimalem Verhältnis hinsichtlich Entstickung. Weitere Temperaturerhöhung bewirkt ein Überangebot an OH-Radikalen, sodass vermehrt NH-Radikale gebildet werden, welche in weiterer Folge im Hochtemperaturbereich für NO-Bildung verantwortlich sind. Bei etwa 1230 °C sind Bildungs- und Reduktionsreaktionen ausgeglichen, wodurch keine NO_x-Reduktion mehr erzielt werden kann. Über dieser Temperatur steigt daher die NO-Konzentration im Abgas über die NO-Ausgangskonzentration.

5.1.2 Einflussgrößen

Die folgenden Einflussgrößen für die NO-Minderung wurden von unterschiedlichen Autoren untersucht: Temperatur, Verweilzeit, Molverhältnis, Stickstoffmonoxid, Kohlenmonoxid, Sauerstoff, Schwefel und Wasser.

5.1.2.1 Temperatur

Generell existiert beim SNCR-Verfahren je nach Art des Reduktionsmittels, der Zusammensetzung des Abgases und des Ofensystemes ein Temperaturbereich, in dem die gewünschten Reaktionen bevorzugt ablaufen. In der Literatur wird allgemein für NH₂-haltige Reduktionsmittel ein Bereich von 830-1100 °C angegeben ([Beaupre et al., 1990], [BREF, 2010]). Zu den Grenzen des Temperaturfensters hin nimmt der Wirkungsgrad des SNCR-Verfahrens ab. In der Abbildung 5-1 sind die NO-Reduktionsrate sowie der NH₃-Schlupf in Abhängigkeit von der Temperatur schematisch dargestellt. Die NO-Reduktionsrate ist die prozentuelle Angabe der Reduktion der NO-Konzentration durch die Entstickung. Der NH₃-Schlupf stellt die über das Reduktionsmittel zugegebene NH₃-Menge dar, die den Reaktionsraum ohne zu reagieren wieder verlässt und damit auch nicht zur Stickoxid-Reduktion beiträgt.

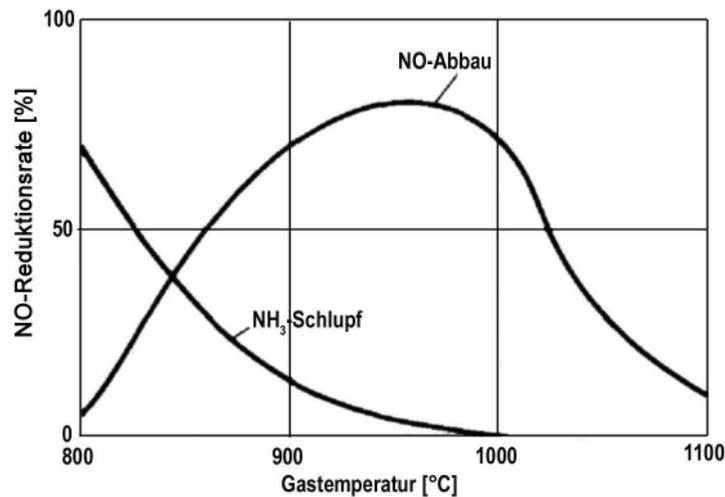


Abbildung 5-1: Temperaturabhängigkeit der NO-/NH₃-Konzentration [Scheuer, 1990]

Die Temperaturangaben in der Literatur unterscheiden sich je nach Versuchsbedingungen zum Teil erheblich. Eine zusammenfassende Darstellung der Angaben zum optimalen Temperaturbereich sowie der minimalen und maximalen Temperatur des Temperaturfensters, innerhalb dessen eine NO-Reduktion möglich ist, wird in Tabelle 5-1 gegeben.

Tabelle 5-1: Temperaturangaben für Entstickung mit Ammoniak

Literatur	T _{Optimum} [°C]	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]
[Tayyeb Javed et al., 2007]	850-1050	427	1150
[Zunzer et al., 2007] [VDI, März 2003]	900 - 1000	800	1250
[Dittrich, 2005]	950-1050	-	-
[Scheuer, 1990]	980	-	-
[Bodendiek, 2005]	900-950	800	1050

5.1.2.2 Verweilzeit

Gemäß Abbildung 5-2 ist eine Verweilzeit von 0,2 Sekunden bei entsprechenden Temperaturen für die NO-Reduktion ausreichend. Die Verweilzeit wurde aus der Distanz vom Injektor und der Abgasströmung berechnet. Eine weitere Erhöhung der Verweilzeit zeigt keine weitere NO-Reduktion.

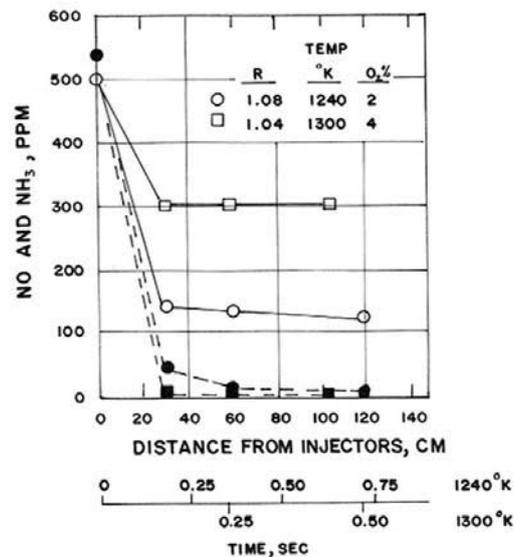


Abbildung 5-2: Einfluss der Verweilzeit (leere Symbole: NO/ gefüllte Symbole: NH₃)
[Muzio et al., 1976]

Die experimentellen Ergebnisse konnten durch Kinetikberechnungen bestätigt werden [Sowa et al., 1992].

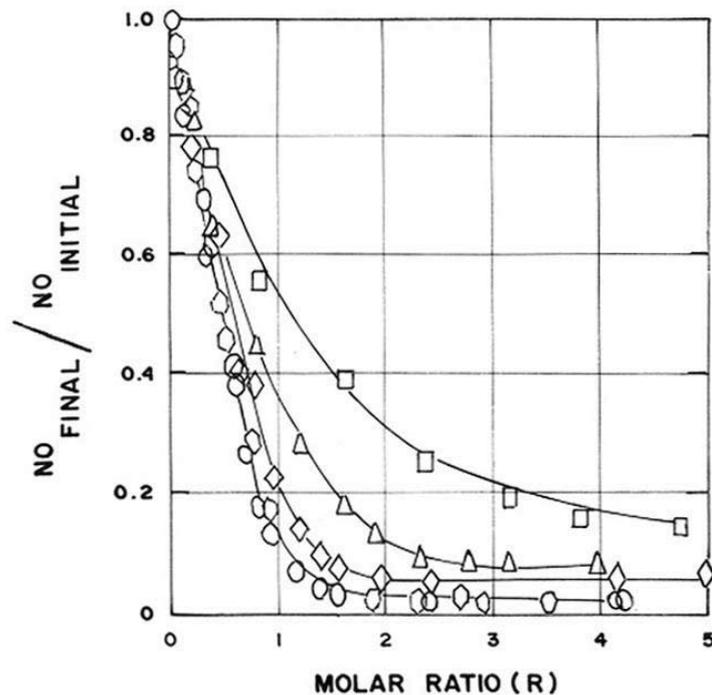
5.1.2.3 Molverhältnis

Das molare Verhältnis von Ammoniak zu vor Reaktionsbeginn im Abgas vorhandenem NO ist für die erzielbare NO-Reduktion entscheidend. Die Erhöhung des Molverhältnisses über 2,5 führt jedoch gemäß Laborexperimenten nur mehr zu einer geringfügigen Verbesserung der Reduktion ([Wenli et al., 1989], [Sowa et al., 1992]). Bei sehr hohem Molverhältnis kann die NO-Reduktionsrate wieder verringert werden. Erklärt wird dieser Effekt durch die selbsthemmende Wirkung von Ammoniak, die gemäß [Lyon et al., 1986] auftritt, wenn die NH₃-Konzentration im Bereich der Sauerstoffkonzentration liegt.

Aufgrund der unerwünschten Nebenreaktionen wird für stöchiometrische Reduktionsmittelzugabe bei der optimalen Temperatur eine maximal mögliche NO-Reduktion von 80% angegeben ([Muzio et al., 1979], [Thomsen et al., 1992]).

5.1.2.4 Stickstoffmonoxid

Die Wirksamkeit der SNCR ist bei niedrigen NO-Ausgangskonzentrationen im Abgas geringer als bei höheren NO-Konzentrationen. Dieser Effekt wurde beispielsweise bei einer NO-Konzentration unter 400 ppm nachgewiesen. Oberhalb dieser Konzentration konnte kein Einfluss festgestellt werden (vgl. Abbildung 5-3).



Effect of initial nitric oxide concentration on NH₃ SNCR performance at 963 °C and 2% O₂, NO_i (ppm): □ = 100, △ = 200, ◇ = 400, ○ = 680

Abbildung 5-3: Einfluss des Stickoxidniveaus auf die NO-Reduktion [Muzio et al., 1976]

5.1.2.5 Kohlenmonoxid

Bei Erhöhung der CO-Konzentration verschiebt sich die optimale Reaktionstemperatur zu niedrigeren Temperaturen hin [Wenli et al., 1990]. Der Effekt besteht in der Bildung zusätzlicher OH- und O-Radikale bei der Verbrennung von CO.



Zunächst werden bei der Oxidation von CO zwar OH-Radikale verbraucht, in Folgereaktionen (vgl. (5.6) und (5.7)) kommt es jedoch zur Radikalbildung, so dass die Radikalmenge insgesamt zunimmt.



5.1.2.6 Sauerstoff

Für die Entstickungsreaktionen ist die Anwesenheit von Sauerstoff unbedingt erforderlich. Sauerstoff wird zur Bildung von OH-Radikalen während der Entstickung als wesentliche Voraussetzung betrachtet [Lyon et al., 1976]. Bei hohem Sauerstoffgehalt verschiebt sich das optimale Temperaturfenster für die NO-Reduktion in Richtung niedrigerer Temperatur.

Gleichzeitig verringert sich jedoch der Wirkungsgrad der SNCR-Anlage ([Bodendiek, 2005], [Canton et al., 1995]). Dies kann auf die Oxidation des Reduktionsmittels zurückgeführt werden. Als optimale O₂-Konzentration werden je nach Temperatur und CO-Konzentration Werte bis 5% angegeben ([Canton et al., 1989], [Chen et al., 1991], [Kristensen, 1996], [Löffler, 2001], [Suhlmann et al., 1993]).

5.1.2.7 Schwefel

Zwar existieren Untersuchungen, bei welchen eine Erhöhung der optimalen Temperatur durch SO_x festgestellt wurde [Lucas et al., 1983], der Einfluss wird jedoch als gering eingeschätzt.

5.1.2.8 Wasser

Der Einfluss von Wasser ist relativ gering. Bei niedrigen Temperaturen hemmt Wasser die NO-Reduktion, während bei hoher Temperatur die NO-Bildung gehemmt wird [Miller et al., 1989]. Daraus resultiert eine erhöhte NO-Reduktion bei hohen Temperaturen und eine Verschiebung des optimalen Temperaturbereiches zu höheren Temperaturen hin. Bei 10% H₂O und einer Temperatur von 1000°C wurde der Temperaturbereich beispielsweise um 30°C verschoben [Wenli et al., 1989].

5.1.3 Sekundäremissionen

5.1.3.1 Ammoniak

Allgemeine Aussagen hinsichtlich Ammoniak-Schlupf sind schwierig, da eine Vielzahl von Einflussfaktoren relevant sind. In jedem Fall kann NH₃-Schlupf infolge zu niedriger Temperatur oder eines hohen Molverhältnisses beobachtet werden. Bei hohen Temperaturen verringert sich der NH₃-Schlupf selbst bei hohem Molverhältnis wegen der zunehmenden Oxidationsreaktion von NH₃ (vgl. Abbildung 5-1). Die Anwesenheit von CH₄ [Robin et al., 1991], CO [Teixeira et al., 1991] und Kohlenwasserstoffen [Muris et al., 1994] kann den NH₃-Schlupf ebenfalls reduzieren.

5.1.3.2 Kohlenmonoxid

Durch Zugabe von NH₃ kann die CO-Oxidationsreaktion gehemmt werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sowohl für die NH₂-Bildung gemäß der Reaktionsgleichung (5.1) als auch für die CO-Oxidationsreaktion gemäß der Gleichung (5.5) OH-Radikale benötigt werden, wobei die Reaktion (5.1) deutlich schneller abläuft [Lyon et al., 1986] [Lyon et al., 1976] [Axelsen, 2001].

Unter Berücksichtigung, dass gemäß der Gleichungen (5.5), (5.6) und (5.7) bei der CO-Oxidation mehr OH-Radikale gebildet als verbraucht werden, muss demnach die Hemmung der CO-Oxidationsreaktion zu einer deutlich verringerten OH-Radikalbildung führen.

5.2 SNCR mit Harnstoff

5.2.1 Reaktionsmechanismus

Während bei Ammoniak erst über OH-Radikale reaktives NH₂ gebildet werden muss, lag die Vermutung nahe, dass aus Harnstoff bereits während der thermischen Zersetzung NH₂-Radikale gebildet werden, sodass die Stickoxidreduktion unmittelbar nach dem Zerfall erfolgen kann [Salimian et al., 1980]. Der Reaktionsmechanismus ist jedoch komplexer und bislang nicht vollständig aufgeklärt [Rota et al., 2002]. Die meisten Modelle zur Beschreibung der Kinetik unterteilen die Reaktionen in drei Teile: die Harnstoffzersetzung, das NH₃/NO-System (Subsystem NH₂/NO) und das HNCO/NO-System (Subsystem NCO/NO).

Harnstoffzersetzung:

Harnstoff zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt von 132,6°C [Ullmann Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 1996] hauptsächlich in Ammoniak und Isocyanensäure.



Bei der thermischen Zersetzung von Harnstofflösung wurden mittels FTIR unter oxidierenden Bedingungen NH₃, HNCO und CO₂ als Hauptzersetzungserzeugnisse und in geringen Konzentrationen auch NO und N₂O nachgewiesen [Gentemann et al., 2001]. Daraus ergeben sich für die Entstickung 2 Reaktionspfade: Einerseits kann die NO-Reduktion über den Reaktionspfad NH₃/NO, der bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben wurde, und andererseits auch über HNCO/NO erfolgen.

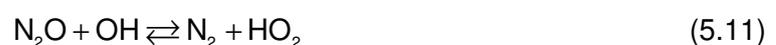
System HNCO/NO:

Die Schlüsselkomponente im System HNCO/NO ist das NCO-Radikal, welches durch Wasserstoffabspaltung aus HNCO gebildet wird.



In weiterer Folge reagiert das NCO-Radikal mit NO zu N₂O und CO. Die speziell bei niedrigeren Temperaturen beobachteten N₂O-/CO-Emissionen werden in der Literatur teilweise auf diese Reaktion zurückgeführt [Jodal et al., 1990]:

Bei höheren Temperaturen reagiert N₂O gemäß folgender Reaktion weiter:



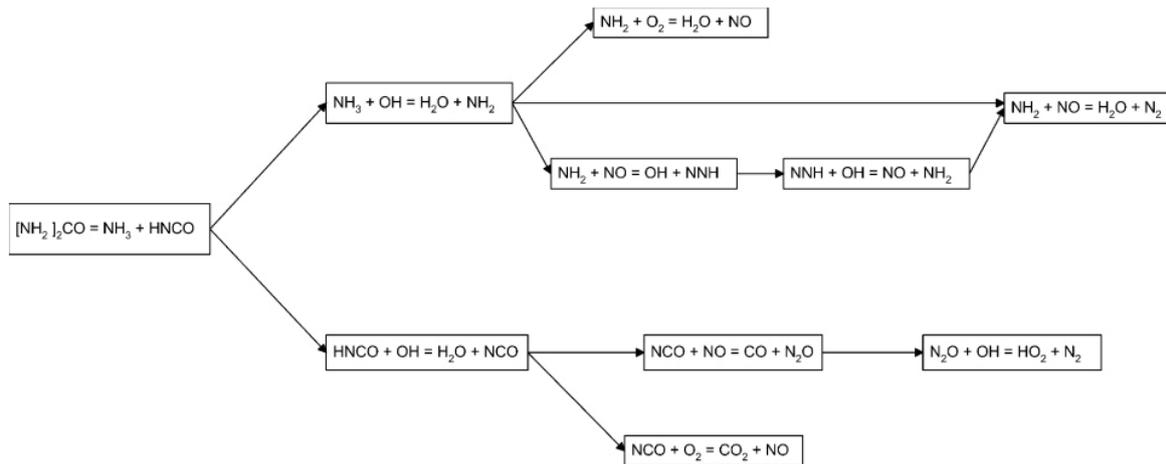


Abbildung 5-4: Wichtige Reaktionspfade bei der NO-Reduktion mit Harnstoff
[Chen et al., 1988], [Miller et al., 1989]

5.2.2 Einflussgrößen

5.2.2.1 Temperatur

Im Vergleich zu Ammoniak ist der für die Entstickung optimale Temperaturbereich bei Harnstoff um 50-100°C höher (vgl. Tabelle 5-2).

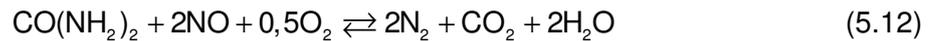
Tabelle 5-2: Temperaturangaben für die Entstickung mit Harnstoff

Literatur	T _{Optimum} [°C]	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]
[US4770863, 1988]	930-1040	-	-
[Jodal et al., 1989]	1000 (50°C höher im Vgl. zu NH ₃)	900	1100
[Irfan, 1995]	1000-1100	900	1220
[Bodendiek, 2005]	50-100°C höher im Vgl. zu NH ₃	-	-

Der Temperaturbereich kann zu niedrigen Temperaturen hin durch Zugabe von sauerstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. Ester, Phenole, Carbonsäuren, Aldehyde oder Alkohole erweitert werden. Der Effekt wird durch die Bereitstellung von zusätzlichen Radikalen begründet [Rota et al., 2003].

5.2.2.2 Molverhältnis

In Zusammenhang mit Harnstoff wird üblicherweise ein normalisiertes stöchiometrisches Molverhältnis (NSR) in der Literatur angegeben. Das Verhältnis berücksichtigt, dass gemäß Gleichung (5.12) je Harnstoffmolekül zwei NO-Teilchen reduziert werden können.



$$\text{NSR} = \frac{\frac{\text{molare Menge CO}(\text{NH}_2)_2}{\text{molare Menge NO}}}{\frac{1}{2}} \quad (5.13)$$

Versuche in gas- und ölbefeuerten Kesseln haben bei zunehmendem Molverhältnis eine deutliche Erhöhung der Reduktionsrate bis zu 40% bei einem NSR von 2,0 ergeben. Eine weitere Erhöhung des NSR > 2,0 hat die Reduktionsrate nur mehr geringfügig verbessert. [Nylander et al., 1989]. Die Steigerung des molaren Verhältnisses bewirkt eine Aufweitung des Temperaturfensters und eine geringe Verschiebung in Richtung höhere Temperatur (vgl. Abbildung 5-5).

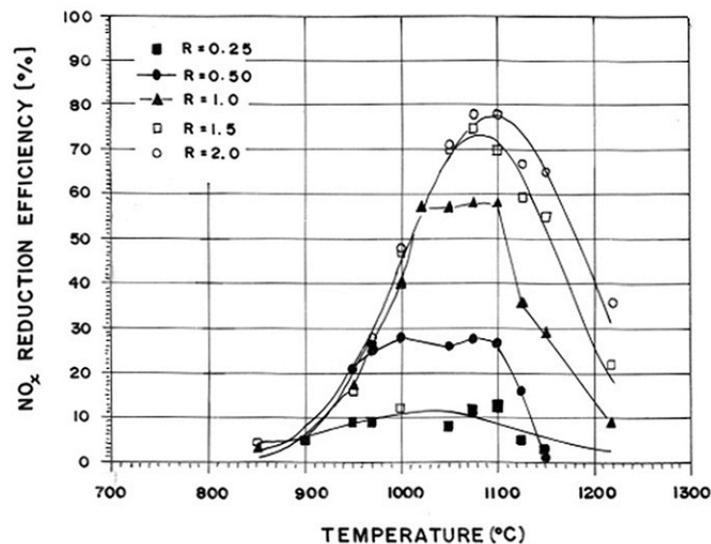


Abbildung 5-5: Temperaturfenster für NSR von 0,25-2,0 (bei 3% O₂) [Irfan, 1995]

5.2.2.3 Kohlenmonoxid

Aus Versuchen mit CO-haltiger Zerstäubungsluft geht hervor, dass selbst niedrige CO-Konzentrationen die NO-Reduktion beeinflussen können. Die Steigerung der CO-Konzentration von 0-1000 ppm hat in Laborexperimenten zu einer Verschiebung des Temperaturfensters bis zu 110°C in Richtung niedrigerer Temperaturen geführt. Gleichzeitig wurde der Temperaturbereich erweitert und die NO-Reduktion von 55% auf 45% verringert. Die Ammoniakkonzentration reduzierte sich durch die CO-Zugabe unabhängig von der Temperatur, während N₂O-Emissionen im unteren Temperaturbereich mit zunehmender CO-Konzentration erhöht wurden [Gentemann et al., 2003].

5.2.2.4 Sauerstoff

Wie Kohlenmonoxid verursacht auch Sauerstoff eine Verschiebung des Temperaturfensters zu niedrigeren Temperaturen hin sowie eine Verringerung der NO-Reduktion [Park et al., 2003].

5.2.3 Sekundäremissionen

Ammoniak wird bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff gebildet. Somit kann auch bei Harnstoffinjektion NH₃-Schlupf beobachtet werden, wenn auch im Vergleich zur Ammoniakinjektion in geringerem Maße [Tayyeb Javed et al., 2007]. In verschiedenen Versuchen wurde ab einem NSR > 1,2 eine signifikante Erhöhung des NH₃-Schlupfes beobachtet ([Irfan, 1995], [Jones et al., 1989], [Park et al., 2003]).

Des Weiteren können bei der Entstickung mit Harnstoff N₂O- und CO-Emissionen im unteren Bereich des Temperaturfensters auftreten (vgl. Abbildung 5-6). Erklärungsversuche stützen sich, wie bereits in Kapitel 5.2.1 erwähnt, auf die Bildung von NCO während der Zersetzung von Harnstoff [Jodal et al., 1991]. Bei Ammoniak wurden vergleichsweise geringere CO- bzw. N₂O-Emissionen festgestellt.

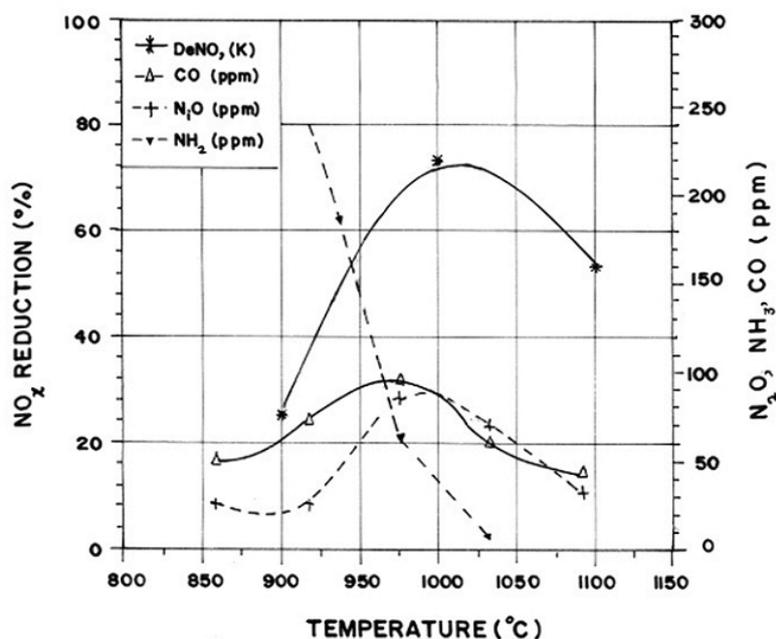


Abbildung 5-6: Sekundäremissionen bei einem NSR von 1 [Jodal et al., 1990]

5.3 Betriebserfahrungen mit Harnstoff und Ammoniak in Zementanlagen

In der Literatur werden zahlreiche Versuche beschrieben, die in unterschiedlichen Ofensystemen mit Harnstoff und/oder Ammoniak durchgeführt wurden. In Tabelle 5-3 sind Versuche für Zementanlagen mit Zyklonvorwärmung zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 5-3: In der Literatur beschriebene Versuche zur Entstickung mit Harnstoff (HS)/ Ammoniak (A) bei Zementanlagen mit Zyklonvorwärmung

Literatur	Nr.	Reagenz	Ofensystem	Klinkerleistung [t/d]	Temperatur Eindüseposition [°C]	NO _A am Kamin [mg/Nm ³]	CO _A am Kamin [mg/Nm ³]	Brennstoffe	Anteil Primärfeuerung [%]	NH ₃ /NO _A [-]	NO-Reduktion [%]
Scheuer 1990	1	A	5 Zyklonstufen AS-Mischgascalcinator	1340-1490	-	1100 700	1000-1500 ¹	BK	60-65	1	44-74 max. 55
	2	A	4 Zyklonstufen	3000-3300	850-1100 ²	1000	-	BK, AR	14	1	60
	3	A	4 Zyklonstufen	2370	970	1100	-	BK, AR	14	1	70
	4	A	4 Zyklonstufen	2370	830	1100	2250-2625 ¹	SK	78	1	55-65
	5	A	AT-Mischgascalzinator	2370	1050	1100	2250-2625 ¹	SK	78	1	40-45
	6	HS	AT-Mischgascalzinator	2370	830/1050	1100	2250-2625 ¹	SK	78	1	max. 10
Thomsen 1992	7	A	5 Zyklonstufen AS-Reingascalcinator (SLC-S-System)	-	910-970 ³	-	-	K, Ö	-	1	60
Rose 1995	8	A	4 Zyklonstufen	2000	-	-	-	-	-	1	60-73
Billhardt 1996	9	A	4 Zyklonstufen (2-strängig)	2000	900	1200	-	K, AR	-	0,56	33
Steuch 1996	10	HS	5 Zyklonstufen	2000	-	-	-	EG, K	91-95	>2	90
	11		AT-Mischgascalcinator							1,5	80
	12		AT-Mischgascalcinator							1	60
Rose 2001	13	A	PREPOL-MSC-Calcinator	5000	930-990 ⁴	400-800	-	-	-	1	30-40
	14				890 ⁵					1	40-50
	15				850-870 ⁶					1	40-70
Zunzer 2007	16	A	4 Zyklonstufen (2-strängig)	3000	-	-	-	AÖ, LM, AR, BRAM, K	-	1	35-55

1...Konzentration nach dem Wärmetauscher

2...Inhomogene Temperaturverteilung wegen Heißmehlzugabe in der Eindüseebene

3...Eindüsung im Bereich der Calcinatordecke

4...Eindüsung in die Verbrennungszone

5...Eindüsung vor der Umlenkammer

6...Eindüsung nach der Umlenkammer

Prinzipiell werden mit Harnstoff bezogen auf ein bestimmtes Molverhältnis niedrigere Reduktionsraten als mit Ammoniak erzielt. Harnstoff scheint auch empfindlicher gegen Abweichungen von den Optimalbedingungen zu sein. So wurden einerseits mit Harnstoff bei stöchiometrischem Verhältnis hohe Reduktionsraten bis zu 60% (vgl. Tabelle 5-3 Nr.12) und andererseits im direkten Vergleich mit Ammoniak deutlich geringere Reduktionsraten festgestellt (Nr.6).

Bei Zementanlagen mit Zyklonvorwärmung befindet sich das für die Entstickung notwendige Temperaturfenster zwischen dem Ofeneinlauf und der untersten Zyklonstufe. Die meisten Versuche, bei welchen die Eindüseposition in diesem Bereich variiert wurde, haben gezeigt, dass die Injektionsstelle entscheidend ist (Nr.1-6, 13-15). Bei einigen Versuchen waren Positionsunterschiede jedoch vernachlässigbar (Nr.10-12).

Der Einfluss unterschiedlicher NO-Konzentrationen vor Reaktionsbeginn wurde von Scheuer angemerkt (Nr.1). Durch betriebsbedingten Klinkersortenwechsel wurde die NO-Konzentration während der Versuchskampagne verringert und damit auch die Reduktionswirkung. Steuch et. al. geben hingegen an, dass der NO-Basiswert einen vernachlässigbar kleinen Einfluss hatte.

Erhöhte CO-Emissionen durch wechselseitige Beeinflussung von Verbrennungs- und Entstickungsreaktionen werden auf die Nähe der Eindüseposition zur Zweitfeuerung ([Scheuer, 1990], [Thomsen et al., 1992], [Rose et al., 2001], [Bodendiek, 2005]) bzw. auf zu niedrige Sauerstoffkonzentration zurückgeführt ([Steuch et al., 1996], [Thomsen et al.,

1992]). Aus diesem Grund sollte die Reduktionsmitteleindüsung gemäß einiger Autoren nach Möglichkeit getrennt von der Zweitfeuerung erfolgen. Wird Reduktionsmittel in unmittelbarer Nähe zur Feuerung eingebracht, kann die CO-Oxidation durch entsprechend lange Verweilzeit bei hohen Temperaturen und durch Erhöhung des Sauerstoffangebotes verbessert werden. Bei begrenztem Reduktionsmitteleinsatz ($N < 1$) ist in diesem Zusammenhang eine Gasverweilzeit von 2,5 Sekunden bei Temperaturen oberhalb 800°C als ausreichend anzusehen [Bodendiek, 2005].

5.4 SNCR mit Ammonsulfat

Ammonsulfat als Reduktionsmittel ist im Vergleich zu Harnstoff und Ammoniak weit weniger untersucht worden. Nachdem bei der thermischen Zersetzung von Ammonsulfat bei einer Temperatur von 235°C [GESTIS Stoffdatenbank, 2011] NH₃ gebildet wird, kann davon ausgegangen werden, dass der Reaktionsmechanismus wie in Kapitel 5.1.1 dargestellt beschrieben werden kann. Neben Ammoniak kann über 300°C auch N₂, SO₂, SO₃ und H₂O freigesetzt werden [Ullmann Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 1985].

In der Zementindustrie wurde der Einsatz von Ammonsulfat kaum geprüft. Erfahrungen existieren teilweise im Kraftwerksbereich, weshalb diese ebenfalls kurz dargestellt werden sollen. Generell ist zu unterscheiden, dass Stickoxide in Kraftwerken hauptsächlich durch den Stickstoffgehalt der Kohle verursacht werden [Bozzuto, 1992], während Brennstoff-NO_x bei Zementanlagen speziell im Bereich der Primärfeuerung von untergeordneter Bedeutung ist und thermisch gebildetes NO_x aufgrund der hohen Temperaturen überwiegt. In der Sekundärfeuerung ist der Einfluss des Brennstoff-NO_x höher [VDI, 2003].

5.4.1 Betriebserfahrungen mit Ammonsulfat

5.4.1.1 Kraftwerke

In einer Versuchsanlage wurden die Bedingungen eines Kohlekessels nachgestellt und die Reduktionswirkung von Ammonsulfat, Ammoniak, Harnstoff und Isocyanensäure bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen [Chen et al., 1988]. Ammoniak wurde gasförmig, die restlichen Reduktionsmittel wurden als Feststoffe zudosiert. Gemäß Abbildung 5-7 wurden die besten Ergebnisse mit Ammonsulfat und Ammoniak erzielt.

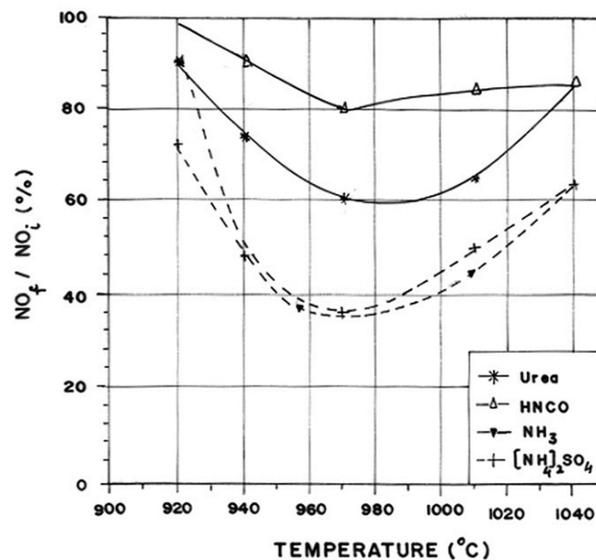


Abbildung 5-7: Vergleich der Reduktionswirkung von Harnstoff, Isocyanäure, Ammoniak und Ammonsulfat bei $\text{NH}_3/\text{NO}_A=1,5$ [Chen et al., 1988]

In einer weiteren Versuchskampagne wurde hingegen eine mit Harnstoff vergleichbare Reduktionswirkung festgestellt. Als nachteilig werden bei Verwendung von Ammonsulfat in Kraftwerken Ablagerungen im Bereich der Luftvorwärmung beschrieben. Außerdem wurde ab einem molarem Verhältnis größer 2,0 eine Erhöhung der SO_x-Emissionen beobachtet. Bei Folgeuntersuchungen wurde aus diesen Gründen nur mehr Harnstoff verwendet.

5.4.1.2 Zementwerke

Die Reduktionswirkung von Ammonsulfat- und Harnstoffgranulat wurde in einem Nassofen getestet [Beaupre et al., 1990]. Nassöfen sind üblicherweise für das SNCR-Verfahren ungeeignet, da die Abgastemperatur beim Verlassen des Drehrohrofens zu niedrig (ca. 200-400 °C) und die Reduktionsmittelzugabe in den Drehrohrofen aufwändig ist. Beim untersuchten Ofen wurde ein bestehendes System zur Rückführung von Staub aus dem Elektrofilter in das Drehrohr benutzt, wodurch die Einbringung von Reduktionsmittel bei Abgastemperaturen von etwa 850 °C (Materialtemperatur 500 °C) möglich war. Die Versuche haben eine lineare Abhängigkeit der Reduktion vom molaren Verhältnis ergeben, wobei die Ergebnisse bei Ammonsulfat eine geringe Streubreite aufweisen (vgl. Abbildung 5-8, Abbildung 5-9). Die Autoren führen die hohe Streubreite bei Harnstoff auf eine mögliche frühzeitige Zersetzung des Harnstoffes im Aufgabesystem zurück.

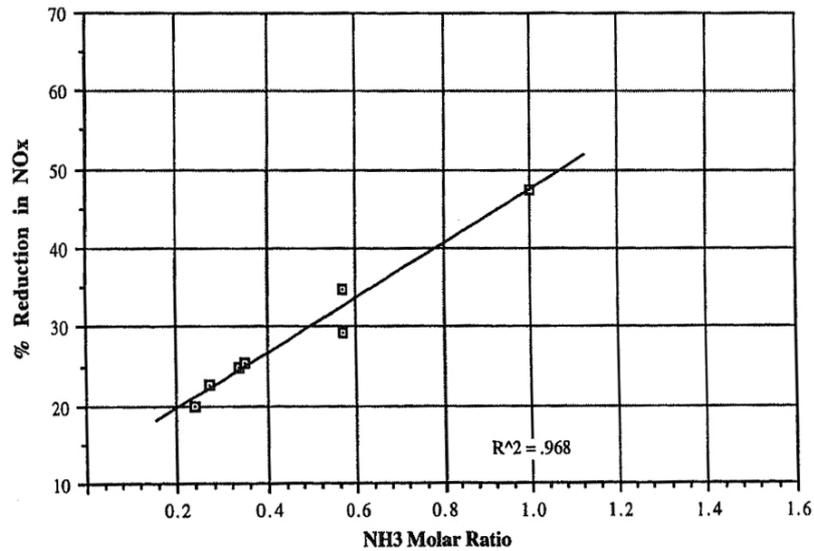


Abbildung 5-8: Reduktion mit Ammonsulfat [Beaupre et al., 1990]

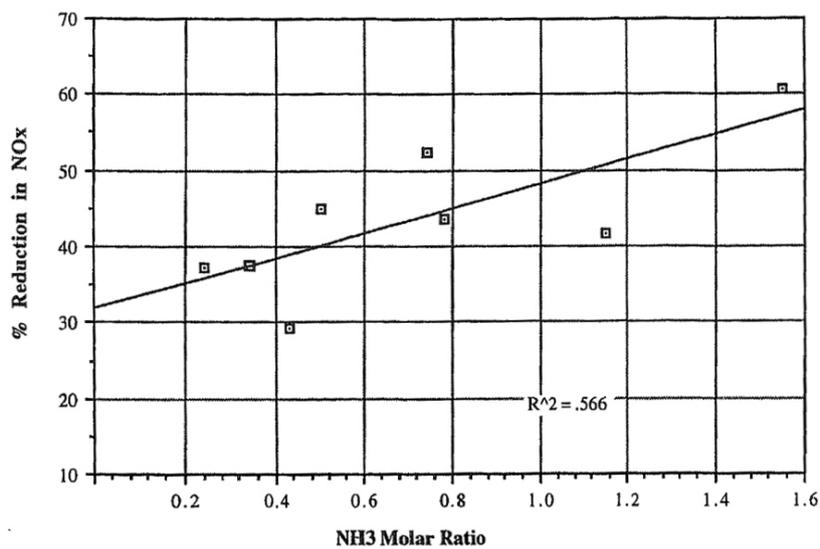


Abbildung 5-9: Reduktion mit Harnstoff [Beaupre et al., 1990]

Außerdem sind in der Literatur [Scheuer, 1990] Versuche mit Ammonsulfat und Ammoniak beschrieben, die in einer Ofenanlage mit Rostvorwärmung durchgeführt wurden. Die Reduktionsmittel wurden in den vorderen Bereich der Heißkammer bei Temperaturen von 962-1037°C eingedüst. Unabhängig vom Reduktionsmittel wurden bei stöchiometrischem NH₃/NO-Molverhältnis Reduktionsraten zwischen 50% und 60% erreicht.

6 Untersuchte Reststoffe zur Entstickung

Im Rahmen der Forschungsarbeit wurden zwei ammoniumsulfathaltige Reststoffe hinsichtlich ihrer Eignung zur Entstickung von Zementwerksabgasen untersucht:

- Rückstand aus der Rauchgasentschwefelung (vgl. Kapitel 6.1)
- Nebenprodukt der Fungizidherstellung (vgl. Kapitel 6.2)

6.1 Rückstand aus der Rauchgasentschwefelung

Zur Rauchgasentschwefelung werden heute in erster Linie Verfahren auf Kalkbasis eingesetzt. Daneben existieren vereinzelt Verfahren, die Schwefeldioxid mittels Ammoniak aus dem Abgas entfernen. Rückstände, die bei der ammoniakalischen Rauchgasentschwefelung entstehen, enthalten Ammonsulfat und werden daher üblicherweise zu Düngemittel weiterverarbeitet. In einigen Fällen wird der Entschwefelungsrückstand gemeinsam mit der Flugasche abgeschieden. Der erhöhte Gehalt an Schwermetallen kann dann einer Verwertung als Düngemittel entgegenstehen. Der zum Teil hohe Ammoniakanteil in derartigen Entschwefelungsrückständen gab Anlass zur Untersuchung der alternativen Verwendungsmöglichkeit als Reduktionsmittel bei der selektiven nicht-katalytischen Entstickung in Anlagen zur Zementerzeugung. Der Zementherstellungsprozess bietet den Vorteil, dass die Flugasche als Rohmehlersatzstoff dienen kann und nahezu vollständig in den Klinker eingebunden wird.

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Entschwefelungsrückstand aus der Raffinerie Schwechat untersucht, der als gefährlicher Abfall eingestuft wurde und daher untertage deponiert werden musste.

6.1.1 Herkunft

Die Energieversorgung der Raffinerie Schwechat erfolgt über zwei Heizkraftwerke, die wiederum mehrere Dampferzeuger beinhalten. Neben Wasserstoffgas und entschwefeltem Raffinerierestgas werden hier auch schwefelhaltige Gase (H_2S -haltiges Clausgas), Heizöl schwer und Rückstände aus der Rohölverarbeitung mit einem S-Gehalt bis zu 3,5% verbrannt [Schindler et al., 2004]. Die Rauchgase werden gesammelt der Rauchgasentschwefelungsanlage zugeführt (vgl. Abbildung 6-1).

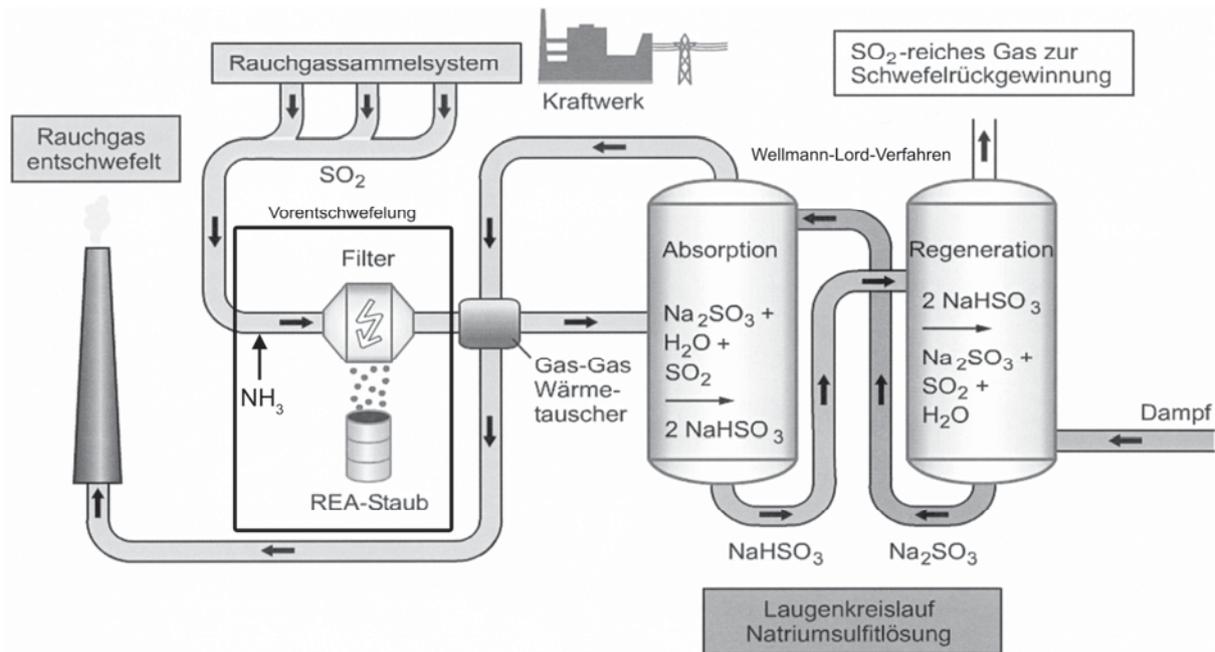
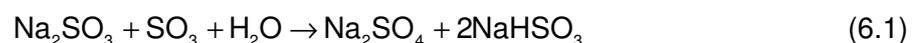


Abbildung 6-1: Schema der Rauchgasentschwefelung ([OMV, 2006], bearbeitet)

Zwei hintereinander folgende Reinigungsstufen gewährleisten die Entschwefelung des Rauchgases, wobei der Großteil des Schwefeldioxids mit dem regenerativen Wellmann Lord Verfahren entfernt wird. Dieses Verfahren bietet den Vorteil der Aufkonzentrierung von SO_2 und dessen Nutzung mit dem in der Raffinerie anfallenden H_2S zur Herstellung von Schwefel nach dem Claus-Verfahren.

Vor dem Wellmann-Lord-Verfahren wird in der ersten Entschwefelungsstufe dampfförmiger Ammoniak mit dem Abgas bei etwa $180\text{-}190^\circ\text{C}$ in Kontakt gebracht. Durch die Ammoniakzugabe kann unter anderem SO_3 aus dem Abgas entfernt werden, welches im Wellmann-Lord-Verfahren gemäß folgender unerwünschter Reaktion mit der Natriumsulfit-Waschlösung reagieren würde:



Durch die Ammoniakzugabe entsteht ein aus Ammonium-Schwefel-Verbindungen bestehender Feststoff, der zusammen mit der mitgeführten Flugasche in einem Elektrofilter abgeschieden wird. Der als REA-Asche bezeichnete Rückstand wird in Bigbags abgesackt und muss zur Endlagerung in eine Untertagedeponie gebracht werden.

6.1.2 Charakterisierung

Die REA-Asche wurde im Hinblick auf die Verwendung zur Entstickung im Zementwerk im Rahmen einer Diplomarbeit näher untersucht (vgl. [Ernecker, 2005]).

6.1.2.1 Lagerungsverhalten/Förderungseigenschaften

REA-Asche fällt als feinkörniges graues Pulver an und muss trocken gelagert werden, da Wasseraufnahme innerhalb von kurzer Zeit zu einer Verfestigung des Materiales führt. Auch ohne Wasseraufnahme kompaktiert das Material, wodurch in weiterer Folge Probleme bei der Förderung auftreten können. SNCR-Versuche mit REA-Asche mussten abgebrochen werden, weil das bestehende Fördersystem in der Zementanlage nicht geeignet war. Aus diesen Gründen wurde eine Pelletieranlage errichtet. Unter gezielter Wasserzugabe wurden ca. 5 mm große Pellets mit relativ harter Oberfläche erzeugt. Dadurch konnte das Lagerungs- und Förderungsverhalten wesentlich verbessert werden. Außerdem konnte die Dichte im Sinne der Einsparung von Transportkosten von 300-500 kg/m³ auf etwa 750 kg/m³ erhöht werden.

6.1.2.2 Zusammensetzung

In Tabelle 6-1 werden die für den Einsatz im Zementherstellungsprozess wichtigsten Analyseergebnisse der REA-Asche aufgelistet.

Tabelle 6-1: Wichtige Parameter hinsichtlich Verwertung im Zementwerk [Hollauf et al., 2006]

Parameter	Ergebnis	Einheit
Trockensubstanz	96,5	M.-%
Glühverlust (775 °C)	89,3	M.-%
Ammonium	19,0	M.-%
Sulfat	68,9	M.-%
Chlor	<1	M.-%
Vanadium	21700	mg/kg
Nickel	7300	mg/kg

REA-Asche fällt mit einem Trockensubstanzgehalt von 96,5% nahezu trocken an. Rund 10% der Masse bleiben bei der thermischen Zersetzung übrig. Die Hauptbestandteile sind Ammonium-Schwefelverbindungen. Da das NH₄/S-Verhältnis von 0,82 in der REA-Asche deutlich unter dem von Ammonsulfat (NH₄/S = 1,13) liegt, kann davon ausgegangen werden, dass nicht ausschließlich Ammonsulfat, sondern auch Verbindungen mit geringerem NH₄/S-Verhältnis wie beispielsweise Ammoniumthiosulfat (NH₄/S = 0,56) in der Asche vorliegen. Für die Stickoxidreduktion sollte jedoch nicht die Art der Ammonium-Schwefelverbindung, sondern der NH₄-Anteil entscheidend sein, welcher im Rahmen der Entstickung nach dem NH₃/NO-Reaktionspfad reagieren kann. Der Wirkstoffanteil liegt im Bereich der Gehalte von gängigen in der Zementindustrie verwendeten Reduktionsmitteln (vgl. Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: Stickstoffgehalte verschiedener Reduktionsmittel [Görtzen et al., 2003]

Reagenz	Stickstoffanteil [M-%]
Harnstoff	46
Ammoniak-Wasser 25%	21
REA-Asche	15
Abwässer aus der Fotoentwicklung	2 - 8
Stallmist	3 - 7

Der Chlorgehalt kann aus prozesstechnischen Gründen beim Einsatz im Zementwerk limitierend sein. Bei hoher HCl-Konzentration im Abgas wäre auch ein erhöhter Cl-Anteil in der REA-Asche zu erwarten, da HCl ebenfalls mit Ammoniak reagiert und als Ammoniumchlorid in fester Form am Elektrofilter abgeschieden wird. Gemäß Tabelle 6-1 ist der Chlorgehalt <1 M-% und entspricht damit den Anforderungen, die beispielsweise in Zementanlagen an Ersatzbrennstoffe gestellt werden.

Die Analyse hat erwartungsgemäß erhöhte Gehalte der für die Petrochemie typischen Schwermetalle Vanadium und Nickel gezeigt, welche auf den Anteil an Flugasche im Entschwefelungsrückstand zurückgeführt werden können.

6.1.2.3 Thermisches Zersetzungsverhalten

Thermogravimetrische Untersuchungen unter oxidierenden Bedingungen mit gekoppelter Gasanalyse (FTIR bzw. Massenspektrometer) haben gezeigt, dass die thermische Zersetzung der REA-Asche bei etwa 300 °C beginnt. Bei einer Aufheizrate von 20 °C/min ist der Zersetzungsprozess bei einer Temperatur von 800 °C abgeschlossen. Rund 10,6% der ursprünglichen Probenmasse bleiben als Asche zurück. Nachdem der Anteil aus der Rauchgasentschwefelung bei hohen Temperaturen wieder zersetzt wird, repräsentiert die zurückbleibende Asche auch den Flugascheanteil in der REA-Asche.

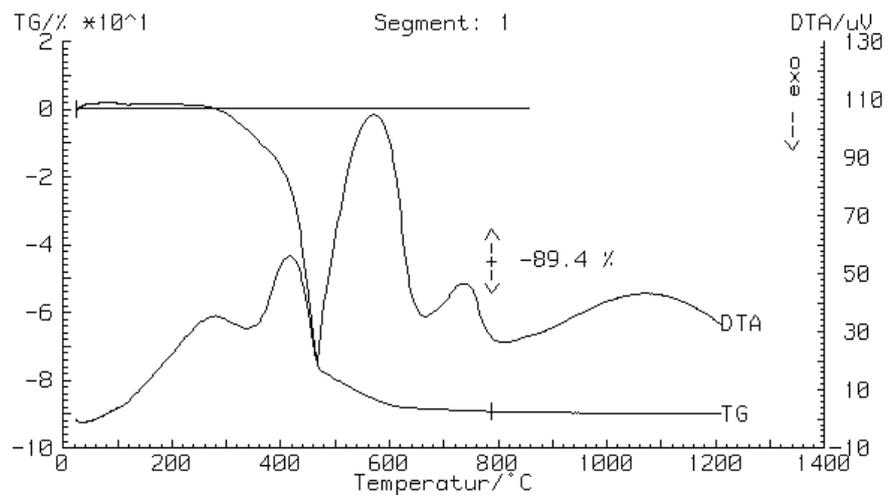


Abbildung 6-2: Thermogravimetrische Analyse von REA-Asche

Während der Zersetzung konnte im Abgas NH_3 , SO_2 , H_2O und CO_2 , welches durch die Verbrennung von in der Flugasche enthaltenem Kohlenstoff entstanden ist, qualitativ nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 6-3).

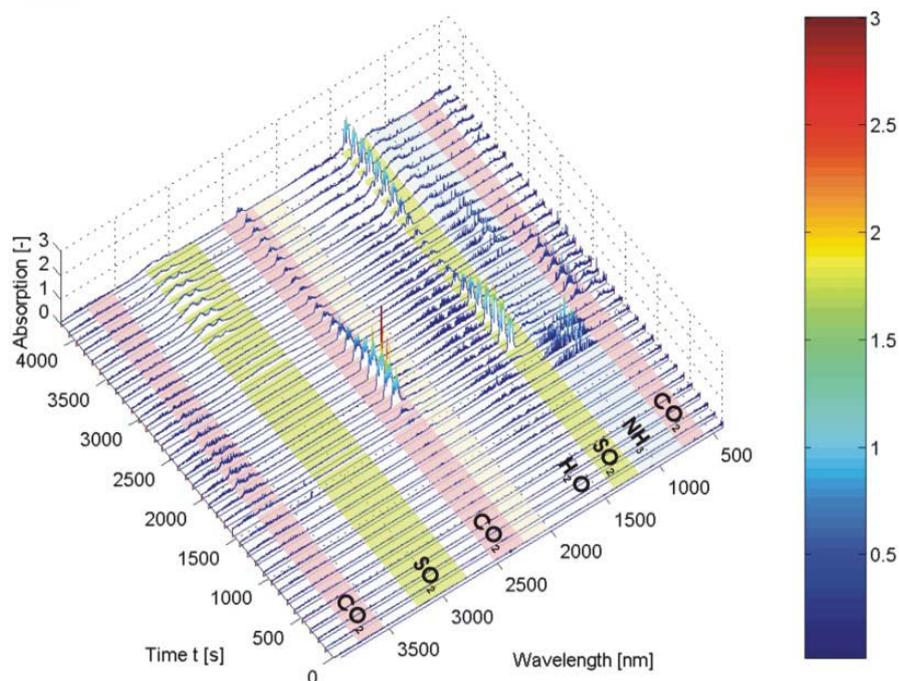


Abbildung 6-3: Gasförmige Zersetzungsprodukte von REA-Asche (FTIR-Analyse)

6.1.2.4 Löslichkeit

Da bei Flüssigkeiten die Verteilung im Abgas, die Lagerung und Dosierung im Vergleich zu Feststoffen einfacher ist, wurde das Löslichkeitsverhalten von REA-Asche untersucht. Beim Lösen in destilliertem Wasser sinkt der pH-Wert schlagartig. Bei Konzentrationen über 30% wurden pH-Werte unter 2 gemessen. Außerdem konnte eine Temperaturabsenkung bis zu 6°C beobachtet werden.

REA-Asche ist abgesehen vom Flugascheanteil, der größtenteils unlöslich ist, bei 20°C bis zu einer Konzentration von 40% gut löslich. In diesem Zusammenhang wurde auch untersucht, ob Vanadium in Lösung geht oder im unlöslichen Feststoff zurück bleibt. Es wurde festgestellt, dass rund 80% der in der REA-Asche enthaltenen Vanadiumverbindungen löslich sind.

6.1.2.5 Korrosionsverhalten der Lösungen

Zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens wurden Auslagerungstests (Laboratory Immersion Corrosion Test) mit Materialproben des Lagertanks (DIN 1.4301/X 5 CrNi 18-10) und der Rohrleitungen (DIN 1.4404/X 2 CrNiMo 17-12-2) von einer für den Einsatz von REA-Asche in Frage kommenden Zementanlage zur Verfügung gestellt. Die durchgeführten Korrosionstests zeigten, dass beide untersuchten Werkstoffe vollkommen beständig gegenüber einer 50%igen REA-Asche-Lösung waren.

6.1.3 Ökologische und prozesstechnische Aspekte bei Einsatz in einer Zementanlageanlage

Im Rahmen des Genehmigungsverfahrens für den Einsatz von REA-Asche in einer Zementanlage wurden die emissionsseitigen Auswirkungen betrachtet. Die Annahmen und Ergebnisse für die Emissionsprognose sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 6-3: Annahmen und Ergebnisse der Emissionsprognose

Prozessdaten der Zementanlage		
Betriebsstunden	8.000 h/a	
Abgasvolumen	150.000 Nm ³ /h	
Mittlere NO-Konzentration	1.000 mg/Nm ³	
SNCR-Daten		
Max. eingesetzte Menge an REA-Asche	2.000 t/a	
Mittleres Molverhältnis NH ₃ /NO	0,53	
Zu erwartende Reduktion <i>(auf Basis von Versuchen mit 40%iger Ammonsulfatlösung)</i>	30 – 40%	
Konzentrationserhöhung bei Zugabe von 2000 t/a REA-Asche		
Abgas-Parameter	Erwartete Konzentrationserhöhung im Abgas [mg/Nm³]	Grenzwert [mg/Nm³]
SO ₂	2,3-76,3	-
Hg	<0,0015	0,05
Cd+Tl	<0,00005	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	<0,04	0,5
Schwermetallgehalte im Klinker	Max. Konzentrationserhöhung im Klinker [mg/kg]	Übliche Konzentration im Klinker [mg/kg]
V	54	70
Ni	18	39
Co	0,27	6
Mn	0,2	312
Pb	0,1	28
Cu	0,07	39
Cr	0,03	24
As	0,03	11
Cd	0,002	1
Tl	0,002	2

Für die Berechnung der SO_2 -Erhöhung wurde ein Einbindungsgrad von 90% im Wärmetauscher und 20-70% in der Rohmühle angenommen. Im Falle von schlechteren Einbindungsraten kann im Zementwerk auf eine vorhandene Trockensorptionsanlage zurückgegriffen werden. Die Erhöhung der Schwermetallkonzentration im Abgas bzw. Klinker wurde mit Hilfe von in der Literatur angegebenen Transferfaktoren berechnet ([Verein Deutscher Zementwerke, 1999], [Gallenkemper et al., 1999], [Winkler, 1998], [Fehringer et al., 1999]). Da sich die Transferfaktoren je nach Literaturquelle zum Teil erheblich unterscheiden, wurde im Sinne einer worst-case Abschätzung mit den kleinsten bzw. größten angegebenen Faktoren gerechnet.

6.1.4 Verfügbarkeit

Zur Einhaltung strengerer Grenzwerte musste die bestehende Rauchgasreinigungsanlage in der Raffinerie in Schwechat an den Stand der Technik angepasst werden. Man entschied sich für die Errichtung einer kombinierten Anlage zur katalytischen Entstickung, Entschwefelung und Entstaubung (SNO_x^{TM} -Verfahren). Das Wellmann-Lord-Verfahren wurde ersetzt. Damit lag keine REA-Asche mehr vor, wodurch weitere Untersuchungen zur Verwertung der REA-Asche für die OMV hinfällig wurden.

Eine Recherche hat gezeigt, dass beim heute weltweit nur mehr selten existierenden Wellmann-Lord-Verfahren keine vergleichbaren Rückstände anfallen. Lediglich zwei vergleichbare Rauchgasentschwefelungsanlagen konnten recherchiert werden [Neuper, 2007]:

- Wellmann-Lord-Verfahren der Raffinerie in Schwedt (D)
- Wellmann-Lord-Verfahren im Heizkraftwerk Klingenberg (D)

Abgesehen von der Raffinerie in Schwechat konnte nur eine weitere Raffinerie mit einer Rauchgasentschwefelungsanlage nach dem Wellmann-Lord-Verfahren erhoben werden. In der Raffinerie Schwedt wird jedoch kein Ammoniak vor dem SO_2 -Wäscher zugegeben, weshalb auch kein ammoniumsulfathaltiger Rückstand anfällt.

Im Heizkraftwerk Klingenberg wurde ursprünglich zwar Ammoniak zugegeben, wodurch ein ammoniumsulfathaltiger Rückstand angefallen ist, jedoch wurde in weiterer Folge aufgrund von technischen Problemen auf die Ammoniakzugabe wieder verzichtet. Gemäß Abbildung 6-4 sind bei dem Rauchgasreinigungsverfahren zwei Elektrofilter vor dem regenerativem SO_2 -Wäscher angeordnet. Die Ammoniakzugabe erfolgte zur Vorabscheidung von SO_3 im zweiten Elektrofilter, in welchem wie in der Raffinerie Schwechat ein Flugasche-Ammonsulfatgemisch abgeschieden wurde. Im Gegensatz zur Raffinerie Schwechat konnte der ammoniumsulfathaltige Rückstand nach Zumischung von weiteren Stoffen als Düngemittel verwertet werden.

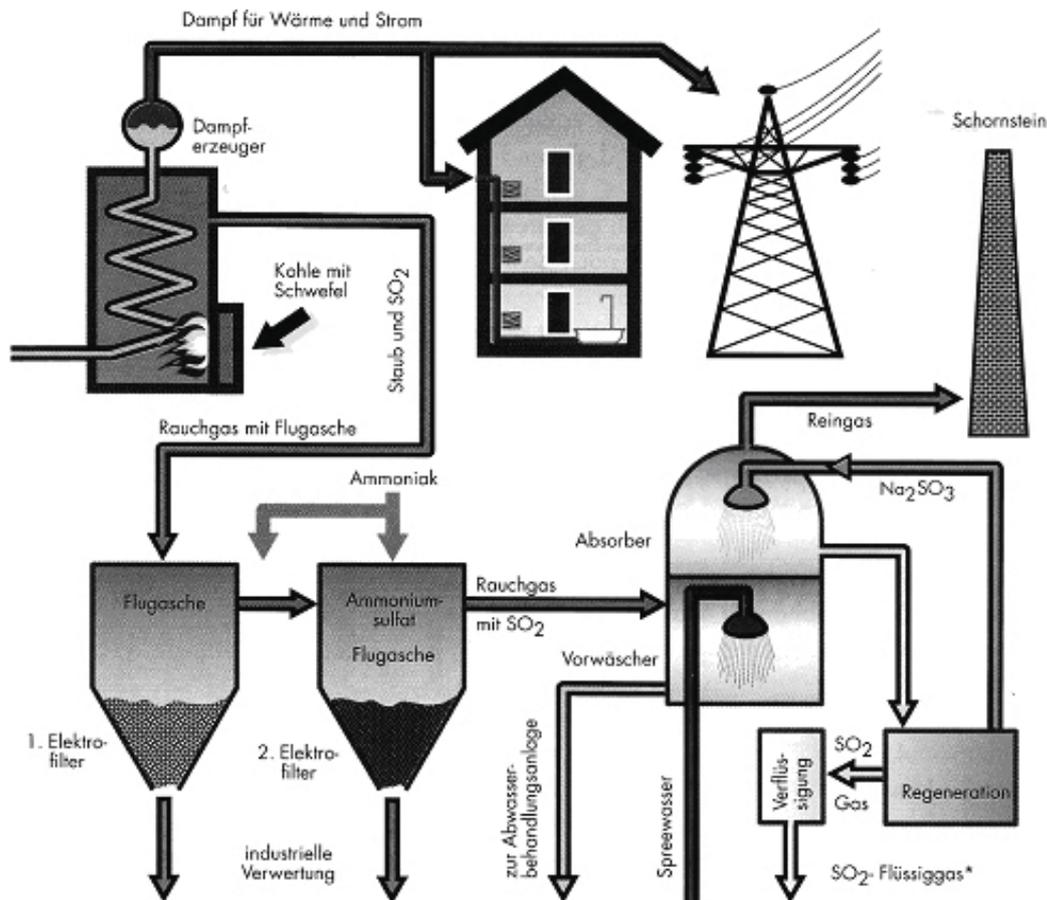


Abbildung 6-4: Wellmann-Lord-Verfahren im HKW Klingenberg [Neuper, 2007]

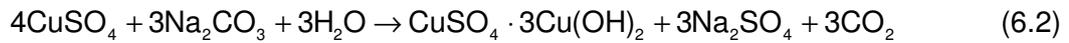
Neben dem Wellman-Lord-Verfahren, bei welchem die Entschwefelung mit Ammoniak als Vorstufe angewendet wird, wurden auch die Ammoniak-Rauchgasentschwefelungsverfahren selbst recherchiert. Zu diesen Verfahren zählen das Walther-Verfahren, das Ammoniakwasserverfahren der Firma Lurgi, das Marsulex-Verfahren, das Eco-SO₂-Verfahren der Firma Powerspan und das Ammoniakverfahren der Firma IHI. Verfahren mit ammoniakalischer Nasswäsche sind jedoch heute äußerst selten in der Anwendung anzutreffen. Es konnten nur zwei Anlagen in Kanada erhoben werden, bei welchen Ammonsulfat als Nebenprodukt anfällt [Neuper, 2007]. Bei diesen Anlagen kann Ammonsulfat als Dünger verkauft werden. Inwieweit eine alternative Verwertung in der Zementindustrie dennoch interessant wäre, müsste im Einzelfall noch geklärt werden.

6.2 Nebenprodukt der Fungizidherstellung

Im Rahmen der Arbeit wurde auch untersucht, inwieweit eine niedrig konzentrierte Ammonsulfatlösung, die bei der Produktion von tribasischem Kupfersulfat als Nebenprodukt anfällt, zur Stickoxidreduktion in Zementanlagen geeignet ist.

Tribasisches Kupfersulfat, welches vor allem als Fungizid z.B. im Weinbau eingesetzt wird, kann auf verschiedene Arten erzeugt werden:

Üblicherweise wird es durch die Reaktion einer heißen Kupfersulfatlösung mit einer Natriumkarbonatlösung erzeugt [Ullmann,Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 1986]:



Erfolgt die Produktion von tribasischem Kupfersulfat aus Kupfersulfatlösung und Ammoniak, fällt als Nebenprodukt Ammonsulfatlösung in Düngemittelqualität an. In [FR 1302445,1962] wird zur Produktion beispielsweise ein Rührkessel beschrieben, in welchem Kupfersulfat kontinuierlich mit gasförmigen Ammoniak bis zu einem pH-Wert von 5,9 bei einer Temperatur von 30 °C neutralisiert wird.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung mit Ammoniak ist die Reaktion mit ammoniumsulfathaltiger konzentrierter Kupfersulfatlösung. Dabei wird ein Zwischenprodukt erzeugt, welches durch Trocknung in tribasisches Kupfersulfat umgewandelt werden kann [DE2701253A1, 1977].

Eine Verwertung der im Zuge der Herstellung von Pflanzenschutzmittel anfallenden Ammonsulfatlösung ist nicht immer möglich. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte niedrig konzentrierte Ammonsulfatlösung (10-15%ige Lösung) aus der Herstellung von tribasischem Kupfersulfat hätte grundsätzlich kostenneutral als Düngemittel verwertet werden können, jedoch war die zukünftige Abnahme im Zuge einer Vergrößerung der Produktionskapazität nicht mehr gesichert. Zudem hätte die Lösung energetisch aufwändig aufkonzentriert werden müssen. Aus diesem Grund wurde der direkte Einsatz als Reduktionsmittel im Zementwerk untersucht (vgl. Betriebsversuche Ofenanlage D).

Die Charakterisierung der Lösung hat sich auf die Analyse der Ammonsulfatkonzentration beschränkt. Die Lösung beinhaltet keine Verunreinigungen und ist daher mit handelsüblicher Ammonsulfatlösung vergleichbar. Die für die Verwendung als Reduktionsmittel relevanten Eigenschaften konnten daher aus dem entsprechenden Sicherheitsdatenblatt entnommen werden.

6.2.1 Verfügbarkeit

Eine Recherche hat ergeben, dass tribasisches Kupfersulfat von folgenden Herstellern erzeugt wird [Neuper, 2007]:

- Ingenieria Industrial S.A. de C.V.
- Nihon Nohyaku Co. Ltd.
- Sulfato de Cobre S.A.
- Nufarm GmbH & Co KG

Unter den genannten Firmen konnte kein weiterer Betrieb ausfindig gemacht werden, bei welchem im Rahmen des Herstellungsprozesses Ammonsulfat anfällt [Neuper, 2007]. Jährlich sind vor der Vergrößerung der Produktionskapazität etwa 10.000 t/a Ammonsulfatlösung angefallen.

7 Gegenüberstellung der untersuchten Reduktionsmittel

Neben der Reduktionswirkung sind für die Auswahl eines Reduktionsmittels auch die Eigenschaften und sicherheits-/umweltechnische Aspekte entscheidend. Beispielsweise können mit Ammoniak im Vergleich zu Harnstoff in der Regel zwar höhere Reduktionsraten erreicht werden, dennoch wird wegen der hohen sicherheitstechnischen Anforderungen für Ammoniak häufig Harnstoff bevorzugt. Im Vergleich zu Harnstoff und auch Ammonsulfat ist bei der Errichtung einer SNCR-Anlage für Ammoniak mit einem erheblichen Mehraufwand zu rechnen: Ammoniaksensoren, Flammensperre, Gaspendelleitung, Brandschutz, Edelstahlagerbehälter, usw.

Andererseits kann es bei Harnstofflösung und niedrig konzentrierter Ammonsulfatlösung zur Vermeidung von Kristallisation notwendig sein, den Tank und die Rohrleitungen zu isolieren und mit einer elektrischen Heizung auszurüsten.

In Tabelle 7-1 werden die Eigenschaften der untersuchten Reduktionsmittel einander gegenüber gestellt. Die Daten wurden aus den entsprechenden Sicherheitsdatenblättern entnommen bzw. im Falle des NH_3 -Äquivalentes und der spezifischen Wassermenge berechnet.

Tabelle 7-1: Gegenüberstellung der untersuchten Reduktionsmittel

	Handelsübliche Produkte			Reststoffe	
	Ammoniak	Harnstoff	Ammonsulfat	ASU-Lsg. (Nebenprodukt der Fungizid- herstellung)	REA-Asche (Raffinerie- Rückstand)
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	fest
Konzentration [%]	25	40	40	10-15	-
Schmelztemperatur [°C]	<-50	0	ca. -19	ca. -3	n.b.
Siedetemperatur [°C]	38-100	ca.100	102	ca.100	n.b.
Dichte bei 20 °C [kg/dm³]	0,903	1,129	1,228	1,069 (12%ige Lsg.)	0,3 - 0,75
NH₃-Äquivalent [%]	25	22,7	10,3	2,6 – 3,9	18
Spezif. Wassermenge [Nm³ H₂O/kg NH₃]	3,7	3,3	7,2	35,4 (12 %ige Lsg.)	0,3 (5% Wasseranteil)
Sicherheits-/ Umwelttechnische Aspekte	Gefahrstoff	-	-	-	gefährlicher Abfall
untere/obere Explosionsgrenze [Vol-%]	15,4 – 33,6	-	-	-	n.b.
Mögliche Sekundäremissionen	NH ₃	NH ₃ , CO, N ₂ O, CO ₂	NH ₃ , SO ₂	NH ₃ , SO ₂	NH ₃ , SO ₂
Zündtemperatur [°C]	651	-	-	-	n.b.
Wassergefährdungsklasse (WGK)	2	1	1	1	n.b.

Der Vergleich der handelsüblichen Lösungen zeigt, dass in Ammonsulfatlösung der niedrigste Anteil an NH₃-Äquivalent enthalten ist. Umso gravierender wirkt sich eine Verdünnung, wie im Falle der Ammonsulfatlösung aus der Fungizidherstellung, auf den Wirkanteil aus. Da bei Einbringung in Zementöfen auch die eingetragene Wassermenge berücksichtigt werden muss, wurde zum Vergleich auch die spezifische Wassermenge berechnet. Im Falle der Lösung aus der Pflanzenschutzmittelerzeugung muss mit einer Wassermenge von 35,4 Nm³ H₂O/kg NH₃ gerechnet werden, während REA-Asche hinsichtlich NH₃-Äquivalent und Wassereintrag (0,3 Nm³ H₂O/kg NH₃) hervorragend zur Entstickung geeignet ist.

Die Verwendung der niedrig konzentrierten Ammonsulfatlösung aus der Pflanzenschutzmittelerzeugung ist dennoch interessant, da das Reduktionsmittel im konkreten Fall unentgeltlich bezogen werden kann, und von Seiten des Zementanlagenbetreibers nur die Transportkosten zu bezahlen wären. Bei REA-Asche ergibt

sich der Vorteil, dass sogar Zuzahlungen im Bereich der Deponierungskosten (Untertagedeponie) möglich sind.

In Tabelle 7-2 werden Richtpreise für die handelsüblichen Reduktionsmittel gegenübergestellt. Die Preise wurden auf Anfrage von der Linzer Agro Trade GmbH ⁽¹⁾ zur Verfügung gestellt. Preisangaben für Ammonsulfatlösungen können stark unterschiedlich sein, da diese üblicherweise nicht produziert werden, sondern als Nebenprodukte anfallen. Beispielsweise werden Ammonsulfatlösungen aus der Abluftreinigung und der Blausäureherstellung von der sePura GmbH ⁽²⁾ angeboten. Auf Anfrage wurden Richtpreise für Harnstoff- und Ammonsulfatlösung übermittelt (vgl. Tabelle 7-2).

Tabelle 7-2: Preisvergleich der untersuchten Reduktionsmittel

	Handelsübliche Produkte			Reststoffe	
	Ammoniak	Harnstoff	Ammonsulfat	ASU-Lsg. (Nebenprodukt der Fungizid- herstellung)	REA-Asche (Raffinerie- Rückstand)
Richtpreise [€/kg NH₃] (Stand: 02/2011)	0,5 ¹	Granulat: 0,6 ¹ Lösung: 0,7 ¹ /0,8 ²	Granulat: 1,1 ¹ Lösung: 0,8 ²	Transportkosten	Zuzahlung

Es zeigt sich, dass die Preise für Harnstoff- und Ammonsulfatlösungen bezogen auf den Wirkanteil gleich sind. Unter Berücksichtigung des größeren Aufwandes bezüglich Transport und Lagerung bei Ammonsulfatlösungen wegen des geringeren Wirkstoffanteiles, wäre bei gleicher Reduktionswirkung demnach die Harnstofflösung zu bevorzugen.

Außerdem zeigt Tabelle 7-2, dass Ammonsulfatgranulat deutlich teurer als Harnstoffgranulat ist. Dies ist generell gültig, da die Herstellung von Ammonsulfat teurer ist. Zusätzlich kann Ammonsulfat durch den Schwefelanteil auch ein wertvolleres Düngemittel sein. Da alle untersuchten Reduktionsmittel hauptsächlich in der Landwirtschaft Verwendung finden, unterliegen die Preise den damit verbundenen jahreszeitlichen Schwankungen.

8 Grundlagen für Versuchsplanung und -auswertung

Die in Kapitel 7 angeführten Reduktionsmittel wurden im Rahmen von Betriebsversuchen untersucht. Charakteristisch für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit ist die Versuchsdurchführung in industriellen großtechnischen Anlagen, wodurch die Versuchsergebnisse an Aussagekraft für die praktische Anwendung gewinnen. Durch die Rahmenbedingungen in einer gewinnorientiert arbeitenden Produktionsanlage ergeben sich jedoch Einschränkungen bei der Versuchsplanung/-durchführung: limitierte Versuchsanzahl, begrenzter Einsatz der Reagenzien je nach Vorgabe des Anlagenbetreibers, Auswahl der Messgrößen und Eindüsepositionen, behördliche Einschränkungen,...

Folgend werden zunächst die Zielsetzung für die Betriebsversuche und die Vorgehensweise bei den Versuchen dargestellt. Anschließend werden die zur Versuchsauswertung herangezogenen Kenngrößen und deren grafische Darstellung unter Berücksichtigung des Einflusses von Temperatur, Verweilzeit und Vermischung diskutiert. Schließlich wird zur Veranschaulichung der Wechselwirkungen von CO-Ausbrand und Entstickungsreaktionen eine Alternative zur üblicherweise verwendeten Darstellungsweise vorgeschlagen. Insbesondere wird erörtert, wie beiden Darstellungsweisen zur Aufklärung limitierender Einflussgrößen bei der Entstickung beitragen können.

8.1 Zielsetzung

Im Rahmen der Betriebsversuche in Zementanlagen sollen

- die Reduktionswirkung von Ammonsulfat, Harnstoff, Ammoniak und ammoniumsulfathaltigen Reststoffen in unterschiedlichen Ofensystemen
- die Reduktionsmittel hinsichtlich der Bildung von Sekundäremissionen
- die Wechselwirkung zwischen Entstickungsreaktionen und CO-Ausbrand

untersucht und verglichen werden.

Außerdem sollen die folgenden Einflussfaktoren analysiert werden:

- Untersuchung des Einflusses der Eindüseposition auf die Reduktionswirkung und die Sekundäremissionen
- Bestimmung des Einflusses der Wirkstoffkonzentration in der Reduktionsmittellösung
- Bestimmung limitierender Einflussgrößen für die Entstickung

8.2 Vorgehensweise

Die Vorgehensweise bei den Versuchen wird folgend in punkto Reduktionsmitteleinbringung, Versuchsablauf und Abgasanalyse (NO₂, NH₃ und CO) näher erläutert. Außerdem wird kurz auf relevante Betriebsparameter der Zementanlage eingegangen, die für die Versuchsüberwachung und -auswertung berücksichtigt wurden.

8.2.1 Einbringung von Reduktionsmittel

In den Betriebsanlagen wurden hauptsächlich flüssige aber auch feste Reduktionsmittel untersucht.

Flüssige Reduktionsmittel:

Die flüssigen Reduktionsmittel wurden mit einer mobilen Versuchsanlage in das Abgas der Zementanlage eingedüst. Die Anlage ermöglicht das zeitgleiche Einbringen von Reduktionsmittel an zwei Eindüsepositionen. Zur Verdüsung wurden Zweistoffdüsen verwendet, wobei teilweise Düsen von unterschiedlichen Herstellern getestet wurden.

Die Temperatur wurde mittels Thermoelement an den jeweiligen Eindüsepositionen unmittelbar vor Versuchsbeginn gemessen. Teilweise standen zur kontinuierlichen Temperaturüberwachung betriebseigene Messungen zur Verfügung.

Während den Versuchen wurden folgende Messgrößen mit den entsprechenden Messmethoden erfasst:

Tabelle 8-1: Messgrößen und Messmethoden

Messgröße	Messmethode
Reduktionsmittel	
Konzentration	Dichtespindel NH ₄ -Analyse DIN 38406-5-1:1983
Menge	Schwebekörper-Durchflussmessung für die jeweiligen Reduktionsmittel und Konzentrationen
Druck	Druckmessdose
Zerstäubungsluft	
Menge	Schwebekörper-Durchflussmessung
Druck	Druckmessdose
Temperatur	Ni-Cr-Ni-Thermoelement

Feste Reduktionsmittel:

Feste Reduktionsmittel wurden über bestehende Anlagen eingebracht, sofern diese in den Zementanlagen bereits vorhanden waren.

8.2.2 Eindüseeexperiment und Analyse von NO₂, CO und NH₃

Der einfachste Weg die Wirkung eines Reduktionsmittels festzustellen, besteht in der Beobachtung des Abfalls bzw. Anstiegs der Stickoxidkonzentration beim Ein- bzw. Abschalten der Reduktionsmitteleindüsung (vgl. Abbildung 8-1).

$c_{\text{NO}_2,\text{A}}$ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3}\right]$ NO₂-Konzentration vor/nach der Reaktion
(ohne Reduktionsmittelzugabe)

$c_{\text{NO}_2,\text{B}}$ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3}\right]$ NO₂-Konzentration während der Reaktion
(bei Reduktionsmittelzugabe)

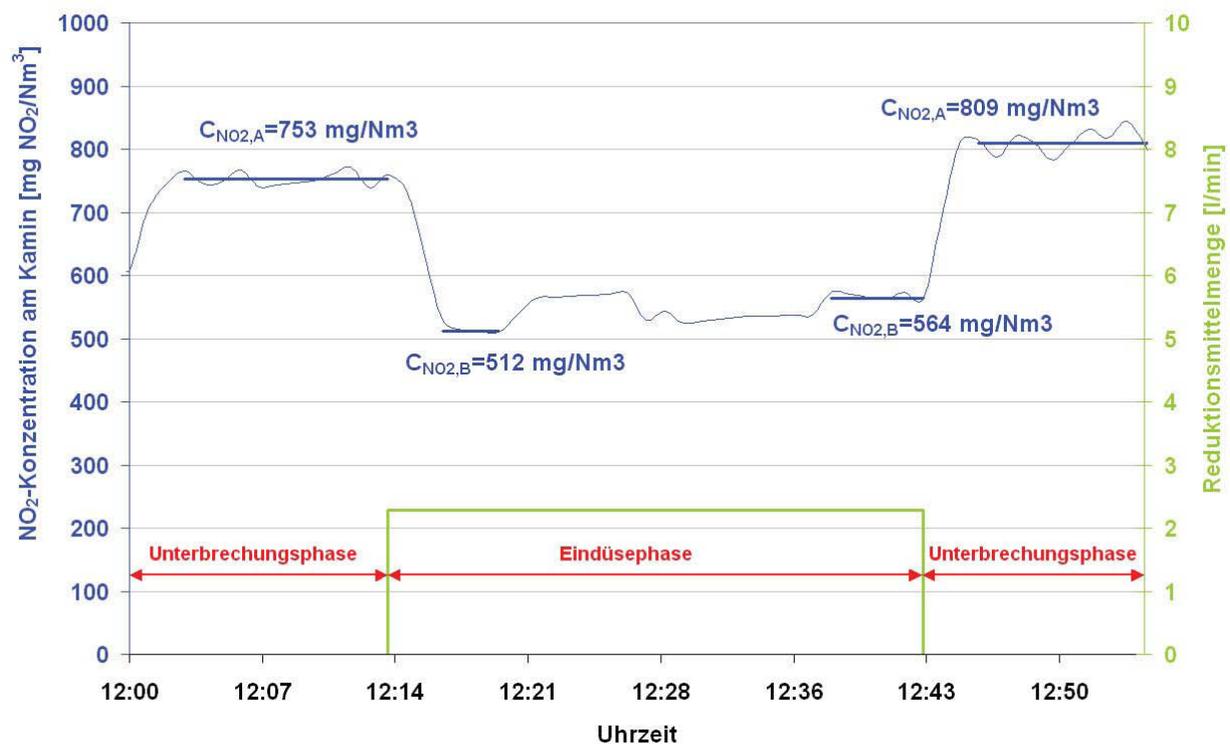


Abbildung 8-1: Beispielhafte Darstellung eines Eindüseeexperimentes

Ein Versuch umfasst daher die Eindüsephase, in der das Reduktionsmittel zugeführt wird und die Unterbrechungsphase, in der die NO₂-Konzentration wieder auf das ursprüngliche Niveau ansteigt. Mit diesem Eindüseeexperiment können aus der sprunghaften Änderung der NO₂-Konzentration die NO-Reduktionsrate und weitere für die Entstickung relevante Kenngrößen berechnet werden (vgl. 8.3.1). Die Dauer der Eindüse- bzw. Unterbrechungsphase wurde je nach Stabilität der Betriebsbedingungen festgelegt.

Zur Erfassung der NO₂-Konzentration wurde bei allen untersuchten Ofenanlagen die kontinuierliche betriebseigene Gasanalyse am Kamin herangezogen. Dieser Messpunkt ist einer Messung unmittelbar nach dem Eindüsepunkt vorzuziehen, weil durch die Entfernung zwischen Eindüsepunkt und Kamin eine bessere Vermischung stattfinden kann. Zu berücksichtigen ist, dass bei der NO_x-Messung in Zementwerken in der Regel lediglich die NO-Konzentration gemessen wird, weil der Anteil von NO₂ im Abgas von Drehrohrofenanlagen weniger als 5% [Zunzer et al., 2007] beträgt. In Österreich kann beispielsweise gemäß Abfallverbrennungsverordnung unter der Voraussetzung, dass der Anteil an NO₂ unter 5% liegt, auf eine kontinuierliche NO₂-Messung verzichtet werden [AVV-Abfallverbrennungsverordnung Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft et al., 2007]. Da jedoch gemäß Emissionsrecht die NO_x-Werte als NO₂ anzugeben sind, wird das Messsignal im Messwertrechner über die Molmassen anhand folgender Beziehung von NO auf NO₂ umgerechnet:

$$c_{\text{NO}_2} \left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right] = c_{\text{NO}} * \frac{46}{30} \left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right] \quad (8.1)$$

$c_{\text{NO}_2}, c_{\text{NO}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right]$ NO₂-, NO-Konzentration am Kamin

Der vorhandene NO₂-Anteil wird mit 5% üblicherweise ebenfalls im Messwertrechner zusätzlich zur gemessenen NO-Konzentration rechnerisch berücksichtigt.

Alle am Kamin gemessenen Konzentrationen beziehen sich üblicherweise auf Normbedingungen (273 K, 1013 mbar, trockenes Gas) und 10% Bezugssauerstoff. Teilweise existieren Vorschriften, die eine Umrechnung auf 10% Sauerstoff nur bei O₂-Gehalten >10% erlauben.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Entstickungs- und Verbrennungsreaktionen wurde der Anstieg/Abfall der ebenfalls am Kamin gemessenen CO-Konzentration beim Ein-/Abschalten der Reduktionsmitteleindüsung beobachtet. Generell kann Kohlenmonoxid beim Zementherstellungsprozess durch unvollkommene Verbrennung oder durch organische Verbindungen in den Rohmaterialien verursacht werden. Die organischen Verbindungen im Rohmaterial werden beginnend ab etwa 250 °C im Zyklonwärmetauscher zu leichtflüchtigen organischen Bestandteilen und Restkoks umgesetzt. Bei diesem Vorgang wird auch Kohlenmonoxid gebildet. Für die Weiteroxidation zu Kohlendioxid ist eine Temperatur über 700 °C notwendig, da bei niedrigeren Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist [Zunzer, 2002]. Aus diesem Grund können je nach dem TOC-Gehalt des Rohmaterials zum Teil erhebliche CO-Emissionen gebildet werden. Daraus folgt auch, dass der Ausbrand von rohmaterialbedingtem Kohlenmonoxid durch die Reduktionsmittelzugabe nicht beeinflusst werden kann. Eine Verzögerung der CO-Oxidation kann sich nur dann ergeben, wenn Kohlenmonoxid und Reduktionsmittel bei Temperaturen oberhalb von 700 °C interagieren. Dementsprechend kann nur das in der Primär- bzw. Sekundärfeuerung

gebildete Kohlenmonoxid mit dem zugegebenen Reduktionsmittel wechselwirken. Wird der CO-Ausbrand durch die Reduktionsmittelzugabe so lange verzögert, dass die Abgastemperatur für die Oxidation nicht mehr ausreichend ist, kann am Kamin eine CO-Erhöhung festgestellt werden. Durch Bestimmung dieser CO-Erhöhung bei Reduktionsmittelzugabe kann untersucht werden, inwieweit die CO-Oxidation an der jeweiligen Eindüseposition beeinflusst wird. Abgesehen von den Ofenanlagen E und G stand bei allen untersuchten Ofenanlagen eine CO-Messung zur Zeit der Versuche zur Verfügung.

Bei Bestimmung der durch das SNCR-Verfahren verursachten NH_3 -Emissionen (NH_3 -Schlupf) muss zunächst das NH_3 -Basisniveau ohne Zugabe von Reduktionsmittel bestimmt werden, da Ammoniakemissionen ebenfalls durch das Rohmaterial verursacht werden können. Die rohmaterialbedingte NH_3 -Konzentration im Abgas liegt üblicherweise zwischen 10 und 35 mg/Nm^3 , kann jedoch bis zu 200 mg/Nm^3 betragen [BREF, 2010]. Außerdem ist die Betriebsweise (vgl. Kap. 2.3) für das Messergebnis entscheidend. Untersuchungen haben gezeigt, dass im Vergleich zu Verbundbetrieb bei Direktbetrieb am Kamin deutlich höhere Ammoniakkonzentrationen gemessen werden können ([Schneider et al., 2000], [Bodendiek, 2005]). Ammoniak kann sich bei Verbundbetrieb an das Rohmaterial in der Rohmühle anlagern. Auf diese Weise gelangt Ammoniak zurück in den Wärmetauscherturm, wo es bei erhöhten Temperaturen wieder verflüchtigt und mit dem Abgas zur Rohmühle transportiert wird. Dadurch kann es zwischen Rohmühle und Zyklonvorwärmung zu einer Anreicherung von Ammonium-Verbindungen im so genannten äußeren Kreislauf kommen. Idealerweise sollte die Ammoniakkonzentration daher vor der Rohmühle bzw. bei Direktbetrieb gemessen werden. Zur Erfassung des Ammoniak-Schlupfes war bei einer Zementanlage (Ofen F) eine kontinuierliche Messung am Kamin vorhanden. Bei zwei Anlagen (Ofen D, E) wurden versuchsbegleitend diskontinuierliche Messungen am Kamin und bei zwei weiteren Anlagen (Ofen A, J2) kontinuierliche Messungen vor der Rohmühle durchgeführt.

8.2.3 Relevante Betriebsparameter für die Entstickung

Zusätzlich zur Messung am Kamin wurden zahlreiche Betriebsparameter während der Versuchsdurchführung und -auswertung berücksichtigt. In Tabelle 8-2 wird ein Überblick der wichtigsten Parameter und deren Bedeutung gegeben.

Tabelle 8-2: Relevante Betriebsparameter

Betriebsparameter	Bedeutung
Brennstoffe:	
Brennstoffmengen	NO _x -Bildung, CO-Bildung
Heizwert	
Brennstoffzusammensetzung	
Anteil Primär-/Sekundärfeuerung	
Zusätzliche Abgasmessungen im Bereich der Rohmehlvorwärmung/Kalzinierung:	
CO	Frühzeitige Erkennung von Veränderungen, Beurteilung der Prozessstabilität
NO _x	
SO ₂	
O ₂	
Temperaturen:	
Im Bereich der Eindüsepositionen	SNCR-Temperaturfenster
Flamme (Hauptbrenner)	Thermische NO _x -Bildung
Sekundärluft	
Klinker	
Weitere Parameter:	
Klinkermenge/-sorte	Thermische NO _x -Bildung, CO-Bildung
Leistungsaufnahme Drehrohrofen	Die Leistungsaufnahme des Drehrohrofens gibt indirekt Aufschluss über Temperaturveränderungen im Ofen, thermische NO _x -Bildung
Drehzahl Wärmetauschergebläse	O ₂ -Angebot, CO-Bildung
Bypassanteil	Nicht erfasster NO _x -Anteil

8.3 Versuchsauswertung

Als Grundlage für die Versuchsauswertung werden in diesem Abschnitt

- die wesentlichen Kenngrößen für die Entstickung definiert,
- Zusammenhänge für ideale und reale Reaktion gegenübergestellt sowie
- die Wechselwirkung von CO-Ausbrand mit den Entstickungsreaktionen dargestellt.

8.3.1 Kenngrößen

Wesentliche Kenngrößen zur Auswertung der SNCR-Versuche sind

- die NO-Reduktionsrate,
- die Reduktionsmittelausnutzung,
- der NH₃-Schlupf und
- der spezifische Reduktionsmittelverbrauch.

Zur Vergleichbarkeit der verschiedenen Ofenanlagen wurden diese Kennwerte generell in Abhängigkeit vom Molverhältnis dargestellt. Es gelten folgende Beziehungen:

$\dot{n}_{NO_A} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$ NO-Molenstrom vor/nach der Reaktion (ohne Reduktionsmittelzugabe)

$\dot{n}_{NO_B} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$ NO-Molenstrom während der Reaktion (bei Reduktionsmittelzugabe)

$\dot{n}_{NH_{3,B}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$ NH₃-Molenstrom durch die Reduktionsmittelzugabe
(Unter NH₃ wird das entsprechende NH₃-Äquivalent eines Reduktionsmittels verstanden)

$$\text{Molverhältnis} \left[\frac{\text{mol/s}}{\text{mol/s}} \right]: N = \frac{\dot{n}_{NH_{3,B}}}{\dot{n}_{NO_A}} \quad (8.2)$$

8.3.1.1 NO-Reduktionsrate

Die NO-Reduktionsrate ist die prozentuelle Angabe der Reduktion der NO-Konzentration durch die Entstickung.

$$\text{NO - Reduktionsrate [\%]: } R = \frac{\dot{n}_{NO_A} - \dot{n}_{NO_B}}{\dot{n}_{NO_A}} * 100 \quad (8.3)$$

Die NO-Molenströme können anhand der in den Zementanlagen vorhandenen NO_x- und Abgasmengenmessung am Kamin berechnet werden. Angelehnt an [VGB 1998] wurde bei der Versuchsauswertung der niedrige NO₂-Anteil vernachlässigt und gemäß der Reaktion (8.4) bzw. (8.5) ausgewertet. Bei höheren NO₂-Anteilen müsste jedenfalls auch die Reaktion (8.6) berücksichtigt werden, da gemäß den dargestellten Reaktionsgleichungen das Molverhältnis zu NH₃ für Stickstoffmonoxid 1 und für Stickstoffdioxid 1,33 ist.





8.3.1.2 Reduktionsmittelausnutzung

Die Reduktionsmittelausnutzung ist der prozentuale NH_3 -Anteil, der zur Stickoxidreduktion beigetragen hat. Diese kann unter äquimolaren Bedingungen gemäß der Reaktionen (8.4) bzw. (8.5) über (8.7) oder aus (8.3) und (8.2) berechnet werden:

$$\text{Reduktionsmittelausnutzung [\%]}: \eta = \frac{\dot{n}_{\text{NO}_A} - \dot{n}_{\text{NO}_B}}{\dot{n}_{\text{NH}_3,B}} * 100 \quad (8.7)$$

$$\text{Reduktionsmittelausnutzung [\%]}: \eta = \frac{R}{N} \quad (8.8)$$

Das Molverhältnis kann gemäß (8.9) auch auf den reduzierten NO-Molenstrom bezogen werden. In diesem Fall ergibt sich die Reduktionsmittelausnutzung (8.10) direkt aus dem Molverhältnis.

$$\text{Molverhältnis}_{\text{red.}} \left[\frac{\text{mol/s}}{\text{mol/s}} \right]: N_{\text{red.}} = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3,B}}{\dot{n}_{\text{NO}_A} - \dot{n}_{\text{NO}_B}} \quad (8.9)$$

$$\text{Reduktionsmittelausnutzung [\%]}: \eta = \frac{1}{N_{\text{red.}}} * 100 \quad (8.10)$$

8.3.1.3 NH_3 -Schlupf

Der NH_3 -Schlupf stellt die Ammoniak-Menge dar, die ohne Umsetzung wieder aus der Reaktionszone ausgetragen wird. Der NH_3 -Schlupf wird üblicherweise als Konzentration angegeben.

Der maximal mögliche Ammoniak-Schlupf (8.11) kann anhand des ungenutzten NH_3 -Anteiles berechnet werden. Tatsächlich wird die am Kamin gemessene NH_3 -Konzentration deutlich niedriger sein, weil Schlupf-Ammoniak einerseits an das Rohmaterial gebunden werden und andererseits über Nebenreaktionen umgesetzt werden kann (zu z.B. NO , N_2O).

$M \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$ Molmasse

$\dot{V}_{\text{Abgas}} \left[\text{Nm}^3 / \text{s} \right]$ Abgasvolumenstrom

$c_{\text{NO}_A} \left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right]$ NO-Konzentration vor/nach der Reaktion
(ohne Reduktionsmittelzugabe)

$$\text{theoret. NH}_3\text{-Schlupf} \left[\frac{\text{g}}{\text{Nm}^3} \right]: S = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3, \text{B}} * \left(1 - \frac{\eta}{100}\right) * M_{\text{NH}_3}}{\dot{V}_{\text{Abgas}}} \quad (8.11)$$

Damit der Schlupf unabhängig von der Ofenanlage berechnet werden kann, wird der Abgasvolumenstrom folgendermaßen ersetzt:

$$\dot{V}_{\text{Abgas}} = \frac{\dot{n}_{\text{NO}_A}}{C_{\text{NO}_A}} * M_{\text{NO}} * 1000 \quad (8.12)$$

Daraus folgt gemäß (8.13), dass der NH₃-Schlupf nur von der NO-Reduktionsrate, dem Molverhältnis und der NO-Konzentration vor Reaktionsbeginn abhängt.

$$\text{theoret. NH}_3\text{-Schlupf} \left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right]: S = \frac{N * \left(1 - \frac{R}{100 * N}\right) * M_{\text{NH}_3} * c_{\text{NO}_A}}{M_{\text{NO}}} \quad (8.13)$$

8.3.1.4 Spezifischer Reduktionsmittelverbrauch

Der spezifische Reduktionsmittelverbrauch gibt an, wie viel Reduktionsmittel pro reduzierter NO₂-Menge benötigt wird. Der spezifische Verbrauch kann über Gleichung (8.14), (8.15) oder (8.16) berechnet werden.

$\rho_{\text{Lösung}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{dm}^3} \right]$	Dichte der Reagenzlösung
$\dot{V}_{\text{Lösung}} \left[\frac{\text{l}}{\text{s}} \right]$	Reduktionsmittelstrom
$c_{\text{Reagenz}} \left[\frac{\text{g}}{\text{g}} \right]$	Reagenzkonzentration in der Lösung (z.B. 40%ige Harnstofflösung)
$\Delta c_{\text{NO}_2} \left[\frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3} \right]$	$\Delta c_{\text{NO}_2} = c_{\text{NO}_{2, \text{A}}} - c_{\text{NO}_{2, \text{B}}}$
NSV	Normalisiertes stöchiometrisches Verhältnis; berücksichtigt die Menge an NH ₃ -Äquivalent je Mol Reagenz; für z.B. Harnstoff NSV=2

$$\text{spezif. Verbrauch} \left[\frac{\text{kg Reagenz}}{\text{kg NO}_{2, \text{red.}}} \right]: V_{\text{sp}} = \frac{\dot{V}_{\text{Lösung}} * \rho_{\text{Lösung}} * \frac{c_{\text{Reagenz}}}{100}}{\dot{V}_{\text{Abgas}} * \Delta c_{\text{NO}_2}} \quad (8.14)$$

$$\text{spezif. Verbrauch} \left[\frac{\text{kg Reagenz}}{\text{kg NO}_{2, \text{red.}}} \right]: V_{\text{sp}} = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3, \text{B}} * \frac{1}{\text{NSV}} * M_{\text{Reagenz}}}{(\dot{n}_{\text{NO}_A} - \dot{n}_{\text{NO}_B}) * M_{\text{NO}_2}} \quad (8.15)$$

$$\text{spezif. Verbrauch } \left[\frac{\text{kg Reagenz}}{\text{kg NO}_{2,\text{red.}}} \right]: V_{\text{sp}} = \frac{1}{\text{NSV}} * M_{\text{Reagenz}} \quad (8.16)$$

$$\frac{\eta}{100} * M_{\text{NO}_2}$$

8.3.2 Grafische Darstellung und Diskussion der Kenngrößen

Durch den Bezug der NO-Reduktionsrate, der Reduktionsmittelausnutzung, des theoretischen NH₃-Schlupfes und des spezifischen Verbrauches auf das molare Verhältnis wird eine vergleichende Darstellung unabhängig von der Größe der Zementanlage bzw. des Abgasvolumenstromes möglich. Zur Berechnung aller Kennwertkurven genügt die Kenntnis der NO-Reduktionsrate in Abhängigkeit vom Molverhältnis. Dieser Zusammenhang muss im Rahmen einer Versuchskampagne bestimmt werden. Für die Bestimmung des NH₃-Schlupfes muss auch die NO-Konzentration vor Reaktionsbeginn bekannt sein.

Folgend wird auf die grafische Darstellung der Kennwerte unter idealen und realen Bedingungen näher eingegangen. Unter idealen Bedingungen ergeben sich Grenzkurven, die unter realen Bedingungen nicht überschritten (z.B. Reduktionsmittelausnutzung) bzw. unterschritten (z.B. spezifischer Verbrauch) werden können. Abweichungen von den idealen, d.h. realen Bedingungen, ergeben sich bei der Entstickung in erster Linie durch unzureichende Verteilung des Reduktionsmittels, zu kurze Verweilzeit und Abweichungen vom optimalen Temperaturfenster. Die Auswirkungen dieser Einflussfaktoren auf die Kennwertkurven sollen ebenfalls diskutiert und veranschaulicht werden. Die folgenden theoretischen Betrachtungen sollen zum besseren Verständnis bei der Interpretation der Versuchsergebnisse beitragen.

8.3.2.1 Ideale vs. reale Reaktion

Die maximale NO-Reduktionsrate und Reduktionsmittelausnutzung wird erreicht, wenn idealisiert angenommen wird, dass das gesamt eingebrachte NH₃-Äquivalent zur Stickoxidreduktion beiträgt (vollständige Reduktionsmittelausnutzung). Daraus folgt für $0 \leq N \leq 1$ ein linearer Anstieg der NO-Reduktionsrate bei steigendem Molverhältnis. Für $N > 1$ ist unabhängig vom molaren Überschuss ein vollständiger NO-Abbau gewährleistet, während die Reduktionsmittelausnutzung entsprechend des Überschusses an NH₃-Äquivalent abnimmt. Bei zweifachem NH₃-Überschuss kann die Reduktionsmittelausnutzung beispielsweise nur mehr maximal 50% betragen.

In Abbildung 8-2 werden neben den idealen Kurven beispielhaft reale Kurvenverläufe, die sich im Rahmen der Betriebsversuche ergeben haben (vgl. Kapitel 9), dargestellt. Da unter realen Bedingungen die Stickoxidreduktion durch Abweichungen von den optimalen Bedingungen schlechter ist, müssen die realen Kurven im Falle der NO-Reduktionsrate und der Reduktionsmittelausnutzung prinzipiell unter den idealen Kurven liegen.

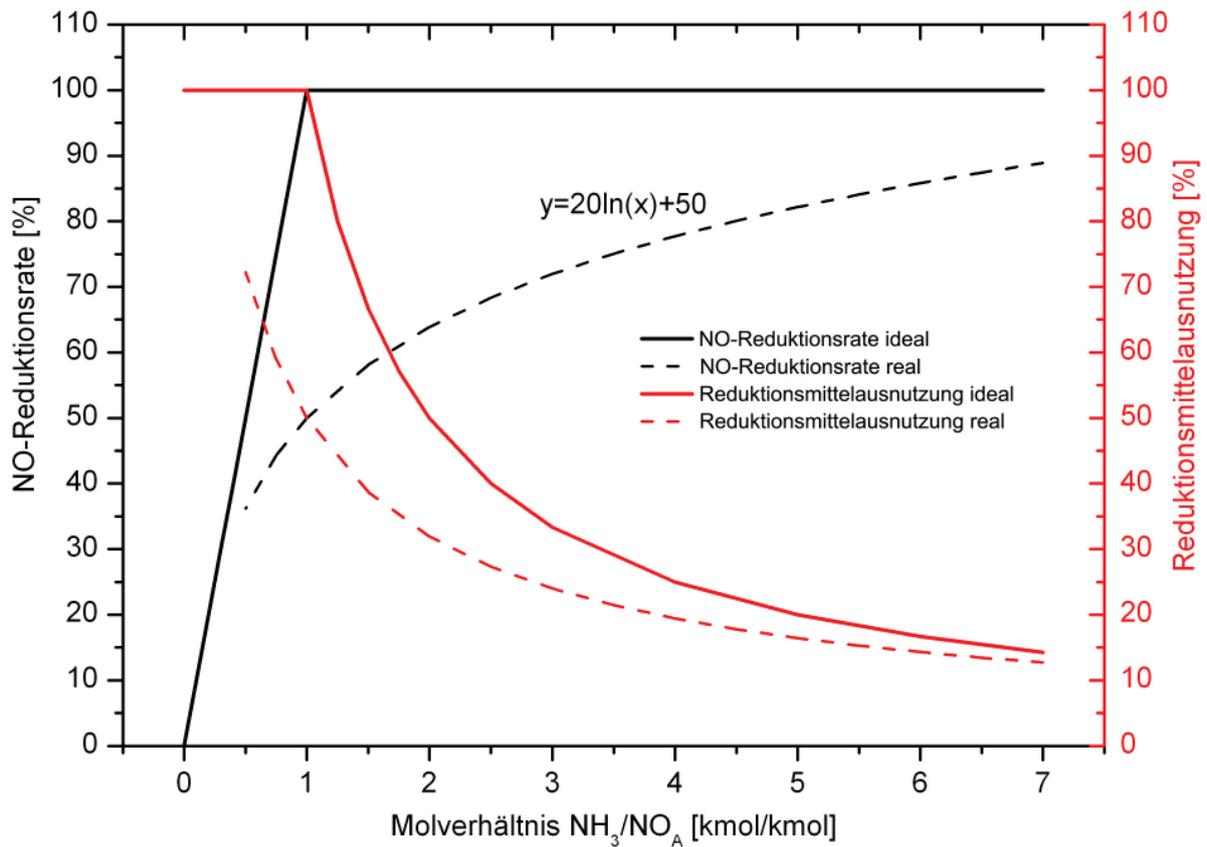


Abbildung 8-2: NO-Reduktionsrate und Reduktionsmittelausnutzung bei idealer und realer Reaktion

Trotzdem kann es im Rahmen von Versuchskampagnen vorkommen, dass die berechneten Werte über den idealen Kurven liegen, z.B. dass die NO-Reduktionsrate größer ist als durch die eingebrachte Reduktionsmittelmenge möglich wäre. Zusätzliche Ammoniak einbringung über das Rohmaterial oder die reduzierende Wirkung von z.B. Kohlenmonoxid kann die Ursache für eine scheinbare Reduktionsmittelausnutzung größer 100% sein. Die Darstellung der idealen Kurven kann daher bei der Interpretation der Versuchsauswertung hilfreich sein.

In Abbildung 8-3 wird die Abhängigkeit des spezifischen Verbrauches vom Molverhältnis bei idealer Reaktion für Harnstoff, Ammonsulfat und Ammoniak dargestellt. Unter realen Bedingungen muss der spezifische Verbrauch an Reduktionsmittel höher sein.

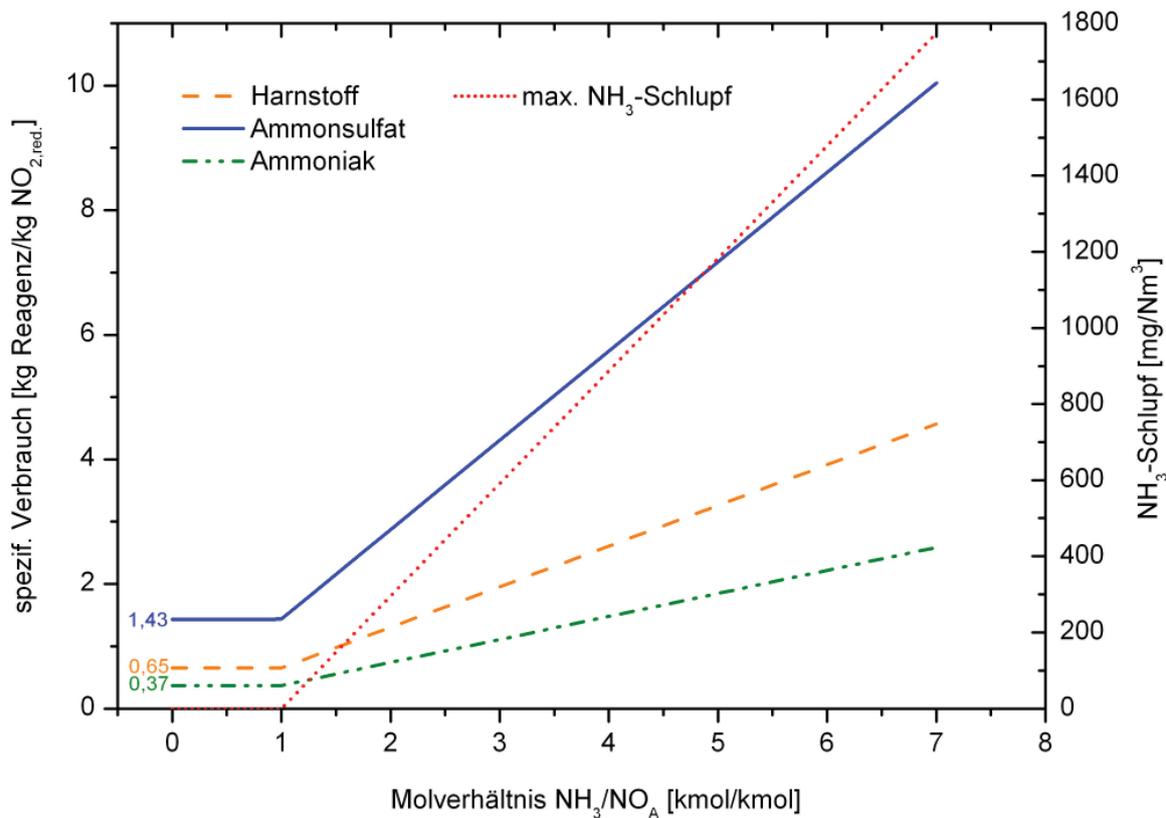


Abbildung 8-3: Spezifischer Verbrauch und NH_3 -Schlupf bei idealer Reaktion; exemplarische Darstellung der spezifischen Reduktionsmittelverbräuche für eine Stickoxideintrittskonzentration von $C_{NO_A}=522 \text{ mg NO/Nm}^3$ (bzw. $800 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$)

Der NH_3 -Schlupf wurde gemäß Gleichung (8.13) berechnet und ebenfalls in Abbildung 8-3 für $C_{NO_A}=522 \text{ mg NO/Nm}^3$ (bzw. $800 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$) dargestellt. Ammoniak-Schlupf kann bei idealer Reaktion erst ab $N>1$ auftreten, da das zugegebene NH_3 -Äquivalent bei $N<1$ vollständig reagiert. Bei $N>1$ steigt der NH_3 -Schlupf mit zunehmendem Molverhältnis linear an. Die Art des Reduktionsmittels und die Menge des Abgasvolumenstromes haben bei Bezug auf das Molverhältnis und vorgegebener NO -Reduktionsrate keinen Einfluss auf den theoretischen NH_3 -Schlupf im Abgas. Höhere Stickoxidkonzentrationen vor Reaktionsbeginn würden einen steileren Anstieg der Geraden für den NH_3 -Schlupf ergeben.

Unter realen Bedingungen wird der NH_3 -Schlupf jedenfalls niedriger sein, weil Schlupf-Ammoniak einerseits an das Rohmaterial gebunden werden und andererseits über Nebenreaktionen umgesetzt werden kann (zu z.B. NO , N_2O).

Durch den Vergleich der mittels De NO_x -Experiment bestimmten Kenngrößen (reale Bedingungen) mit den berechneten Kenngrößen bei idealer Reaktion können die Versuchsergebnisse auf Plausibilität überprüft werden. In Tabelle 8-3 werden die möglichen Ergebnisse des Kenngrößenvergleiches zusammengefasst dargestellt. Ist beispielsweise die experimentell bestimmte NO -Reduktionsrate höher als die NO -Reduktionsrate bei idealer Reaktion (real > ideal), dann sind die Versuchsergebnisse kritisch zu prüfen (vgl. Tabelle 8-3).

Tabelle 8-3: Interpretation der Versuchsergebnisse durch den Vergleich von idealer und realer Reaktion

Kenngröße	Ergebnis des Vergleiches von idealer und realer Reaktion	Interpretation
NO-Reduktionsrate Reduktionsmittelausnutzung NH ₃ -Schlupf	real < ideal	Das Ergebnis entspricht den Erwartungen.
Spezif. Verbrauch	real > ideal	
NO-Reduktionsrate Reduktionsmittelausnutzung	real > ideal	Das Ergebnis ist kritisch zu prüfen.
Spezif. Verbrauch	real < ideal	<u>Mögliche Ursachen:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Zusätzliche NO-Reduktion durch unvollkommene Verbrennung oder durch NH₃ aus dem Rohmaterial • Instabile Ofenbedingungen • Messfehler (NO₂-Konz., Reduktionsmittelstrom, Abgasvolumenstrom)
NH ₃ -Schlupf	real > ideal	Das Ergebnis ist kritisch zu prüfen. <u>Mögliche Ursachen:</u> <ul style="list-style-type: none"> • NH₃ aus dem Rohmaterial • Messfehler

8.3.2.2 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die erzielbare NO-Reduktionsrate wurde für die unterschiedlichen Reduktionsmittel bereits in Kapitel 5 beschrieben. Folgend soll der Temperatureinfluss auf alle relevanten Kennwerte dargestellt werden. Zunächst wurde angenommen, dass das für die Entstickung relevante Temperaturfenster durch das Molverhältnis nicht beeinflusst wird (Annahme 1). Gemäß Abbildung 5-5 kann das Molverhältnis jedoch eine Veränderung des Temperaturfensters bewirken. Dieser Fall soll in weiterer Folge ebenfalls betrachtet werden (Annahme 2).

8.3.2.2.1 Annahme 1: Das Temperaturfenster ist vom Molverhältnis unabhängig

Zur Berechnung wurde wieder angenommen, dass die NO-Reduktionsraten dem logarithmischen Trend gemäß der empirischen Gleichung $y=20\ln(x)+50$ (vgl. Abbildung 8-2) folgen.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der NO-Reduktionsrate wurden experimentell bestimmte Daten herangezogen, die in Abbildung 8-4 dargestellt werden.

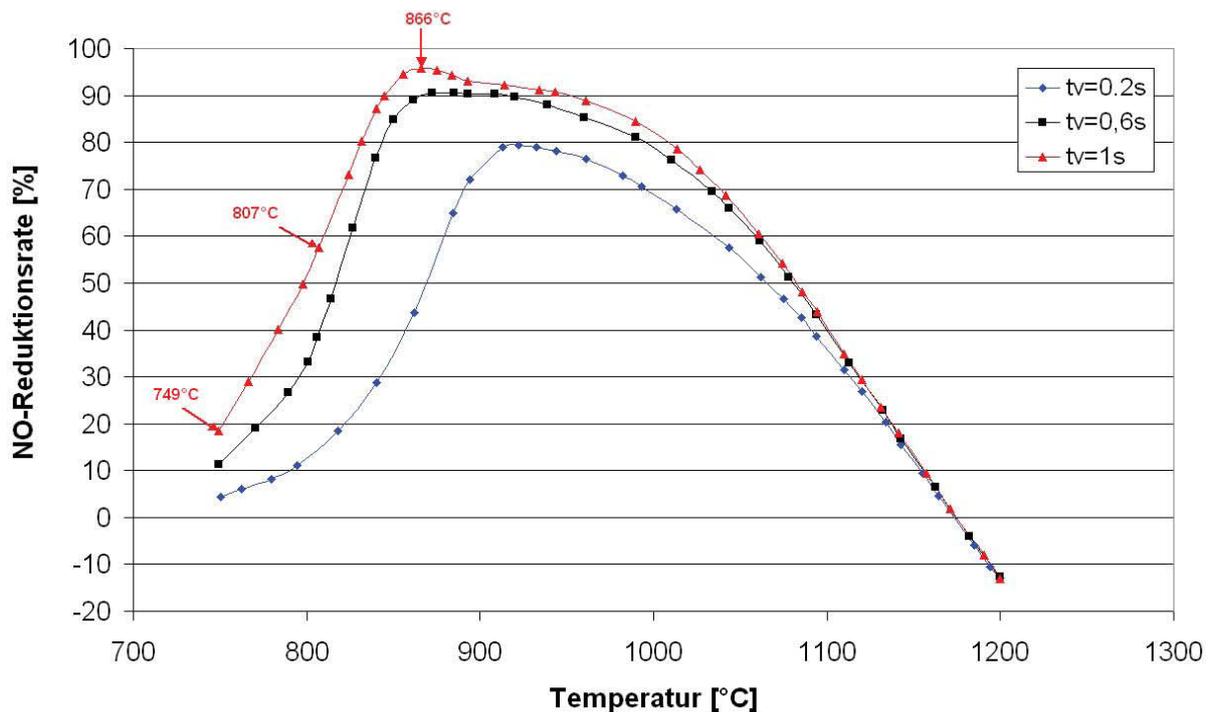


Abbildung 8-4: NO-Reduktionsrate in Abhängigkeit von der Verweilzeit (t_v) und der Temperatur für ein Molverhältnis $N=2$ und $\text{NO}_{2,A}=200$ ppm [Comparato J.R., 2001, modifiziert]

Die Abnahme der NO-Reduktionsrate mit sinkender Temperatur wurde entsprechend der drei markierten Werte in Abbildung 8-4 in Relation gesetzt und die in Tabelle 8-4 gelisteten Faktoren daraus abgeleitet.

Tabelle 8-4: Verringerungen der NO-Reduktionsrate bei unterschiedlichen Temperaturen (in Anlehnung an [Comparato J.R., 2001] für $t_v=1$)

Temperatur [°C]	Faktor [-]
Topt.: 866	1
T1: 807	0,6
T2: 749	0,2

Abbildung 8-5 zeigt die Auswirkungen der Temperaturverringerung auf die NO-Reduktionsrate und die Reduktionsmittelausnutzung.

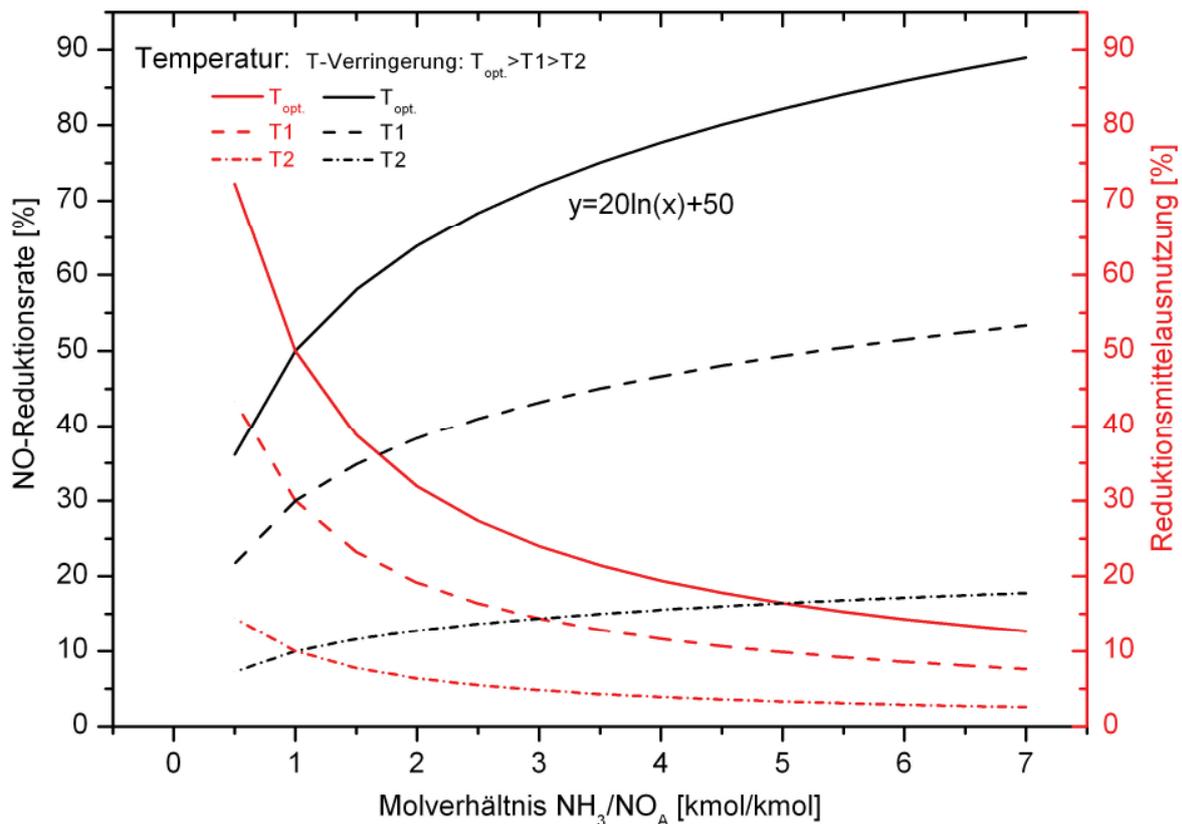


Abbildung 8-5: Temperatureinfluss auf die NO-Reduktionsrate und die Reduktionsmittelausnutzung (Annahme 1: Temperaturfenster ist unabhängig vom Molverhältnis)

Die Temperaturverringering ($T_{\text{opt.}} > T_1 > T_2$) führt gemäß Abbildung 8-5 neben der Verschiebung nach unten (geringere NO-Reduktionsrate und geringere Reduktionsmittelausnutzung) auch zu einer Verflachung der Kurven (geringerer Anstieg der NO-Reduktionsrate bzw. geringere Abnahme der Reduktionsmittelausnutzung bei steigendem Molverhältnis).

Bei einer Temperaturerhöhung ($T_{\text{opt.}} < T_1 < T_2$) würden sich die Kurven unter der Voraussetzung, dass das Molverhältnis den Temperaturbereich nicht beeinflusst, prinzipiell gleich verhalten wie bei einer Temperaturverringering, da Unter- bzw. Überschreitung der optimalen Temperatur gleichermaßen zu einer Verminderung der NO-Reduktionsrate führt (vgl. Abbildung 8-4).

Abbildung 8-6 zeigt die Auswirkungen der Temperaturverringering auf den spezifischen Harnstoffverbrauch und auf den NH_3 -Schlupf.

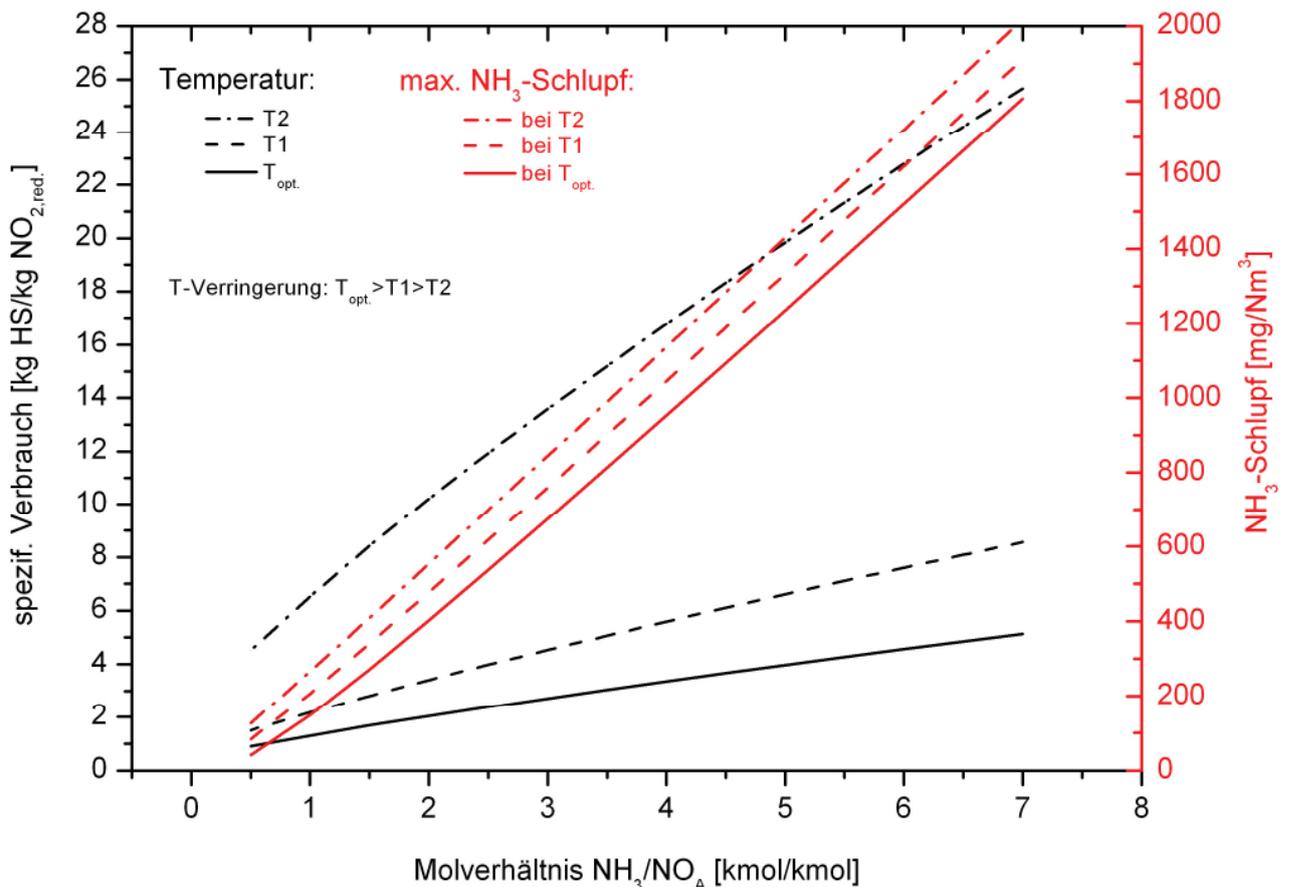


Abbildung 8-6: Temperatureinfluss auf den spezifischen Harnstoffverbrauch und den NH_3 -Schlupf (Annahme 1: Temperaturfenster ist unabhängig vom Molverhältnis)

Ein Unterschreiten der optimalen Temperatur führt erwartungsgemäß zur Erhöhung des spezifischen Reduktionsmittelverbrauches und des NH_3 -Schlupfes. Auffallend ist, dass die Temperaturverringerung eine deutliche Erhöhung des spezifischen Reduktionsmittelverbrauches bewirkt. Wie bereits erläutert, gelten die in Abbildung 8-6 dargestellten Kurven sinngemäß sowohl für Temperaturverringerung als auch –erhöhung. Der NH_3 -Schlupf wurde wieder gemäß Gleichung (8.13) für $C_{\text{NO}_A} = 522 \text{ mg NO}/\text{Nm}^3$ (bzw. $800 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$) berechnet.

Zu berücksichtigen ist, dass der NH_3 -Schlupf unter realen Bedingungen bei Temperaturen über der Optimaltemperatur wegen der zunehmenden Oxidation wesentlich niedriger sein wird.

8.3.2.2 Annahme 2: Das Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig

In Experimenten mit Harnstoff [Irfan, 1995] konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung des Molverhältnisses eine Aufweitung des Temperaturfensters und eine Verschiebung in Richtung höhere Temperaturen bewirken kann. Gemäß Abbildung 5-5 können für fünf untersuchte molare Verhältnisse im Bereich von 0,25-2,0 die NO -Reduktionsraten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen werden.

Temperaturverringering:

Ausgehend von einer optimalen Temperatur von ca. 1100°C wurde zunächst der Einfluss einer Temperaturverringering auf die NO-Reduktionsrate dargestellt (vgl. Abbildung 8-7). Wie bei Annahme 1 zeigt sich, dass zu niedrigeren Temperaturen hin die Kurven nach unten verschoben werden und zunehmend verflachen.

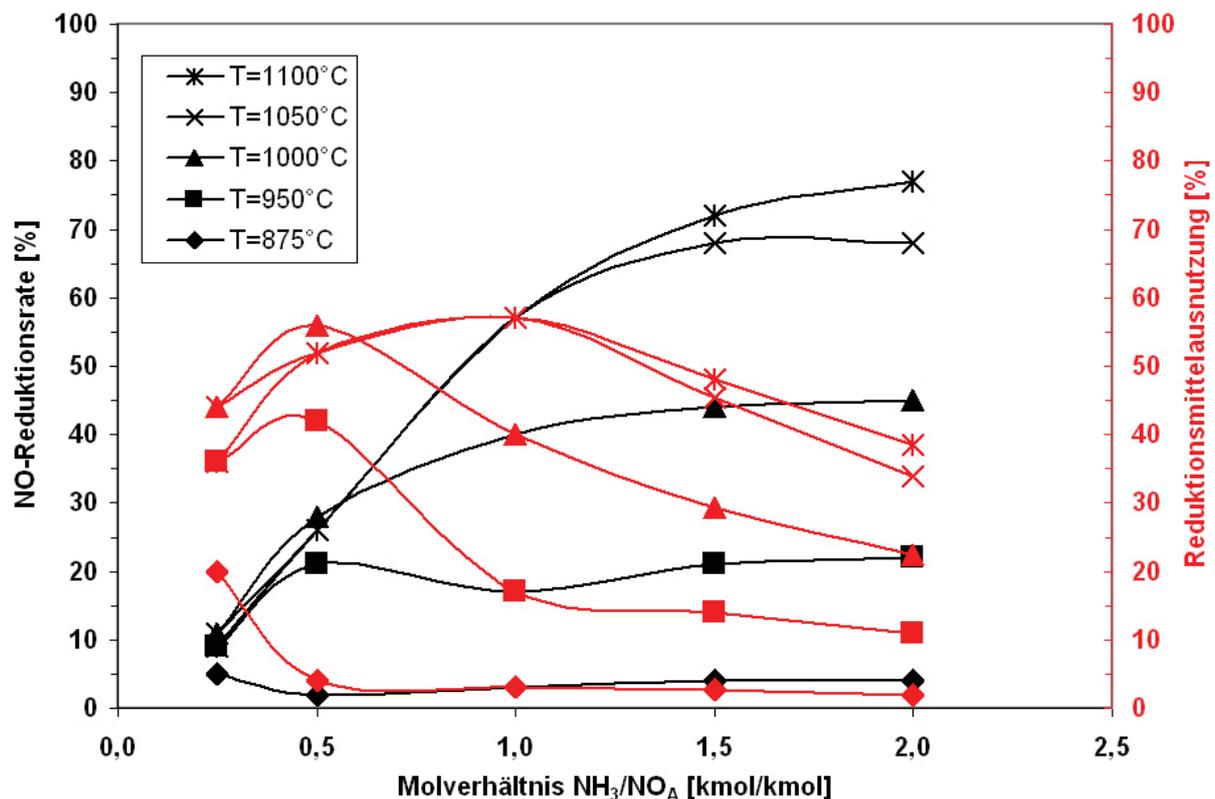


Abbildung 8-7: Einfluss der Temperaturverringering auf die NO-Reduktionsrate und die Reduktionsmittelausnutzung; Auswertung anhand experimenteller Daten von [Irfan, 1995]; (Annahme 2: Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig)

Im nächsten Schritt wurde die Reduktionsmittelausnutzung gemäß Gleichung (8.8) berechnet. Entgegen der bisherigen Ausführungen kann demnach bei Molverhältnissen < 1 eine Verbesserung der Reduktionsmittelausnutzung mit steigendem Molverhältnis festgestellt werden. Grund dafür könnte die Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen NO und NH_3 bei Steigerung des Molverhältnisses im unterstöchiometrischen Bereich sein. Solange weniger NH_3 als NO-Teilchen im Abgas vorhanden sind, steigt bei Erhöhung der Reduktionsmittelmenge die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Reaktionspartner treffen. Im überstöchiometrischen Bereich gilt dies zwar ebenso, jedoch steigt dann auch der Reduktionsmittelüberschuss an, so dass die Reduktionsmittelausnutzung in weiterer Folge sinken muss. Bei überstöchiometrischer Reduktionsmittelzugabe sinkt daher die Reduktionsmittelausnutzung erwartungsgemäß mit zunehmendem Molverhältnis bei allen dargestellten Temperaturen.

Abbildung 8-8 zeigt den spezifischen Reduktionsmittelverbrauch und den NH_3 -Schlupf in Abhängigkeit vom Molverhältnis.

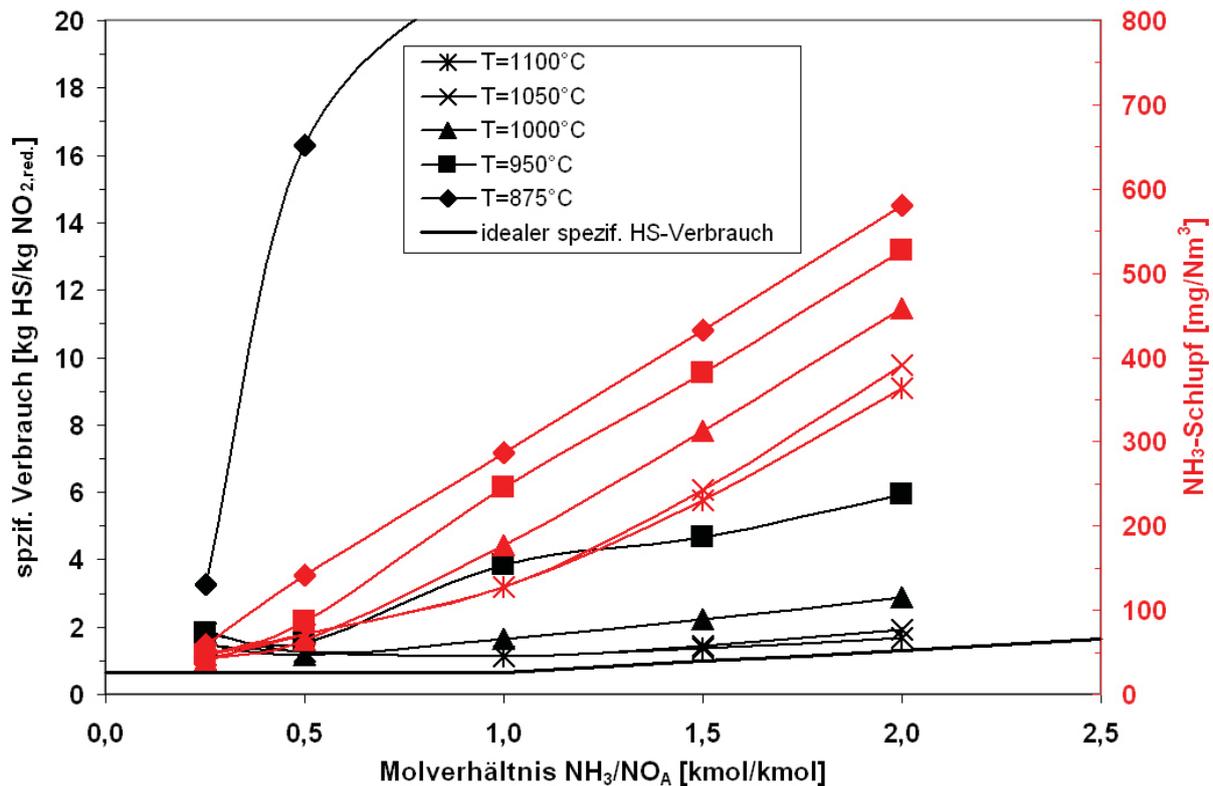


Abbildung 8-8: Einfluss der Temperaturverringerung auf den spezifischen Verbrauch und den NH_3 -Schlupf; Auswertung anhand experimenteller Daten von [Irfan, 1995]; (Annahme 2: Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig)

Über Gleichung (8.16) kann der spezifische Harnstoffverbrauch berechnet werden. Bei Betrachtung von Abbildung 8-8 erkennt man, dass die berechneten Werte im Bereich der optimalen Temperatur nur geringfügig über dem idealen spezifischen Harnstoffverbrauch liegen. Beträgt die Temperatur nur noch 875°C , steigt der spezifische Harnstoffverbrauch enorm an, da wegen zu niedriger Reaktionsgeschwindigkeit kaum mehr Stickoxidreduktion stattfindet.

Der Ammoniak-Schlupf wurde über Gleichung (8.13) berechnet (Annahme: $C_{\text{NO}_A} = 522 \text{ NO mg/Nm}^3$ bzw. $800 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$). Erwartungsgemäß steigt der NH_3 -Schlupf mit sinkender Temperatur, da die Entstickungsreaktionen bei zu niedriger Temperatur zu langsam ablaufen. Außerdem ergibt sich, wie bereits in Abbildung 8-3 und Abbildung 8-6 dargestellt, ein annähernd linearer Anstieg mit zunehmendem Molverhältnis.

Temperaturerhöhung:

Bei Temperaturen über der optimalen Temperatur von ca. 1100°C kann das Temperaturfenster gemäß Abbildung 5-5 durch das Molverhältnis beeinflusst werden. Dieser Effekt bewirkt, dass die Kurven der NO-Reduktionsrate im untersuchten Bereich bei steigender Temperatur geradenähnlicher werden. Außerdem zeigt sich, dass sich die Reduktionsmittelausnutzung mit steigendem Molverhältnis über einen relativ großen Molverhältnis-Bereich verbessert. Gemäß Abbildung 8-9 steigt bei 1200°C die Reduktionsmittelausnutzung bis zu einem 2-fachem Reduktionsmittelüberschuss. Bei

weiterer Erhöhung des Molverhältnisses müsste die Reduktionsmittelausnutzung jedenfalls durch den zunehmenden Reduktionsmittelüberschuss wieder sinken.

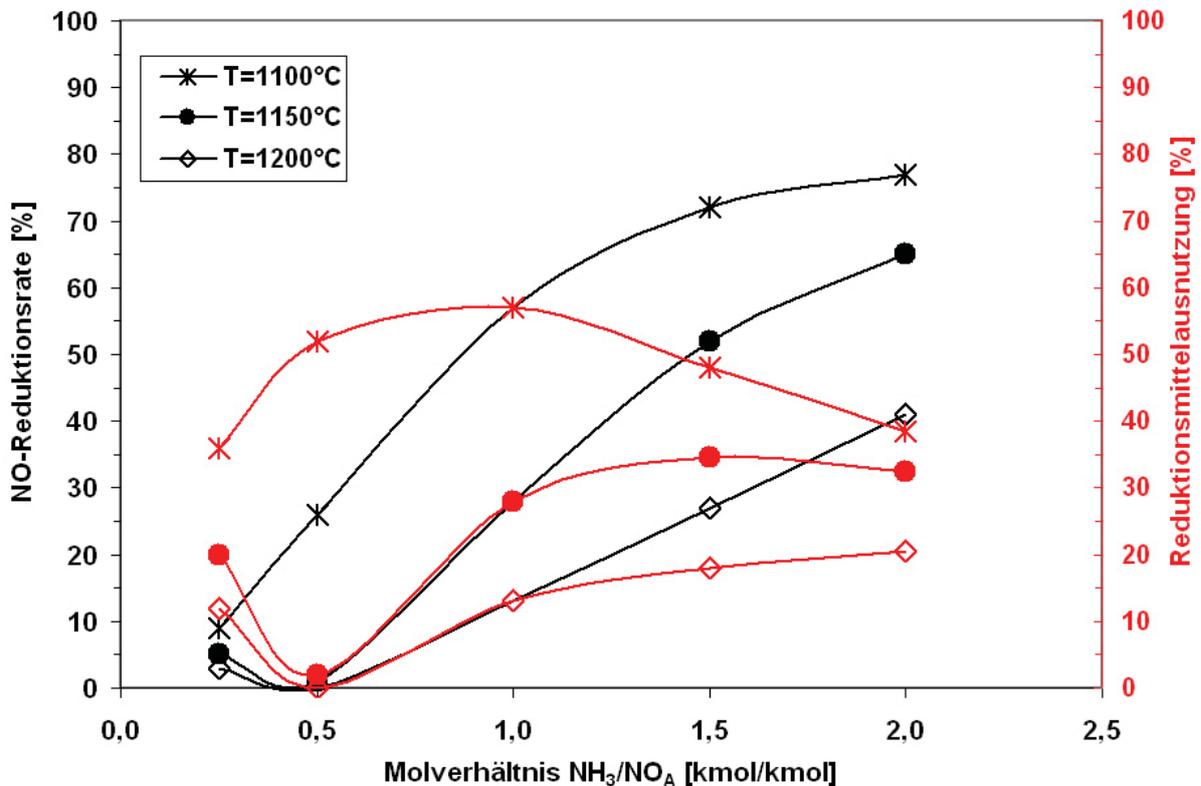


Abbildung 8-9: Einfluss der Temperaturerhöhung auf die NO-Reduktionsrate und Reduktionsmittelausnutzung; Auswertung anhand experimenteller Daten von [Irfan, 1995]; (Annahme 2: Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig)

Nachdem die Reduktionsmittelausnutzung mit steigendem Molverhältnis bei 1150°C und 1200°C zunimmt (vgl. Abbildung 8-9), muss sich gleichzeitig der spezifische Harnstoffverbrauch reduzieren (vgl. Abbildung 8-10). Demnach kann die Verschiebung des optimalen Temperaturfensters trotz Erhöhung des Reduktionsmittelüberschusses zu einer geringfügigen Verringerung des spezifischen Verbrauches führen. In jedem Fall müssen die berechneten Werte jedoch über dem idealen spezifischen Harnstoffbedarf liegen. Die geringe NO-Reduktionsrate bei einem Molverhältnis von 0,5 (vgl. T=1150°C/1200°C) führt zu sehr hohem spezifischen Harnstoffverbrauch. Da dies nicht nachvollziehbar ist, sind die experimentell bestimmten NO-Reduktionsraten bei diesem Molverhältnis zu hinterfragen.

Hinsichtlich NH_3 -Schlupf ist ein linearer Anstieg erkennbar, wobei wieder beachtet werden muss, dass die zunehmende Oxidationsreaktion nicht berücksichtigt wurde. Unter realen Bedingungen muss der gemessene NH_3 -Schlupf daher bei Temperaturerhöhung mit steigendem Molverhältnis zunehmend von den berechneten Werte abweichen.

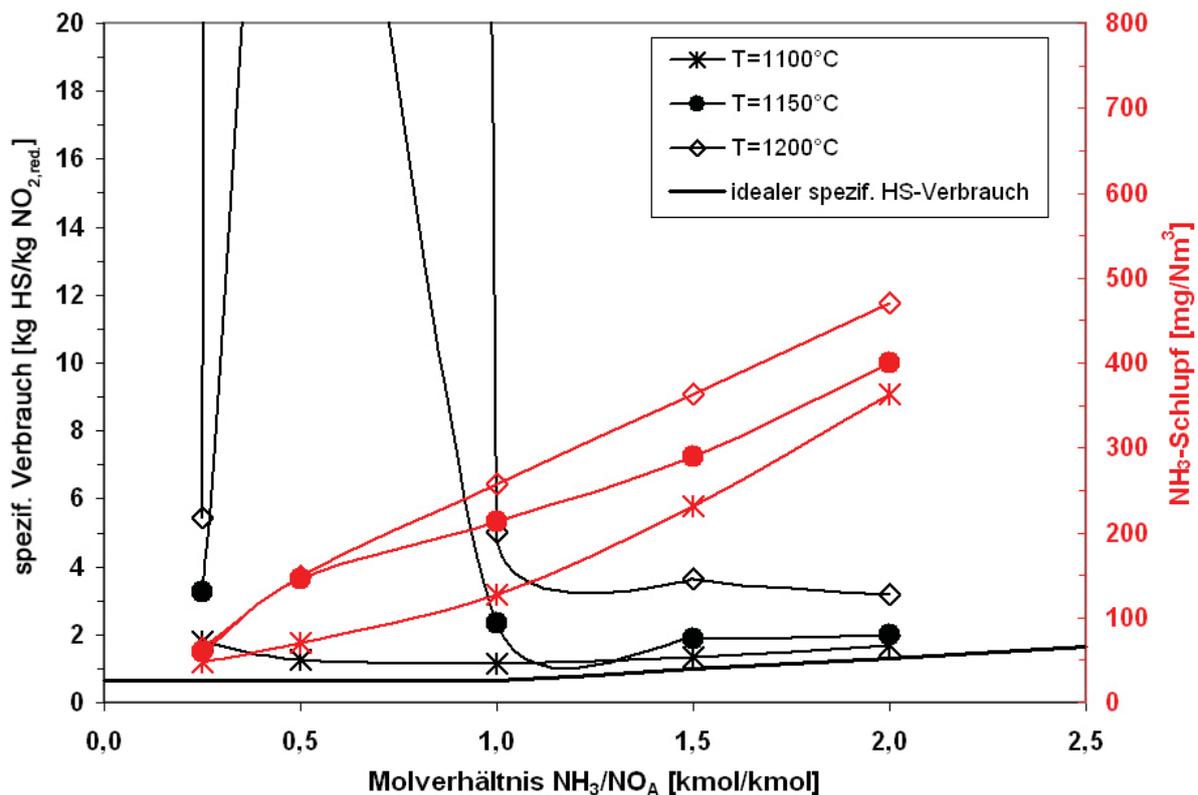


Abbildung 8-10: Einfluss der Temperaturerhöhung auf den spezifischen Verbrauch und NH_3 -Schlupf; Auswertung anhand experimenteller Daten von [Irfan, 1995]; (Annahme 2: Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig)

8.3.2.3 Einfluss der Verweilzeit

Niedrige NO -Reduktionsraten können auch durch zu kurze Verweilzeiten im optimalen Temperaturfenster verursacht werden. Abbildung 8-11 zeigt den in Laborversuchen bestimmten Einfluss der Verweilzeit auf die NO -Reduktionsrate. Die Versuche wurden mit Harnstoff bei zweifachem molarem NH_3 -Überschuss ausgehend von einer NO_x -Konzentration von $\text{NO}_A=200$ ppm durchgeführt [Comparato J.R., 2001]. Demnach kann bei ausreichender Verweilzeit ($t_v=1\text{s}$) und optimaler Temperatur ($T=866^\circ\text{C}$) eine NO -Reduktionsrate größer 90% erreicht werden. Die Verringerung der Verweilzeit wirkt sich vor allem bei niedrigen Temperaturen wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit aus. Zu hohen Temperaturen hin ist der Einfluss der Verweilzeit geringer.

Eine Verkürzung der Verweilzeit müsste wie Abweichungen von der optimalen Temperatur eine Verflachung der Kurven und Verschiebung in Richtung einer geringeren NO -Reduktionsrate bzw. Reduktionsmittelausnutzung bewirken (vgl. Abbildung 8-5). Nachdem keine experimentellen Daten, die neben der Verweilzeit auch die Abhängigkeit vom Molverhältnis berücksichtigen würden, verfügbar waren, konnte der Einfluss auf die Kennwertkurven nicht dargestellt werden.

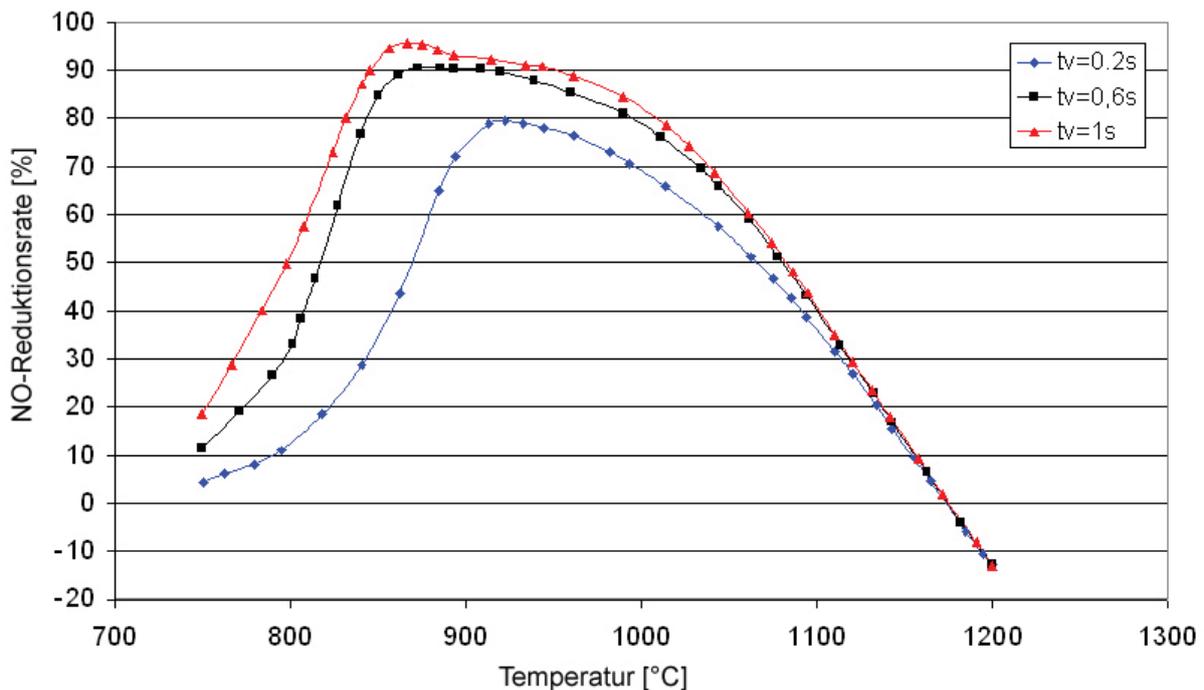


Abbildung 8-11: NO-Reduktionsrate in Abhängigkeit von der Verweilzeit (t_v) und der Temperatur für $N=2$ und $NO_{2,A}=200$ ppm [Comparato J.R., 2001, modifiziert]

8.3.2.4 Einfluss der Vermischung

Die Verteilung des Reduktionsmittels im zu behandelnden Abgasstrom stellt neben Temperatur und Verweilzeit die dritte wichtige Einflussgröße dar. Unzureichende Vermischung des Reduktionsmittels mit dem Abgasstrom kann sich beispielsweise bei großem Schachtquerschnitt, durch eine geringe Eindringtiefe des Sprühkegels oder durch geringe Düsenanzahl ergeben und bewirken, dass ein bestimmter Anteil des Abgases innerhalb des entsprechenden Temperaturfensters nicht bzw. kaum mit Reduktionsmittel vermischt wird. Im Rahmen der Versuchsauswertung können lediglich mittlere NO-Reduktionsraten und Molverhältnisse auf Basis der Messwerte am Kamin berechnet werden, wobei davon ausgegangen werden kann, dass das Abgas am Kamin bereits vollständig vermischt ist. Tatsächlich wird jedoch durch eine ungleichmäßige Reduktionsmittelverteilung das Molverhältnis und somit die NO-Reduktionsrate in der Eindüseebene variieren. Neben überdurchschnittlich guter NO-Reduktionsrate und hohem Molverhältnis im Bereich des Sprühkegels, wird umgekehrt außerhalb des Sprühkegels bei niedrigem Molverhältnis kaum Reduktion stattfinden. Folglich kann sich trotz eines scheinbar hohen mittleren Molverhältnisses, ein schlechter mittlerer Reduktionsgrad ergeben. Durch eine weitere Erhöhung der Reduktionsmittelmenge kann die Reduktion nur geringfügig verbessert werden, weil die Stickoxide im Sprühkegel bereits nahezu vollständig reduziert wurden.

Zur Veranschaulichung des Vermischungseinflusses wurde der Anteil des Abgasstromes, der mit Reduktionsmittel in Kontakt kommt, in einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Berechnungsmodell variiert. Innerhalb dieser Bereiche wurde die NO-Reduktionsrate wieder gemäß der Funktion $y=20 \cdot \ln(x)+50$ berechnet. Im restlichen Abgas wurde vereinfachend

angenommen, dass mangels Reduktionsmittel keine Reduktion stattfinden kann. Die Auswirkung auf die berechnete mittlere NO-Reduktionsrate und Reduktionsmittelausnutzung in Abhängigkeit vom behandelten Abgasanteil ist in Abbildung 8-12 dargestellt.

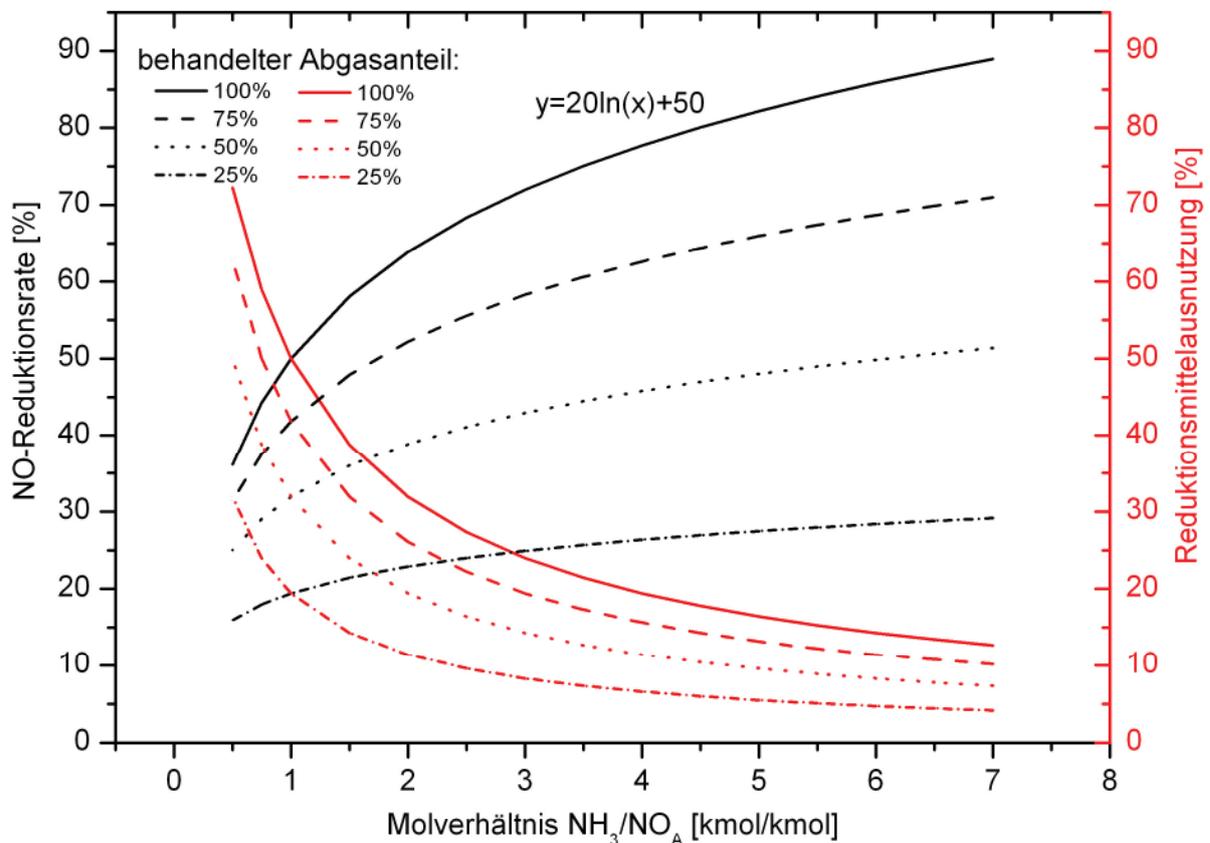


Abbildung 8-12: Einfluss der Vermischung auf die NO-Reduktionsrate und die Reduktionsmittelausnutzung

Es zeigt sich, dass schlechte Vermischung genau so wie eine Abweichung von der optimalen Temperatur eine Verschiebung der Kurven nach unten bewirkt. Allerdings erfolgt bei niedrigen Molverhältnissen im Gegensatz zum Temperatureinfluss (vgl. Abbildung 8-5) bei Verringerung des behandelten Abgasanteiles nur eine geringe Abflachung der Kurven der Reduktionsmittelausnutzung. Die Kurven werden in Abhängigkeit vom behandeltem Abgasanteil annähernd parallel verschoben. Erklärt werden kann dieser Effekt dadurch, dass die Reaktivität des Reduktionsmittels durch die unzureichende Vermischung nicht beeinflusst wird, sodass sich die Reduktionsmittelausnutzung innerhalb des behandelten Abgasanteiles in Abhängigkeit vom Molverhältnis prinzipiell gleich verhalten muss wie bei vollständiger Vermischung.

Im Vergleich dazu verringert sich bei Abweichungen von der optimalen Temperatur die Reaktivität des Reduktionsmittels. Dadurch kann auch bei niedrigem Molverhältnis nur ein bestimmter Anteil des zugegebenen Reduktionsmittels reagieren. Dies führt bei z.B. sinkender Temperatur (vgl. Abbildung 8-5) auch zu einer Verflachung der Kurven der Reduktionsmittelausnutzung.

Der spezifische Verbrauch und der Ammoniak-Schlupf (Annahme: $C_{\text{NO}_A}=522 \text{ mg NO/Nm}^3$ bzw. $800 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$) erhöhen sich erwartungsgemäß bei schlechter Vermischung. Abbildung 8-13 zeigt den entsprechenden spezifischen Harnstoffverbrauch sowie den NH_3 -Schlupf in Abhängigkeit vom Molverhältnis und vom behandelten Abgasanteil.

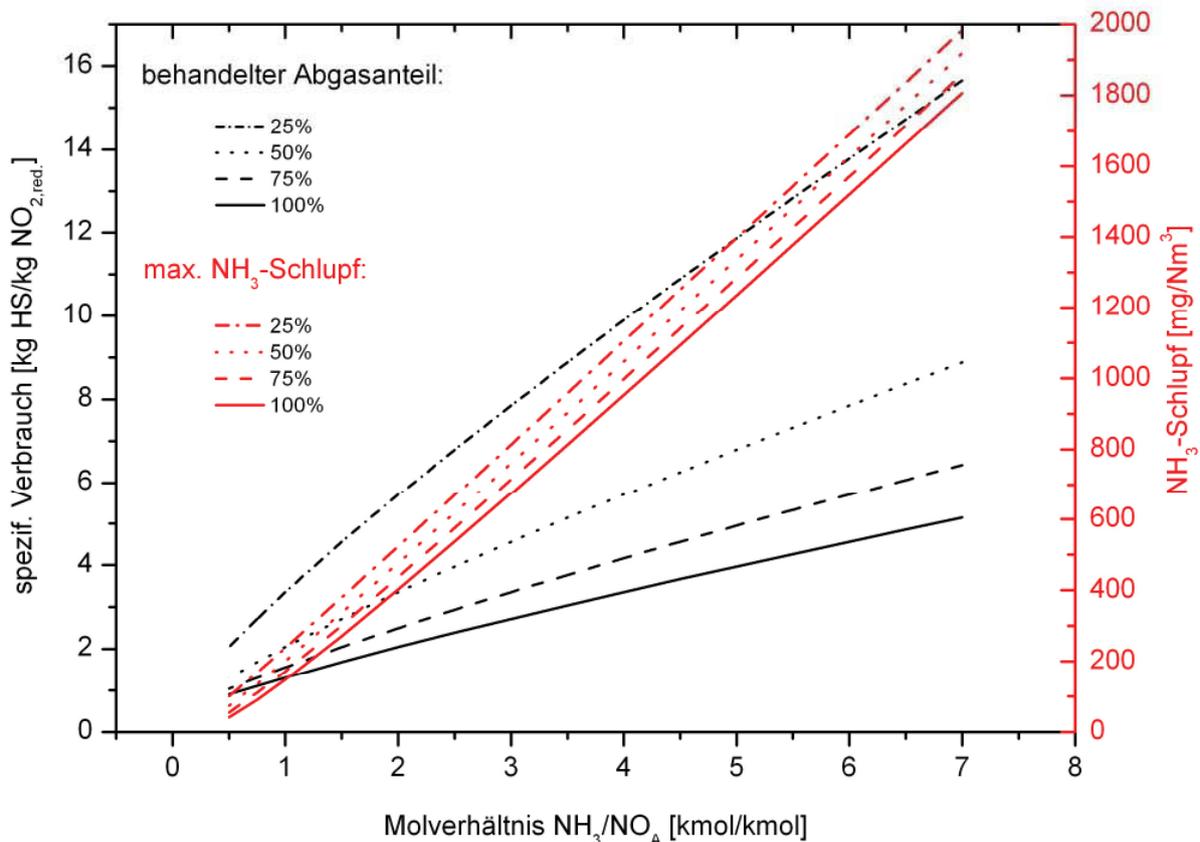


Abbildung 8-13: Einfluss der Vermischung auf den spezifischen Harnstoffverbrauch und den NH_3 -Schlupf

8.3.2.5 Zusammenfassung der Auswirkungen der Einflussparameter auf die Kurven der Kenngrößen

Die Analyse des Einflusses von Temperatur, Verweilzeit und Vermischung auf die Kenngrößenkurven, welche bei Auftragung der Kenngrößen in Abhängigkeit vom Molverhältnis erhalten werden, hat folgendes ergeben:

- Die Kenngrößenkurven werden je nach Bedingungen in Richtung der y-Achse verschoben. Abweichungen von den Optimalbedingungen führen erwartungsgemäß im Falle der NO-Reduktionsrate und der Reduktionsmittelausnutzung zu einer Verschiebung in Richtung niedrigerer und im Falle des spezifischen Reduktionsmittelverbrauches in Richtung höherer Ordinaten-Werte.
- Bei unzureichender Vermischung von Reduktionsmittel und Abgas verändert sich der prinzipielle Verlauf der Kurve der Reduktionsmittelausnutzung nicht, während niedrige Temperatur bzw. Verweilzeit zu einer Verflachung der Kurven führt. Speziell

bei niedrigem Molverhältnis können daher über die Steigung der Kurve Rückschlüsse auf die limitierenden Einflussfaktoren gezogen werden.

- Anhand von experimentell bestimmten Daten konnte gezeigt werden, dass sich die Reduktionsmittelausnutzung im Bereich niedriger Molverhältnisse entgegen den Erwartungen mit steigendem Molverhältnis verbessern kann. Grund dafür könnte die Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen NO und NH₃ bei Steigerung des Molverhältnisses im unterstöchiometrischen Bereich sein. Im überstöchiometrischen Bereich sinkt die Reduktionsmittelausnutzung erwartungsgemäß infolge des Reduktionsmittelüberschusses.
- Das Temperaturfenster kann durch das Molverhältnis beeinflusst werden und gemäß experimentell bestimmter Daten speziell bei hohen Temperaturen zu einer Verschiebung des optimalen Temperaturbereiches führen. Dieser Effekt kann bewirken, dass die Kurve der NO-Reduktionsrate über einen relativ großen Molverhältnis-Bereich über eine Geradengleichung und nicht wie vermutet über eine Logarithmus-Funktion beschrieben werden kann.

8.3.2.6 Linearisierte Darstellung der NO-Reduktionsrate

Üblicherweise wird die NO-Reduktionsrate in Abhängigkeit vom Molverhältnis über eine logarithmische Funktion beschrieben. Kann bei den Versuchen durch z.B. limitierte Reduktionsmittelzugabe bei großer Abgasmenge nur ein kleiner NH₃/NO_A-Bereich untersucht werden, können die Ergebnisse oft durch eine lineare Funktion ausreichend genau beschrieben werden. Zudem konnte bei einigen Ofenanlagen ein linearer Zusammenhang auch über größere NH₃/NO-Bereiche festgestellt werden. In Kapitel 0 (Annahme 2) wurde gezeigt, dass sich ein linearer Zusammenhang ebenso durch die Verschiebung des Temperaturfensters ergeben kann. Aus diesem Grund soll folgend die linearisierte Darstellung $y=k*x+d$ anhand von Fallunterscheidungen theoretisch betrachtet werden. Eigentlich wäre zu erwarten, dass die Gerade durch den Koordinatenursprung ($d=0$) verläuft. Experimentelle Daten, die in der Literatur (vgl. Abbildung 8-9) angegeben werden bzw. die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden, haben jedoch gezeigt, dass der Achsenabschnitt d sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. Die Parameter k und d wurden für die folgenden Betrachtungen in Anlehnung an die Versuchsergebnisse bei der Ofenanlage D gewählt (vgl. Abbildung 9-18).

Fall 1: $d>0$

Die NO-Reduktionsraten können beispielsweise durch die Gerade $y=20*x+5$ beschrieben werden (vgl. Abbildung 8-14). Bei positivem Achsenabschnitt steigt der spezifische Verbrauch bzw. sinkt die Reduktionsmittelausnutzung bei steigendem Molverhältnis, wobei auffällt, dass sich ab einem Molverhältnis von 2 beide Kennwerte nur mehr geringfügig ändern.

Eine größere Steigung k und ein größerer Achsenabschnitt d würde einen niedrigeren spezifischen Verbrauch und eine bessere Reduktionsmittelausnutzung bedeuten.

Dass eine lineare Beschreibung nur über einen bestimmten Bereich zulässig ist, erkennt man spätestens bei den Schnittpunkten der realen Kurven mit den idealen Kurven. Dies tritt bei einem Molverhältnis von ca. 4,7 ein.

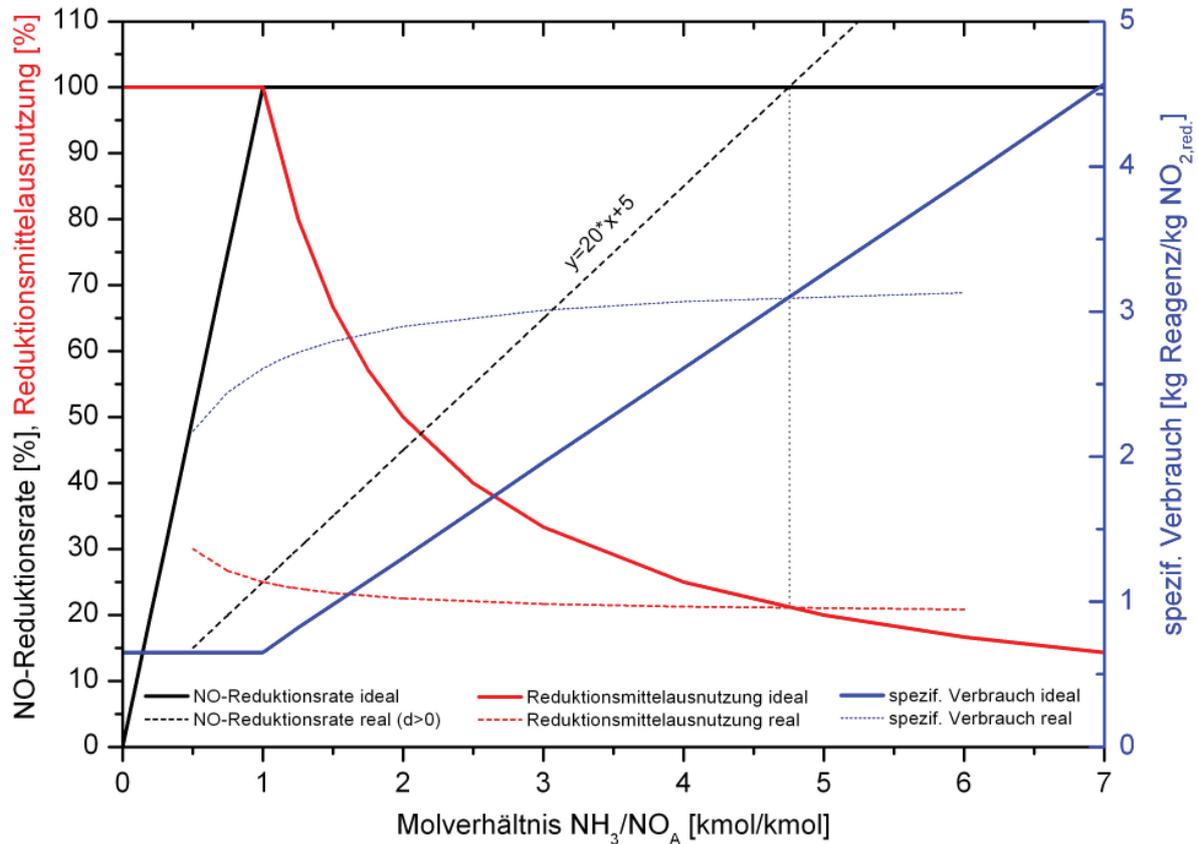


Abbildung 8-14: lineare NO-Reduktionsrate Fall 1: $d > 0$
(spezifischer Verbrauch auf Harnstoff bezogen)

Fall 2: $d = 0$

Lassen sich die NO-Reduktionsraten durch eine Gerade beschreiben, die durch den Koordinatenursprung geht, sind der spezifische Verbrauch und die Reduktionsmittelausnutzung unabhängig vom molaren Verhältnis (vgl. Abbildung 8-15).

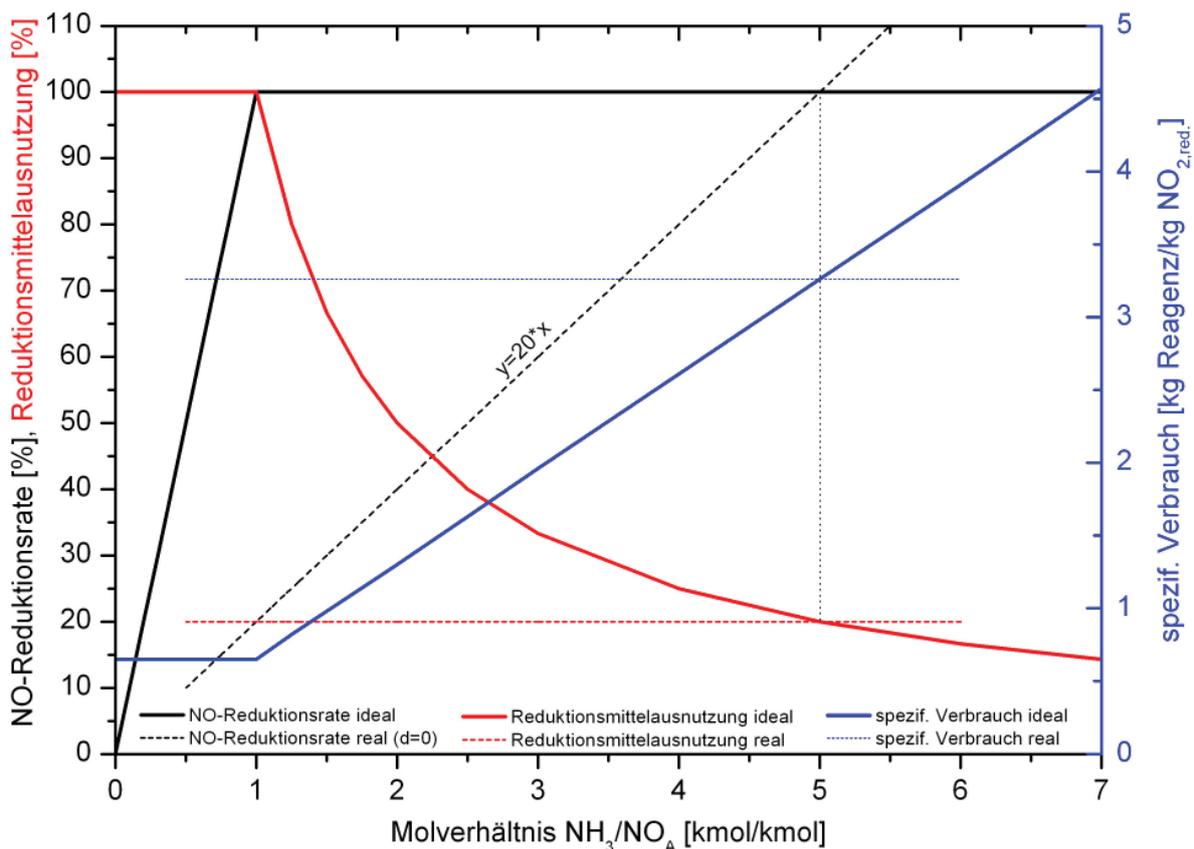


Abbildung 8-15: lineare NO-Reduktionsrate Fall 2: $d=0$
(spezifischer Verbrauch auf Harnstoff bezogen)

Fall 3: $d < 0$

Ein negativer Achsenabschnitt bedeutet in weiterer Folge, dass entgegen den Erwartungen der spezifische Verbrauch bei steigendem Molverhältnis sinkt und die Reduktionsmittelausnutzung steigt (vgl. Abbildung 8-16). In der Praxis kann sich dieser Fall ergeben, wenn sich durch die Steigerung der Reduktionsmittelmenge infolge Impulserhöhung auch die Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas verbessert. Bei höheren Reduktionsmittelmengen steigen üblicherweise sowohl der Druck des Verdüsungsgases wie auch der Druck des Reduktionsmittels in der Düse, wodurch sich insgesamt eine bessere Vermischung mit dem Abgas ergeben kann. Gemäß Kapitel 0 (Annahme 2) kann auch die Verschiebung des Temperaturfensters dazu führen, dass der spezifische Verbrauch bei steigendem Molverhältnis sinkt. Auch hier gilt jedoch wieder, dass der lineare Trend bei hohen Molverhältnissen zur Beschreibung ungeeignet ist.

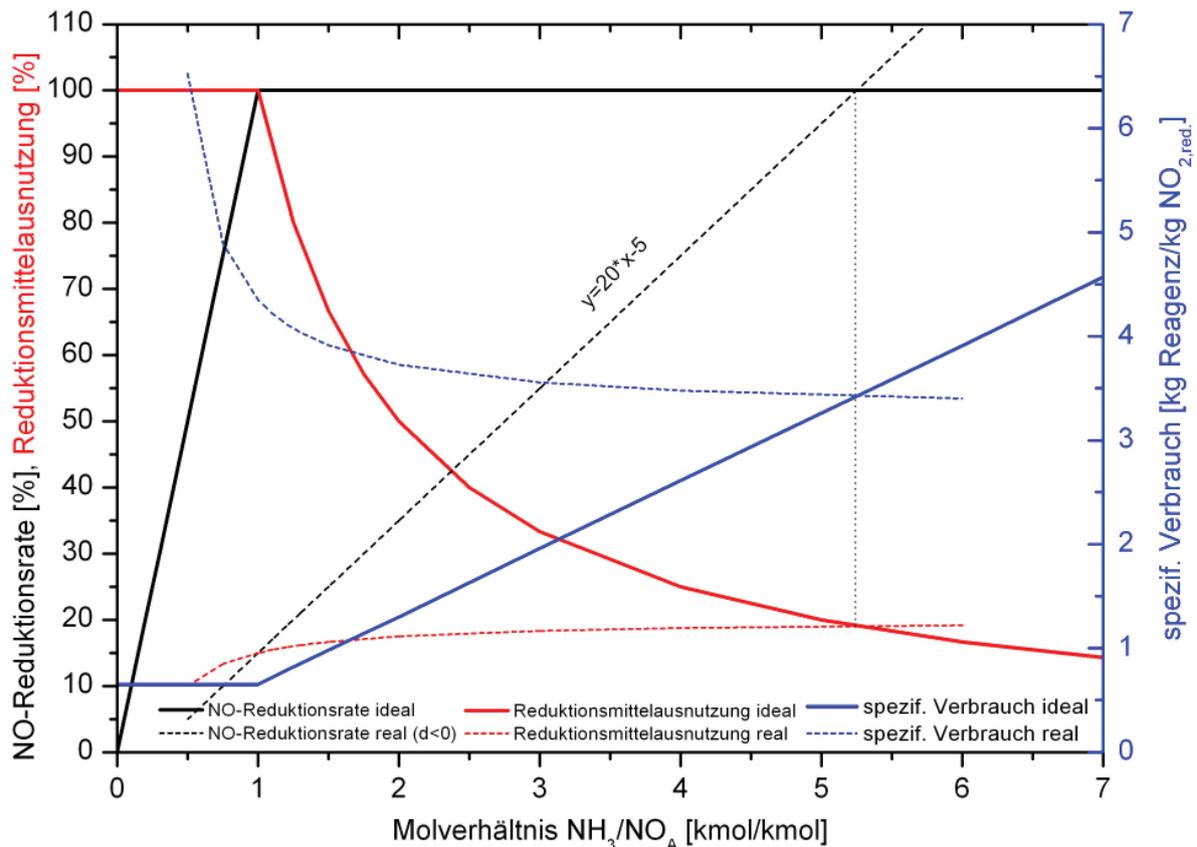


Abbildung 8-16: lineare NO-Reduktionsrate Fall 3: $d < 0$
(spezifischer Verbrauch auf Harnstoff bezogen)

Aus der Falldiskussion ist ersichtlich, dass der Achsenabschnitt d den prinzipiellen Verlauf der Kenngrößenkurven (Reduktionsmittelausnutzung und spezifischer Verbrauch) maßgeblich beeinflussen kann. Es liegt nahe, dass die Gerade zur Beschreibung der NO-Reduktionsraten unter realen Bedingungen nur selten, wie bei Fall 2 ($d=0$) beschrieben, durch den Koordinatenursprung verlaufen wird. Zwar gilt, dass ohne Reduktionsmittel ($N=0$) auch keine NO-Reduktion stattfindet (NO-Reduktionsrate=0), jedoch muss berücksichtigt werden, dass Versuche bei niedrigen Molverhältnissen ($N < 0,5$) in der Praxis nicht zweckmäßig sind. Die NO-Reduktionsrate kann bei geringem Molverhältnis aufgrund der Messungenauigkeit und inhomogener Bedingungen nicht eindeutig auf die Reduktionsmittelzugabe zurückgeführt werden. Folglich ist auch zu erwarten, dass die Gerade aufgrund der Schwankungsbreite der NO-Reduktionsrate unter realen Bedingungen nur selten exakt durch den Koordinatenursprung verlaufen wird (Grenzfall).

Wird die Gerade zur Beschreibung eines Teiles der eigentlich logarithmischen Funktion herangezogen, kann sich je nach Molverhältnis-Bereich, der beschrieben wird, ebenfalls ein positiver oder negativer Achsenabschnitt ergeben (vgl. Abbildung 8-17).

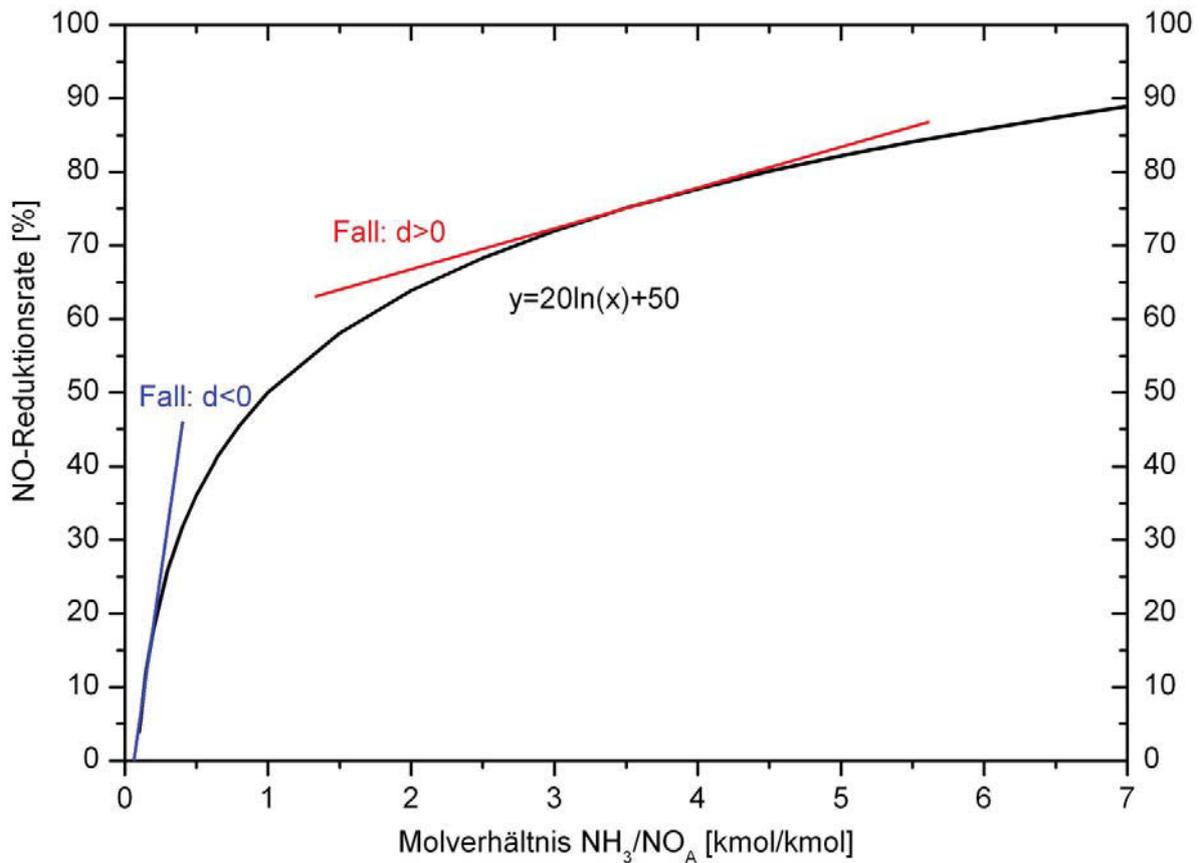


Abbildung 8-17: Lineare Funktionen zur Beschreibung der NO-Reduktionsrate innerhalb eingeschränkter Molverhältnis-Bereiche

Gemäß Abbildung 8-17 wird verdeutlicht, dass bei Geraden zur Beschreibung der NO-Reduktionsrate im unterstöchiometrischen Bereich ein negativer Achsenabschnitt möglich ist, während sich im überstöchiometrischen Bereich ein deutlich positiver Achsenabschnitt ergibt. Entsprechend der Falldiskussion folgt aus $d > 0$ eine Verringerung der Reduktionsmittelausnutzung bzw. eine Erhöhung des spezifischen Reduktionsmittelverbrauches bei steigendem Molverhältnis und entspricht daher den Erwartungen bei überstöchiometrischer Reduktionsmittelzugabe.

Aus einem negativem Achsenabschnitt folgt, dass sich bei steigendem Molverhältnis die Reduktionsmittelausnutzung sowie der spezifische Reduktionsmittelverbrauch verbessert. Im unterstöchiometrischen Bereich könnte, wie bereits erläutert (vgl. Kapitel 8.3.2.2.2 – Temperaturverringern), die Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen NH_3 und NO bei zunehmender Reduktionsmittelmenge der Grund dafür sein. Theoretisch könnte auch eine bessere Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas bei steigender Reduktionsmittelmenge infolge der Impulserhöhung bzw. eine mögliche Verschiebung des Temperaturfensters (vgl. Kapitel 8.3.2.2.2 – Temperaturerhöhung) negative Achsenabschnitte bewirken.

8.3.3 Darstellung der Wechselwirkung von Entstickungsreaktionen und CO-Ausbrand

In der bekannten Darstellung der CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom Molverhältnis NH_3/NO_A wird nicht berücksichtigt, inwiefern das eingebrachte Reduktionsmittel tatsächlich reagiert und daher die sowohl für die Entstickung als auch den CO-Ausbrand benötigten OH-Radikale verbraucht. Daher wurde eine alternative Darstellungsweise mit $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ entwickelt, die auch die Reduktionsmittelausnutzung berücksichtigt. Die Eignung von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zur Darstellung der CO-Erhöhung abhängig von den Parametern Molverhältnis, Vermischung, Temperatur und Verweilzeit wird abschließend diskutiert.

8.3.3.1 Darstellung der CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom Molverhältnis NH_3/NO_A

Gemäß Kapitel 5.3 wurde die Beeinflussung der Kohlenmonoxidkonzentration bei Anwendung des SNCR-Verfahrens bereits von mehreren Autoren beschrieben. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass sowohl für die Entstickungsreaktionen als auch für die CO-Oxidation OH-Radikale benötigt werden und es dadurch zu einer Konkurrenzsituation kommt. Üblicherweise wird in der Literatur die CO-Konzentration bzw. die CO-Erhöhung am Kamin oder nach dem Wärmetauscher in Abhängigkeit vom Molverhältnis dargestellt (vgl. Abbildung 8-18).

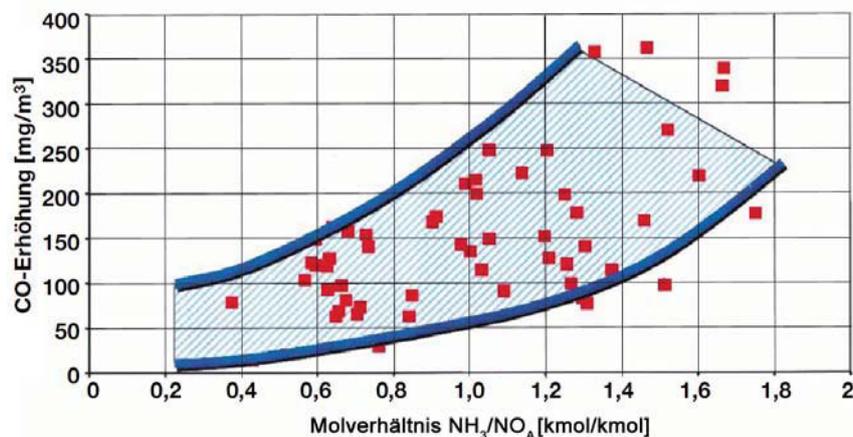


Abbildung 8-18: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis [Rose et al., 2001]

Teilweise wurde ein annähernd linearer Anstieg der CO-Konzentration mit zunehmendem Molverhältnis festgestellt ([Bodendiek, 2005], [Scheuer, 1990]).

8.3.3.2 Entwicklung einer alternativen Darstellungsweise mit $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$

Zur Darstellung der Abhängigkeit der CO-Konzentration von der Reduktionsmittelmenge wäre die stündlich zugegebene Menge an NH_3 -Äquivalent und die daraus resultierende Erhöhung der CO-Menge ausreichend, jedoch wären diese Größen vom Abgasvolumenstrom und vom Kohlenmonoxid-/Stickoxidniveau der jeweiligen Ofenanlage abhängig. Trägt man gemäß Abbildung 8-18 die Erhöhung der CO-Konzentration in

Abhängigkeit vom Molverhältnis auf, können hingegen auch unterschiedliche Ofenanlagen miteinander verglichen werden. Bei dieser Darstellung wird davon ausgegangen, dass die CO-Erhöhung mit der zugegebenen Menge an NH_3 -Äquivalent korreliert.

Bei Betrachtung der SNCR-Hauptreaktionspfade werden sowohl beim Reaktionspfad über NH_3 wie auch über HNCO OH-Radikale verbraucht (vgl. Abbildung 8-19). Die Reaktionen R1 und R3 verringern die Radikalkonzentration im Abgas, während durch die Reaktionen R5 und R6 zwar Radikale verbraucht, jedoch auch wieder gebildet werden. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass bei der Entstickung ein OH-Verbrauch unabhängig von der Art des Reduktionsmittels stattfindet.

Bei Harnstoff stellt sich die Frage, inwieweit bereits bei der thermischen Zersetzung CO entstehen kann. Als Hauptzersetzungsprodukte unter oxidierenden Bedingungen werden in der Literatur NH_3 , HNCO und CO_2 angegeben. Zusätzlich wurde in geringen Mengen NO und N_2O nachgewiesen. Die Entstehung von CO wird zwar nicht beschrieben, kann jedoch speziell bei Radikalmangel nicht ausgeschlossen werden. Daher sollte die maximal mögliche CO-Erhöhung aus der Harnstoffzersetzung zur Überprüfung berechnet werden. Außerdem entsteht im Falle des HNCO -Pfades CO auch durch die Entstickungsreaktion R4. Aus diesen Gründen ist zu erwarten, dass bei Harnstoff die CO-Erhöhung stärker ausgeprägt ist.

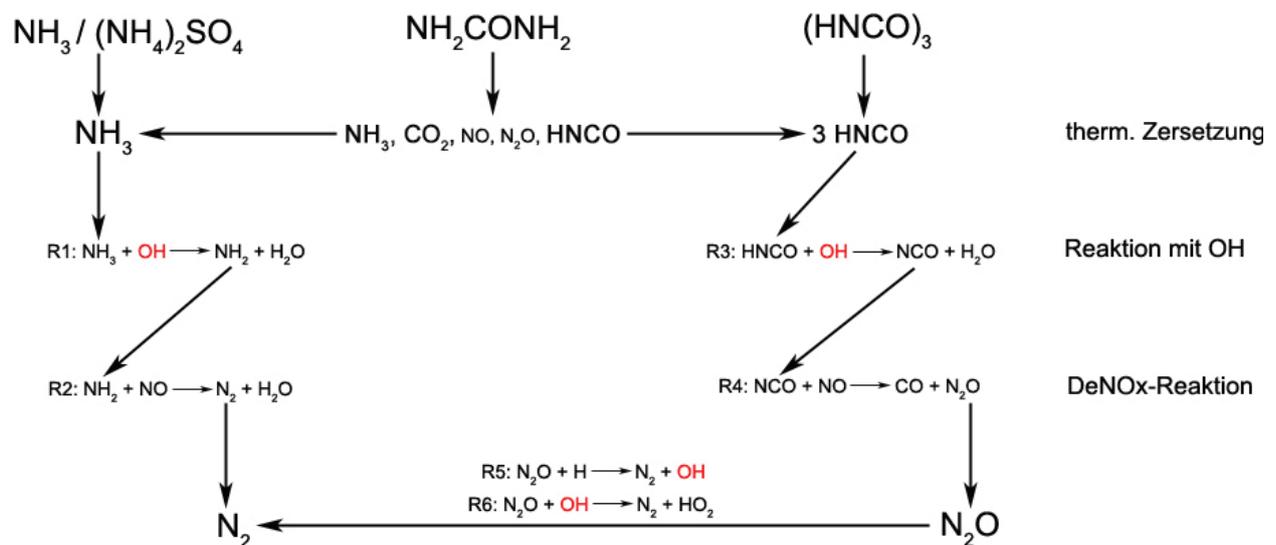


Abbildung 8-19: Hauptreaktionspfade zur NO-Reduktion

Das NH_3 -Äquivalent wird ein gutes Maß zur Beschreibung des OH-Radikalverbrauches und damit auch indirekt zur CO-Erhöhung sein, wenn der eingetragene Stickstoff möglichst vollständig über die Reaktionen R1 und R3 weiter reagiert. Tatsächlich wird jedoch je nach Bedingungen nur ein Teil des NH_3 -Äquivalentes gemäß der Reaktionen R1 und R3 die für den CO-Ausbrand relevanten OH-Radikale verbrauchen. Der anhand des zugegebenen NH_3 -Äquivalentes angenommene OH-Verbrauch wird daher im allgemeinen höher sein als der tatsächliche OH-Verbrauch und dem maximalen OH-Verbrauch entsprechen.

Mit Hilfe der Reduktionsmittelausnutzung können die Bedingungen, die die Entstickungsreaktionen beeinflussen, auf einfache Weise zumindest teilweise berücksichtigt

werden. Anstatt der zugegebenen NH_3 -Menge wird somit nur die Menge an NH_3 -Äquivalent berücksichtigt, die tatsächlich reagiert hat:

$$\text{NH}_{3,\text{reagiert}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] : \dot{n}_{\text{NH}_{3,\text{reagiert}}} = \dot{n}_{\text{NH}_{3,\text{B}}} * \eta \quad (8.17)$$

Um unterschiedliche Ofenanlagen miteinander vergleichen zu können, muss $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ ebenfalls auf das Stickoxidniveau vor der Reduktionsmittelzugabe bezogen werden:

$$\text{Molverhältnis}_{\text{reagiert}} [-] : N_{\text{reagiert}} = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_{3,\text{B}}} * \eta}{\text{NO}_A} = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_{3,\text{reagiert}}}}{\text{NO}_A} = \frac{R}{100} \quad (8.18)$$

Gemäß der in Abbildung 8-19 dargestellten Reaktionspfade folgt daraus auch, dass zumindest die gleiche Menge an NH_2/NCO gebildet bzw. OH verbraucht worden ist. Inwieweit mehr OH verbraucht worden ist, ist anhand von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ nicht ersichtlich, da über die Reduktionsmittelausnutzung nur der Anteil berücksichtigt wird, der zur NO-Reduktion beigetragen hat. $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ entspricht somit dem minimalen OH-Verbrauch. Wie gut $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ mit der tatsächlich verbrauchten OH-Radikalmenge übereinstimmt, hängt von den jeweiligen Bedingungen ab.

8.3.3.3 Eignung von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}/\text{NO}_A$ zur Darstellung der CO-Erhöhung

In den folgenden Tabellen soll daher die Aussagekraft von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ in Abhängigkeit von den relevanten Einflussgrößen isoliert diskutiert werden.

Tabelle 8-5: Eignung von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zur Beschreibung der verbrauchten OH-Radikalmenge in Abhängigkeit vom Molverhältnis

Parameter	Eignung von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zur Beschreibung der durch die Entstickung verbrauchten OH-Radikalmenge
Molverhältnis:	
niedrig	Bei niedrigem Molverhältnis stimmt $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ gut mit der verbrauchten OH-Menge überein, da die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass das gebildete NH_2/NCO auch zur Stickoxidreduktion beiträgt. Somit ist $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ bei niedrigem Molverhältnis auch ein gutes Maß für den OH-Verbrauch.
hoch	Bei steigendem Reduktionsmittelüberschuss wird $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zunehmend von der tatsächlich verbrauchten OH-Menge abweichen, weil die Stickoxidkonzentration sinkt und die Wahrscheinlichkeit geringer wird, dass das entstandene NH_2/NCO zur Stickoxidreduktion beiträgt. $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ ist daher bei hohem Molverhältnis niedriger als die tatsächlich gebildete NH_2/NCO -Menge, wodurch ein geringerer OH-Verbrauch vorgetäuscht wird.

Tabelle 8-6: Eignung von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zur Beschreibung der verbrauchten OH-Radikalmenge in Abhängigkeit von der Vermischung und der Temperatur

Parameter	Eignung von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zur Beschreibung der durch die Entstickung verbrauchten OH-Radikalmenge
Vermischung:	<p>Schlechte Vermischung bewirkt, wie bereits in Kapitel 8.3.2.4 diskutiert, eine niedrige Reduktionsmittelausnutzung, da das Reduktionsmittel nur mit einem bestimmten Anteil des Abgases in Kontakt kommt. Folglich kann auch der OH-Verbrauch nur im vermischten Abgasanteil stattfinden und wird entsprechend niedriger sein. Umgekehrt ist die Reduktionsmittelausnutzung und der OH-Verbrauch bei guter Vermischung hoch. Durch $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ wird daher die Vermischungsqualität berücksichtigt.</p> <p>Wird Reduktionsmittel in einen kaum mit Abgas durchströmten Bereich eingedüst, wird sich ebenso eine niedrige Reduktionsmittelausnutzung und eine geringe CO-Erhöhung ergeben. Einerseits werden zur Bildung von NH_2/NCO nur wenige OH-Radikale vorhanden sein, andererseits wird sich die NH_2/NCO-Bildung bzw. der OH-Verbrauch mangels NO und CO kaum auswirken. $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ ist daher ein Maß für die im Bereich des Eindüsepunktes vorhandene NO-/CO-Menge und damit auch in schlecht mit Abgas durchströmten Bereichen ein gutes Maß zur Beschreibung des OH-Verbrauches.</p>
Temperatur:	
Temperatur unter dem Temperaturoptimum	<p>Bei niedriger Temperatur verlangsamen laut Theorie die Kettenverzweigungsreaktionen, die für eine OH-Radikalbildung während der Reduktionsmittelzugabe maßgeblich sind, wodurch ein Radikalmangel entsteht und die Reaktionen R1 und R3 für die Entstickungsreaktionen limitierend werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass das gebildete NH_2/NCO zur Stickoxidreduktion beiträgt, steigt mit sinkender Temperatur. $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ ist daher bei niedriger Temperatur ein gutes Maß für den Verbrauch an OH-Radikalen.</p>
Temperaturoptimum	<p>Im optimalen Temperaturbereich werden laut Theorie über Kettenverzweigungsreaktionen mehr OH-Radikale gebildet als durch die Reaktion R1/R3 verbraucht werden. Demnach sollte im optimalen Temperaturbereich die OH-Radikalmenge insgesamt zunehmen. Folglich sollte auch der CO-Ausbrand während der Reduktionsmittelzugabe begünstigt werden. In diesem Fall sollte sich die CO-Erhöhung zu $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ indirekt proportional verhalten.</p>
Temperatur über dem Temperaturoptimum	<p>Mit steigender Temperatur erhöht sich die OH-Radikalmenge, wodurch in weiterer Folge vermehrt NO aus dem NH_3-Äquivalent gebildet wird. Wegen des Überangebotes an OH-Radikalen besteht zwischen Entstickung und CO-Ausbrand keine Konkurrenzsituation mehr. Anhand von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ kann daher bei hoher Temperatur auch nicht auf die OH-Radikalmenge geschlossen werden.</p>

Tabelle 8-7: Eignung von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zur Beschreibung der verbrauchten OH-Radikalmenge in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Parameter	Eignung von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zur Beschreibung der durch die Entstickung verbrauchten OH-Radikalmenge
Verweilzeit:	<p>Speziell bei Temperaturen unter dem Temperaturoptimum kann die Reduktionsmittelausnutzung maßgeblich von der Verweilzeit abhängen. Wird durch kurze Verweilzeit die Reaktion R1/R3 limitierend, ist $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ ein gutes Maß für den OH-Verbrauch, da die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass das gebildete NH_3/NCO zur Stickoxidreduktion beiträgt. $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ entspricht wieder dem minimalen OH-Verbrauch.</p> <p>Ist die Reaktion R2/R4 limitierend, kann davon ausgegangen werden, dass tatsächlich deutlich mehr OH-Radikale verbraucht wurden, weil die Reaktion R1/R3 vor der eigentlichen Entstickungsreaktion R2/R4 ablaufen muss. Somit kann die Verweilzeit unter Umständen ausreichen, dass gemäß Reaktion R1/R2 zwar OH-Radikale verbraucht werden, die Verweilzeit für die Folgereaktion R2/R4 jedoch zu kurz ist.</p> <p>Ist die Verweilzeit für den Ablauf beider Reaktionen ausreichend hoch, folgt daraus eine hohe Reduktionsmittelausnutzung und auch ein hoher OH-Verbrauch. Durch $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ wird eine Limitierung der Reaktionen durch die Verweilzeit daher zumindest teilweise berücksichtigt.</p>

8.3.3.4 Verwendbarkeit beider Darstellungsweisen

Die Darstellung der CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom zugegebenem NH_3 -Äquivalent wird im Vergleich zu $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ ein besseres Maß für den OH-Verbrauch sein, wenn der eingebrachte Stickstoff möglichst vollständig über die Reaktion R1/R3 reagiert und das gebildete NH_2/NCO nur teilweise über die Folgereaktion R2/R4 zur Stickoxidreduktion beiträgt. Dies wird speziell bei hohem Molverhältnis der Fall sein. Auch bei kurzen Verweilzeiten kann das NH_3 -Äquivalent unter Umständen ein besseres Maß für den OH-Verbrauch sein.

Die Darstellung der CO-Erhöhung mit $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ ist zu bevorzugen, wenn aufgrund der Bedingungen die Reaktionen R1 bzw. R3 limitierend sind, sodass nur ein bestimmter Anteil des zugegebenen NH_3 -Äquivalentes OH-Radikale verbrauchen kann. Dies kann bei schlechter Vermischung, kurzer Verweilzeit oder niedriger Temperatur der Fall sein. Über die Reduktionsmittelausnutzung können Abweichungen von den Optimalbedingungen zumindest teilweise erfasst werden.

Der Vergleich beider Darstellungsweisen kann daher im Rahmen der Versuchsauswertung zum besseren Verständnis dienen.

9 Versuche in Zementanlagen und Ergebnisse

Die in den Versuchen untersuchten Ofenanlagen werden gegenübergestellt und die erzielten Versuchsergebnisse diskutiert.

Die Versuchsergebnisse für sämtliche Ofenanlagen sind folgendermaßen dargestellt:

- Beschreibung der Ofenanlage
- Darstellung der Eindüsepositionen für die Reduktionsmittel
- Beschreibung der durchgeführten Versuche
- Erläuterung der Versuchsergebnisse: NO-Reduktionsrate, Reduktionsmittelausnutzung und Sekundäremissionen

Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung aller Versuchsergebnisse unter Verwendung der in Kapitel 8 erarbeiteten theoretischen Analyse der Kenngrößen.

9.1 Untersuchte Ofenanlagen

Insgesamt wurden 10 Ofenanlagen im Rahmen von Betriebsversuchen untersucht. Alle Ofenanlagen sind mit einem Zyklonvorwärmer ausgestattet. Tabelle 9-1 gibt einen Überblick über die wichtigsten verfahrenstechnischen Merkmale und Kenndaten.

Tabelle 9-1: Verfahrenstechnische Angaben zu den untersuchten Ofenanlagen

Ofenanlage	Klinkerleistung [t/d]	Abgasreinigung	Zyklonstufen	Calzinator	Bypass	Primärfeuerung	Sekundärfeuerung
A	3000	E-Filter	4-stufig, 2-strängig	nein	ja	SK	SK, (AR)
B	3100	Schlauchfilter	4-stufig, 2-strängig	nein	nein	PK, SK	PK, SK (AÖ, SÖ)
C	1400	Schlauchfilter	4-stufig	nein	nein	PK, SK (AÖ, SÖ)	-
D	1000	SNCR-Versuchsanlage, E-Filter	4-stufig	AS-Mischgascalzinator	ja	TM, BRAM, SK	BRAM, SK
E	1680	E-Filter	5-stufig	nein	ja	SK, AÖ, BRAM	AR-zerkleinert
F	1900	Schlauchfilter	5-stufig	AS-Mischgascalzinator, (gestufte Verbrennung)	ja	SK, BRAM	SK, BRAM (externe BK) BRAM
G	1360	SNCR-Versuchsanlage, E-Filter, REA	4-stufig	nein	nein	SK, PK	-
H	4500	Schlauchfilter	5-stufig	AS-Mischgascalzinator (gestufte Verbrennung)	ja	SK	SK, BRAM (externe BK) AR-ganz (OE)
I	2000	SNCR-Versuchsanlage, E-Filter	4-stufig, 2-strängig	nein	ja	BK, LM, TM	AR-ganz (OE)
J	2800	E-Filter	4-stufig, 2-strängig	nein	ja	SK	SK, AR

Die Ofenanlagen A, B und J verfügen über einen großzügig dimensionierten Schacht, sodass etwa 30-40 % der gesamten Feuerungswärmeleistung sekundärseitig aufgegeben werden können. Die Ofenanlagen A und J sind bis auf geringfügige Unterschiede baugleich. Bei zwei Ofenanlagen werden zur Stickoxidreduktion Vorcalzinieranlagen mit gestufter Verbrennung eingesetzt (Ofen F und Ofen H). Ein Teil der Brennstoffe wird bei diesen Anlagen in einer externen Brennkammer verbrannt. Die Anlagen stammen zwar von unterschiedlichen Herstellern, sind sich jedoch sehr ähnlich.

Die wenigsten Anlagen verfügten zur Zeit der Versuche über eine weitergehende Abgasreinigung. Bei drei Ofenanlagen waren provisorische SNCR-Anlagen zur Eindüsung von geprülltem Harnstoff in Verwendung. Bei Ofenanlage G ist zusätzlich ein SO₂-Wäscher vorhanden.

Die Kühlung des Klinkers erfolgt bei den meisten Anlagen mittels Rostkühler. Nur die Ofenanlage E ist mit einem Satellitenkühler ausgerüstet.

9.2 Ofenanlage A

Die Vorwärmung des Rohmaterials erfolgt bei Ofenanlage A über einen 2-flutigen, 4-stufigen Zyklonwärmetauscher und einen erweiterten Schacht, in welchen zur Zeit der Versuche Steinkohle und eine Mischung aus Tonschiefer und Steinkohle eingeblasen wurde.

Die Tonschiefer/Steinkohle-Mischung stammt aus dem gleichen Abbaugbiet wie die Steinkohle und wird neben energetischen Gründen hauptsächlich zur Einstellung der Rohmaterialzusammensetzung (Al_2O_3 -Träger) verwendet. Am Hauptbrenner wurde ausschließlich Steinkohle verbrannt. Die Zugabe von Altreifen ist zwar technisch möglich, war aber während der Versuche von Seiten der lokalen Behörde untersagt.

9.2.1 Eindüsepositionen

Insgesamt wurden 18 Positionen entlang des Schachtes untersucht. Die Positionen wurden bewusst über dem Bypass gewählt, um während des Betriebes der SNCR-Anlage ein Absaugen von Reduktionsmittel zu verhindern. Durch die Calzinierungsreaktion ist die Temperaturverteilung im Schacht relativ konstant. Bei allen Positionen wurden die Düsen normal zur Schachtfläche angebracht, sodass teilweise entgegengesetzt zur Abgasströmung eingedüst wurde ist (Pos. 1-4 und 16-18).

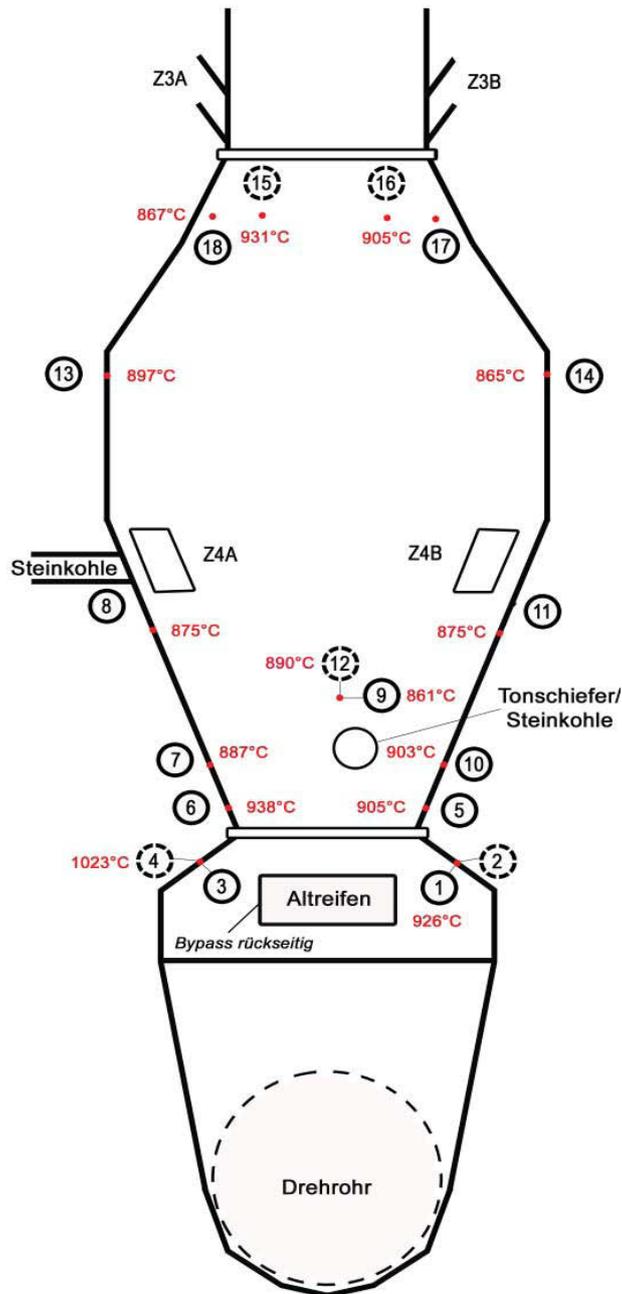


Abbildung 9-1: Eindüsepositionen an der Ofenanlage A

9.2.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Ziel der Versuche war der Vergleich von Eindüsepositionen im oberen Schachtbereich mit Eindüsepositionen im unteren Schachtbereich, welche sich in unmittelbarer Nähe zur Brenn-/Rohstoffaufgabe befinden. Als Reduktionsmittel wurde 40%ige Harnstofflösung verwendet. Je Versuch wurden gleichzeitig zwei Düsen verwendet.

9.2.3 Versuchsergebnisse

9.2.3.1 NO-Reduktionsrate

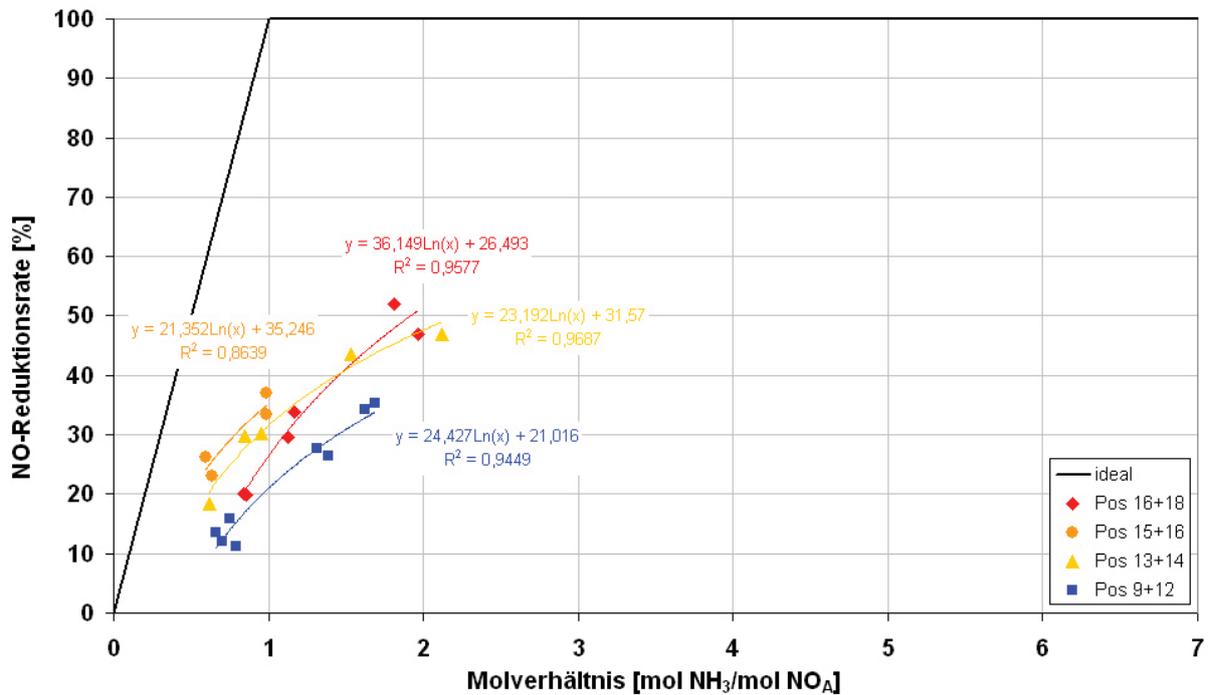


Abbildung 9-2: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen A

Gemäß Abbildung 9-2 ist erkennbar, dass die Eindüsepositionen im oberen Schachtbereich besser für die Entstickung geeignet sind. Bei den tiefer liegenden Positionen 9+12 wurde bei stöchiometrischer Reduktionsmittelzugabe nur eine 20%ige Reduktion erreicht.

Außerdem fällt auf, dass die Trendlinie der bei Pos. 16+18 berechneten NO-Reduktionsraten im Vergleich zu den anderen Trendlinien steiler ist. Daraus kann geschlossen werden, dass das Reduktionsmittel durch Erhöhung der Reduktionsmittelmenge besser im Ofenabgas verteilt wurde. Nachdem bei den Eindüsepositionen 15+16 kein übermäßiger Anstieg der Trendlinie beobachtet werden kann, dürfte dieser Effekt speziell für Position 18 gelten.

9.2.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

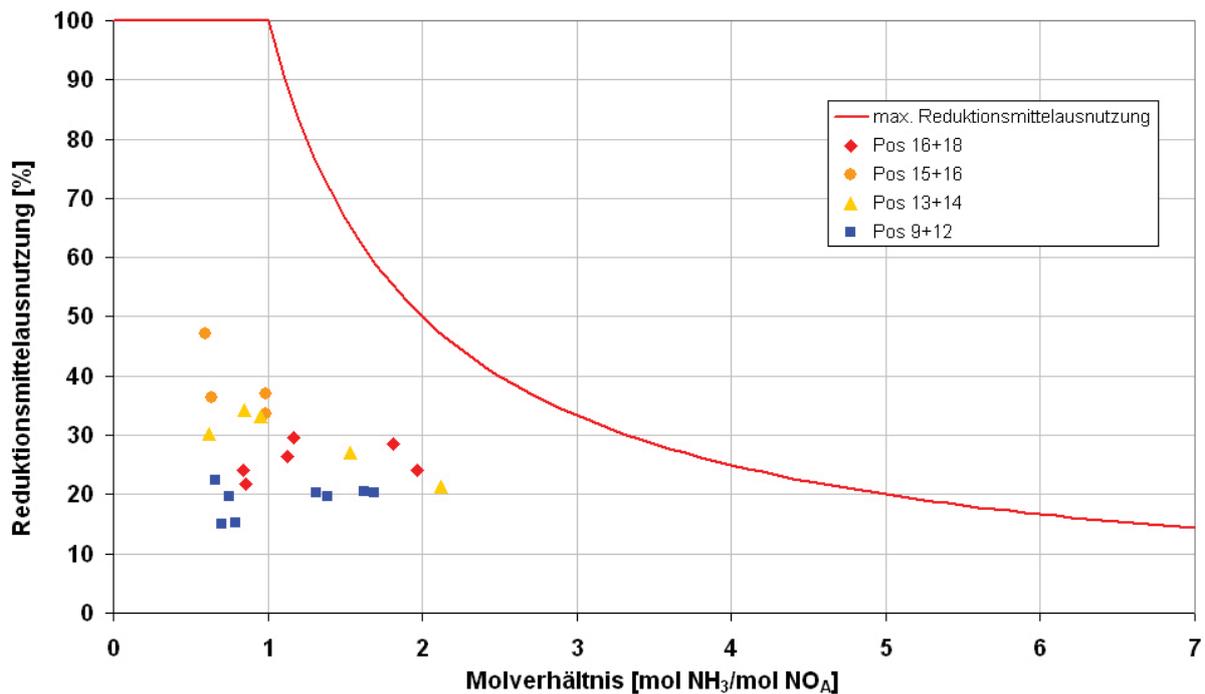


Abbildung 9-3: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen A

In Abbildung 9-3 erkennt man, dass sich die Reduktionsmittelausnutzung bei Pos. 16+18 mit steigendem Molverhältnis leicht erhöht, während sie bei den übrigen getesteten Positionen erwartungsgemäß annähernd konstant bleibt bzw. verringert wird. Die Erhöhung der Reduktionsmittelausnutzung kann durch die bereits erwähnte bessere Vermischung infolge Impulserhöhung erklärt werden.

9.2.3.3 Sekundäremissionen

9.2.3.3.1 Ammoniak

Die Ammoniakkonzentration wurde nach der obersten Zyklonstufe am Wärmetauscharturm kontinuierlich gemessen. Durch die Wahl des Messpunktes vor der Rohmühle, wurde die Verzerrung des Messwertes durch Ammoniakanlagerung an das Rohmaterial in der Rohmühle vermieden. Abbildung 9-4 zeigt, dass die Ammoniakkonzentration während den Versuchen nicht signifikant erhöht wurde.

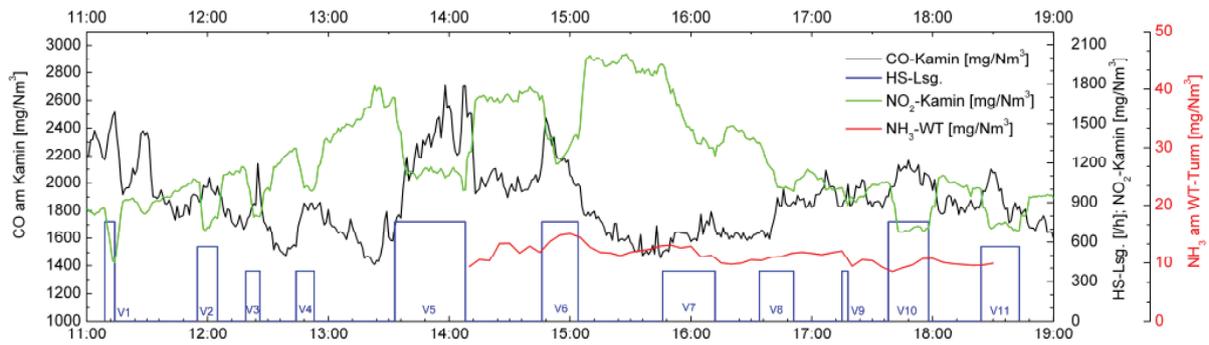


Abbildung 9-4: NH₃-Konzentration während der Versuche V6-V10 (Ofen A)

9.2.3.3.2 Kohlenmonoxid

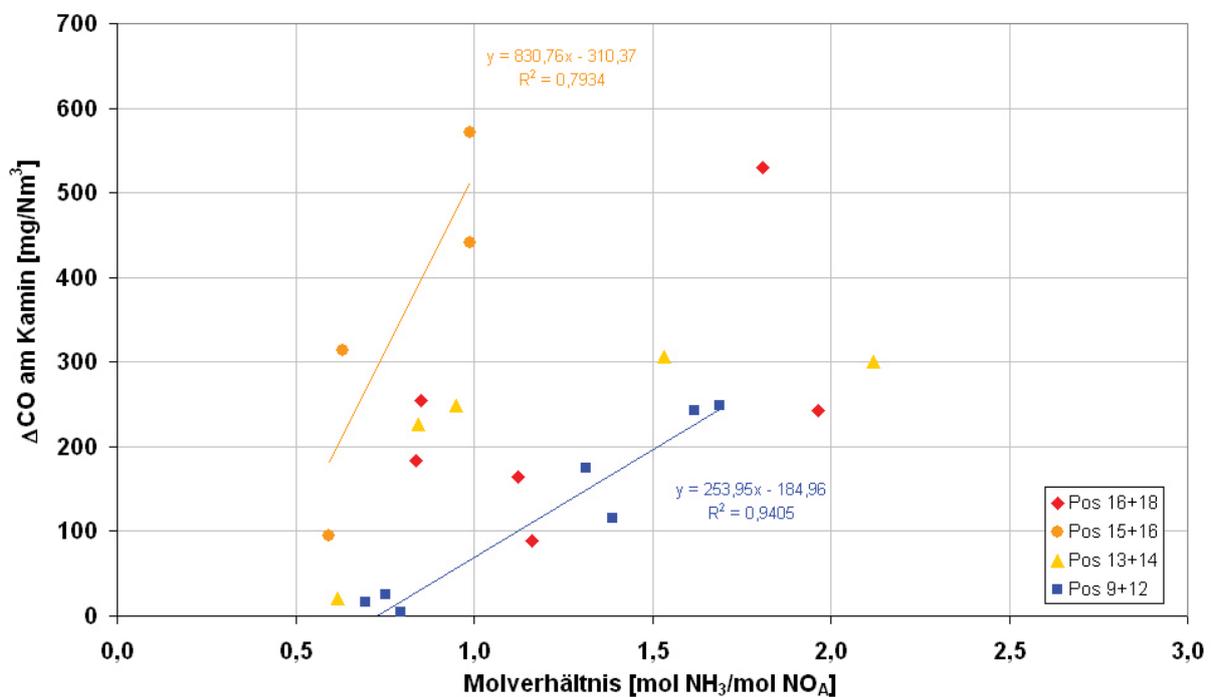


Abbildung 9-5: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen A)

Bei den meisten Versuchen konnte während der Einbringung von Reduktionsmittel eine Erhöhung der Kohlenmonoxidkonzentration in Abhängigkeit vom Molverhältnis festgestellt werden. Außerdem fällt auf, dass die Werte bei Pos. 9+12 einem annähernd linearen Trend folgen. Eine verstärkte Beeinflussung der Verbrennungsreaktionen bei Reduktionsmitteleinbringung in unmittelbarer Nähe zur Steinkohlezugabe (Pos. 9+12), die aufgrund der Theorie der wechselseitigen Beeinflussung von CO-Ausbrandreaktionen und Entstickungsreaktionen zu erwarten wäre, konnte jedoch nicht bestätigt werden. Die CO-Erhöhung im Bereich der Zweitfeuerung ist gemäß Abbildung 9-5 sogar vergleichsweise niedrig. Abbildung 9-2 zeigt, dass auch die NO-Reduktionsraten an dieser Stelle niedriger waren. Dies deckt sich mit bisherigen Erfahrungen (vgl. Kapitel 5.2.2.3), wonach eine erhöhte CO-Konzentration, die im Bereich der Steinkohlezugabe prinzipiell zu erwarten ist, zu einer Verringerung der NO-Reduktionsrate führen kann. Der CO-Anstieg bei Eindüsung in

den unteren Schachtbereich ist vermutlich deshalb geringer, weil CO in weiterer Folge noch im Schacht oxidiert werden kann. Bei Reduktionsmittelzugabe im oberen Schachtbereich ist die Verweilzeit für die Oxidation nicht mehr ausreichend.

9.3 Ofenanlage B

Die Vorwärmung des Rohmaterials erfolgt über einen 2-flutigen, 4-stufigen Zyklonwärmetauscher (Polysius Dopol Verfahren). Die Bezeichnung Dopol ergibt sich durch Zusammenlegung der Anfangsilben der Worte Doppelstrom und Polysius. Die beiden untersten Zyklone (4.Stufe) sind über einen Schrägschacht mit dem Drehrohr verbunden. Die dritte Zyklonstufe besteht aus einem Zyklon. In dieser Stufe werden die Rohmehlströme aus beiden Strängen zusammengeführt und miteinander verwirbelt, um eine ungleichmäßige Vorwärmung zu vermeiden. [Duda, 1987]

Im Schacht wurden zur Zeit der Versuche, ebenso wie am Hauptbrenner, Kohle und Petkoks verfeuert. Eine Bypassleitung ist nicht vorhanden.

9.3.1 Eindüsepositionen

Für die Entstickungsreaktion geeignete Temperaturen wurden entlang des Schrägschachtes oberhalb bzw. auf Höhe der Mehl-/Brennstoffzugabe gemessen. Darunter war die Temperatur mit über 1100°C für die Entstickung zu hoch. Die Brennstoffe werden gemeinsam mit dem Mehl vom Zyklon 3 an zwei Positionen (Z3.1 und Z3.2) auf der drehrohrabgewandten Seite in den Schacht aufgegeben. Dadurch sinkt die Temperatur zunächst auf unter 800°C und steigt in weiterer Folge durch die Verbrennung des Petkoks/Kohlegemisches wieder auf über 900°C (vgl. Abbildung 9-6).

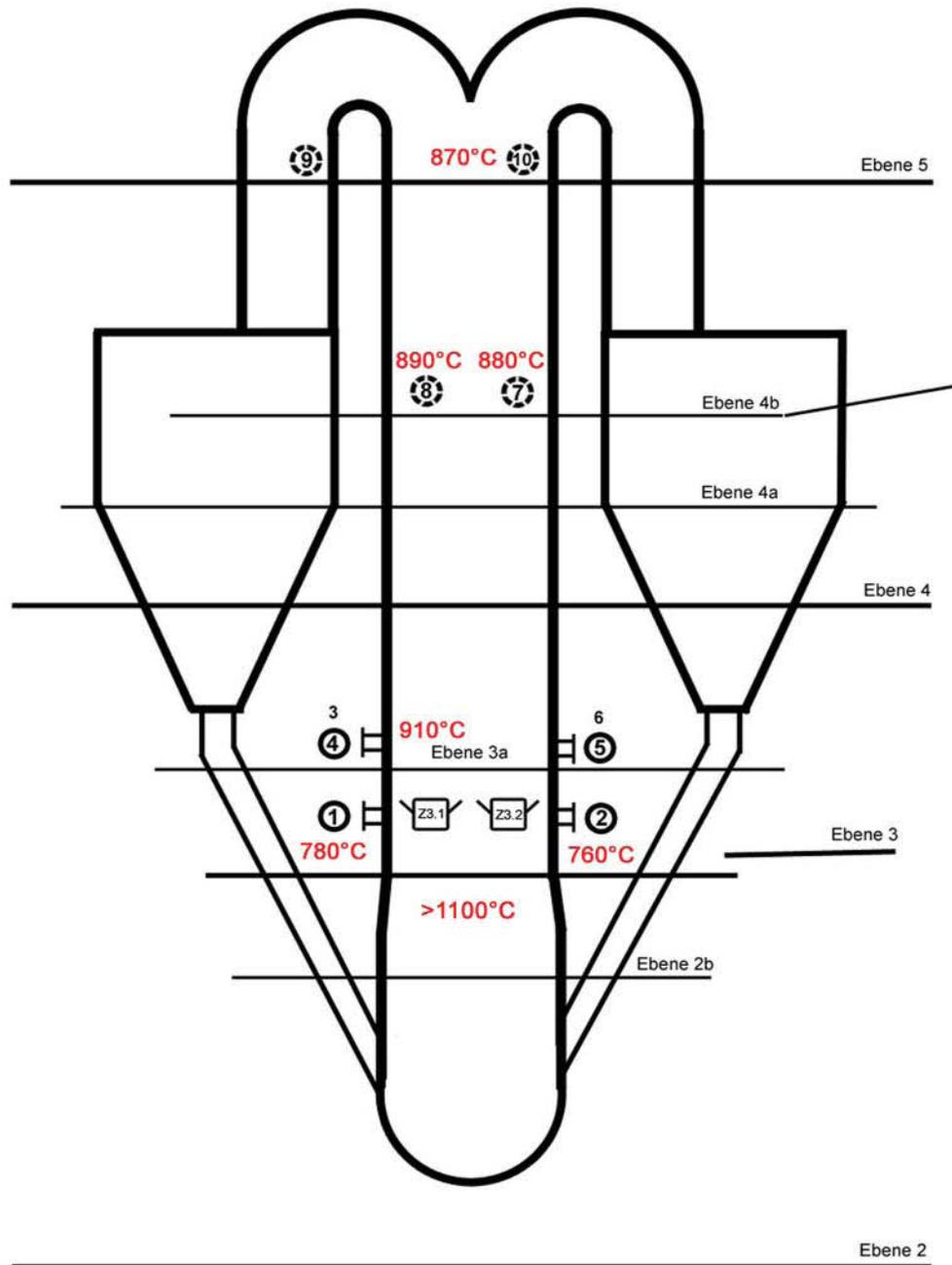


Abbildung 9-6: Eindrüsepositionen an der Ofenanlage B (Aufriss)

Durch die Neigung des Schachtes (vgl. Abbildung 9-7) bilden sich durchströmte und nicht bzw. kaum durchströmte Bereiche aus. Auf der Ebene 3a legt sich das Ofenabgas an die drehrohrabgewandte Schachtseite an, weshalb die Positionen 3 und 6 gegenüber den Positionen 4 und 5 strömungstechnisch benachteiligt sind (Die Pos. 5+6 befinden sich symmetrisch zu den Pos. 3+4 auf der Rückseite). Im oberen Bereich legt sich das Ofenabgas zwischen Ebene 4b und Ebene 5 an die drehrohrzugewandte Schachtseite an. Die Positionen 7, 8, 9 und 10 liegen daher in einem gut durchströmten Bereich.

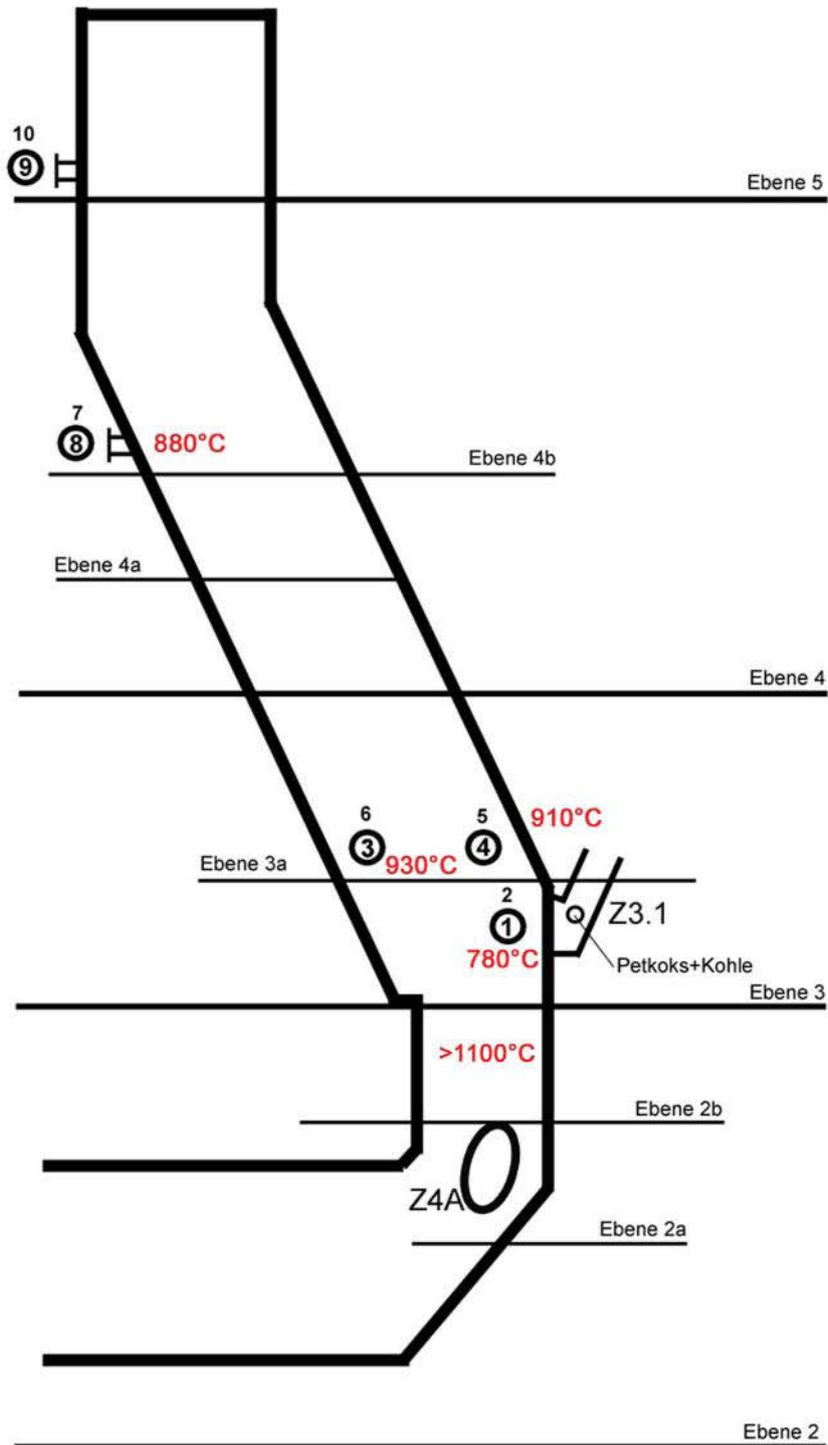


Abbildung 9-7: Eindüsepositionen an der Ofenanlage B (Seitenriss)

9.3.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Im Rahmen der Versuchskampagne wurde der Einfluss der Eindüseposition auf die Reduktionswirkung von 40%iger Harnstofflösung untersucht. Außerdem wurde die Wechselwirkung zwischen Entstickungsreaktionen und CO-Oxidation betrachtet. Je Versuch wurden gleichzeitig zwei Düsen verwendet.

9.3.3 Versuchsergebnisse

9.3.3.1 NO-Reduktionsrate

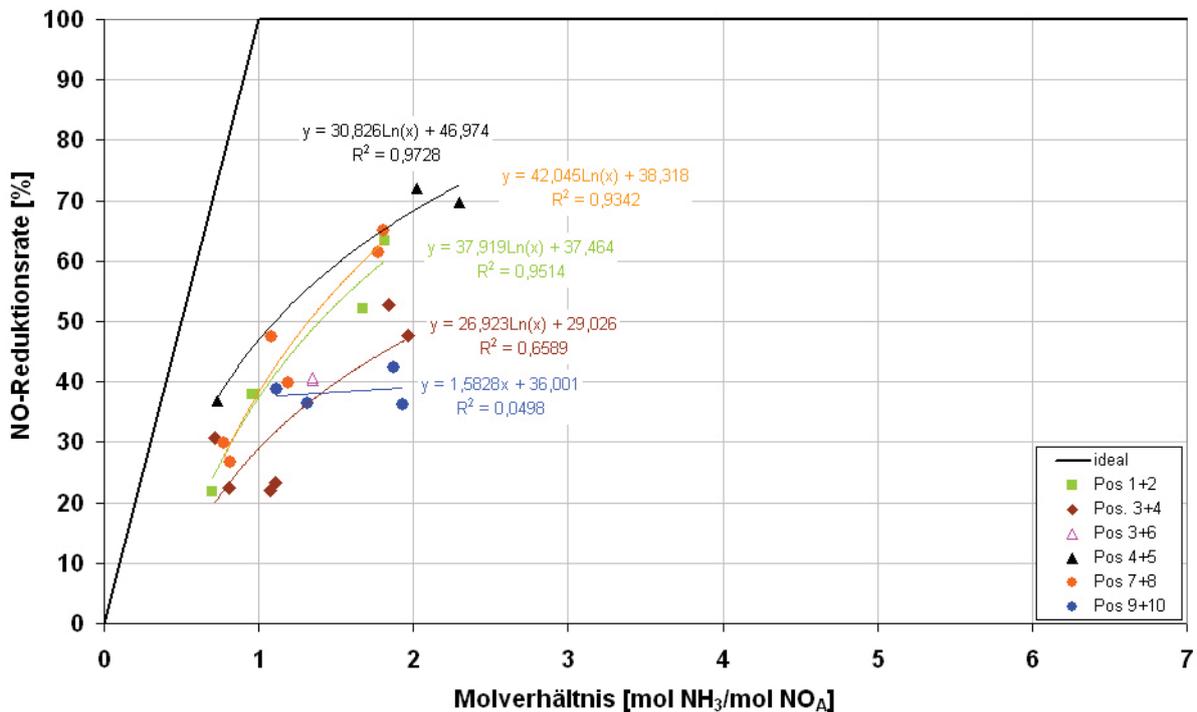


Abbildung 9-8: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen B

Bei den getesteten Positionen konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden. Gute NO-Reduktionsraten ergaben sich in unmittelbarer Nähe zur Brennstoffaufgabe auf Ebene 3 bei den Positionen 1+2 bzw. auf der darüber liegenden Ebene 3a bei den Positionen 4+5. Aus den deutlich schlechteren NO-Reduktionsraten, die sich in diesem Bereich bei den Positionen 3+4 und 3+6 ergeben haben, ist die strömungstechnisch ungünstige Lage dieser Positionen erkennbar.

Auf der Ebene 4b wurden bei den Positionen 7+8 ebenfalls hohe NO-Reduktionsraten festgestellt, welche wiederum auf die strömungstechnisch günstige Lage dieser Positionen zurückgeführt werden können. Weiter oberhalb, auf Ebene 5, ergaben sich bei Position 9+10 vergleichsweise niedrige NO-Reduktionsraten. Durch Erhöhung der Reduktionsmittelmenge konnte bei diesen Positionen keine Verbesserung der NO-Reduktionsrate erreicht werden. Diese Positionen konnten nicht symmetrisch gewählt werden, da eine Schachtseite nicht zugänglich war. Neben der ungleichmäßigen Beaufschlagung mit Reduktionsmittel ist die niedrigere Temperatur im oberen Schachtbereich bzw. die geringere Verweilzeit Grund für die niedrigeren NO-Reduktionsraten in diesem Bereich.

9.3.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

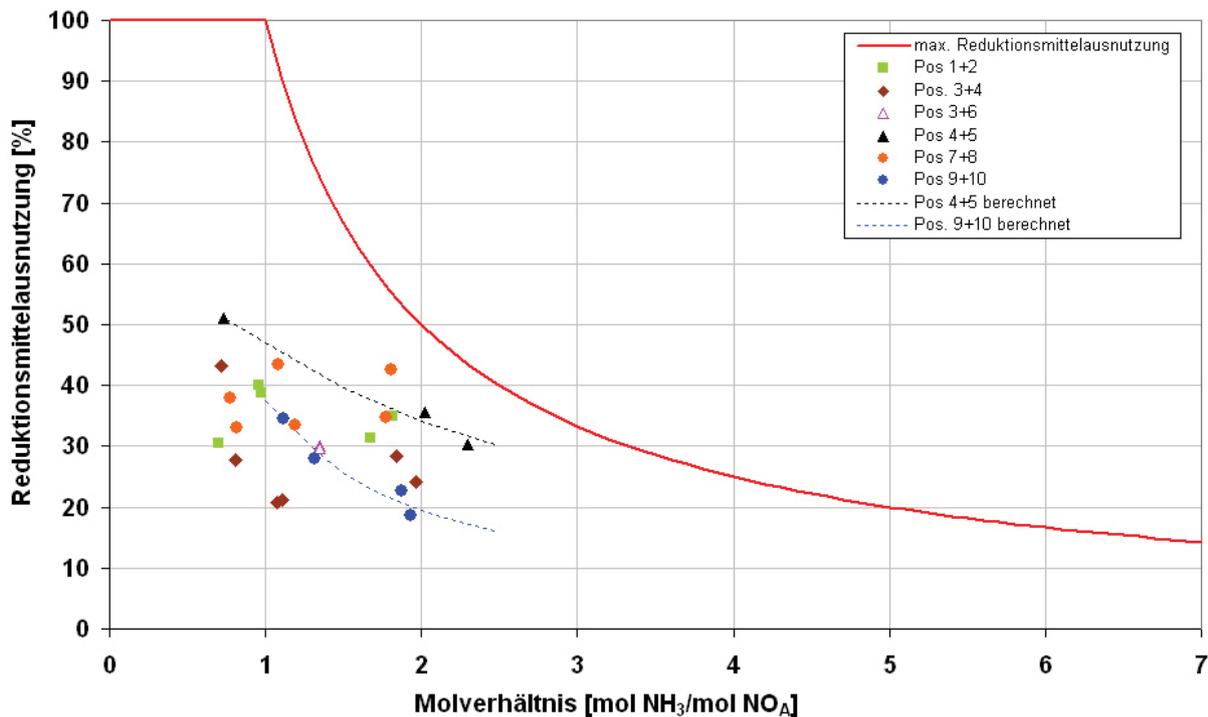


Abbildung 9-9: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen B

Die beste Reduktionsmittelausnutzung ergibt sich entsprechend der erzielten NO-Reduktionsraten bei den Positionen 4+5. Auffallend ist, dass sich die Reduktionsmittelausnutzung bei den Positionen 7+8 und 1+2 mit zunehmenden Molverhältnis nicht verringert. Eine Verbesserung der Reduktionsmittelverteilung durch den erhöhten Impuls ist daher wahrscheinlich.

9.3.3.3 Sekundäremissionen

9.3.3.3.1 Kohlenmonoxid

Die CO-Konzentration wurde bei allen untersuchten Eindüsepositionen erhöht (Abbildung 9-10). Auffallend ist der annähernd lineare Zusammenhang, der sich bei Eindüsung in unmittelbarer Nähe zur Brennstoff/Mehl-Aufgabe ergeben hat (Pos. 1+2). Bei Versuchen mit hoher NO-Reduktionsrate (Pos. 4+5) zeigt sich im Vergleich zu Positionen mit niedriger NO-Reduktionsrate (Pos. 3+4) ein deutlich stärkerer Anstieg der CO-Konzentration. Wie bereits beschrieben, befindet sich Pos. 3 in einem kaum mit Abgas durchströmten Bereich des Schachtes. Das Reduktionsmittel kann daher an dieser Stelle nur geringfügig zur NO-Reduktion beitragen. Da in diesem Bereich auch wenig CO vorhanden ist, wird der CO-Ausbrand kaum verzögert. Zur Berücksichtigung der ungleichmäßigen Bedingungen bei den untersuchten Eindüsepositionen wurde die CO-Erhöhung auch in Abhängigkeit von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ dargestellt. Der Vergleich von Abbildung 9-10 und Abbildung 9-11 zeigt, dass dadurch die Werte deutlich weniger streuen. Werte mit niedrigerer

Reduktionsmittelausnutzung infolge schlechter Vermischung bzw. niedriger Temperatur (Pos. 3+4, Pos. 9+10) werden durch Bezug auf $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ zu niedrigeren Molverhältnissen hin verschoben, wodurch die Werte insgesamt besser korrelieren. Bei der Ofenanlage B ist demnach $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ ein besseres Maß für die verbrauchte OH-Radikalmenge, da die ungleichmäßige Abgasverteilung im Schacht berücksichtigt wird (vgl. 8.3.3).

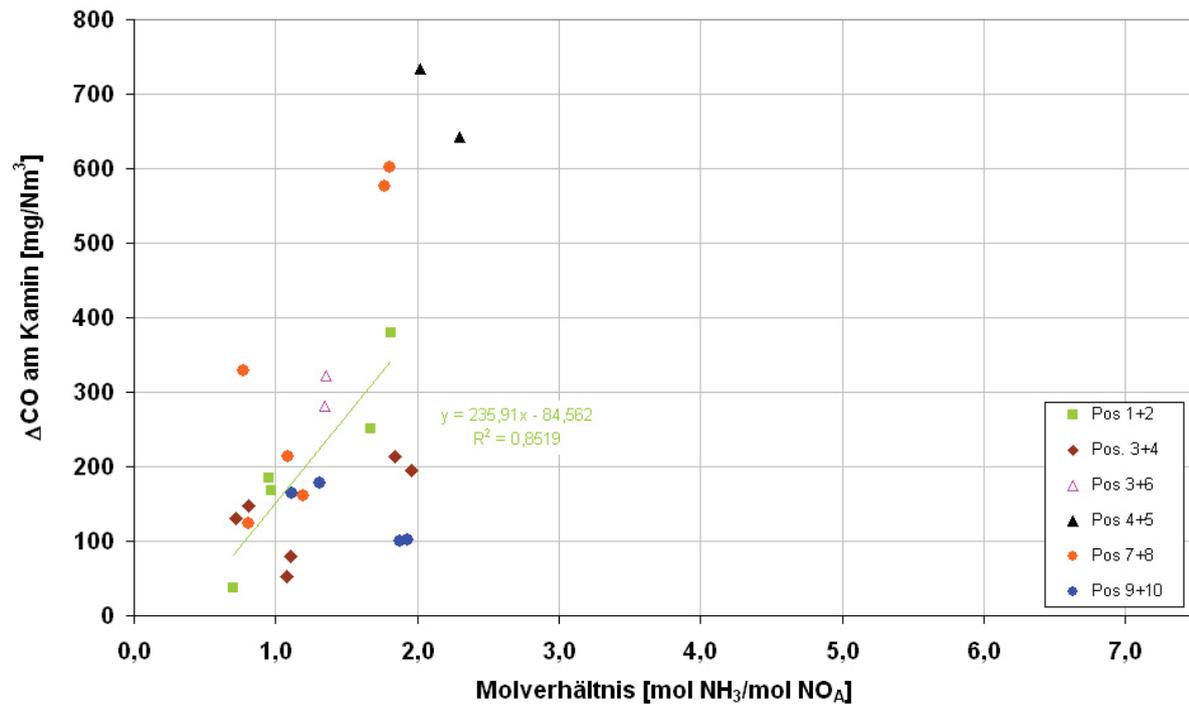


Abbildung 9-10: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen B)

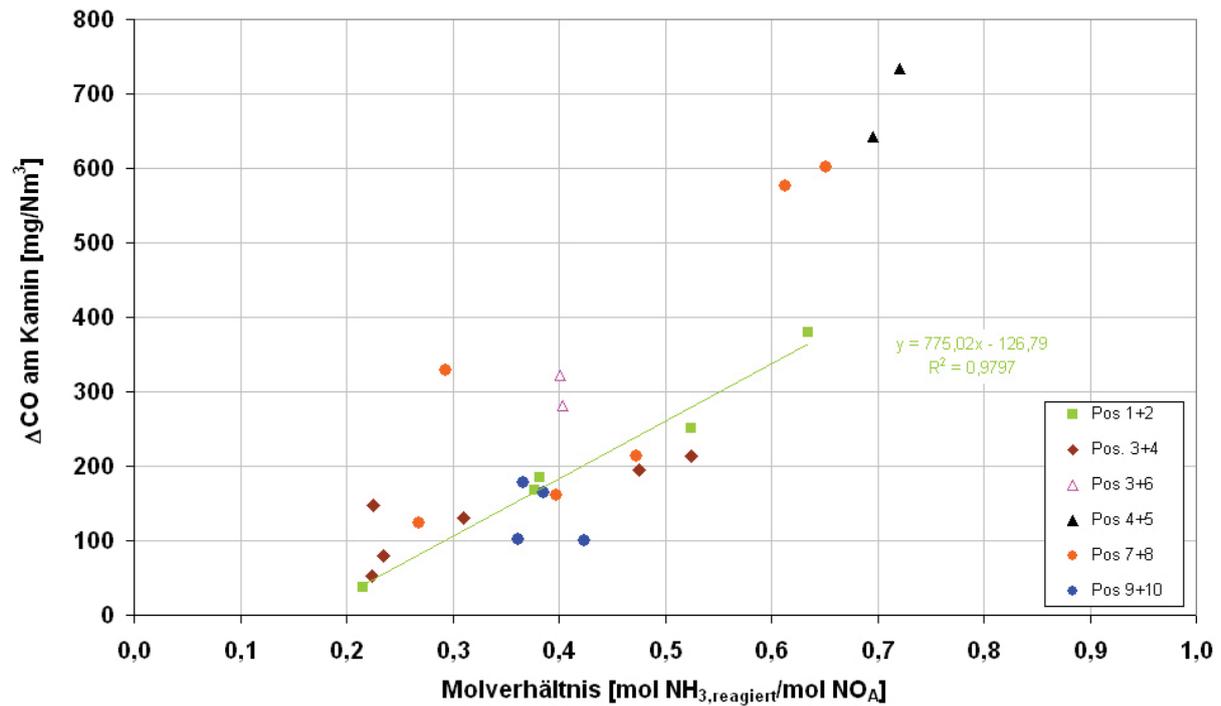


Abbildung 9-11: Abhängigkeit der CO-Erhöhung unter Berücksichtigung der Reduktionsmittelausnutzung (Ofen B)

9.4 Ofenanlage C

Die Ofenanlage C besteht aus einem 4-stufigen Zyklonwärmetauscher ohne Calcinator. Da keine Ersatzbrennstoffe verwendet werden, ist kein Bypass vorhanden. Zur Zeit der Versuche wurde am Hauptbrenner eine Mischung aus Petkoks und Kohle verbrannt. Sekundärseitig wurden keine Brennstoffe verbrannt. Trotzdem wurden am Kamin relativ hohe CO-Konzentrationen gemessen, die auf einen schlechten Ausbrand der Brennstoffe bzw. auf hohe rohmaterialbedingte CO-Emissionen hinweisen.

9.4.1 Eindüsepositionen

Die Eindüsepositionen entlang des Steigschachtes sowie die Ergebnisse der Temperaturmessung sind in Abbildung 9-12 dargestellt. Die Temperatur beträgt oberhalb der Mehlzugabe von Zyklon 4 bis zur Ebene 3b über 1000 °C und sinkt dann durch die Mehlzugabe von Zyklon Z3 auf Temperaturen unter 900 °C.

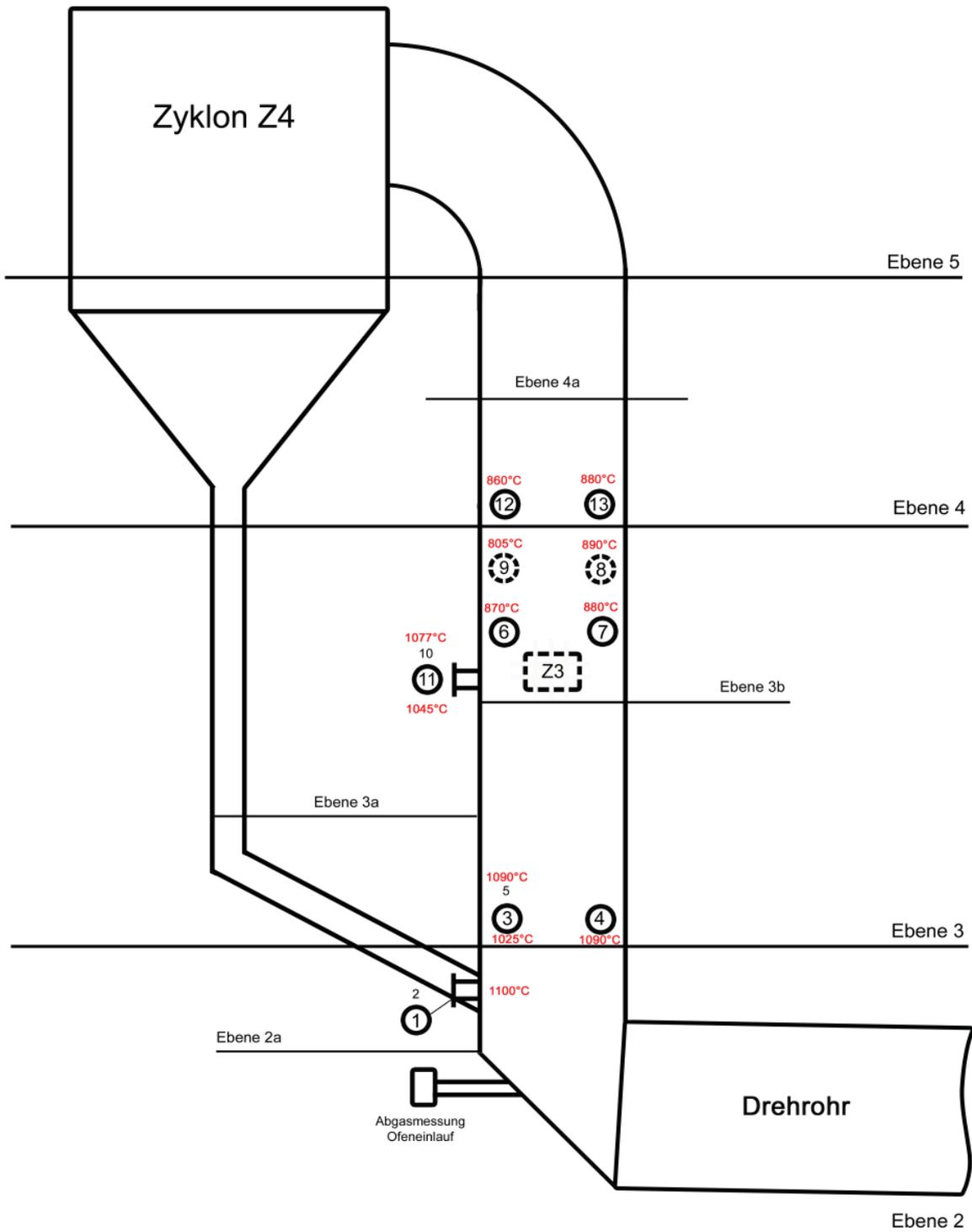


Abbildung 9-12: Eindüsepositionen an der Ofenanlage C

9.4.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Die Entstickungsversuche wurden mit 40%iger Harnstofflösung durchgeführt. Je Versuch wurden gleichzeitig zwei Düsen verwendet. Untersucht wurde der Einfluss der Eindüsepositionen auf die NO-Reduktion und die Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid.

9.4.3 Versuchsergebnisse

9.4.3.1 NO-Reduktionsrate

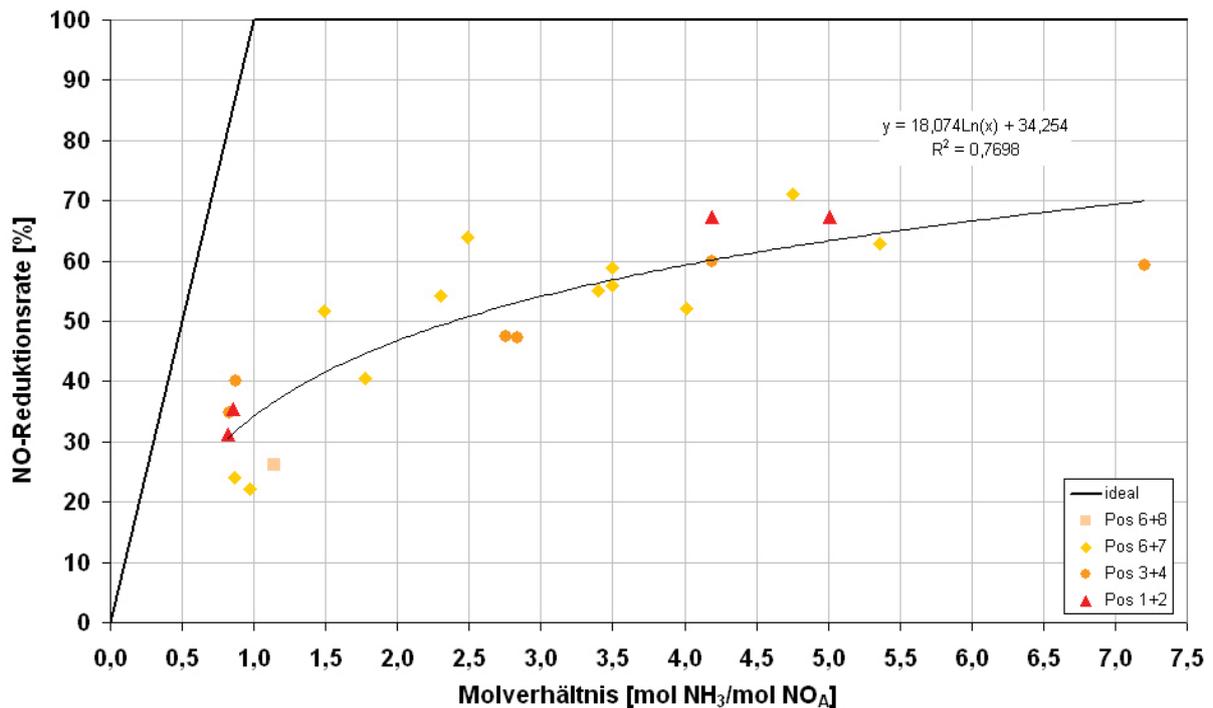


Abbildung 9-13: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen C

Bei den getesteten Positionen konnten keine Unterschiede innerhalb einer relativ großen Schwankungsbreite der NO-Reduktionsraten festgestellt werden. Bei den tiefer liegenden Positionen 1+2 ergaben sich vergleichbare NO-Reduktionsraten, obwohl im Vergleich zu den höher liegenden Positionen deutlich höhere Temperaturen gemessen wurden. Die Reduktion konnte durch Erhöhung der Harnstoffmenge auf maximal 70% gesteigert werden. Auffallend ist, dass selbst bei sehr hohem Überschuss $N > 4$ die NO-Reduktionsrate nicht weiter erhöht werden konnte. Grund dafür könnte eine schlechte Querschnittsabdeckung sein, da die beiden Düsen nahe an den Ecken des Schachtes positioniert wurden. Es ist daher auch möglich, dass die Schachtwand, die Ausbreitung des Sprühkegels behindert hat.

9.4.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

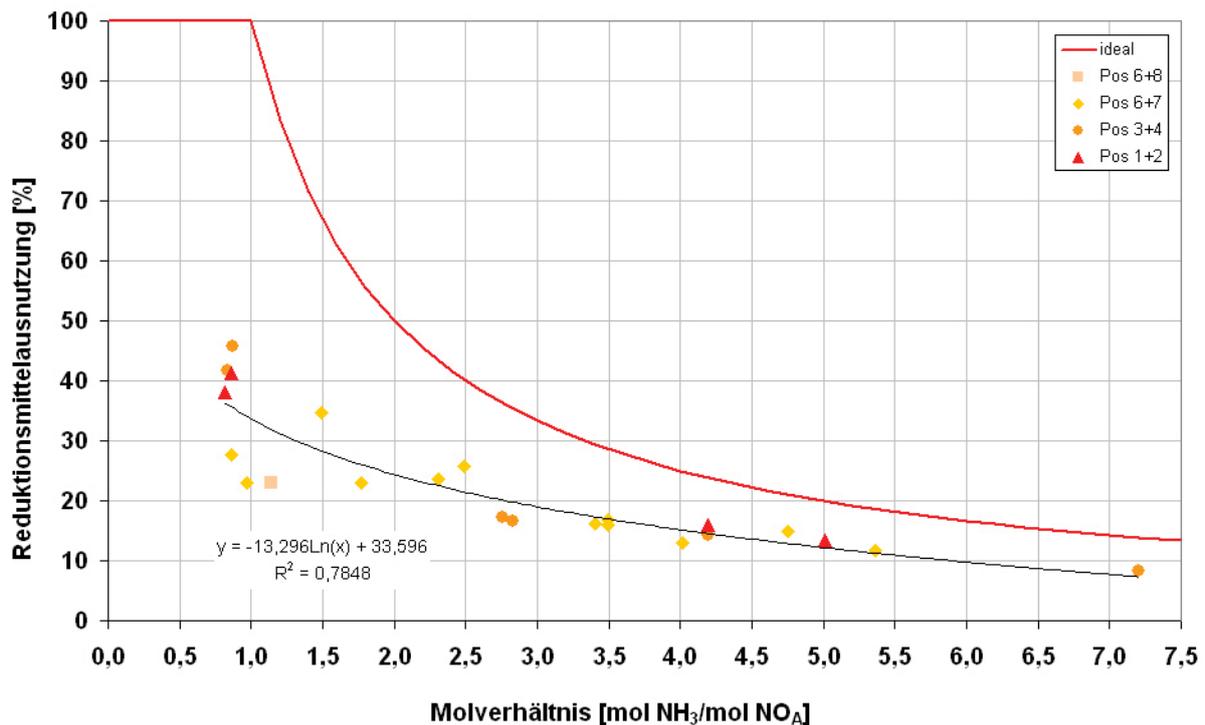


Abbildung 9-14: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen C

Aus der logarithmischen Trendlinie der NO-Reduktionsrate folgt, dass die Reduktionsmittelausnutzung mit zunehmenden Molverhältnis erwartungsgemäß verringert wird (vgl. Abbildung 9-14).

9.4.3.3 Sekundäremissionen

9.4.3.3.1 Kohlenmonoxid

Während der SNCR-Versuche konnte bei den meisten Versuchen eine Erhöhung der Kohlenmonoxidkonzentration festgestellt werden. Gemäß Abbildung 9-15 ist keine Korrelation zwischen der CO-Erhöhung und dem Molverhältnis erkennbar. Hinsichtlich Eindüsepotion können ebenfalls keine Unterschiede festgestellt werden. Wie bereits erwähnt, sind die Versuchsergebnisse durch die Nähe der Düsen zur Schachtwand generell kritisch zu hinterfragen. Geht man davon aus, dass ein Teil des Reduktionsmittels auf die Schachtwand geprallt ist, würde sich dadurch eine niedrigere NO-Reduktionsrate und auch eine geringere CO-Erhöhung ergeben. Trägt man die CO-Erhöhung gegenüber NH_{3, reagiert} auf, korrelieren die Werte deutlich besser (Abbildung 9-16), da der Reduktionsmittelanteil, der auf die Schachtwand trifft, auf diese Weise berücksichtigt wird. Zumindest zeigt sich dann der erwartete tendenzielle Anstieg der CO-Erhöhung bei zunehmendem Molverhältnis.

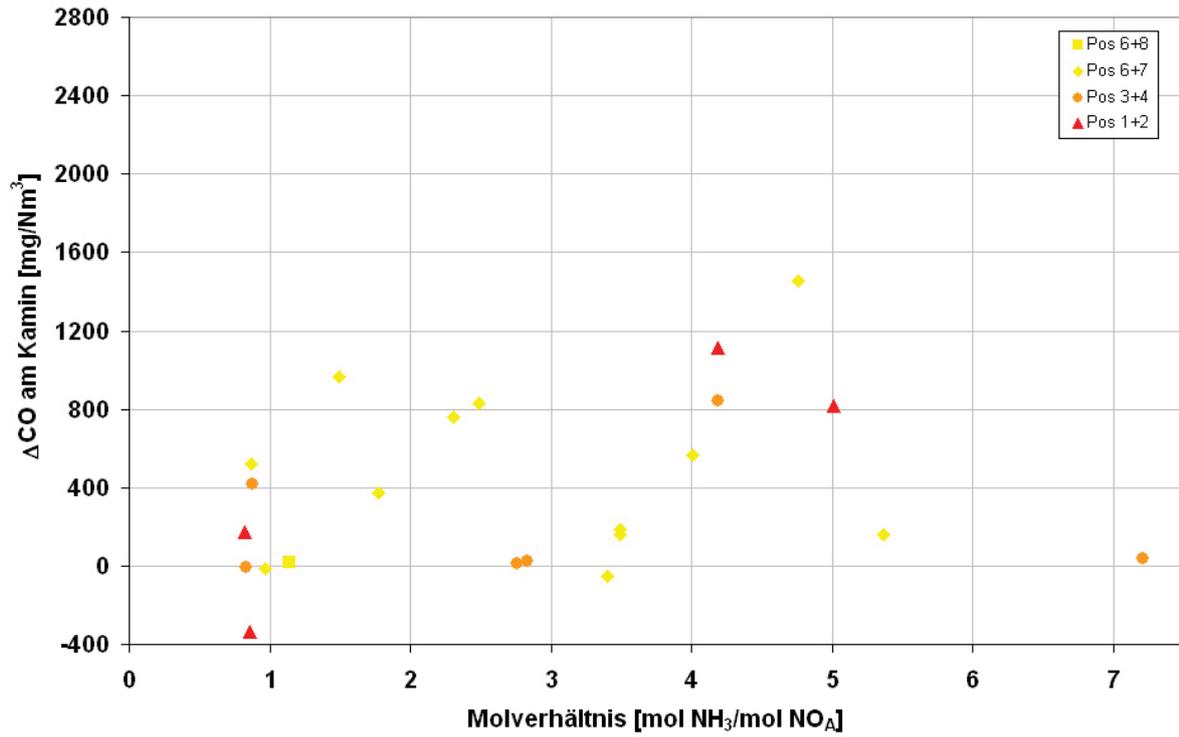


Abbildung 9-15: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen C)

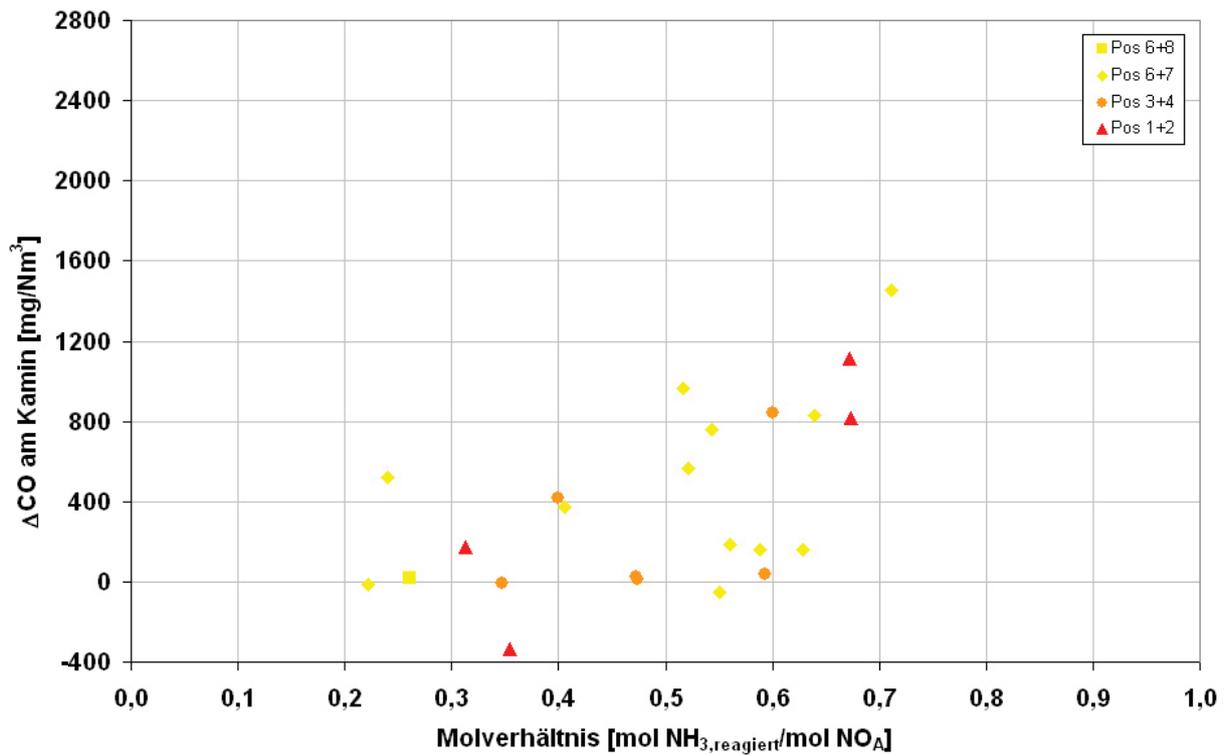


Abbildung 9-16: Abhängigkeit der CO-Erhöhung unter Berücksichtigung der Reduktionsmittelausnutzung (Ofen C)

9.5 Ofenanlage D

Das Ofensystem besteht aus einem Mischgascalcinator mit 4-stufiger Zyklonvorwärmung, wobei im Calcinator zur Zeit der Versuche Steinkohle und BRAM verbrannt wurde. Am Hauptbrenner wurde neben Steinkohle und BRAM zusätzlich Tiermehl in das Drehrohr eingeblasen.

9.5.1 Eindüsepositionen

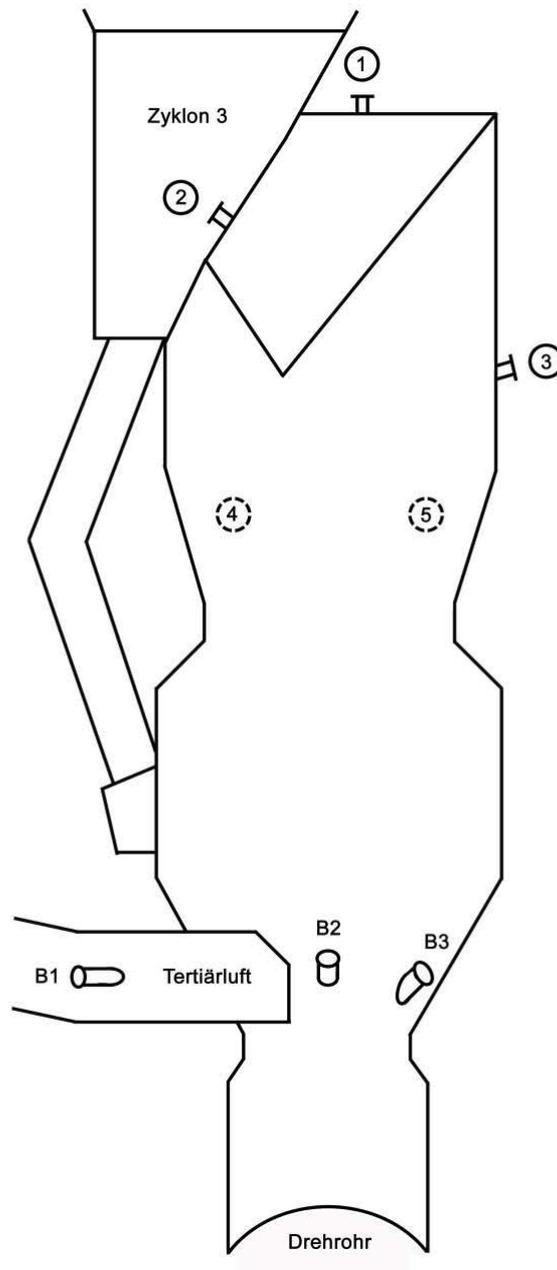


Abbildung 9-17: Eindüsepositionen an der Ofenanlage E

Sämtliche Reduktionsmittel wurden im mittleren bzw. oberen Bereich des Calcinators eingebracht, um Wechselwirkungen mit verstärkt im unteren Calcinatorbereich ablaufenden

Verbrennungsreaktionen zu minimieren. BRAM wurde bei B1 in die Tertärluftleitung und Steinkohle bei B2 bzw. B3 in den Calcinator eingeblasen. Unmittelbar neben Position 4 wurde die Temperatur kontinuierlich gemessen. Wegen Anpackungen war die Messung jedoch bedingt aussagekräftig und wurde nur verwendet, um relative Temperaturänderungen im Calcinator festzustellen. Während den Versuchen wurden Temperaturen zwischen 705 und 810°C gemessen.

Harnstoffgranulat wurde über eine fix installierte Anlage an Position 2 und 3 eingeblasen. Die flüssigen Reduktionsmittel wurden mit Hilfe der mobilen Versuchsanlage an den restlichen Positionen getestet.

9.5.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Neben Harnstoffgranulat wurden Harnstofflösung, Ammonsulfatlösung und eine ammoniumsulfathaltige Lösung aus der Pflanzenschutzmittelherstellung (vgl. Kapitel 6.2) in unterschiedlichen Konzentrationen getestet. Mit den flüssigen Reduktionsmitteln wurden die Eindüsepositionen im mittleren und oberen Calcinatorbereich hinsichtlich Entstickungswirkung und Beeinflussung der Verbrennungsreaktionen untersucht. Für die Einbringung der Lösungen wurden zwei verschiedene Düsentypen (Lechler- bzw. Y-Jet-Düse) verwendet.

9.5.3 Versuchsergebnisse

9.5.3.1 NO-Reduktionsrate

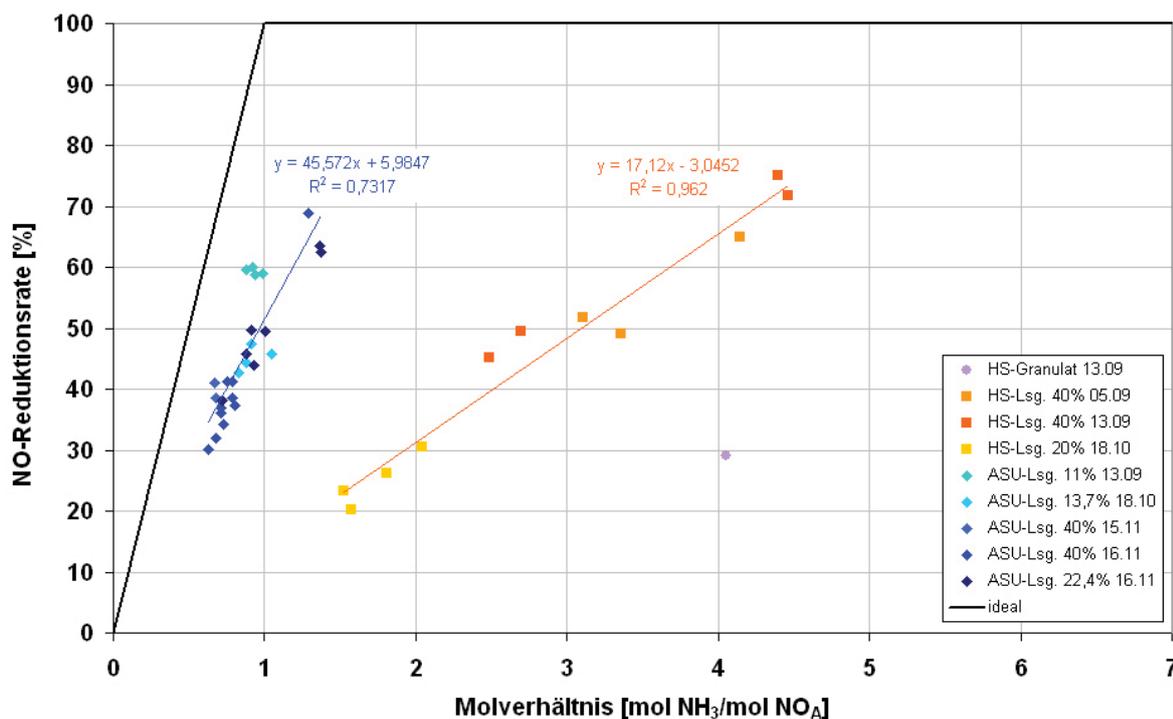


Abbildung 9-18: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen D

Mit Ammonsulfatlösung konnten bezogen auf das molare Verhältnis die besten NO-Reduktionsraten erzielt werden. Beispielsweise wurde mit Ammonsulfatlösung eine 50%ige NO-Reduktionsrate bereits bei stöchiometrischem NH_3/NO -Verhältnis erreicht, während mit Harnstofflösung ein 3-facher Überschuss notwendig war. Die Versuche haben auch eindeutig gezeigt, dass Harnstoff in gelöster Form im Vergleich zu gepulvertem Harnstoff besser wirkt. Grund dafür ist vermutlich die bessere Verteilung der Harnstofflösung im Abgas. Auffallend ist, vor allem bei der Harnstofflösung, dass die NO-Reduktionsraten über einen relativ großen Bereich einem linearen Trend folgen. Außerdem ist ersichtlich, dass die NO-Reduktionsraten vom 13.09 tendenziell besser sind. Dies kann auf das NO_x -Niveau, das an diesem Versuchstag deutlich höher war ($\text{NO}_{2,A} > 1100 \text{ mg/Nm}^3$), zurückgeführt werden. Bei den übrigen Versuchskampagnen lag das $\text{NO}_{2,A}$ -Niveau vergleichsweise bei 500-850 mg/Nm^3 .

Die Eindüsepositionen, die Konzentration sowie die unterschiedlichen Düsen haben die NO-Reduktionsrate nicht merklich beeinflusst. Außerdem konnten keine Unterschiede zwischen der Ammonsulfatlösung aus der Pflanzenschutzmittelproduktion und kommerziell hergestellter Ammonsulfatlösung festgestellt werden. Maßgeblich war für die NO-Reduktionsrate gemäß Abbildung 9-18 bei allen durchgeführten Versuchen lediglich das Molverhältnis und das NO_x -Niveau. Daraus folgt, dass der Temperatureinfluss bei der Ofenanlage D im Bereich der gewählten Eindüsepositionen gering ist, weshalb der mangelhaften Temperaturmessung eine untergeordnete Rolle zukommt. Aufgrund der Entsäuerungsreaktion ist im Calcinator jedenfalls eine stabile Temperatur nahe der Entsäuerungstemperatur zu erwarten.

9.5.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

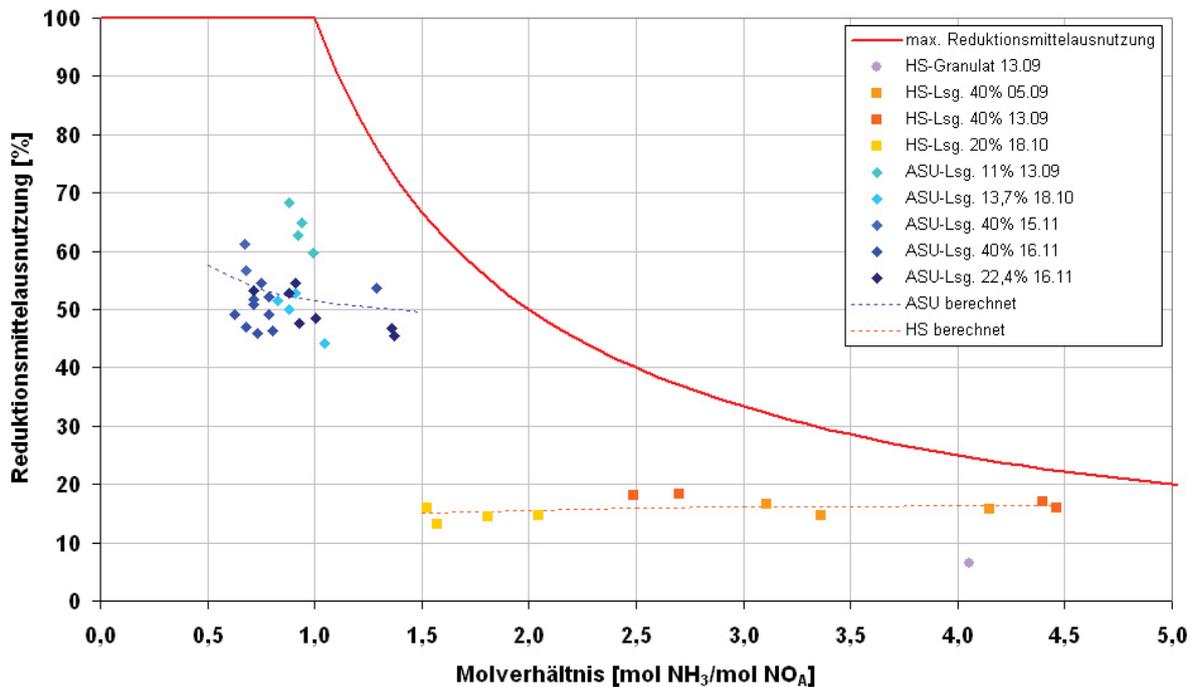


Abbildung 9-19: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen D

Bei Harnstoff war die Reduktionsmittelausnutzung mit etwa 15% selbst bei niedrigem Molverhältnis wesentlich schlechter als bei Ammonsulfatlösung. Da die NO-Reduktionsraten durch eine Gerade beschrieben werden können, die nahezu durch den Ursprung verläuft, ist die Reduktionsmittelausnutzung nur geringfügig vom Molverhältnis abhängig (vgl. Kap. 8.3.2.6). Theoretisch sollte die Reduktionsmittelausnutzung bei steigendem Molverhältnis geringer werden, es zeigt sich jedoch auch bei überstöchiometrischem Molverhältnis ein leichter Anstieg der Reduktionsmittelausnutzung.

Gemäß Kapitel 8.3.2.6 ist die Erhöhung der Reduktionsmittelausnutzung im überstöchiometrischen Bereich durch verbesserte Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas infolge Impulserhöhung denkbar. Zur Veranschaulichung hat vergleichsweise bei Harnstofflösung dem 4,5-fachem molarem Überschuss eine Reduktionsmittelmenge von ca. 600 l/h entsprochen, während bei 1,5-fachem Überschuss nur etwa 220 l/h je Düse eingebracht wurden. Außerdem kann das Molverhältnis die Verschiebung des optimalen Temperaturfensters bewirken und einen Anstieg der Reduktionsmittelausnutzung ergeben. In Experimenten konnte jedoch gezeigt werden, dass sich dieser Effekt speziell bei hohen Temperaturen über 1000 °C auswirkt [Irfan, 1995]. Nachdem bei der Ofenanlage D in den Calcinator bei niedrigen Temperaturen um 800 °C eingedüst wurde, erscheint ersterer Erklärungsansatz, wonach die Verteilung durch Impulserhöhung verbessert wurde, besser geeignet.

Demnach muss auch berücksichtigt werden, dass wegen der niedrigeren Molmasse von Harnstoff nur etwa die halbe Lösungsmenge im Vergleich zur Ammonsulfatlösung zur Einstellung eines bestimmten Molverhältnisses bei gleichen Bedingungen erforderlich ist. Dadurch ist der Impuls der Ammonsulfatlösung bei gleichem Molverhältnis und gleicher Konzentration immer höher. Zur Überprüfung wurde mit 20%iger Harnstofflösung und 40%iger Ammonsulfatlösung ein Molverhältnis von etwa 1,5 eingestellt, sodass der Flüssigkeitsdurchsatz durch die Düse vergleichbar war. Der Versuch hat gezeigt, dass die deutlichen Unterschiede im Reduktionsverhalten von Harnstoff und Ammonsulfat jedenfalls nicht durch die Impulsunterschiede erklärt werden können.

9.5.3.3 Sekundäremissionen

9.5.3.3.1 Ammoniak

Die Ammoniak-Konzentration wurde diskontinuierlich während den Versuchen am 13.09. am Kamin gemessen und als HMW angegeben. Die Ammoniakkonzentration war bei allen Messungen $<25 \text{ mg/Nm}^3$ (10% O_2 -Bezug) und damit im Bereich der rohmaterialbedingten Ammoniakkonzentration. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Reduktionsmittelüberschuss und Ammoniak-Schlupf kann aus den Messwerten nicht abgeleitet werden (vgl. Abbildung 9-20 und Tabelle 9-2). Es ist zu erwarten, dass Schlupf-Ammoniak in der Rohmühle eingebunden wurde und daher während der kurzen Versuchsdauer keine signifikante Erhöhung am Kamin feststellbar war.

Tabelle 9-2: Molverhältnis bei den Versuchen V5-V9 (Ofen D)

	V5	V6	V7	V8	V9
NH_3/NO_A [-]	4,4	2,5	2,7	0,9	0,9
NH_3 [mg/Nm^3]	24	12,4/13,9	-	22,6	14,9

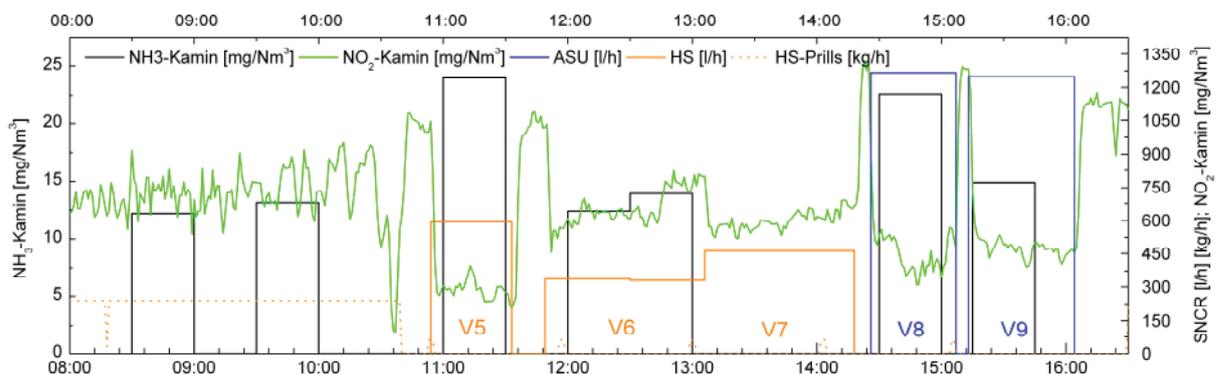


Abbildung 9-20: NH_3 -Konzentration während der Versuche V5-V9 am 13.09 (Ofen D)

9.5.3.3.2 Schwefeldioxid

Während der Eindüsung von Ammonsulfat konnte keine Erhöhung der SO_2 -Konzentration am Kamin festgestellt werden.

9.5.3.3.3 Kohlenmonoxid

Während der Eindüsephasen konnte bei allen Versuchen und speziell bei hohen NO-Reduktionsraten eine deutliche Erhöhung der CO-Konzentration beobachtet werden. Gemäß Abbildung 9-21 ergibt sich in Abhängigkeit vom Molverhältnis ein annähernd linearer Anstieg der CO-Erhöhung. Außerdem ist für das Ausmaß der CO-Erhöhung offensichtlich die Art des Reduktionsmittels entscheidend. Bei Ammonsulfatlösung wurde beispielsweise eine CO-Erhöhung von 1600 mg/Nm^3 bei stöchiometrischer Reduktionsmittelzugabe festgestellt, während bei Harnstofflösung für die gleiche Erhöhung ein etwa 4-facher Überschuss notwendig war. Nachdem bei Ammonsulfat und Harnstoff in der Ofenanlage D auch ein sehr unterschiedliches Reduktionsverhalten festgestellt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass für die CO-Erhöhung die Reaktivität des eingebrachten NH_3 -Äquivalentes entscheidend ist. Daher wurde in Abbildung 9-22 auch die CO-Erhöhung gegenüber $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ dargestellt. Durch diese Darstellungsweise ist kein Unterschied mehr zwischen den beiden Reduktionsmitteln zu erkennen. Entsprechend der Theorie, dass NH_2 - bzw. NCO -Radikale für die NO-Reduktion maßgeblich sind und dass bei deren Bildung aus NH_3 bzw. HNCO OH-Radikale verbraucht werden (vgl. Abbildung 8-19), kann geschlossen werden, dass sich im Falle der Harnstofflösung anteilmäßig weniger reaktive NH_2/NCO -Radikale gebildet haben als bei Ammonsulfatlösung. Somit wurden auch weniger OH-Radikale verbraucht und damit der CO-Ausbrand weniger gestört. Die unterschiedliche Reaktivität der Reduktionsmittel ist vermutlich auf den HNCO/NO -Reaktionspfad bei Harnstoff zurückzuführen, da nicht davon auszugehen ist, dass sich NH_2 , welches aus Ammonsulfat gebildet wurde, von NH_2 aus Harnstoff, in der Reaktivität unterscheidet. Offenbar wurde der Reaktionspfad durch die Bedingungen bei den untersuchten Eindüsepositionen gehemmt.

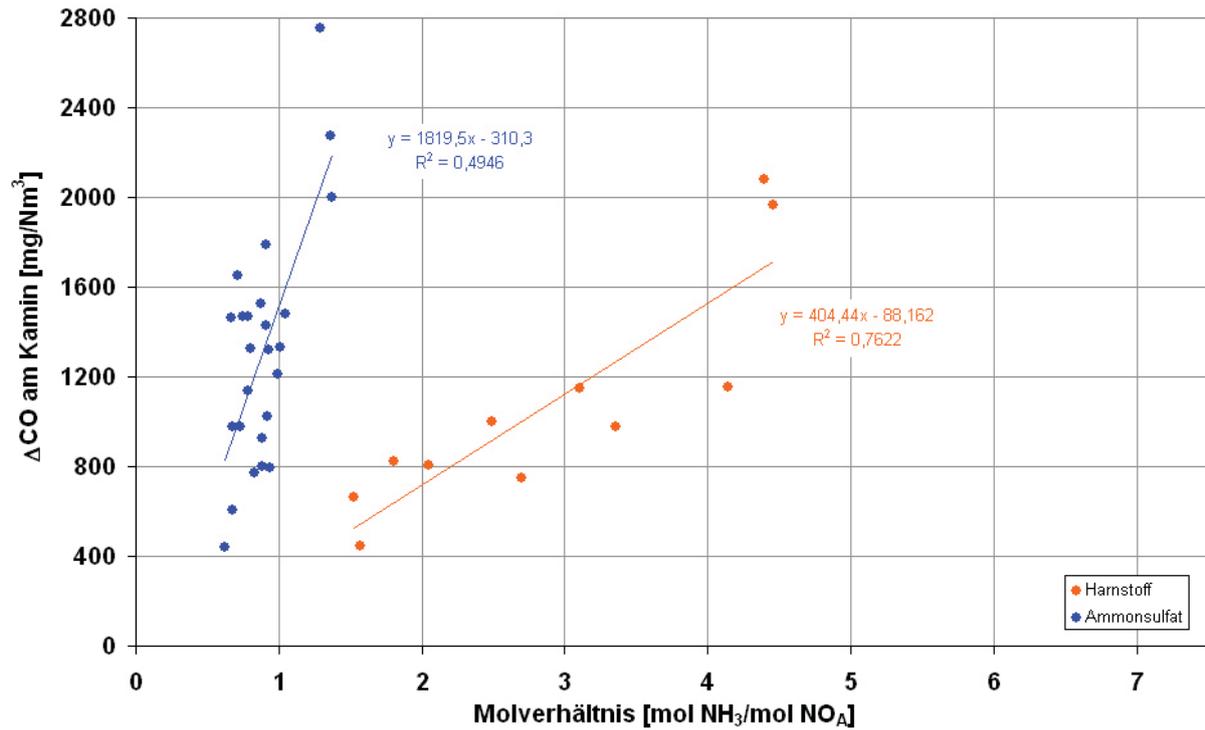


Abbildung 9-21: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen D)

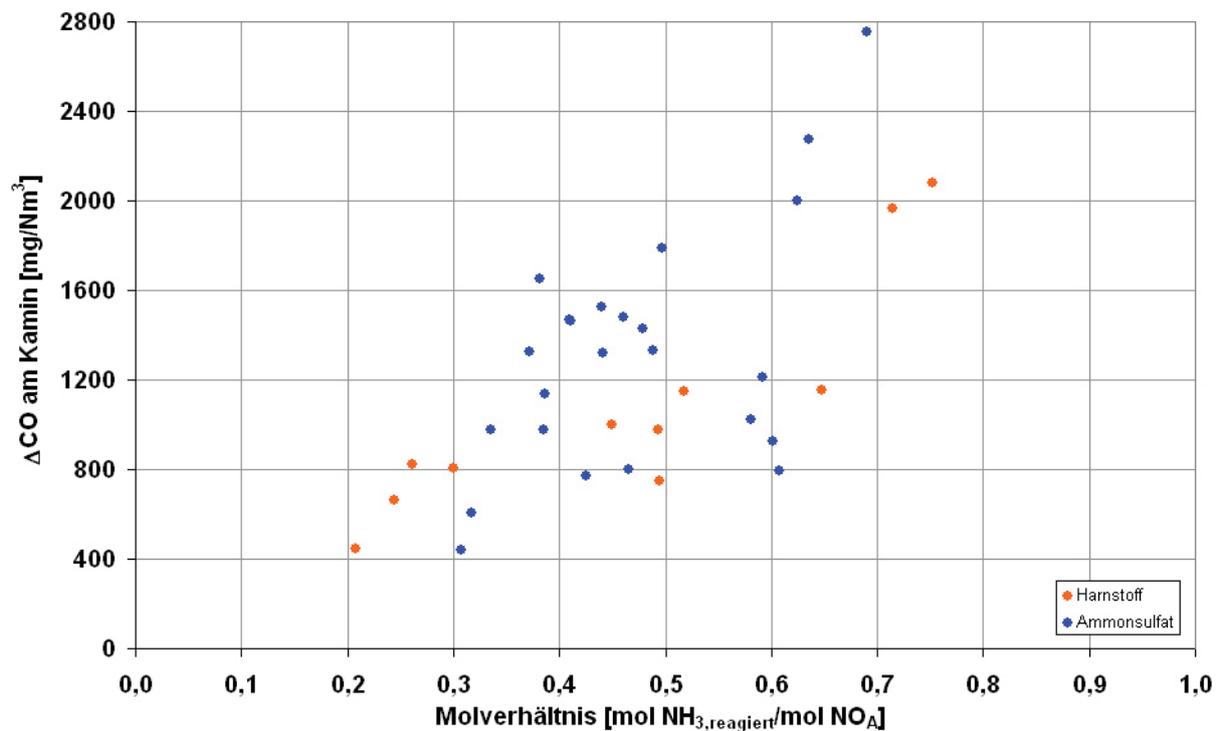


Abbildung 9-22: Abhängigkeit der CO-Erhöhung unter Berücksichtigung der Reduktionsmittelausnutzung (Ofen D)

In Abbildung 9-23 wird der Zusammenhang zwischen der am Kamin gemessenen CO-Konzentration und der am untersten Zyklon (Z4) gemessenen Sauerstoffkonzentration dargestellt. Das Sauerstoffangebot im Calcinator hat demnach bei der Ofenanlage D einen entscheidenden Einfluss auf das CO-Niveau. Bei Sauerstoffkonzentrationen unter 3,5 Vol-%

wurden ohne Reduktionsmittelzugabe CO-Konzentrationen über 5000 mg/Nm^3 am Kamin gemessen. Soweit prozesstechnisch möglich, sollte daher gemäß Abbildung 9-23 der Sauerstoffgehalt beim Zyklon 4 zumindest 5 Vol-% betragen. Dieser Sauerstoffgehalt wird auch als Maximalwert für die Entstickung angesehen (vgl. Kapitel 5.1.2.6), da sich die NO-Reduktionsrate bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes durch die zunehmende Oxidation des Reduktionsmittels verringert. Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes würde außerdem die Verschiebung des Temperaturfensters in Richtung niedrigerer Temperatur bewirken, wodurch sich die NO-Reduktionsraten verbessern sollten, da die im Calcinator herrschenden Temperaturen für die Entstickung relativ niedrig sind. Es wäre daher noch zu überprüfen, inwieweit der Sauerstoffgehalt bei der Ofenanlage D ohne negative Beeinflussung der NO-Reduktion erhöht werden kann.

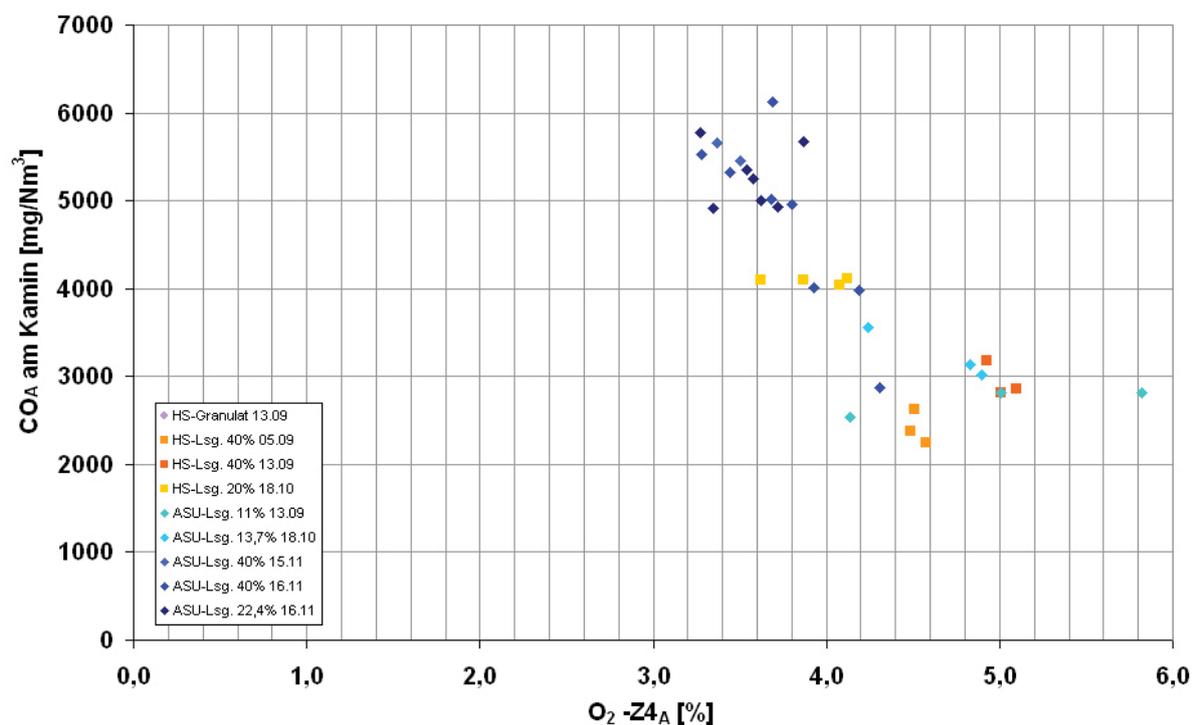


Abbildung 9-23: Abhängigkeit der CO-Konzentration vom O₂-Gehalt (mittlere O₂-/CO-Konzentration vor der Reduktionsmittelzugabe)

9.5.4 Kostenanalyse

Die DeNO_x-Versuche haben gezeigt, dass die Reduktionswirkung von 10-15%iger Ammonsulfatlösung aus der Pflanzenschutzmittelherstellung und herkömmlicher 40%iger Ammonsulfatlösung bezogen auf das Molverhältnis gleich ist. Zu klären bleibt die Fragestellung, inwieweit sich die niedrige Konzentration der Lösung auf die spezifischen Kosten auswirkt und sich dadurch gegenüber der üblicherweise verwendeten 40%igen Harnstofflösung ein Kostenvorteil ergibt. Zur Berechnung der spezifischen Kosten wurden die Kosten für das Reduktionsmittel, den Transport und den zusätzlichen Brennstoffbedarf, der zur Erwärmung und Verdampfung des über die Reduktionsmittellösung eingetragenen Wassers erforderlich ist, berücksichtigt.

In Tabelle 9-3 werden die für die Berechnung getroffenen Annahmen zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 9-3: Annahmen für die Berechnung der spezif. Kosten

NO _x -Niveau (NO _{2,A})	900 mg/Nm ³
NO _x -Zielwert (NO _{2,B})	400 mg/Nm ³
Abgasvolumen	100000 Nm ³ /h
Klinkerproduktion	43 t/h
Energiebedarf-Wasser (Erwärmung von 20 °C auf 800 °C + Verdampfung)	4068 kJ/kg
Thermischer Wirkungsgrad im Calcinator	50 %
Heizwert des Brennstoffes im Calcinator	30000 kJ/kg
Brennstoffkosten	74 €/t
Kosten 40%ige HS-Lösung (inkl. Transportkosten)	150 €/t
Kosten 10-15%ige HS-Lösung (nur Transportkosten)	20 €/t

Die Berechnungsergebnisse sind in Abbildung 9-24 veranschaulicht. Auffallend ist der steile Anstieg der spezifischen Kosten bei Verringerung der Ammonsulfatkonzentration (vgl. ASU-Gesamtkosten). Unter den getroffenen Annahmen entsteht jedoch bereits ab einer Konzentration von nur 6,7% ein wirtschaftlicher Vorteil gegenüber der 40%igen Harnstofflösung. Die Verwendung der 10-15%igen Lösung ist somit wirtschaftlich darstellbar. Dabei muss die wesentlich bessere Reduktionswirkung von Ammonsulfat im Vergleich zu Harnstoff bei der Ofenanlage D berücksichtigt werden. Würde Harnstoff beispielsweise gleich gut reagieren wie Ammonsulfat, wäre unter sonst gleichen Voraussetzungen eine Konzentration von mindestens 19,6% Ammonsulfat in der Lösung erforderlich.

Bei gleicher Reduktionswirkung müsste wegen der unterschiedlichen Molmassen im Vergleich zu Harnstoff die 2,2-fache Menge an Ammonsulfat zugegeben werden, um die gleiche NO-Reduktionsrate zu erreichen. Daraus folgt auch, dass dann der Harnstoffpreis zumindest um diesen Faktor höher sein muss, damit sich ein wirtschaftlicher Vorteil zu Gunsten von Ammonsulfat ergibt. Zusätzlich wären höhere Transport-, Lager- und Anlagenkosten bei Ammonsulfat zu berücksichtigen, da entsprechend mehr Menge für das gleiche Reduktionsergebnis erforderlich wäre.

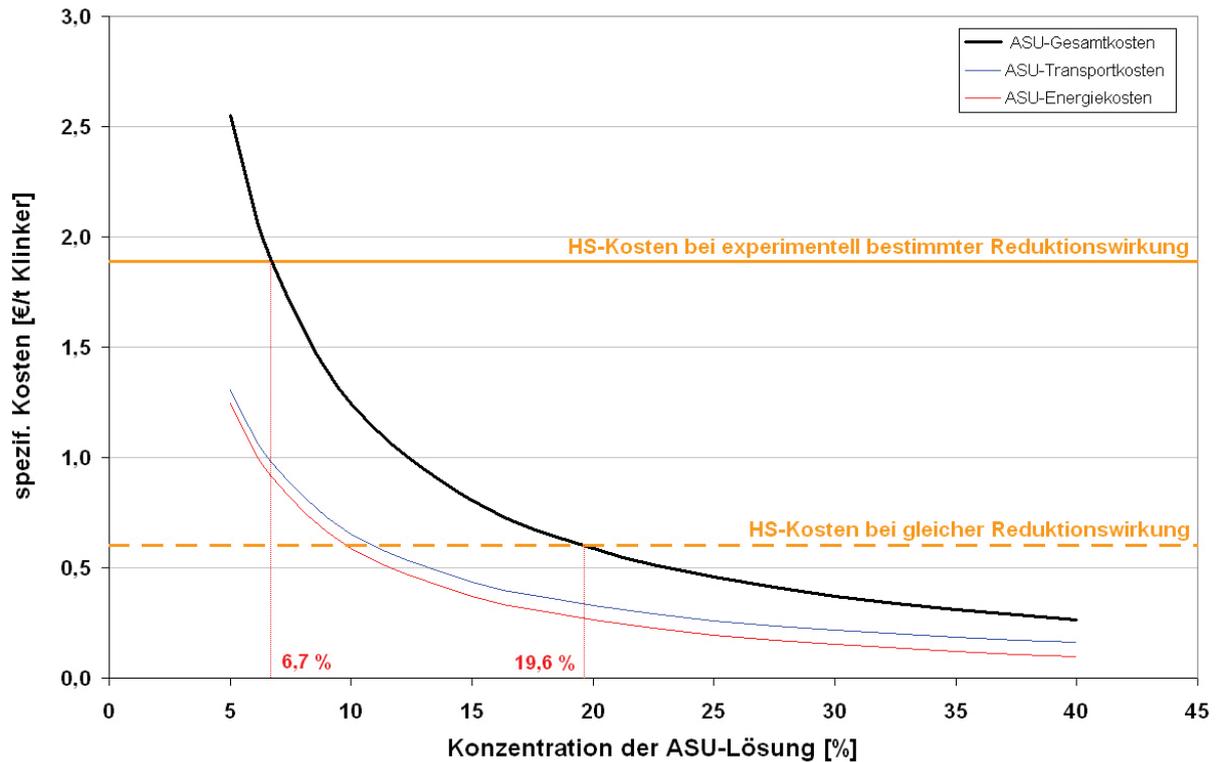


Abbildung 9-24: spezifische Kosten in Abhängigkeit von der Konzentration der ASU-Lösung

9.6 Ofenanlage E

Das Ofensystem besteht aus einem fünfstufigen Zyklonwärmetauscher ohne Calcinator und einem 70 m langem Drehrohrföfen. Die Brennstoffe werden großteils primärseitig am Hauptbrenner verfeuert. Sekundärseitig werden im Bereich des Ofeneinlaufes zerkleinerte Altreifen aufgegeben. Zur Zeit der DeNO_x-Versuche wurde am Hauptbrenner Steinkohle, Altöl und BRAM verbrannt. Wegen eines erhöhten Schwefelgehaltes im Heißmehl konnten anstatt der üblichen 2000 kg/h nur 700 kg/h Reifen eingesetzt werden. Dies war insofern für die Entstickungsversuche relevant, da die Erhöhung der Reifenmenge und der damit verbundene Anstieg der Kohlenmonoxidkonzentration die Stickoxidkonzentration wesentlich beeinflusst. Daher wurde während der gesamten Versuchszeit die Reifenmenge nicht variiert.

9.6.1 Eindüsepositionen

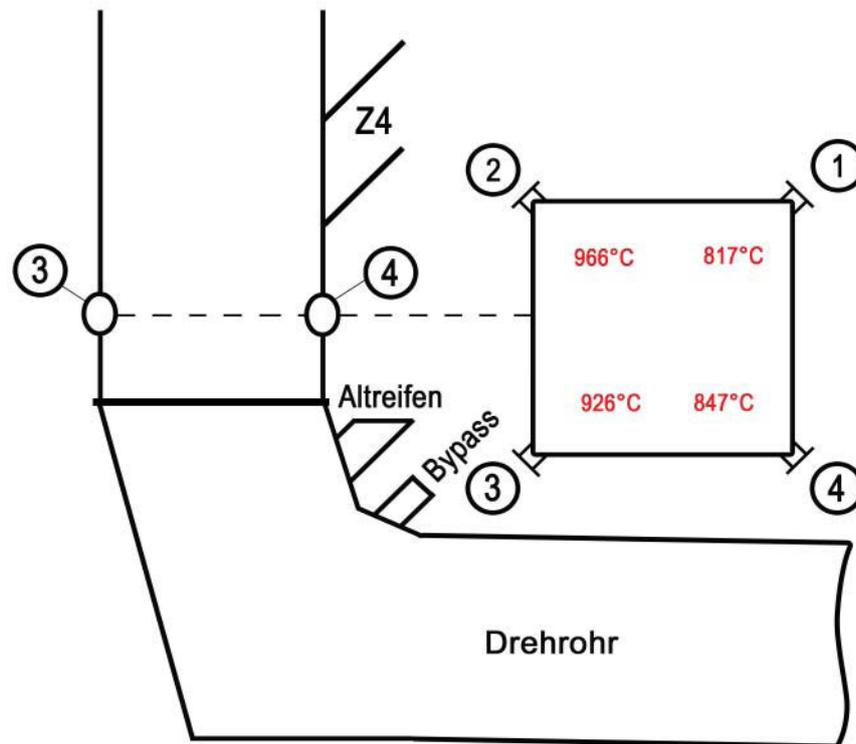


Abbildung 9-25: Eindüsepositionen an der Ofenanlage E

Die Temperaturmessung entlang des Steigschachtes hat ergeben, dass der Bereich zwischen Altreifen- und Mehlaufgabe (Z4) zur Entstickung geeignet ist. Für die Versuche wurde daher eine Ebene in der Mitte zwischen Altreifen- und Mehlaufgabe mit vier möglichen Eindüsepositionen an den Eckpunkten des Steigschachtes ausgewählt. Erwartungsgemäß ergab die Temperaturmessung höhere Temperaturen auf der drehrohrabgewandten Seite, da auf der gegenüberliegenden Seite die Mehlaufgabe vom Zyklon Z4 den Schacht kühlt. Aus diesem Grund wurden bei den meisten Versuchen Position 2 und 3 verwendet.

Zur Überwachung der Temperatur während den Versuchen wurde die werkseigene kontinuierliche Messung im Bereich des Ofeneinlaufes herangezogen. Diese Messung zeigte im Vergleich zu den Temperaturen, die unmittelbar vor jedem Eindüseversuch gemessen wurden, deutlich niedrigere Temperaturen an, was auf Anpackungen zurückgeführt werden konnte.

9.6.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Im Rahmen der Versuchskampagne wurde die Wirkung von Ammoniak- und Harnstofflösung getestet. Neben der Bestimmung der üblichen Abgasparameter am Kamin wurde zusätzlich der Ammoniak-Schlupf diskontinuierlich gemessen.

9.6.3 Versuchsergebnisse

9.6.3.1 NO-Reduktionsrate

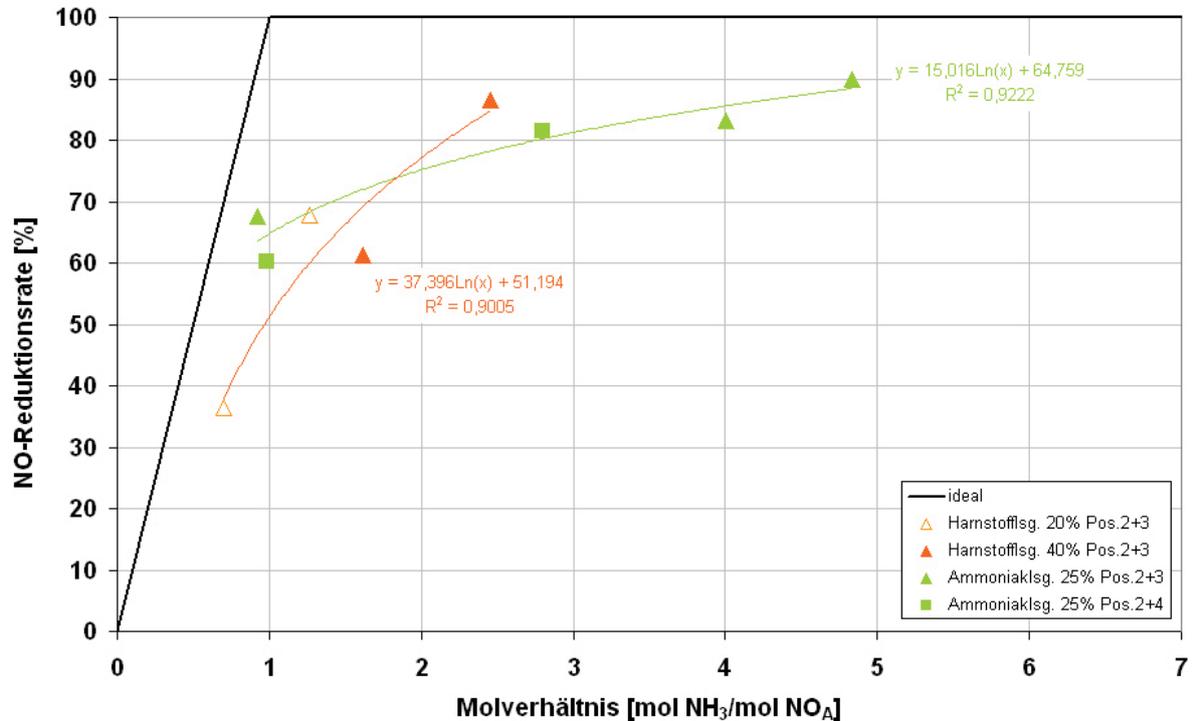


Abbildung 9-26: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen E

Anhand der berechneten NO-Reduktionsraten sind keine eindeutigen Unterschiede hinsichtlich Art des Reduktionsmittels oder der Position erkennbar. Insgesamt wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Unter Berücksichtigung des nicht erfassten Bypassanteiles (ca. 5% der gesamten Abgasmenge), der vor der Eindüseebene abgezweigt und bei der Ofenanlage E nach Entfernung des chlorhaltigen Staubes vor dem Verdampfungskühler wieder dem Ofenabgas zugeführt wird, konnte bei hohem NH₃/NO-Verhältnis nahezu vollständige NO-Reduktion im behandeltem Abgasanteil erreicht werden.

9.6.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

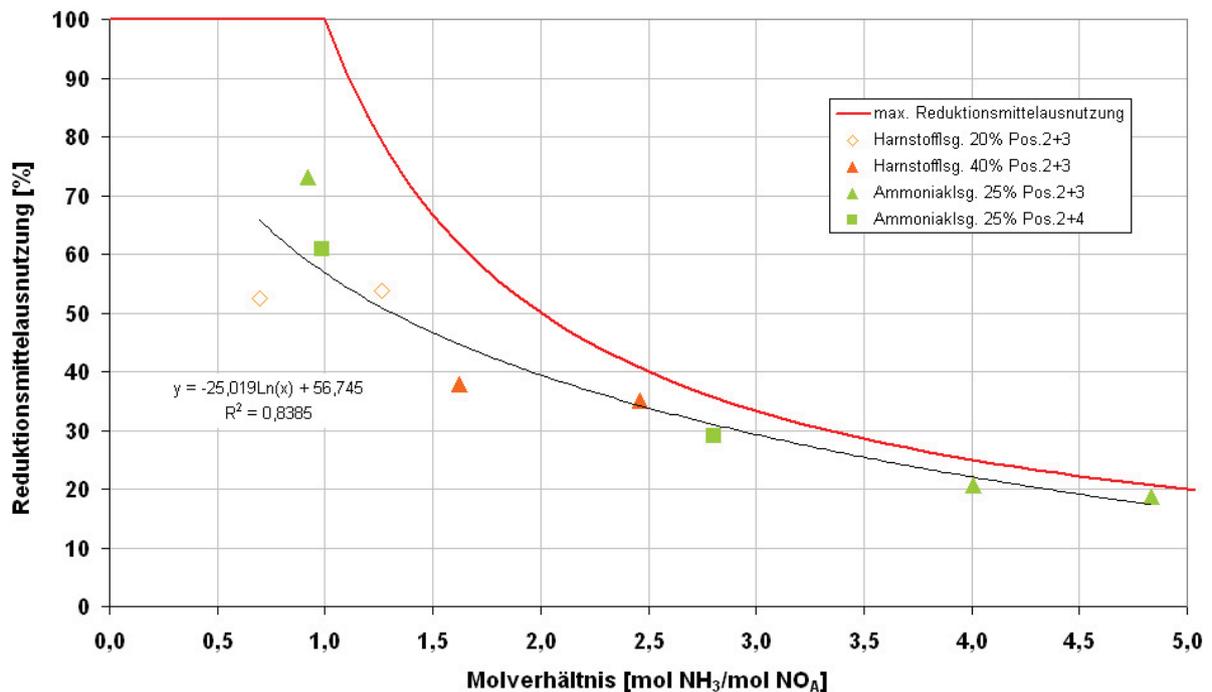


Abbildung 9-27: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen E

Anhand der generell hohen Reduktionsmittelausnutzung kann auf eine gute Durchmischung von Reduktionsmittel und Abgas sowie auf eine ausreichende Verweilzeit im entsprechenden Temperaturfenster geschlossen werden.

9.6.3.3 Sekundäremissionen

9.6.3.3.1 Ammoniak

Zur Bestimmung der rohmaterialbedingten Ammoniakemission, wurden Messungen vor den Versuchen durchgeführt. Ohne die Einbringung von Reduktionsmittel wurden in drei Messungen 7,9 mg/Nm³, 11,7 mg/Nm³ und 12,3 mg/Nm³ Ammoniak (jeweils bei 10% O₂-Bezug) am Kamin gemessen. Die Ergebnisse der Ammoniakmessungen, die während den Versuchen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 9-4 zusammengefasst.

Tabelle 9-4: Ergebnisse der NH₃-Messung am Kamin (Ofen E)

	Reduktionsmittel	NH ₃ /NO [-]	NH ₃ -Schlupf [mg/Nm ³], 10%O ₂
V1	Ammoniak 25%	0,98	-
V2	Ammoniak 25%	2,80	-
V3	Ammoniak 25%	4,00	-
V4	Ammoniak 25%	0,92	17,6
V5	Ammoniak 25%	4,83	-
V6	Harnstoff 40%	2,46	79,9
V7	Harnstoff 40%	1,62	24,2
V8	Harnstoff 20%	1,26	12,6
V9	Harnstoff 20%	0,70	8,7

Während des Versuches V6 wurde eine deutlich erhöhte Ammoniakkonzentration gemessen. Gemäß Tabelle 9-4 ist zwischen dem Molverhältnis und der Ammoniakkonzentration am Kamin (vgl. V6 bis V9) ein Zusammenhang erkennbar, wobei wegen der diskontinuierlichen Messung nicht festgestellt werden konnte, inwieweit sich die Ammoniakkonzentration durch die Vorversuche erhöht hat. Speziell nach den Versuchen V3 und V5 ist jedenfalls denkbar, dass sich die Ammoniakkonzentration wegen des hohen Überschusses an Reduktionsmittel erst mit Verzögerung nach dem Abschalten der SNCR-Anlage wieder auf das ursprüngliche Niveau eingestellt hat.

Gemäß Abbildung 9-28 erscheinen die gemessenen Werte jedoch plausibel. Die Gegenüberstellung mit dem berechneten theoretischen NH₃-Schlupf zeigt, dass der gemessene Ammoniakschlupf vom Kurvenverlauf ähnlich aber deutlich niedriger ist. Nachdem die Zementanlage während der gesamten Versuchsdauer im Verbundbetrieb betrieben wurde, ergibt sich der Unterschied hauptsächlich durch die NH₃-Einbindung in der Rohmühle. Kurzeitiger Überschuss an Reduktionsmittel ist bei dieser Betriebsweise am Kamin wegen der Aufnahmekapazität des Rohmaterials in der Rohmühle nur bei sehr hohen NH₃/NO-Verhältnissen sichtbar. Demnach konnte ab einem 1,5-fachem Molverhältnis NH₃-Schlupf am Kamin festgestellt werden. Der theoretische NH₃-Schlupf wurde gemäß Gleichung (8.13) berechnet (Annahmen: $R=37,396\ln(x) + 51,194$; $C_{\text{NO}_2,\text{A}}=388 \text{ mg/Nm}^3$ bzw. $C_{\text{NO}_2,\text{A}}=595 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$).

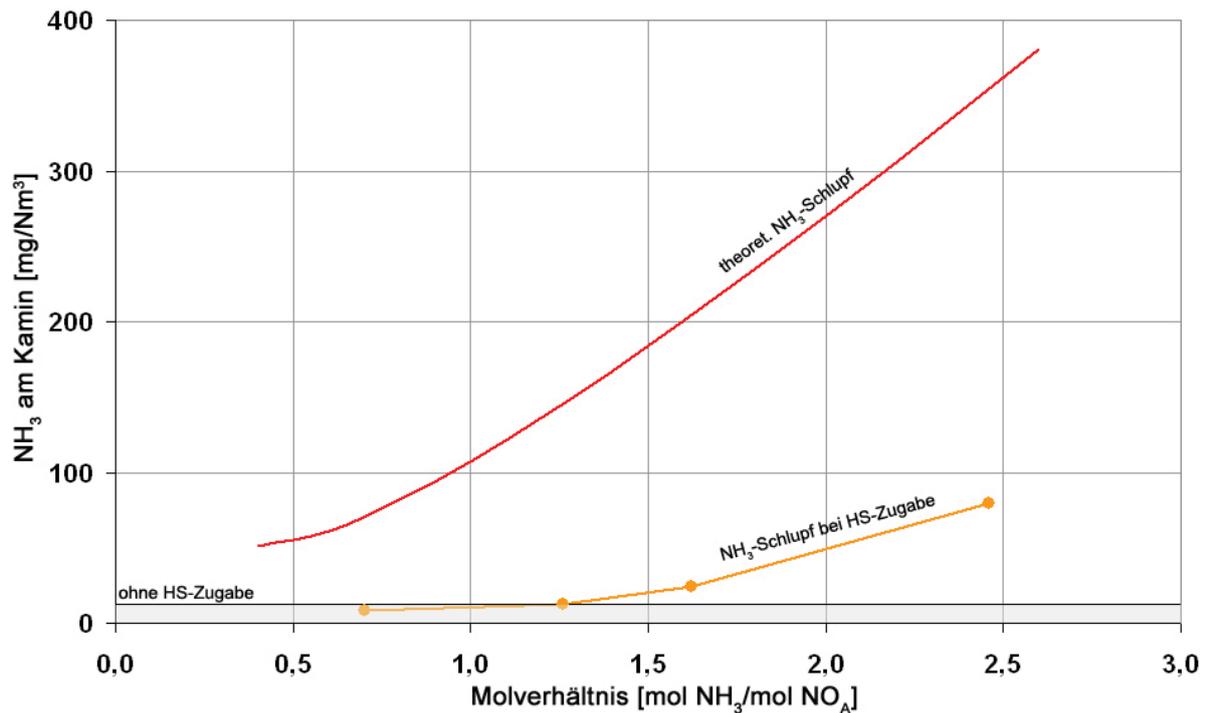


Abbildung 9-28: Vergleich des berechneten mit dem gemessenen NH₃-Schlupf (Ofen E)

9.7 Ofenanlage F

Ein fünfstufiger Zyklonwärmetauscher dient zur Vorwärmung des Rohmehles. Die Entsäuerung des Kalksteines erfolgt in einem Kalziniersystem (RNCCC-System, REDU-NO_x-Combustion Chamber Calciner; A TEC) mit gestufter Verbrennung und gestufter Mehlzufuhr. Die Brennstoffe werden bei diesem System sekundärseitig großteils in einer externen Brennkammer bei Luftmangel verbrannt. Durch Vermischung des Abgases vom Drehrohrofen mit dem Abgas aus der Brennkammer können auf diese Weise bereits gebildete Stickoxide reduziert sowie erneute Stickoxidbildung unterdrückt werden. Die für die Reaktionen benötigte Verweilzeit wird durch die langgezogene Bauweise des Calcinator erreicht. Abschließend erfolgt der Ausbrand durch Zufuhr von Tertiärluft. In der Ofenanlage F lassen sich auf diese Weise auch ohne sekundäre Entstickungsmaßnahmen niedrige NO_x-Werte zwischen 400 und 600 mg/Nm³ am Kamin einstellen.

Brennstoffe können am Hauptbrenner, in der externen Brennkammer sowie am Ofeneinlauf zugeführt werden. Zur Zeit der Versuche wurden BRAM und Steinkohle am Hauptbrenner und in der externen Brennkammer verbrannt. Am Ofeneinlauf wurde nur BRAM eingesetzt.

9.7.1 Betreiberangaben zur Beeinflussung der NO_x-Konzentration

Da der Großteil der Stickoxidreduktion durch die gestufte Verbrennung erreicht wird, haben alle Einstellungen in diesem Zusammenhang maßgeblichen Einfluss auf die NO_x-Konzentration. Folgend werden die wichtigsten Einflussgrößen kurz erläutert:

- Die Tertiärluftmenge, welche dem Calcinator und der Brennkammer zugeführt wird (vgl. Abbildung 9-29), kann über Schieber reguliert werden. Eine Erhöhung der Luftmenge im Calcinator führt zu einer Verringerung der Luftmenge in der Brennkammer und umgekehrt. Dadurch kann in der Brennkammer eine reduzierende Atmosphäre bzw. im Calcinator die notwendige Luftmenge für den Ausbrand eingestellt werden.
- Weiters wird das Stickoxidniveau wesentlich von der Drehzahl des Wärmetauscher-Gebläses beeinflusst. Eine niedrigere Drehzahl bedeutet weniger Sauerstoff im Calcinator und damit niedrigere NO_x - bzw. höhere CO-Werte.
- Auch die Art des produzierten Klinkers wirkt sich auf das NO_x -Niveau aus. Im Werk wird zwischen sulfatbeständigem HS-Klinker und Normklinker unterschieden, wobei die NO_x -Werte bei der Produktion von Normklinker im allgemeinen höher sind.

9.7.2 Eindüsepositionen

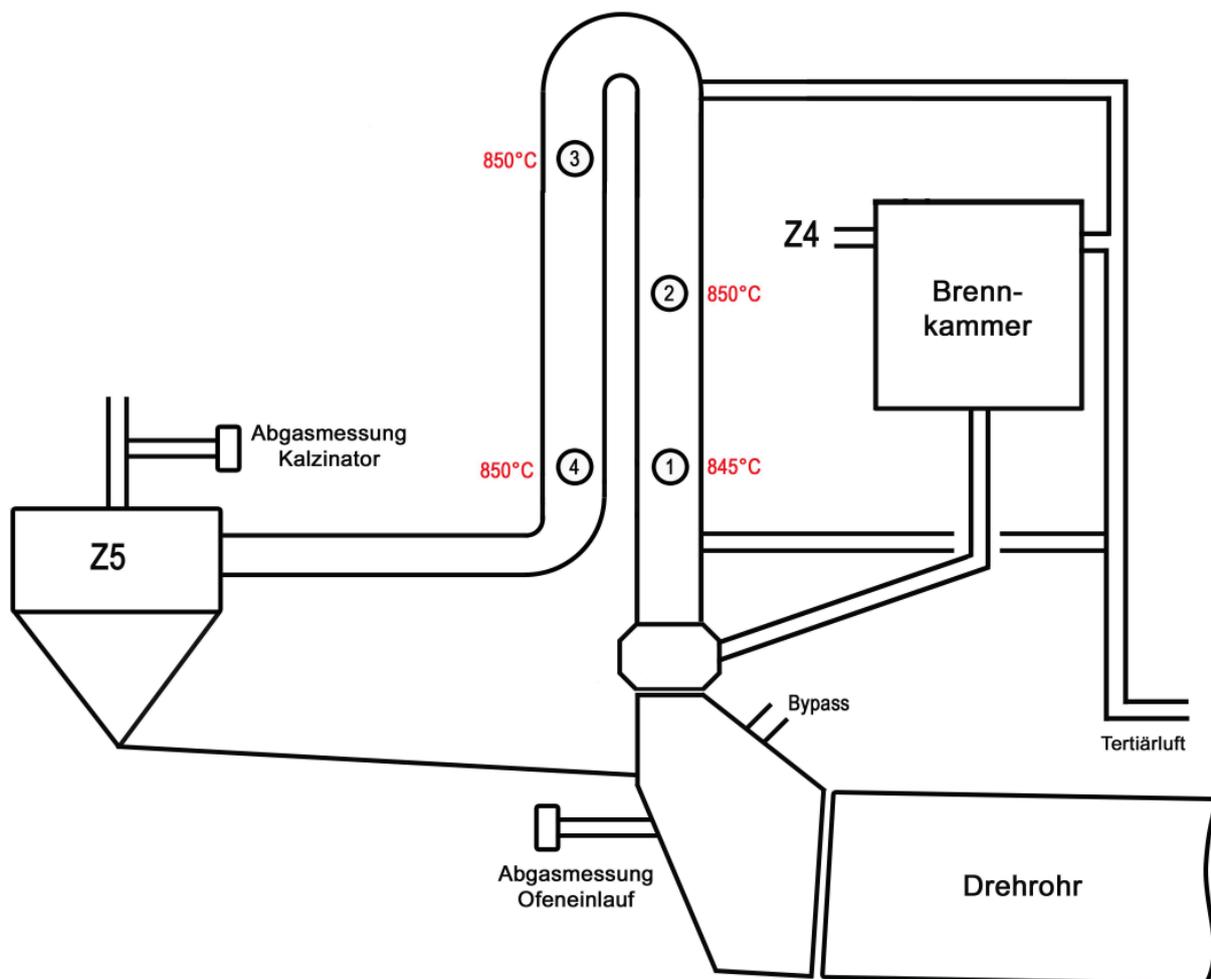


Abbildung 9-29: Eindüsepositionen an der Ofenanlage F

Die flüssigen Reduktionsmittel wurden an 4 Positionen in den Calcinator eingebracht. Die Temperatur beträgt unabhängig von der Position aufgrund der Kalzinierungsreaktion

konstant etwa 850 °C. Unterschiede ergeben sich hinsichtlich Atmosphäre (Sauerstoff-, Kohlenmonoxidkonzentration) und Verweilzeit.

9.7.3 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Vor der Errichtung einer SNCR-Anlage wurde im November 2007 die Reduktionswirkung von Harnstoff-, Ammoniak- und Ammonsulfatlösung an allen in Abbildung 9-29 dargestellten Eindüsepositionen getestet. Nach den Versuchen wurde eine SNCR-Anlage mit drei entlang des kreisförmigen Querschnittes um 120° versetzten Düsen in der Ebene von Position 1 realisiert (vgl. Abbildung 9-29). Die Leistungsfähigkeit dieser Anlage wurde im Rahmen eines Versuchsprogramms im September und Oktober 2008 mit 20%iger Harnstofflösung untersucht.

Bei der Ofenanlage F stehen zusätzlich zur Messung am Kamin Abgasmessungen im Bereich des Ofeneinlaufes und beim untersten Zyklon (Z5) zur Verfügung. Mithilfe dieser Messungen konnten die Auswirkungen der Eindüsung von Reduktionsmittel frühzeitig festgestellt werden. Zur Beurteilung des Ammoniak-Schlupfes stand am Kamin eine kontinuierliche NH_3 -Messung zur Verfügung.

Nicht alle durchgeführten Versuche konnten bei der Auswertung berücksichtigt werden, da die Stickoxidreduktion teilweise nicht eindeutig durch das Reduktionsmittel hervorgerufen wurde. Probleme sind dann aufgetreten, wenn während des Zu- bzw. Abschaltens der SNCR-Anlage parallel Parameter verändert wurden, die die NO_x -Konzentration beeinflussen. Wichtige Einstellungen in diesem Zusammenhang sind die Drehzahl des WT-Gebläses, die Schieberstellungen zur Regelung der Tertiärluftmenge und generell die Menge und Art der verwendeten Brennstoffe. Diesbezügliche Veränderungen beeinflussen zunächst die Kohlenmonoxidkonzentration im Ofen und damit in weiterer Folge auch die Stickoxidkonzentration. Da der CO-Einfluss das Versuchsergebnis verfälschen kann, wurden nur diejenigen Versuche ausgewertet, bei welchen eine Überlagerung mit veränderten Ofeneinstellungen nicht stattgefunden hat und die Reduktion eindeutig auf das Reduktionsmittel zurückgeführt werden konnte.

9.7.4 Versuchsergebnisse

9.7.4.1 NO-Reduktionsrate

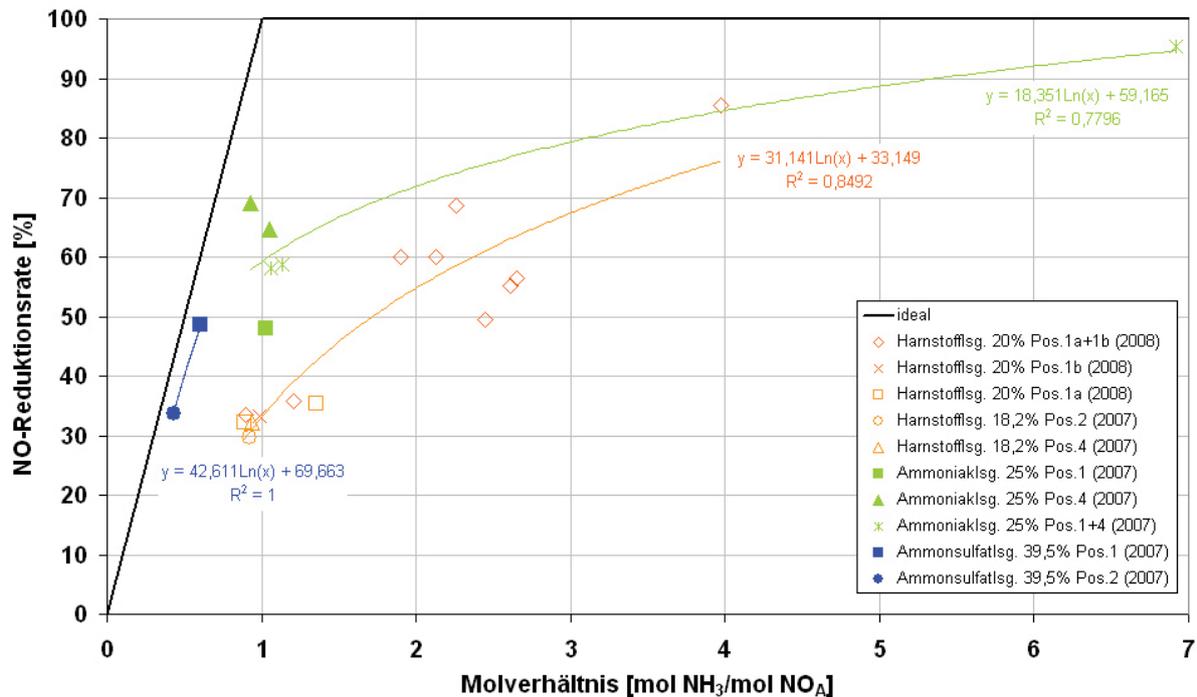


Abbildung 9-30: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen F

Sowohl bei den Vorversuchen (2007) wie auch bei der späteren Anlagenüberprüfung (2008) wurden mit 20%iger Harnstofflösung bei nahezu stöchiometrischem Molverhältnis und einer Düse vergleichbare NO-Reduktionsraten von 30-35% festgestellt. Die Verwendung von zwei Düsen in der Ebene von Position 1 (1a+1b, 2008) hat keine eindeutige Verbesserung gezeigt. Ob die Verteilung des Reduktionsmittels in der Ebene bei Position 1 mit einer oder zwei Düsen erfolgt, ist demnach für die Reduktion nicht entscheidend, da durch den langezogenen Calcinator die Vermischung nicht limitierend ist. Generell fällt auf, dass die NO-Reduktionsraten im Vergleich zu anderen Ofenanlagen eine größere Streubreite aufweisen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass stabile Prozessbedingungen beim Ofen F nur schwer realisierbar waren.

Die NO-Reduktionsraten werden in erster Linie durch das Molverhältnis beeinflusst. Auffallend ist die im Vergleich zu Ammoniak- bzw. Ammonsulfatlösung deutlich schlechtere Wirkung von Harnstofflösung bei vergleichbarem Molverhältnis.

Positionsunterschiede lassen sich anhand der Versuchsergebnisse kaum feststellen, gemäß der mit Ammoniaklösung durchgeführten Versuche wäre jedenfalls Position 4 besser geeignet als Position 1. Grund dafür könnte die bei Position 4 geringere Beeinflussung durch Kohlenmonoxid sein, welches an dieser Stelle bereits größtenteils zu Kohlendioxid umgesetzt ist.

Ein Versuch mit hohem Überschuss an Ammoniaklösung ($N \sim 7$) hat gezeigt, dass theoretisch eine nahezu vollständige Reduktion der Stickoxide möglich ist. Die Stickoxidkonzentration hat sich während des Versuches ausgehend von einer mittleren NO_x -Konzentration von 301 mg/Nm^3 auf 14 mg/Nm^3 verringert, wobei über den Bypass abgezogene Stickoxide nicht enthalten sind, da der Bypassstrom (etwa 5% der Abgasmenge) nicht vor dem Hauptkamin zum Ofenabgas zurückgeführt wird, sondern bei der Ofenanlage F über einen zweiten Kamin erfasst wird.

9.7.4.2 Reduktionsmittelausnutzung

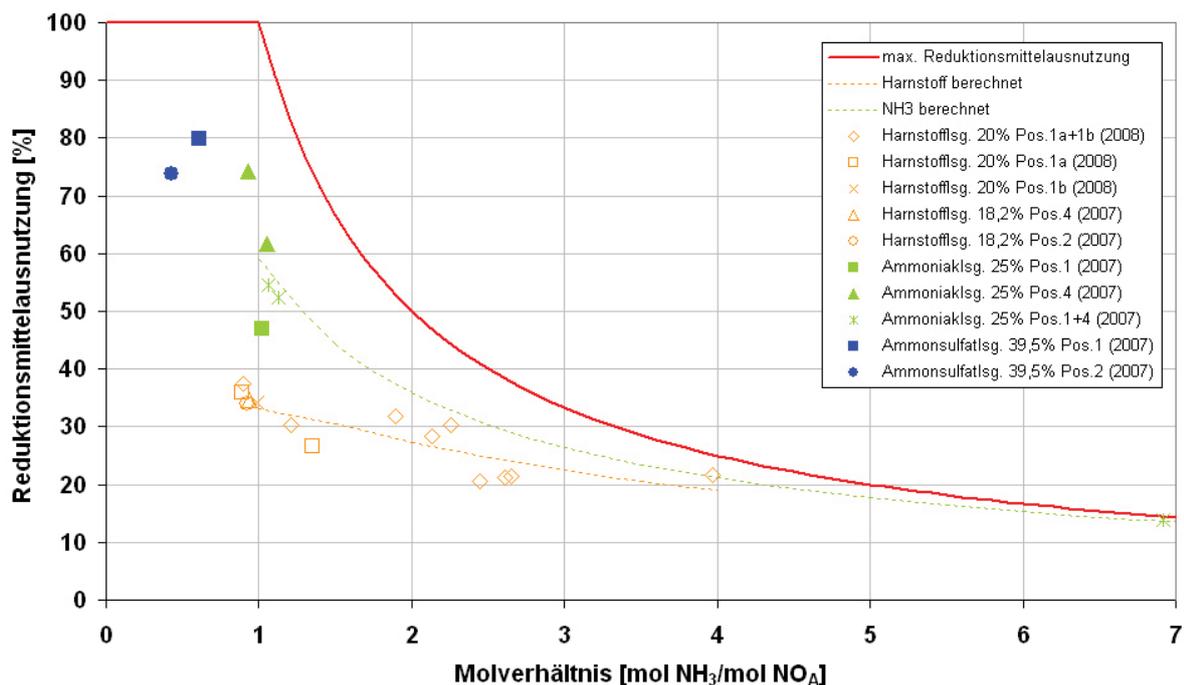


Abbildung 9-31: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen F

Bei Harnstofflösung und stöchiometrischem Verhältnis reagieren nur etwa 30-40% des verfügbaren NH_3 -Äquivalentes. Erst bei etwa 4-fachem Überschuss entspricht der Anteil etwa der maximal möglichen Reduktionsmittelausnutzung. Im Vergleich dazu hat bei Ammoniak- und Ammonsulfatlösung ein wesentlich höherer Anteil der Wirksubstanz reagiert. Die beste Ausnutzung wurde bei Ammonsulfatlösung festgestellt.

Der Versuch mit hohem Ammoniaküberschuss zeigt, dass zur Erreichung der maximal möglichen Reduktionsmittelausnutzung, bzw. zur vollständigen NO_x -Reduktion, etwa ein 7-faches Molverhältnis notwendig wäre.

9.7.4.3 Sekundäremissionen

9.7.4.3.1 Ammoniak

Die Versuche wurden abgesehen von Störfällen bei Verbundbetrieb durchgeführt. Erhöhte NH_3 -Emissionen am Kamin wurden nur bei sehr hohem Molverhältnis oder bei Ausfall der Rohmühle gemessen.

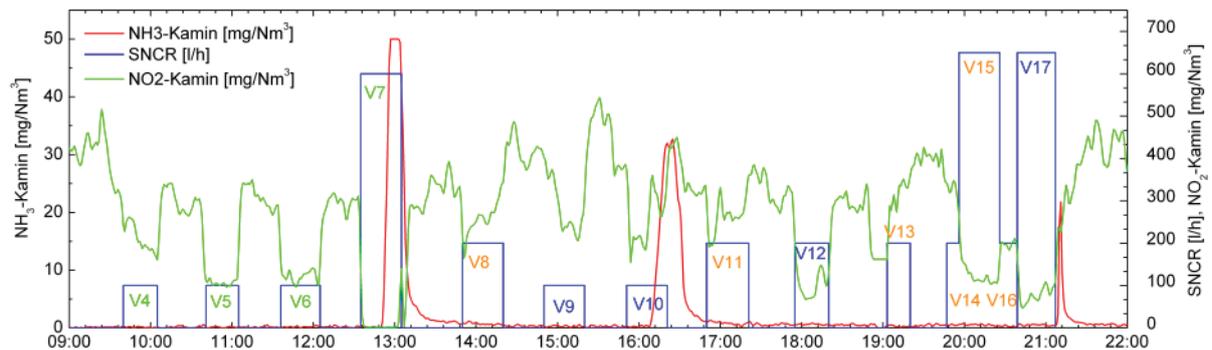


Abbildung 9-32: gemessener NH_3 -Schlupf während der Versuche V4-V17 (2007)

Gemäß Abbildung 9-32 wurden erhöhte Ammoniakkonzentrationen nur während bzw. unmittelbar nach den Versuchen V7, V10 und V17 gemessen. Während des Versuches V7 mit Ammoniaklösung kann der NH_3 -Anstieg auf das hohe Molverhältnis von 6,9 zurückgeführt werden. Die Aufnahmekapazität des Rohmaterials in der Rohmühle wurde etwa nach der halben Versuchszeit erreicht. Ab diesem Zeitpunkt wurden am Kamin NH_3 -Werte über dem Messbereich ($>50 \text{ mg/Nm}^3$) gemessen. Unmittelbar nach dem Abschalten der SNCR-Anlage ist die Ammoniakkonzentration wieder gesunken.

Während des Versuches V10 mit Ammonsulfatlösung ist zwischen etwa 16:02 und 16:30 die Rohmühle ausgefallen, wodurch die tatsächliche Ammoniakkonzentration von etwa 30 mg/Nm^3 im System sichtbar wurde. Der Versuch wurde wegen der prozesstechnischen Probleme nicht ausgewertet, zeigt aber, dass Ammoniak in der Rohmühle angelagert wurde. Die gemessene Ammoniakkonzentration kann hauptsächlich auf im Rohmaterial enthaltene flüchtige Stickstoffverbindungen sowie auf angereichertes Schlupf-Ammoniak von den vorangegangenen Versuchen zurückgeführt werden, weil gemäß dem niedrigen Molverhältnis von 0,4 bei Versuch V10 kein Schlupf zu erwarten ist. Ein weiterer Hinweis dafür ist, dass auch nach der Abschaltung der SNCR-Anlage bis zur Inbetriebnahme der Rohmühle noch erhöhte Ammoniakkonzentrationen gemessen wurden.

Die Ammoniakspitze nach den Versuchen V14-V17 könnte auf die Anreicherung von Schlupfammoniak während der Versuche, die teilweise bei hohem Molverhältnis bis 2,5 durchgeführt wurden, zurückzuführen sein.

Im Rahmen der Versuchskampagne 2008 mit 20%iger Harnstofflösung konnte keine Erhöhung der Ammoniakkonzentration festgestellt werden. Trotz längerer Versuchsdauer an

insgesamt 5 Versuchstagen und Verbundbetrieb hat die NH_3 -Konzentration nie 2 mg/Nm^3 überschritten.

9.7.4.3.2 Kohlenmonoxid

Bei den meisten Versuchen konnte während der Eindüsung von Reduktionsmittel eine höhere mittlere CO-Konzentration im Vergleich zur CO-Konzentration unmittelbar vor und nach der Reduktionsmittelzugabe festgestellt werden. Die Ergebnisse sind zusammengefasst in Abbildung 9-33 dargestellt. Zu berücksichtigen ist, dass einige Werte zu niedrig sind, da der CO-Messbereich (max. 2500 mg/Nm^3) überschritten wurde. Diese Werte wurden mit einem roten Punkt markiert. Generell sind die CO-Werte wegen der zum Teil großen Schwankungen nur bedingt aussagekräftig. Bei Harnstoff ist dennoch ein Anstieg der CO-Erhöhung mit steigendem Molverhältnis erkennbar.

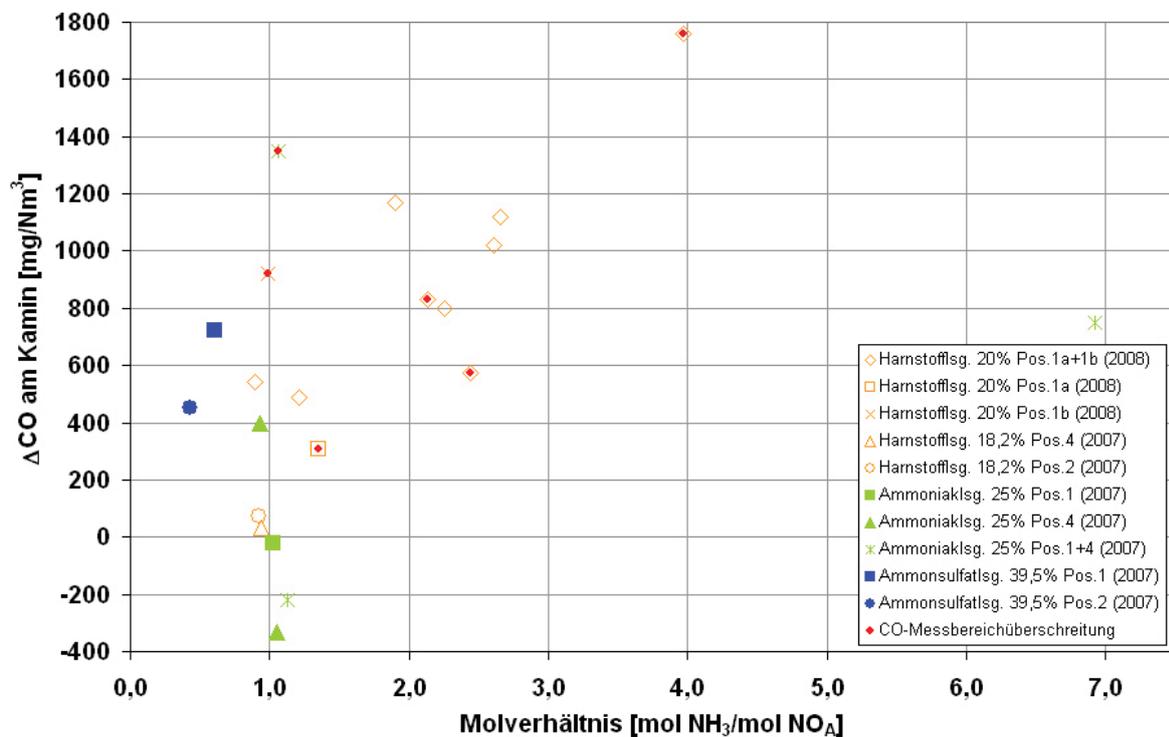


Abbildung 9-33: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen F)

9.7.4.3 Schwefeldioxid

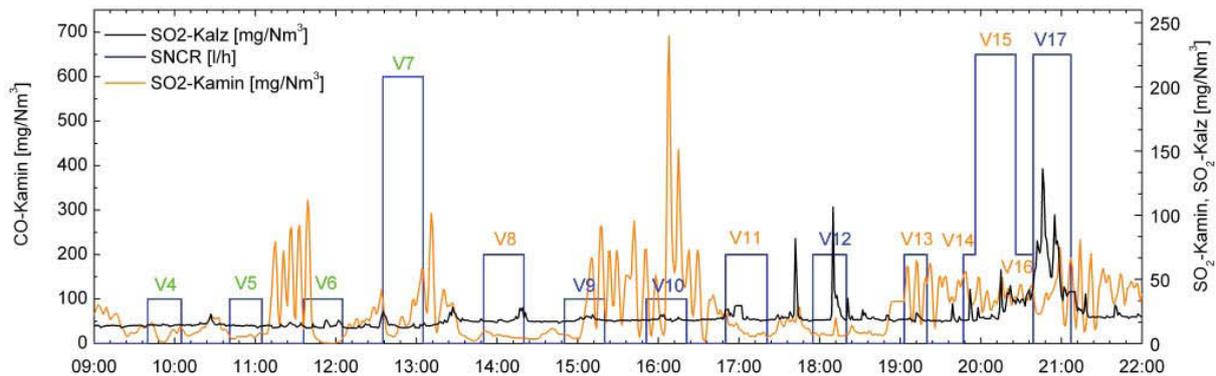


Abbildung 9-34: SO₂-Konzentration während der Versuche V4-V17 (2007)

Eine Erhöhung der SO₂-Konzentration infolge der Ammonsulfatzersetzung konnte am Kamin nicht eindeutig festgestellt werden. Zwar wurden während der Ammonsulfat-Versuche V9, V10 und V17 höhere SO₂-Konzentrationen am Kamin gemessen, jedoch kann der Anstieg nicht eindeutig auf Ammonsulfat zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 9-34). Der deutlichste Anstieg während des Versuches V10 ist durch den Ausfall der Rohmühle begründet. Da zur Zeit dieses Versuches anhand der Messung am Calcinator keine SO₂-Erhöhung festgestellt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die SO₂-Emissionen nicht durch das Reduktionsmittel verursacht worden sind. Gleiches gilt für den Versuch V9. Der SO₂-Anstieg zwischen den Versuchen V5 und V6 mit Ammoniak bestätigt, dass erhöhte SO₂-Konzentrationen unabhängig vom Reduktionsmittel auftreten können. Während des Versuches V12, bei dem im Vergleich zu V9 und V10 die doppelte Ammonsulfatmenge eingedüst wurde, konnte nur eine kurzzeitige, vermutlich brennstoffbedingte, SO₂-Spitze festgestellt werden.

Aus der Zersetzung von Ammonsulfat gebildetes SO₂ konnte hingegen mit Hilfe der Abgasmessung unmittelbar nach dem Calcinator während des Versuches V17 bei einem Molverhältnis von 1,36 eindeutig festgestellt werden. Da am Kamin zeitgleich keine signifikante SO₂-Erhöhung gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das gebildete Schwefeldioxid auf dem Weg durch den Wärmetauscharturm und die Rohmühle im Rohmaterial großteils gebunden wurde. In der Ofenanlage F wird durch Zugabe von Kalkhydrat zum Rohmehl die Einbindungsfähigkeit zusätzlich verstärkt.

9.7.4.4 Temperatureinfluss

Da im Calcinator an allen Eindüsepositionen etwa die gleiche Temperatur gemessen wurde, kann der Temperatureinfluss auf die Stickoxidreduktion bei der Ofenanlage F nicht bestimmt werden.

9.7.4.5 Einfluss der Betriebsweise

Durch gezielt eingestellten Sauerstoffmangel in der externen Brennkammer und die anschließende Vermischung des Abgases mit dem Abgas vom Drehrohrföfen kann das Stickoxidniveau bei der Ofenanlage F generell niedrig, d.h. unter 700 mg/Nm^3 , gehalten werden. In Abbildung 9-35 ist die Abhängigkeit der NO_2 -Konzentration von der CO-Konzentration (ohne Eindüsung von Reduktionsmittel) der beiden Versuchskampagnen ersichtlich. Bei niedrigen CO-Werten zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang mit der NO_2 -Konzentration. Die parallel verschobenen Datenbereiche der beiden Kampagnen ergeben sich durch die Produktion von unterschiedlichen Klinkersorten. Während im Betrachtungszeitraum 2008 Portlandklinker (Normalklinker) produziert wurde, wurde 2007 C_3A -freier HS-Klinker (sulfatbeständiger Klinker) erzeugt, bei welchem das NO_2 -Niveau deutlich niedriger ist. Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte jedenfalls keine Beeinflussung der NO-Reduktion durch das unterschiedliche NO-Niveau festgestellt werden.

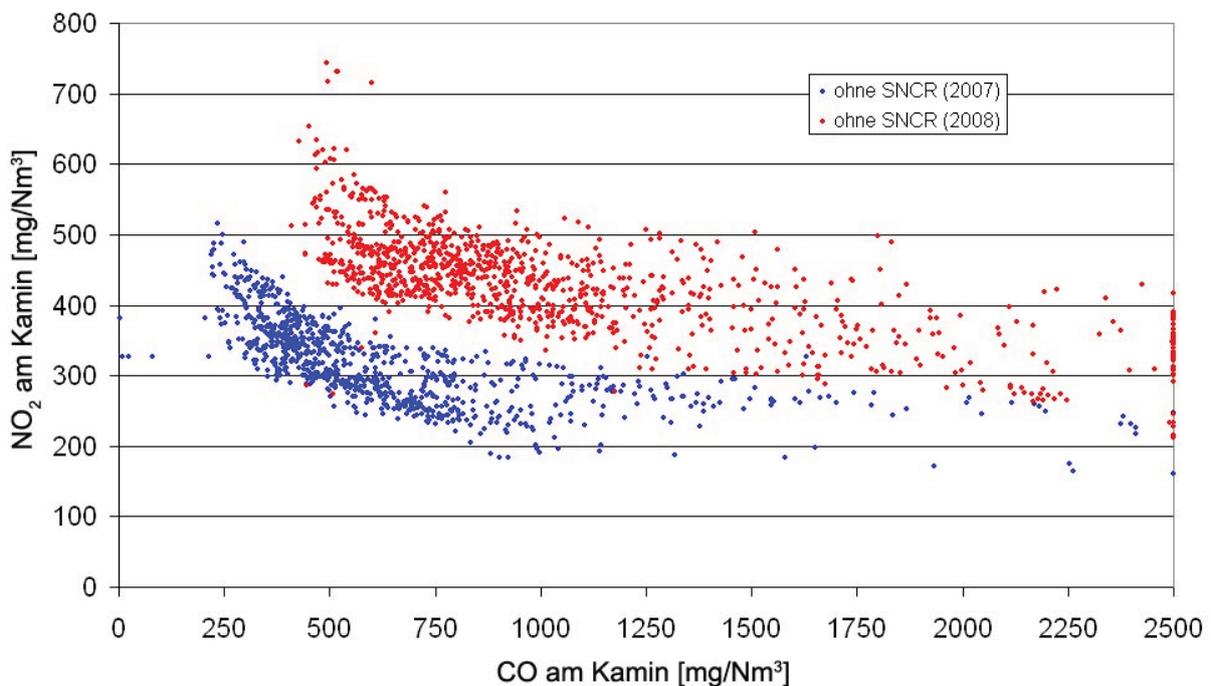


Abbildung 9-35: Zusammenhang zwischen der NO_2 - und der CO-Konzentration am Kamin (ohne Reduktionsmittelzugabe)

9.8 Ofenanlage G

Die Vorwärmung des Rohmehles erfolgt in einem vierstufigen Zyklonwärmetauscher. Da kein Calcinator existiert, wird das Rohmehl im unteren Teil des Wärmetauschers bzw. im Einlaufbereich des Drehrohres entsäuert. Die Brennstoffe (Kohle, Petkoks) werden ausschließlich primärseitig über den Brenner im Drehrohr zugeführt. Zur Zeit der Versuche wurden keine Alternativbrennstoffe eingesetzt, weshalb auf einen Bypassabzug verzichtet werden konnte.

Eine Besonderheit stellt der SO₂-Wäscher dar, der aufgrund des erhöhten Schwefelgehaltes in den Rohmaterialien errichtet werden musste. Das durch den Waschprozess abgekühlte Abgas wird nach Verlassen des Wäschers direkt im Kamin mit heißer Abluft vom Klinkerkühler vermischt, um eine Taupunktunterschreitung zu verhindern. Aus diesem Grund war auch der Sauerstoffgehalt am Kamin mit ca. 15 Vol% im Vergleich zu den übrigen Ofenanlagen deutlich höher.

9.8.1 Eindüsepositionen

Vor den SNCR-Versuchen wurde das Temperaturfeld in zwei Ebenen, die für die Eindüsung geeignet erschienen, gemessen. Je Ebene wurde die Temperatur an insgesamt 36 Punkten über den gesamten Querschnitt bestimmt. In Abbildung 9-36 ist erkennbar, dass in der tiefer liegenden Ebene große Temperaturunterschiede herrschen. In unmittelbarer Nähe der Mehlzufuhr durch Zyklon 3 (Z3) ist die Temperaturabsenkung durch das kühlere Material erkennbar. In diesem Bereich wurden Temperaturen unter 830°C gemessen. Da das eintretende Mehl sofort vom heißen Ofenabgas mitgerissen wird, ist der Abkühlungseffekt in dieser Ebene noch gering. So konnten in der gleichen Ebene auch Temperaturen bis 1140°C gemessen werden. Wegen der für die Entstickung zum Teil zu hohen Temperaturen wurden die Eindüsepositionen oberhalb dieser Ebene gewählt. Position 1 befand sich etwa 1m über der Mehlaufgabe, auf der drehröhrabgewandten Seite. Die Temperaturmessung an dieser Stelle ergab 1000°C. Der zweite Flansch für die Einbringung von Reduktionsmitteln wurde etwa 2m über der Mehlaufgabe, auf der zur Mehlaufgabe gegenüberliegenden Seite angebracht. Die gleichmäßigere Temperaturverteilung in der höher gelegenen Ebene zeigt, dass sich der Mehlteppich bereits gut über den Querschnitt verteilt hat.

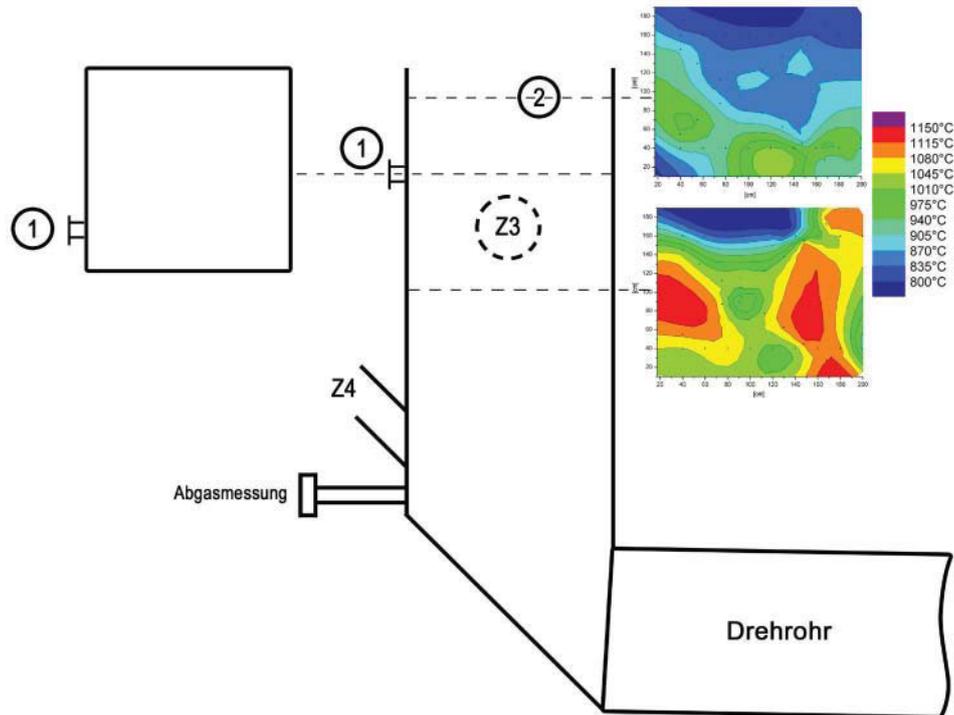


Abbildung 9-36: Eindüsepositionen an der Ofenanlage G

9.8.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Bei den Versuchen wurden Harnstofflösungen mit unterschiedlicher Konzentration bei den beiden in Abbildung 9-36 dargestellten Eindüsepositionen getestet. Da am Kamin keine CO-Messung zur Verfügung stand, konnte nicht festgestellt werden, inwieweit die Reduktionsmitteleindüseung den CO-Ausbrand beeinflusst hat.

9.8.3 Versuchsergebnisse

9.8.3.1 NO-Reduktionsrate

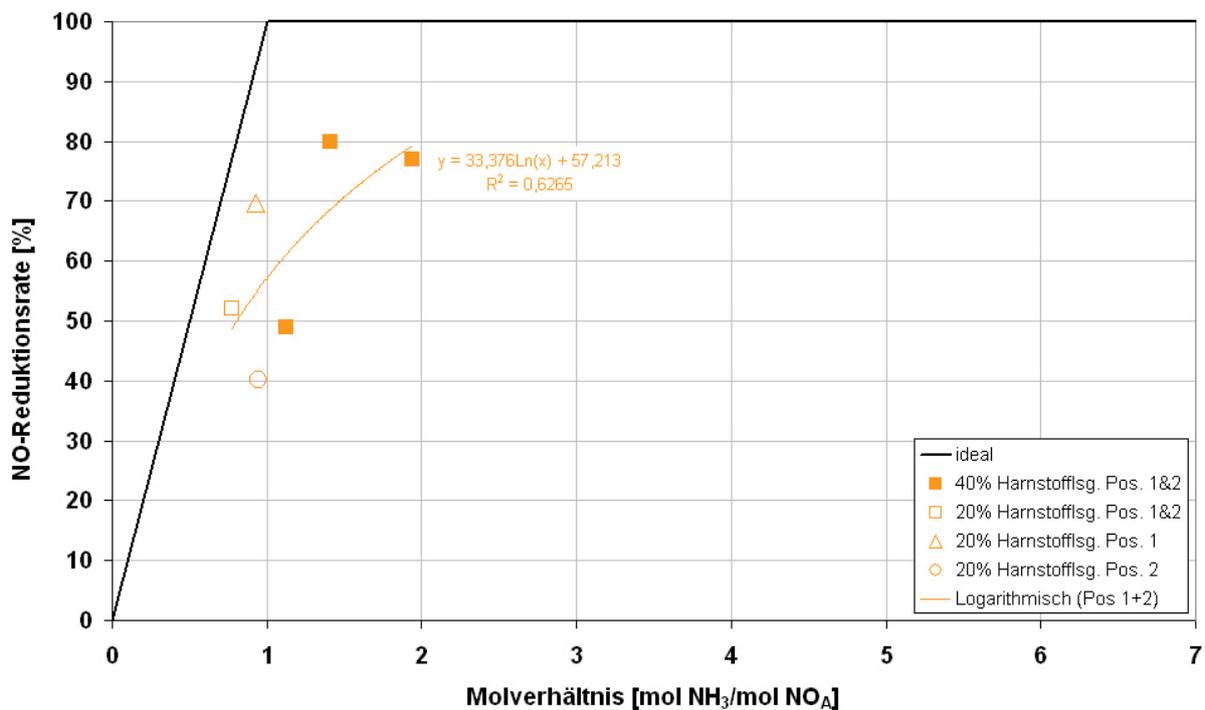


Abbildung 9-37: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen G

Aus den Versuchsergebnissen sind keine wesentlichen Unterschiede durch die Verwendung von 20%iger bzw. 40%iger Harnstofflösung erkennbar. Bei nahezu stöchiometrischem Molverhältnis wurde mit zwei Düsen bei beiden Konzentrationen eine NO-Reduktionsrate von ca. 50% erreicht.

Aus Abbildung 9-37 ist anhand der Versuche mit 20%iger Harnstofflösung erkennbar, dass die Eindüseposition 1 im Vergleich zur zweiten Eindüseposition für die Entstickung deutlich besser geeignet ist. In der tiefer gelegenen Ebene wurde mit einer Düse die Stickoxidkonzentration um 70% verringert, während bei Position 2 nur 40% der Stickoxide reduziert werden konnten. Bei Verwendung von Düsen in Position 1 und 2 liegt die NO-Reduktionsrate mit etwa 50% erwartungsgemäß dazwischen. Die unterschiedliche Reduktionswirkung in den Eindüseebenen kann durch die tendenziell höhere Temperatur und vermutlich die bessere Vermischung in der unteren Eindüseebene infolge der Mehlzufuhr von Zyklon 3, erklärt werden.

9.8.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

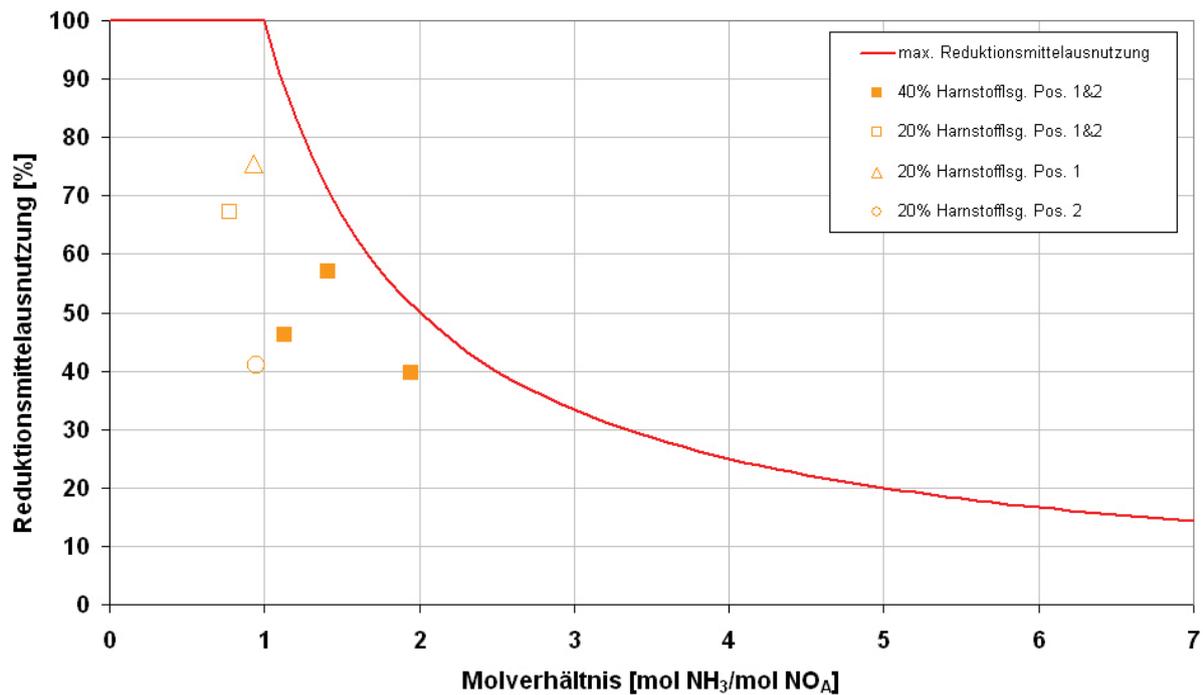


Abbildung 9-38: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen G

Die Versuchsergebnisse mit 20%iger Harnstofflösung zeigen, dass sich durch die Verwendung von zwei Düsen eine tendenziell bessere Reduktionsmittelausnutzung ergeben hat. Die Reduktionsmittelausnutzung sollte bei gleichbleibenden Verhältnissen zwischen den mit einer Düse erzielten Werten, also bei ca. 58% liegen. Tatsächlich beträgt die Reduktionsmittelausnutzung 67%. Das Ergebnis entspricht jedenfalls den Erwartungen, dass sich das Reduktionsmittel mit zwei Düsen besser verteilen lässt.

9.8.3.3 Sekundäremissionen

9.8.3.3.1 Ammoniak

Eine Ammoniak-Messung stand während den Versuchen nicht zur Verfügung. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass am Kamin kein NH₃-Schlupf messbar ist, weil Ammoniak im SO₂-Wäscher absorbiert werden würde. Zur Überprüfung wurden nach den Versuchen Suspensionsproben entnommen und analysiert. Im Washwasser des SO₂-Wäschers konnte ein erhöhter Ammoniumgehalt (22,8 g NH₄/l) festgestellt werden. Umgerechnet auf Harnstofflösung würde dieser Ammoniumgehalt etwa einer Konzentration von 4% entsprechen. Da sich im Zusammenhang mit der NH₄-Anreicherung im Washwasser Probleme durch Kristallisation im Wäscher bzw. bei der Entwässerung des REA-Gipses ergeben, wäre eine Rückführung des Washwassers in den für die Entstickungsreaktionen geeigneten Temperaturbereich zielführend. Die Konzentration könnte durch Zumischen von Harnstoffgranulat erhöht werden. Schlupf-Ammoniak könnte auf diese Weise erneut in der Entstickungsanlage genutzt werden.

9.9 Ofenanlage H

Ein 5-stufiger Zyklonwärmetauscher sorgt für die Vorwärmung des Rohmaterials. Die Kalzinierung erfolgt in einem PREPOL-MS-CC Calcinator (**M**ulti **S**tage **C**ombustion – **C**ombustion **C**hamber; Krupp Polysius AG) mit externer Brennkammer, in welcher rund die Hälfte der benötigten Energie durch Verbrennung von Kohle und BRAM erzeugt wird. Die Brennkammer ist mit dem MS-CC Calcinator über eine Leitung verbunden. Durch Luft- und Mehlstufung wird bei diesem Verfahren eine Reduzierung der im Drehrohr gebildeten Stickoxide erreicht. Die restlichen Brennstoffe werden im unteren Teil des Calcinator (Ganzreifen) bzw. am Hauptbrenner (Kohle) aufgegeben. Oberhalb der Altreifenchargierung befindet sich der Bypass, über welchen maximal 5% der gesamten Abgasmenge des Drehrohrofens abgezogen werden (vgl. Abbildung 9-39).

9.9.1 Eindüsepositionen

Die Reduktionsmittel wurden an vier Positionen oberhalb der Verbindungsleitung zur Brennkammer in den Calcinator eingedüst. Die Positionen 1 und 2 lagen ca. 18 m unterhalb der Positionen 3 und 4. Die Temperaturmessung vor den SNCR-Versuchen hat bei den Positionen auf der drehrohrabgewandten Seite im Vergleich zu den Eindüsesstellen auf der gegenüberliegenden Seite höhere Temperaturen ergeben. Die unterschiedlichen Temperaturniveaus deuten auf Strahlenbildung im Calcinator hin. Durch die Zugabe von Tertiärluft für den Brennstoffausbrand im oberen Calcinatorbereich und die darauf folgende Mischkammer sollten die Strahlen jedenfalls verteilt werden.

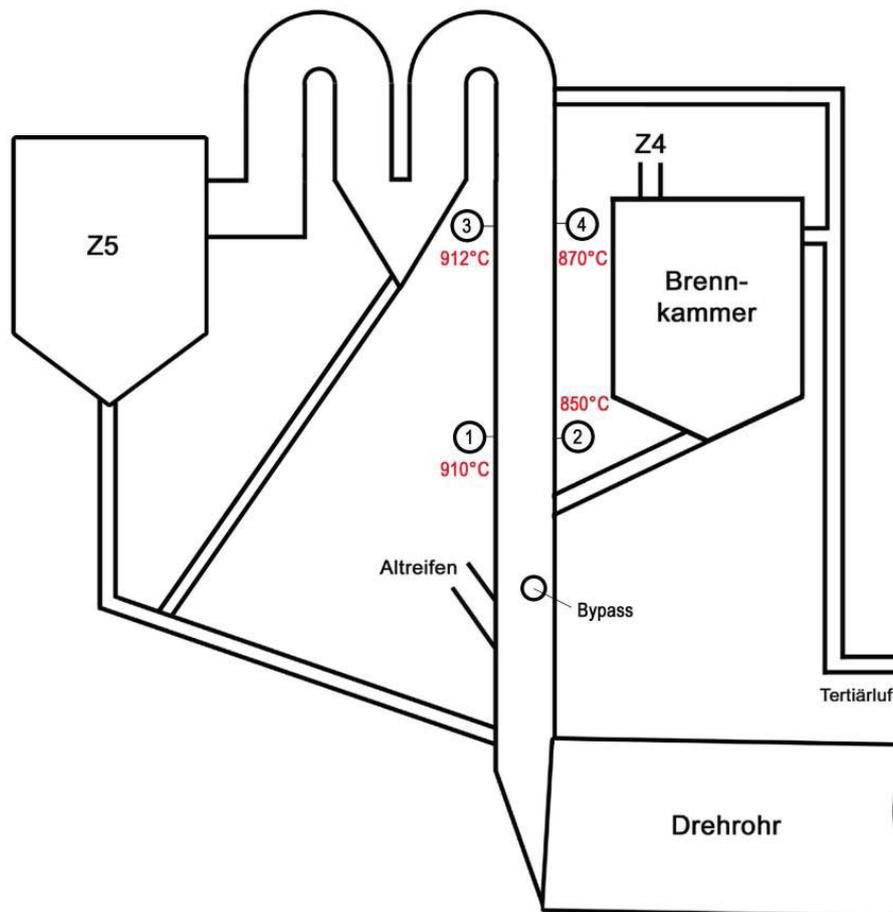


Abbildung 9-39: Eindüsepositionen an der Ofenanlage H

9.9.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Bei den Versuchen wurde 40%ige Harnstoff- und Ammonsulfatlösung verwendet. In den zwei gewählten SNCR-Ebenen wurde die Reduktionswirkung mit einer bzw. zwei Düsen untersucht.

Neben der Abgasanalyse am Kamin stand eine Messung am Ofeneinlauf und beim Zyklon 4 zur Verfügung. Die Messwerte am Ofeneinlauf waren wegen der starken Schwankungen für die Auswertung unbrauchbar. Die Sauerstoff- und Stickoxidmessung am Zyklon 4 wurde bei den Versuchen benutzt, um Änderungen frühzeitig erkennen zu können. Der Abgasvolumenstrom am Kamin wurde unmittelbar vor den Versuchen im Zuge der Überprüfung der kontinuierlichen Abgasmessung bestimmt.

9.9.3 Versuchsergebnisse

9.9.3.1 NO-Reduktionsrate

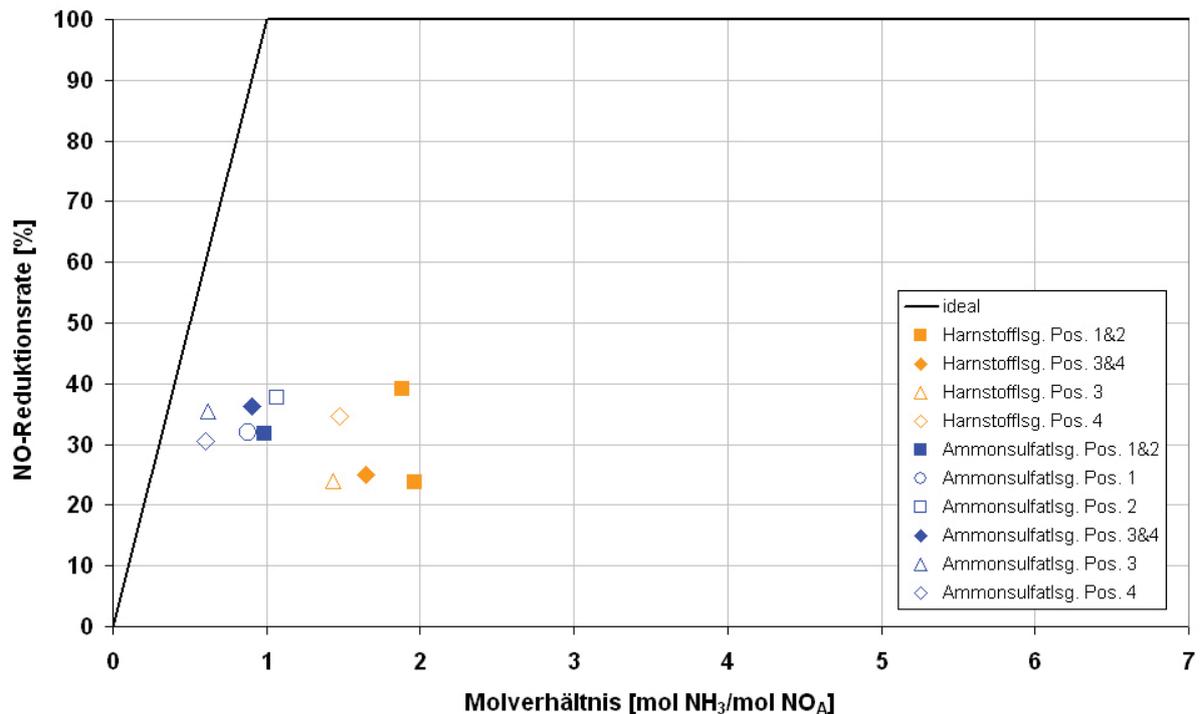


Abbildung 9-40: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen H

Abbildung 9-40 zeigt, dass generell niedrige NO-Reduktionsraten erzielt wurden. Außerdem ist eine Abhängigkeit vom Molverhältnis nicht ersichtlich. Mit 4500 tato ist die Ofenanlage H die größte der untersuchten Anlagen. Folglich musste bei dieser Anlage auch die größte Querschnittsfläche ($\varnothing=4\text{m}$) abgedeckt werden. Die Anlagengröße und die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass das Reduktionsmittel schlecht im Ofenabgas verteilt wurde. In Kapitel 8.3.2 wurde gezeigt, dass Abweichungen vom optimalen Temperaturfenster, unzureichende Verweilzeit sowie schlechte Vermischung eine Verschiebung der Trendlinie in Richtung niedrigere NO-Reduktionsraten sowie eine Abflachung der Kurve bewirken können. Nachdem die Temperatur erfahrungsgemäß ausreichend hoch war und die Verweilzeit durch die Länge des Calcinators im Vergleich zu den meisten anderen Ofenanlagen deutlich höher war, können die niedrigen NO-Reduktionsraten auf schlechte Durchmischung zurückgeführt werden. Grund für die schlechte Durchmischung waren die große Querschnittsfläche des Calcinators bzw. der zu niedrige Treibmitteldruck, sodass sich ab dem Eindüsepunkt vermutlich reduktionsmittelreiche Strähnen gebildet haben. Eine Steigerung der Reduktionsmittelmenge führt daher nur zu einer geringfügigen Verbesserung des Reduktionsergebnisses, da der Überschuss nur lokal innerhalb des Sprühkegels gesteigert wird, während außerhalb der Strähnen kaum Reduktionsmittel vorhanden ist.

Ob die Ammonsulfatlösung bezogen auf das Molverhältnis wie bereits bei der Ofenanlage D und F besser wirkt als Harnstofflösung, kann auf Basis der Versuchswerte nicht bestimmt

werden. Zwar wurden mit Ammonsulfat bei deutlich niedrigerem Molverhältnis vergleichbare NO-Reduktionsraten erreicht, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch Harnstofflösung bei niedrigerem Molverhältnis ähnlich reagiert hätte.

Unterschiede aufgrund der Eindüseebene bzw. –position können aus den Versuchen nicht abgeleitet werden.

9.9.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

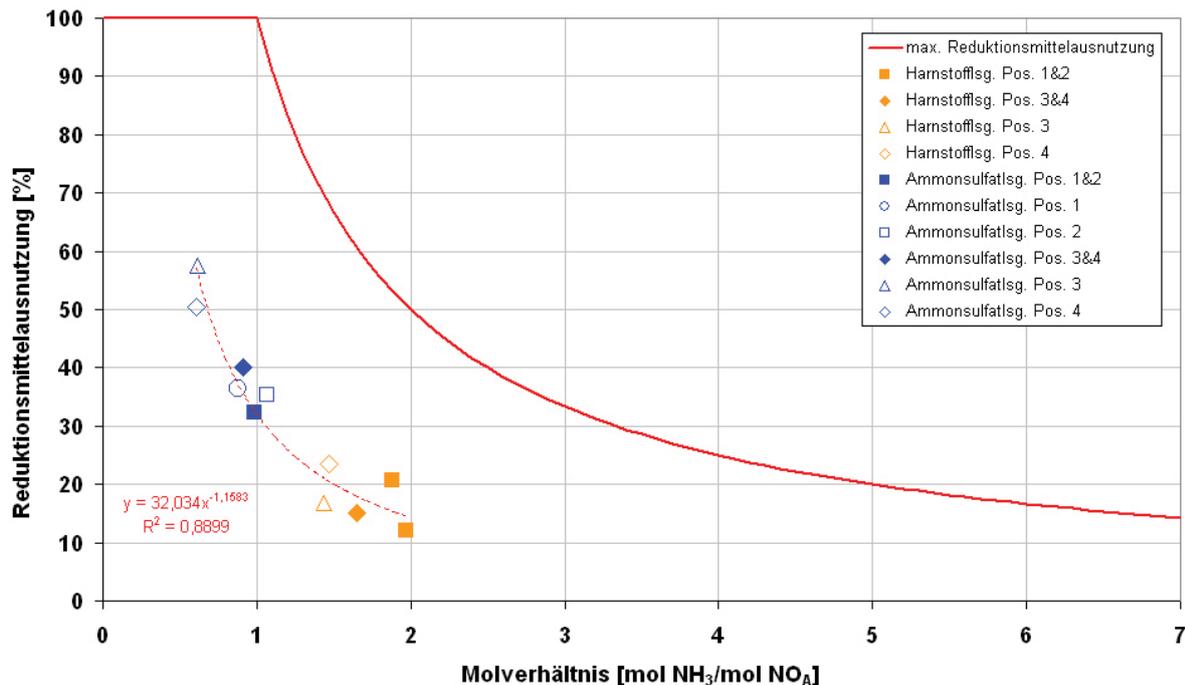


Abbildung 9-41: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen H

Auffallend ist, dass alle Werte auf einer Kurve annähernd parallel zur Kurve der maximalen Reduktionsmittelausnutzung liegen, bei welcher die Abnahme der Reduktionsmittelausnutzung durch den Überschuss an Reduktionsmittel begründet ist (Annahme: ideale Reduktion). Die parallele Trendlinie der Versuchswerte bestätigt daher die Annahme, dass das Reduktionsmittel schlecht im Calcinator verteilt wurde (vgl. Kapitel 8.3.2.4). Die Erhöhung des molaren Verhältnisses führt zu keiner zusätzlichen Reduktion, da innerhalb der reduktionsmittelreichen Strähne die maximal mögliche Reduktion bereits erreicht wurde. Aus diesem Grund nimmt die Reduktionsmittelausnutzung entsprechend dem Überangebot an Wirksubstanz ab.

9.9.3.3 Sekundäremissionen

9.9.3.3.1 Kohlenmonoxid

Das CO-Niveau war beim Ofen H mit durchschnittlich 630 mg/Nm³ relativ niedrig. Auch die CO-Erhöhung bei Reduktionsmittelzugabe kann im Vergleich zu den anderen Ofenanlagen

bei der Ofenanlage H vernachlässigt werden (vgl. Abbildung 9-42). Bei Einbringung des Reduktionsmittels vor der Mischkammer sind demnach Verweilzeit und Temperatur ausreichend hoch, sodass sich die Verzögerung des CO-Ausbrandes infolge der Reduktionsmittelzugabe kaum auswirkt.

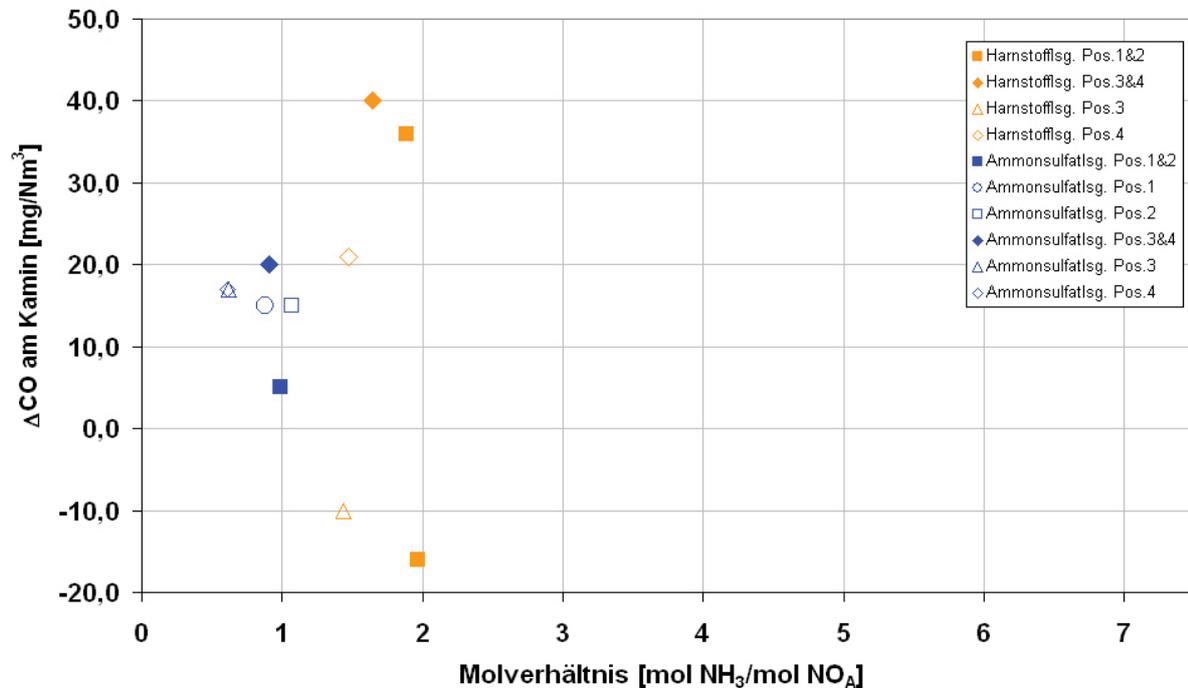


Abbildung 9-42: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen H)

9.9.3.3.2 Schwefeldioxid

Während der Eindüsung von Ammonsulfat konnte keine Erhöhung der SO₂-Konzentration beobachtet werden.

9.9.3.4 Einfluss der Brennstoffe

Während den Versuchen musste wegen Problemen bei der BRAM-Dosierung der Brennstoffmix zwei Mal angepasst werden (vgl. Linie 1 und 2 in Abbildung 9-43). Zeitgleich konnten kurzzeitige Kohlenmonoxidspitzen beobachtet werden, die das Stickoxidniveau beeinflusst haben. Ab Versuch 6 ist das Stickoxidniveau nach Erhöhung der BRAM-Menge bzw. Verringerung der Kohlenmenge in der Brennkammer gestiegen. Die Veränderung des Basisniveaus hat sich jedoch nicht merklich auf die NO-Reduktionsrate ausgewirkt.

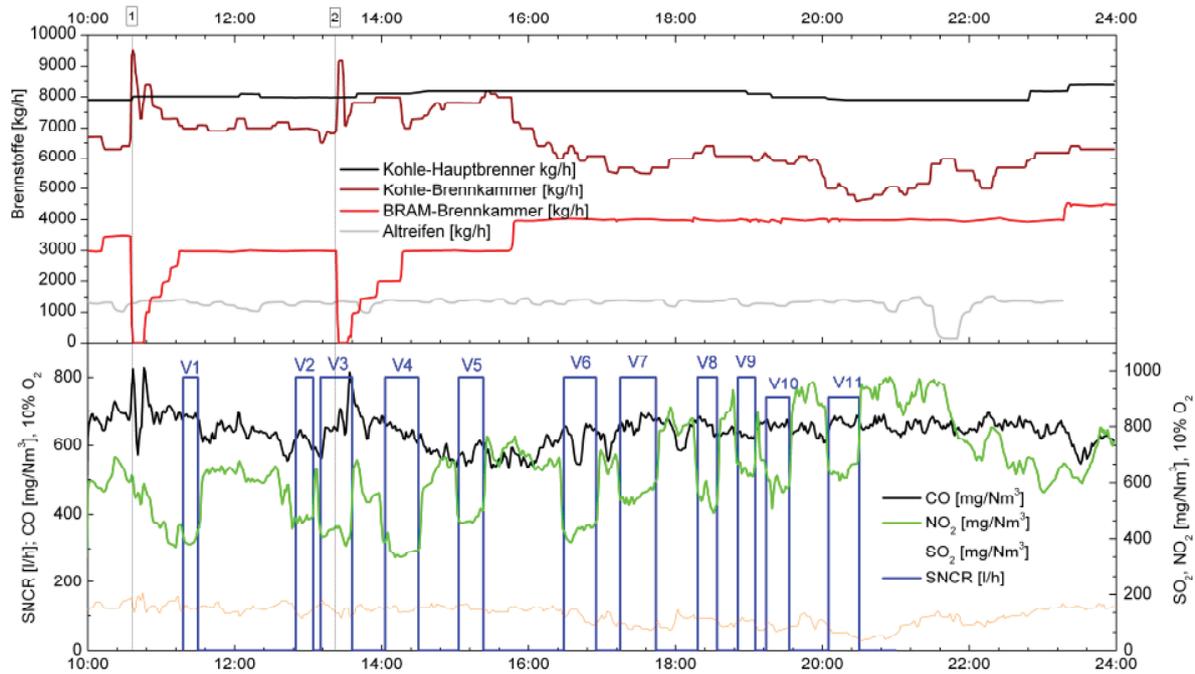


Abbildung 9-43: Brennstoffmischung während den Versuchen V1-V11 (Ofen H)

9.10 Ofenanlage I

Die Vorwärmung des Rohmaterials erfolgt in einem zweisträngigen, vierstufigen Zyklonwärmetauscher. Die Kalksteinsäuerung findet im unteren Bereich des Zyklonwärmetauschers und im Einlaufbereich des Drehrohres statt, da kein Calcinator existiert. Der Bypassstrom wird zwischen den zwei Strängen entnommen und beträgt üblicherweise 4% der gesamten Ofenabgasmenge.

Im Bereich des Ofeneinlaufes können unzerkleinerte Altreifen über ein Schleusensystem aufgegeben werden. Der Großteil der benötigten Energie wird primärseitig durch die Verbrennung von Braunkohlenstaub, Tiermehl, Lösemittel, Altöl und BRAM erzeugt. Während den Versuchen wurde kein Altöl eingesetzt. Außerdem wurde auf die Zugabe von BRAM verzichtet, um für die Entstickungsversuche ein möglichst hohes NO-Basisniveau einzustellen. Die Stickoxidkonzentration wird wesentlich von der Verwendung von BRAM am Hauptbrenner beeinflusst, da die damit verbundene unvollkommene Verbrennung das Stickoxidniveau senkt. Eine Reduzierung des NO-Niveaus kann aus dem gleichen Grund auch durch die Altreifenzugabe stattfinden. Da auf die Reifenzugabe aus wirtschaftlichen und produktionstechnischen Gründen nicht verzichtet werden konnte, wurden bei allen Versuchen Altreifen aufgegeben.

9.10.1 Eindüsepositionen

Die Reduktionsmittel wurden in einer Ebene oberhalb des Bypassabzuges und der Rohmehlzufuhr durch die Zyklone Z3A und Z3B an insgesamt 10 verschiedenen Positionen getestet. Zusätzlich zur bestehenden Harnstoffgranulataufgabe (Positionen a&b) wurden je Strang vier weitere Flansche für die Einbringung von flüssigen Reduktionsmitteln angebracht (Positionen 1-8).

Vor den Versuchen wurden die Temperaturen in einem Strang gemessen. Demnach treten auf der drehrohrabgewandten Seite (Positionen 3&4) höhere Temperaturen auf (vgl. Abbildung 9-44).

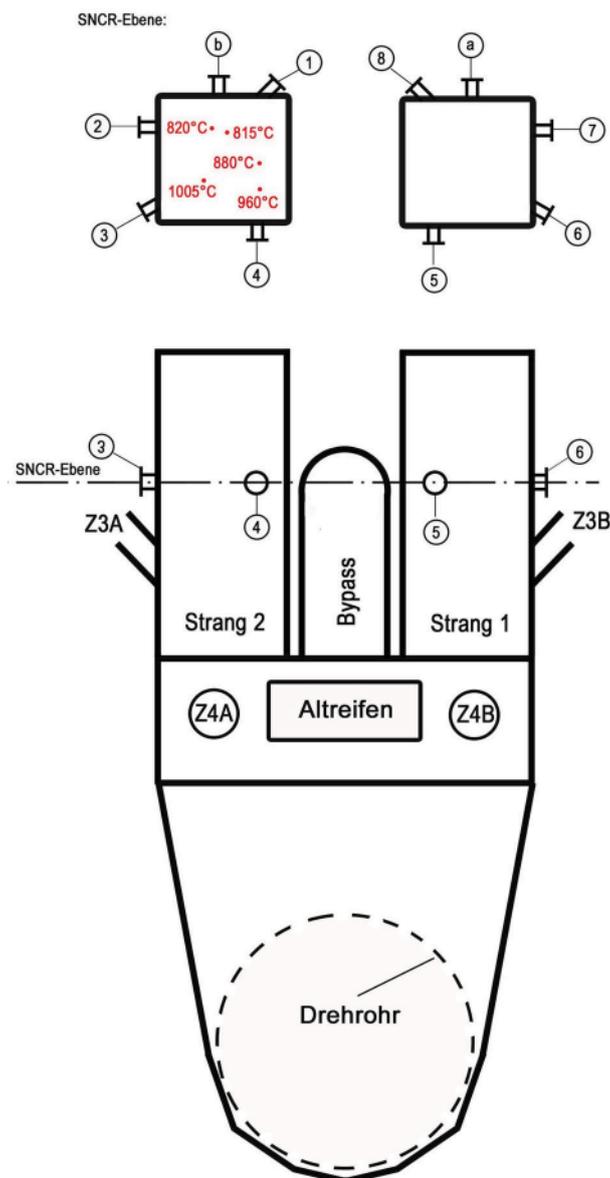


Abbildung 9-44: Eindüsepositionen an der Ofenanlage I

9.10.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Getestet wurde 40%ige Harnstofflösung im Vergleich zur bestehenden Harnstoffgranulatdosierung. Bei den Versuchen wurde je Strang eine Düse verwendet, wobei jeweils symmetrisch in die beiden Stränge eingedüst wurde (z.B.: Position 1&8).

Zusätzlich zur Abgasmessung am Kamin wurde die NO_2 -Konzentration auch im Ofeneinlauf gemessen. Dadurch war die Beobachtung des NO_2 -Niveaus auch während der Einbringung von Reduktionsmittel möglich. Für den Abgasvolumenstrom am Kamin wurde ein berechneter Wert herangezogen, da bei der Ofenanlage der Volumenstrom nicht kontinuierlich gemessen wird.

9.10.3 Versuchsergebnisse

9.10.3.1 NO-Reduktionsrate

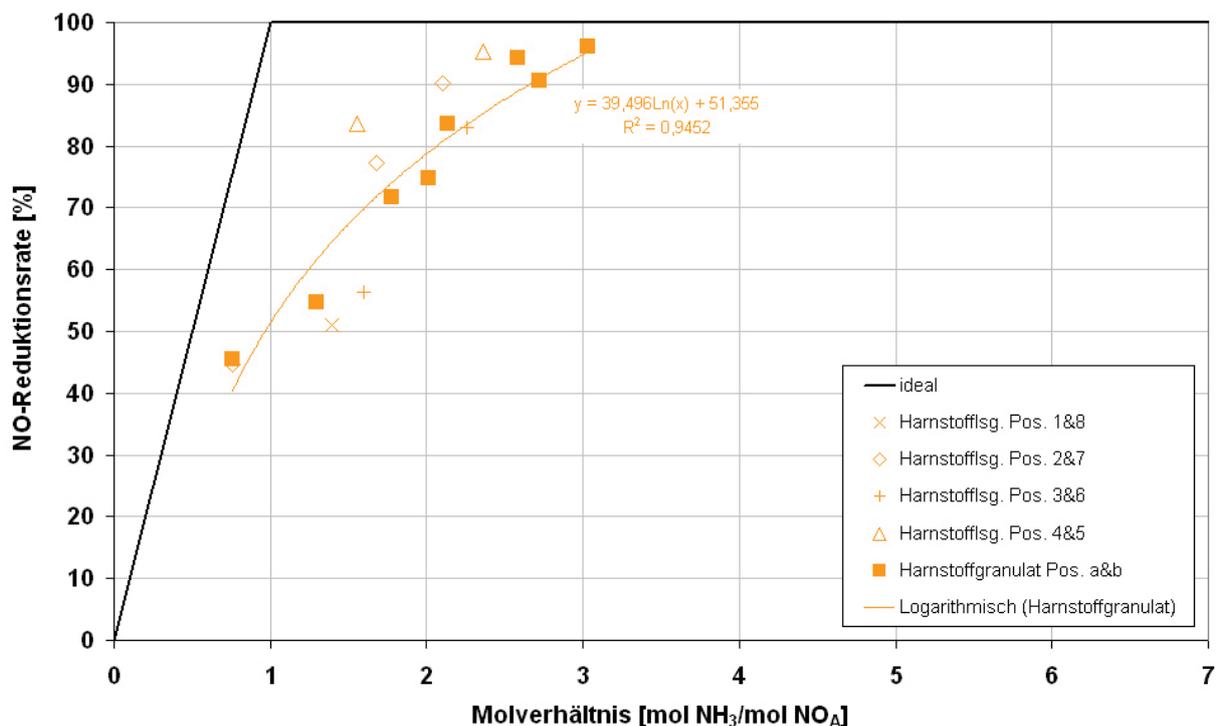


Abbildung 9-45: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen I

Mit Harnstoffgranulat und Harnstofflösung konnten entgegen den Erwartungen vergleichbare NO-Reduktionsraten erzielt werden. Zu berücksichtigen ist, dass das Harnstoffgranulat im Gegenstrom eingedüst wurde, wodurch sich vermutlich eine mit der Harnstofflösung vergleichbar gute Vermischung mit dem Ofenabgas ergeben hat. Generell wurden bei der Ofenanlage I sehr hohe NO-Reduktionsraten erreicht.

Die NO-Reduktionsraten lagen je nach Molverhältnis und Eindüseposition zwischen 45% und 96%. Bei Harnstoffgranulat können die berechneten NO-Reduktionsraten gut durch einen logarithmischen Trend dargestellt werden (vgl. Abbildung 9-45). Mit Harnstofflösung ergaben

sich abgesehen von zwei Versuchen tendenziell bessere Ergebnisse. Die Positionen 1&8 und 3&6 sind gemäß den durchgeführten Versuchen im Vergleich zu den übrigen Positionen schlechter zu bewerten. Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse dürften die hohen Temperaturunterschiede in der gewählten Eindüseebene sein, die im wesentlichen auf die Rohmehlzufuhr knapp unterhalb der Eindüsepositionen zurückgeführt werden können.

9.10.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

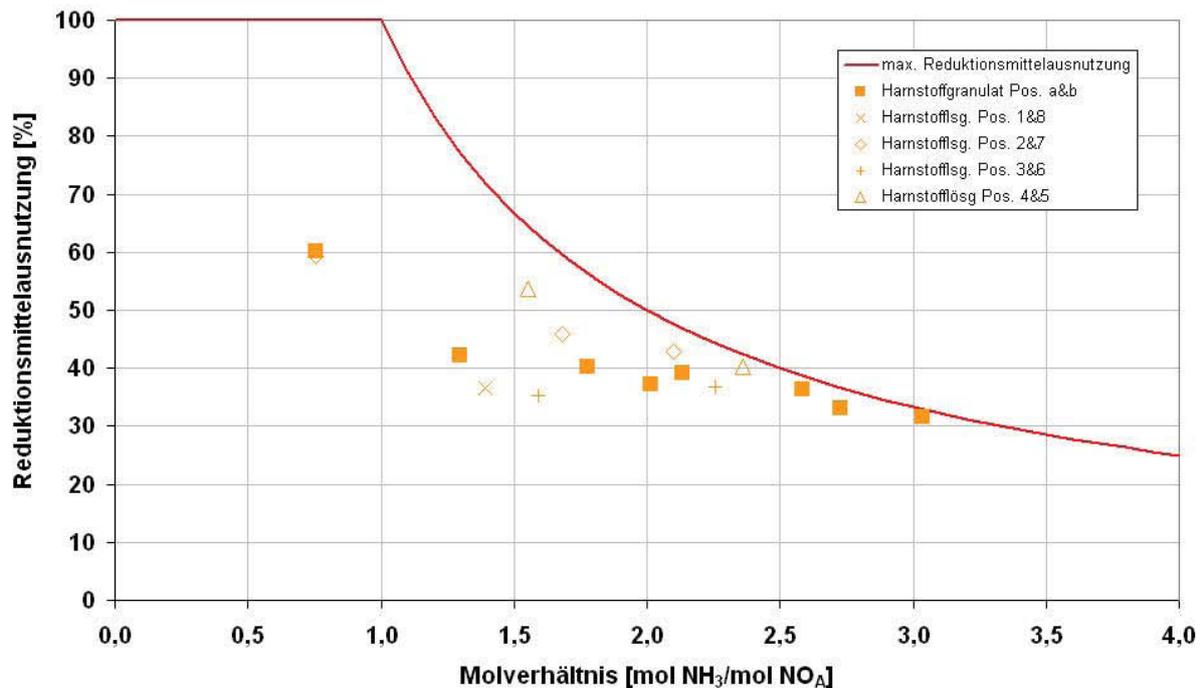


Abbildung 9-46: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen I

Die Reduktionsmittelausnutzung sinkt erwartungsgemäß mit steigendem Molverhältnis. Ab einem zweifachen Reduktionsmittelüberschuss liegen die berechneten Werte aus den Versuchen nur knapp unterhalb der maximal möglichen Reduktionsmittelausnutzung.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die gewählte Eindüseebene für die Entstickung sehr gut geeignet ist.

9.10.3.3 Sekundäremissionen

9.10.3.3.1 Kohlenmonoxid

Die gemessene Kohlenmonoxidkonzentration am Kamin war während der Versuche trotz Altreizzugabe mit etwa 100-200 mg/Nm³ sehr niedrig. Erst gegen Ende der Versuchskampagne stiegen die CO-Werte durch die Zufeuerung von BRAM wieder merklich an (vgl. Linie 1 in Abbildung 9-47). Während der Einbringung von festem bzw. flüssigem Harnstoff konnte nur eine geringfügige Erhöhung der mittleren CO-Konzentration festgestellt werden (vgl. V13 bis V16 in Abbildung 9-47). In Abbildung 9-48 ist der Zusammenhang

zwischen Molverhältnis und CO-Erhöhung dargestellt. Obwohl die Konzentrationsunterschiede gering sind, erhöht sich ΔCO tendenziell, wie bei den meisten anderen Ofenanlagen, mit steigendem Molverhältnis.

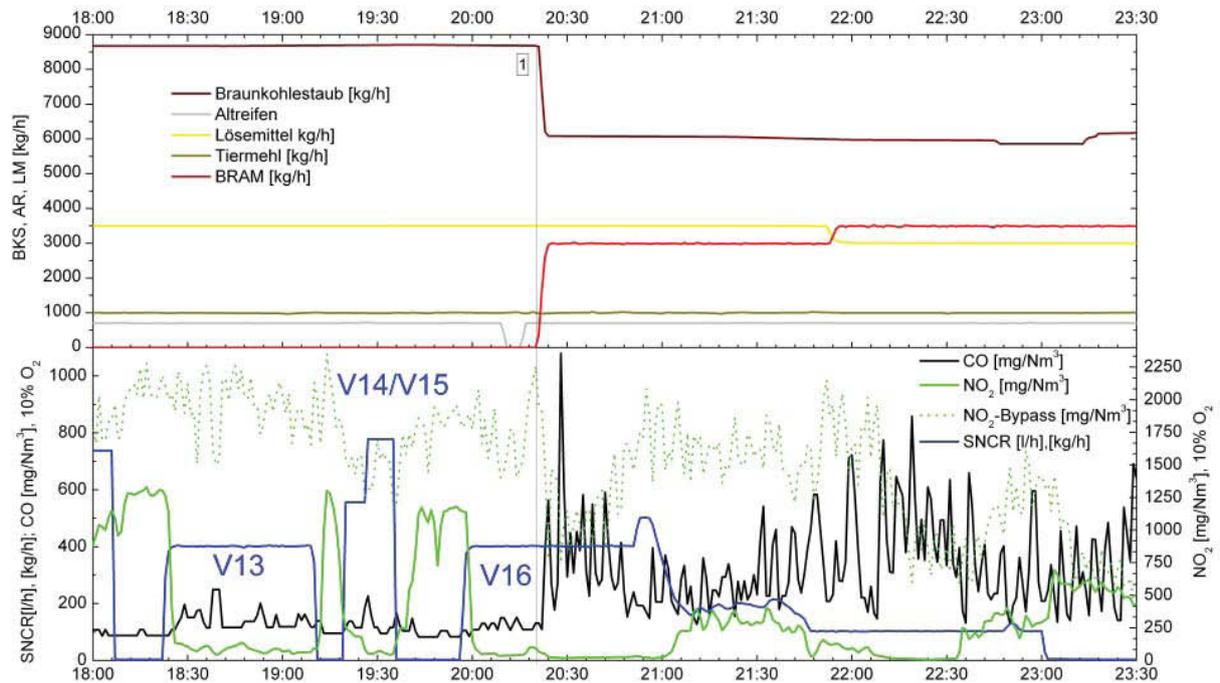


Abbildung 9-47: Erhöhung der CO-Konzentration durch BRAM (Ofen I)

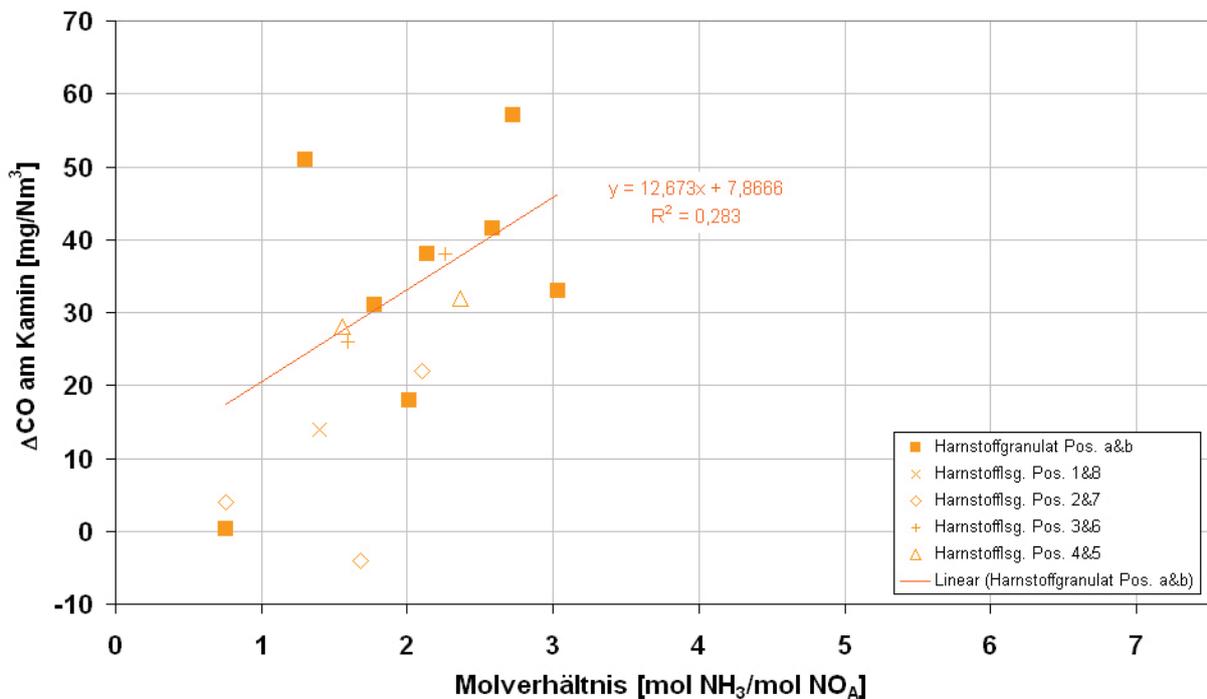


Abbildung 9-48: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen I)

9.11 Ofenanlage J

Die Ofenanlage J ist gleich aufgebaut wie die Ofenanlage A. Auch die Kapazität der Anlage ist mit 2800 tato Klinker ähnlich. Das Rohmehl wird in einem zweisträngigen, vierstufigen Zyklonwärmetauscher erwärmt. Von den zwei untersten Zyklonstufen wird das Rohmehl einem erweiterten Schacht (vgl. Abbildung 9-49 und Abbildung 9-50: Z3A, Z3B und Z4A, Z4B) zugeführt. Die Brennstoffzugabe erfolgt am Hauptbrenner (Steinkohle), im Bereich des Schachtes (Steinkohle, Tonschiefer/Steinkohle-Mischung) und des Ofeneinlaufes (Altreifen). Die Altreifen werden unzerkleinert über ein Schleusensystem auf der drehrohrabgewandten Seite aufgegeben. Auf der gegenüberliegenden Seite wird der Bypassstrom abgezogen.

9.11.1 Eindüsepositionen

Im Rahmen von zwei Versuchskampagnen wurden Eindüsepositionen entlang des Schachtes getestet.

Versuchskampagne J1:

Die Reduktionsmittel wurden an zwei Eindüsestellen getestet (vgl. Abbildung 9-49). Die Temperaturmessung ergab eine Temperatur von 1030 °C bei der tiefer liegenden Position 1 im Bereich des Ofeneinlaufes. Da sich diese Eindüseposition unterhalb des Bypassabzuges befand, wurde das Bypassgebläse während der Eindüsung an dieser Stelle abgestellt. Bei der zweiten, höher gelegenen Position zwischen der Kohle- und Tonschieferzugabe, wurde eine Temperatur von 845 °C gemessen. Eine Beeinflussung zwischen den konkurrierenden Entstickungs- und Verbrennungsreaktionen war daher zu erwarten.

Versuchskampagne J2:

Im Unterschied zur ersten Versuchskampagne wurde bei der zweiten Versuchskampagne Spezialklinker gebrannt, wodurch das Stickoxidniveau deutlich höher war. Die Temperatur wurde insgesamt an 16 Positionen entlang des Schachtes gemessen. Bedingt durch die Kalzinierung ist die Temperaturverteilung im Schacht relativ konstant. Alle Positionen befinden sich über dem Bypass-Abzug. Bei den Positionen 1-4, 15 und 16 wurden die Düsen normal zur Schachtoberfläche angebracht, sodass bei diesen Positionen entgegengesetzt zur Abgasströmung eingedüst wurde.

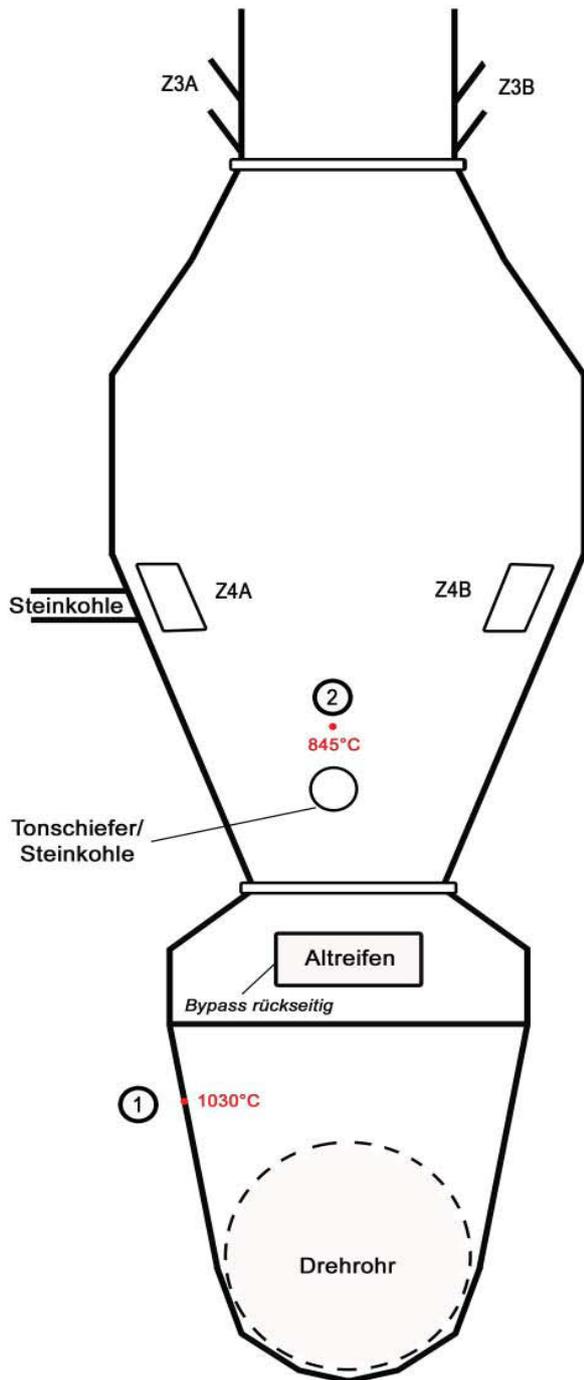


Abbildung 9-49: Eindüsepositionen an der Ofenanlage J (J1)

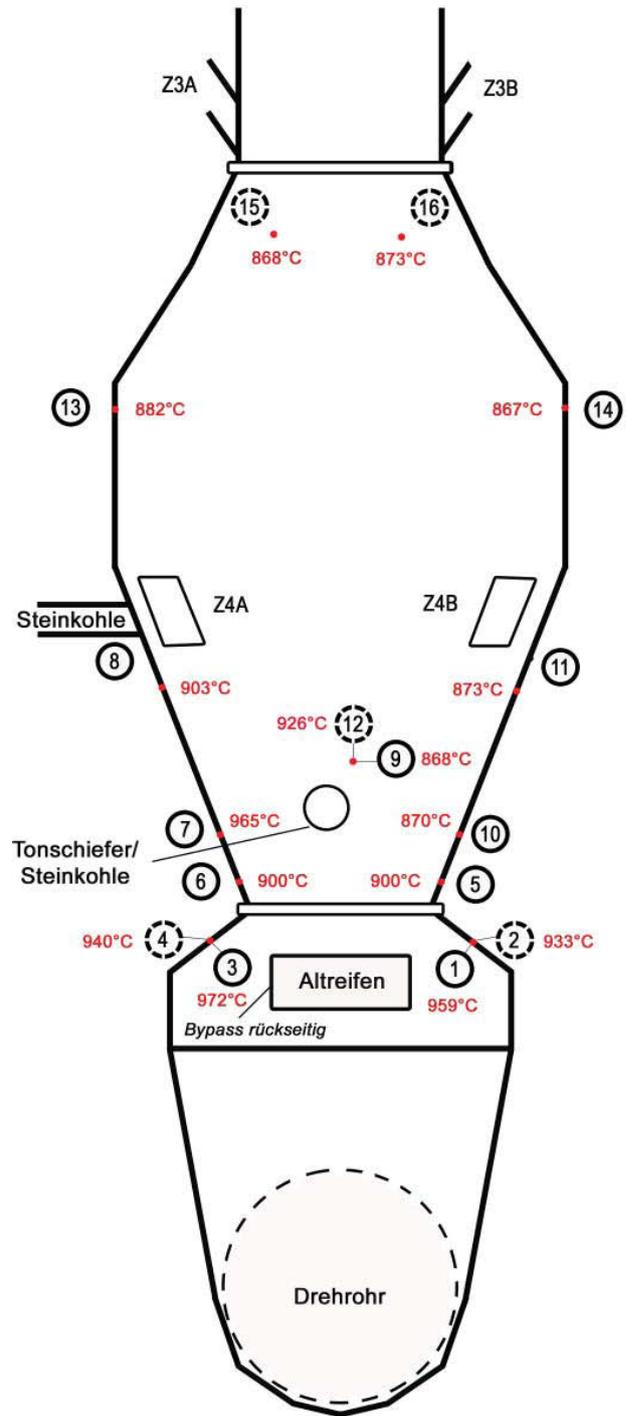


Abbildung 9-50: Eindüsepositionen an der Ofenanlage J (J2)

9.11.2 Beschreibung der durchgeführten Versuche

Versuchskampagne J1:

Zur Reduktion wurde 25%ige Ammoniak-, 40%ige Harnstoff- und 40%ige Ammonsulfatlösung verwendet. Untersucht wurden zwei unterschiedliche Eindüsepositionen hinsichtlich Reduktionswirkung und Kohlenmonoxiderhöhung.

Versuchskampagne J2:

Bei der zweiten Versuchskampagne wurde ausschließlich 40%ige Harnstofflösung verwendet. Je Versuch wurden zur Verbesserung der Verteilung im Ofenabgas zeitgleich zwei Düsen verwendet. Untersucht wurden Eindüsepositionen im unteren sowie oberen Bereich des Schachtes hinsichtlich Reduktionswirkung und Kohlenmonoxiderhöhung.

9.11.3 Versuchsergebnisse

9.11.3.1 NO-Reduktionsrate

Versuchskampagne J1:

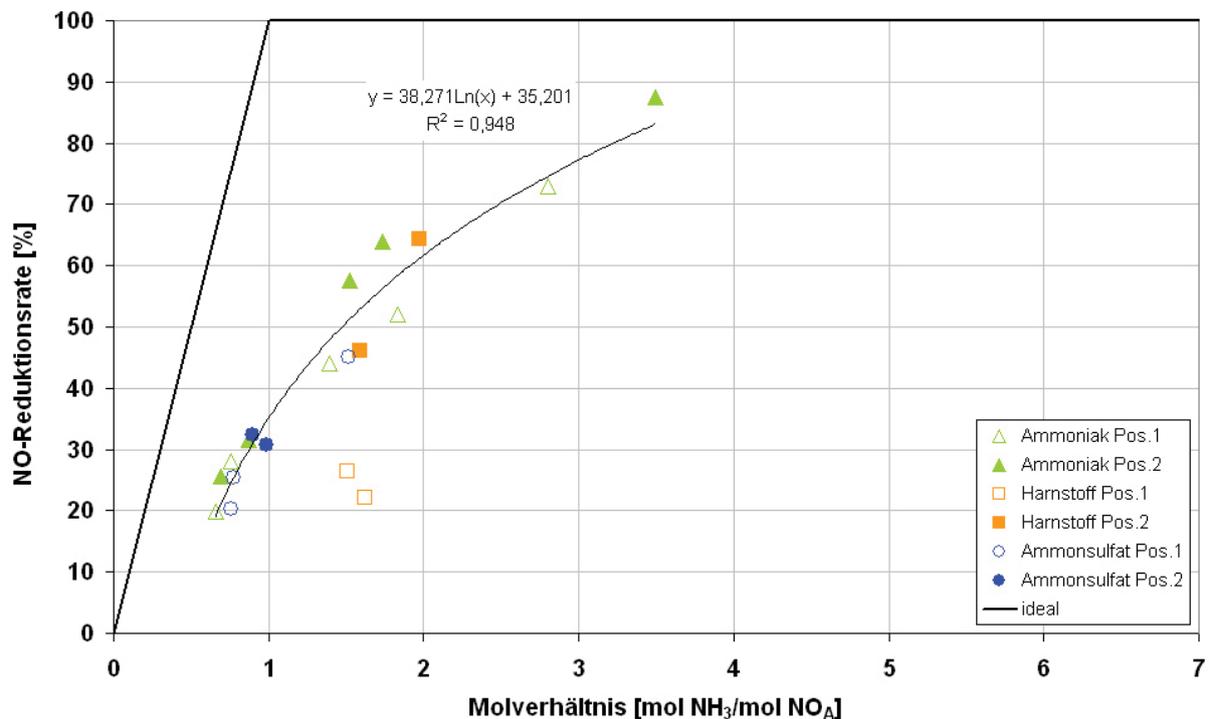


Abbildung 9-51: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen J (J1)

Abbildung 9-51 zeigt, dass die Abhängigkeit der NO-Reduktionsrate vom Molverhältnis, abgesehen von zwei Ergebnissen mit Harnstofflösung (Position 1), durch eine logarithmische Funktion beschrieben werden kann. Ein eindeutiger Unterschied hinsichtlich Eindüseposition kann nur bei Harnstoff festgestellt werden. Die untere Eindüseposition ist trotz höherer

Temperatur entgegen den Erwartungen für die Harnstofflösung deutlich schlechter geeignet. Gemäß Kapitel 5.2.2.1 liegt der optimale Temperaturbereich für Harnstoff etwa 50-100°C über der optimalen Reaktionstemperatur von Ammoniak. Vermutlich wurde durch die relativ hohen CO-Konzentrationen bei der Ofenanlage J1 das optimale Temperaturfenster zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Zwar ergaben sich mit Ammoniak bei Position 1 ebenfalls tendenziell schlechtere NO-Reduktionsraten, jedoch wurden unabhängig von der Eindüseposition hohe NO-Reduktionsraten erreicht. Ammoniak und auch Ammonsulfat sind demnach gegenüber erhöhter Temperatur wesentlich unempfindlicher.

Versuchskampagne J2:

In der zweiten Versuchskampagne haben sich im oberen Schachtbereich im Vergleich zur ersten Versuchskampagne ähnliche NO-Reduktionsraten ergeben. Bei den Positionen 7+12 wurden bei höherem Molverhältnis niedrigere NO-Reduktionsraten festgestellt.

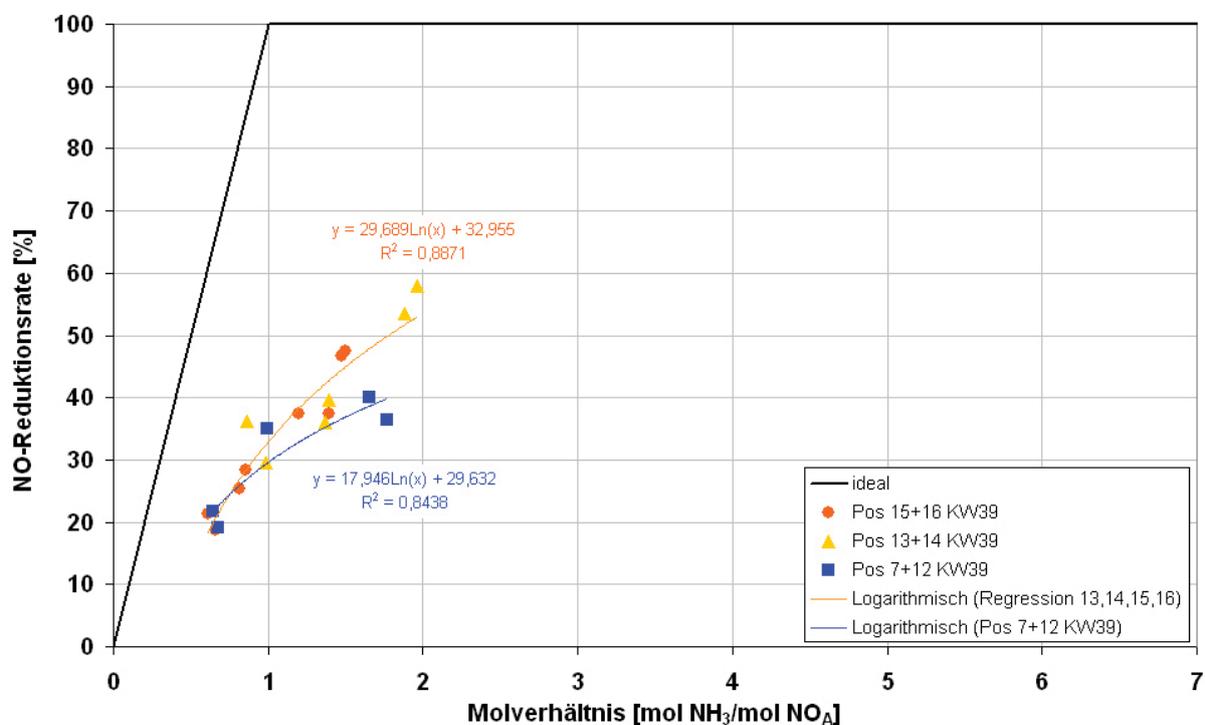


Abbildung 9-52: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen J (J2)

9.11.3.2 Reduktionsmittelausnutzung

Die Reduktionsmittelausnutzung ist im Vergleich zur ersten Versuchskampagne trotz Verwendung von zwei Düsen und höherem Stickoxidniveau tendenziell niedriger (vgl. Abbildung 9-53 und Abbildung 9-54).

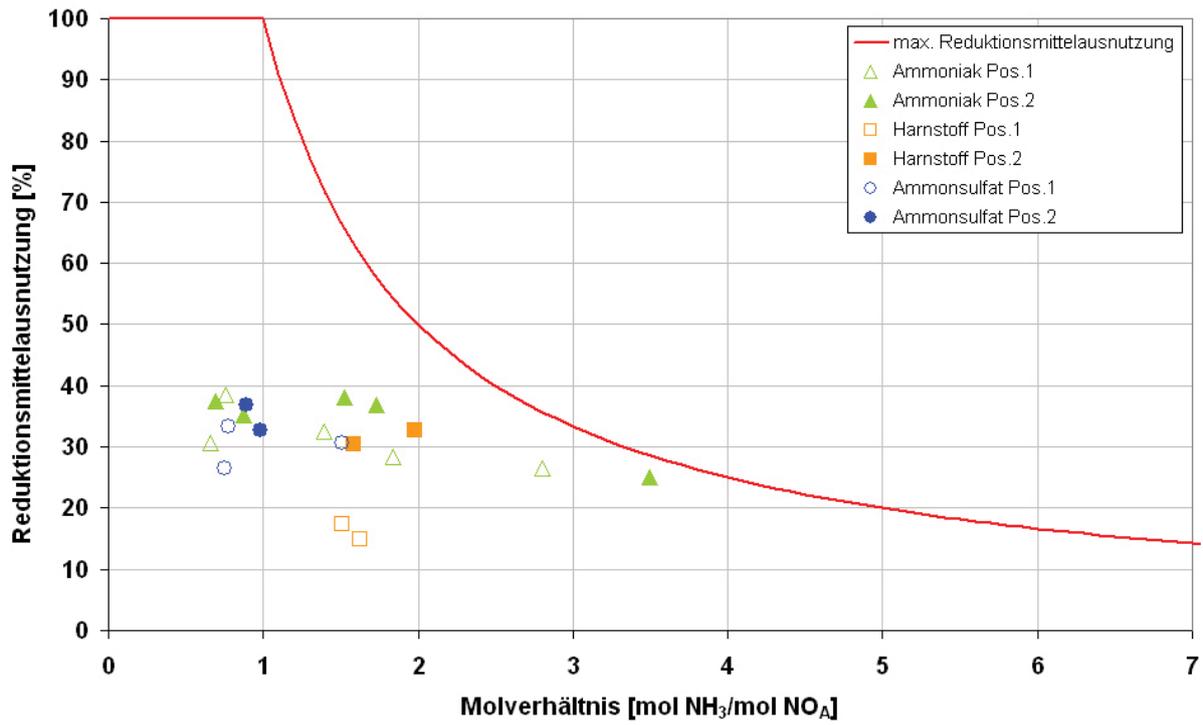


Abbildung 9-53: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung Ofen J (J1)

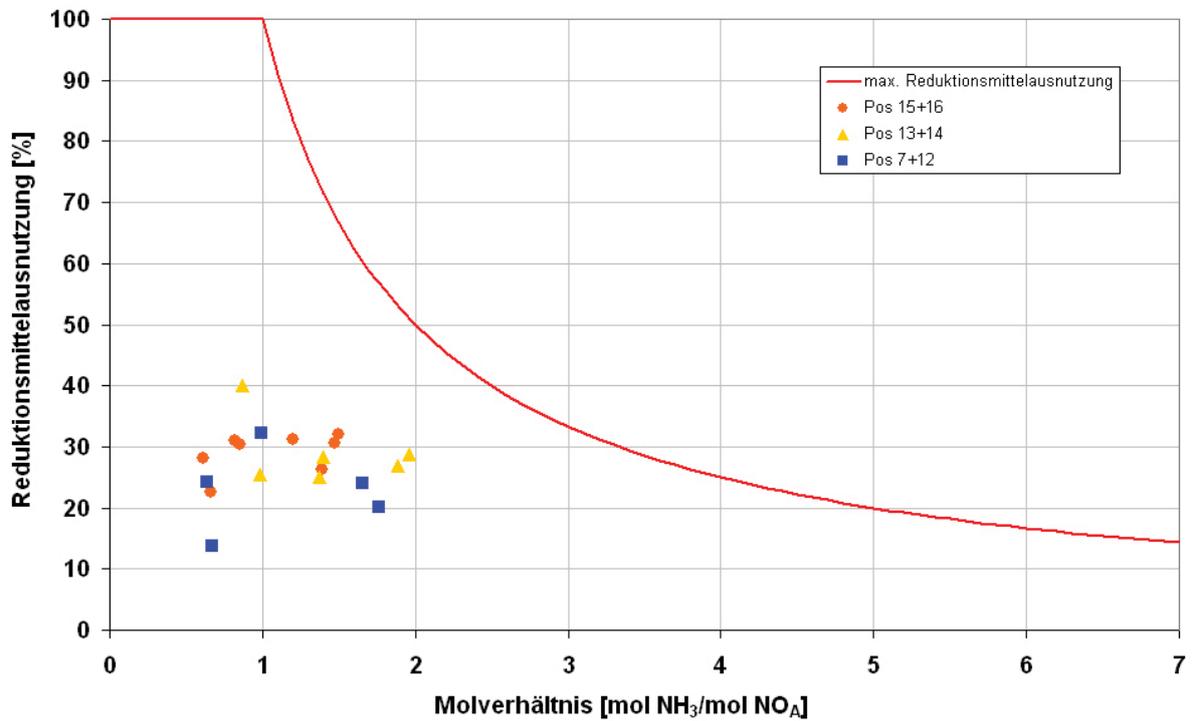


Abbildung 9-54: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung Ofen J (J2)

9.11.3.3 Sekundäremissionen

9.11.3.3.1 Ammoniak

Versuchskampagne J2:

Während der 2. Versuchskampagne wurde die Ammoniakkonzentration vor der Rohmühle kontinuierlich gemessen. Gemäß Abbildung 9-55 sind mehrere NH_3 -Spitzen erkennbar. Ein eindeutiger Zusammenhang mit der Harnstoffeindüsung kann jedoch nicht festgestellt werden. Zwar wurden die höchsten Konzentrationen gegen Ende der Versuche V1 und V7 gemessen, jedoch wurde beispielsweise während V6 bei höherem Reduktionsmittelüberschuss und gleicher Eindüseposition keine Erhöhung der NH_3 -Konzentration gemessen. Die NH_3 -Spitzen wurden daher vermutlich durch das Rohmaterial verursacht.

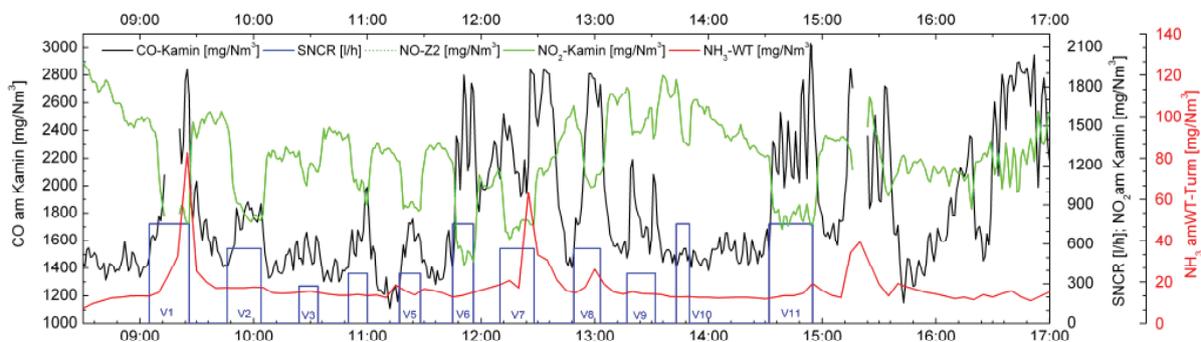


Abbildung 9-55: NH_3 -Messung während der Versuche V1-V11 Ofen J (J2)

9.11.3.3.2 Schwefeldioxid

Versuchskampagne J1:

Während der Eindüsung von Ammonsulfat konnte keine Erhöhung der SO_2 -Konzentration beobachtet werden.

9.11.3.3.3 Kohlenmonoxid

Versuchskampagne J1:

Bei den meisten Versuchen konnte eine Erhöhung der Kohlenmonoxidkonzentration während der Zugabe von Reduktionsmittel festgestellt werden, wobei die höchsten Kohlenmonoxidkonzentrationen bei hohen NO -Reduktionsraten gemessen wurden (vgl. Abbildung 9-57). Zwar sind während den Versuchen aus den verschiedensten Gründen immer wieder CO -Spitzen aufgetreten, jedoch konnte der Anstieg der Kohlenmonoxidkonzentration eindeutig auf die Einbringung von Reduktionsmittel zurück geführt werden (vgl. Abbildung 9-56).

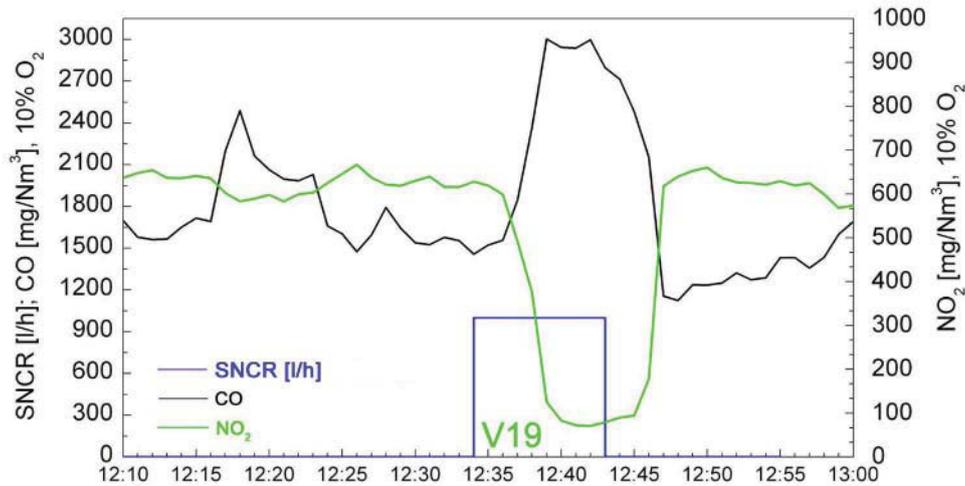


Abbildung 9-56: Erhöhung der CO-Konzentration während des Versuches V19 Ofen J (J1)

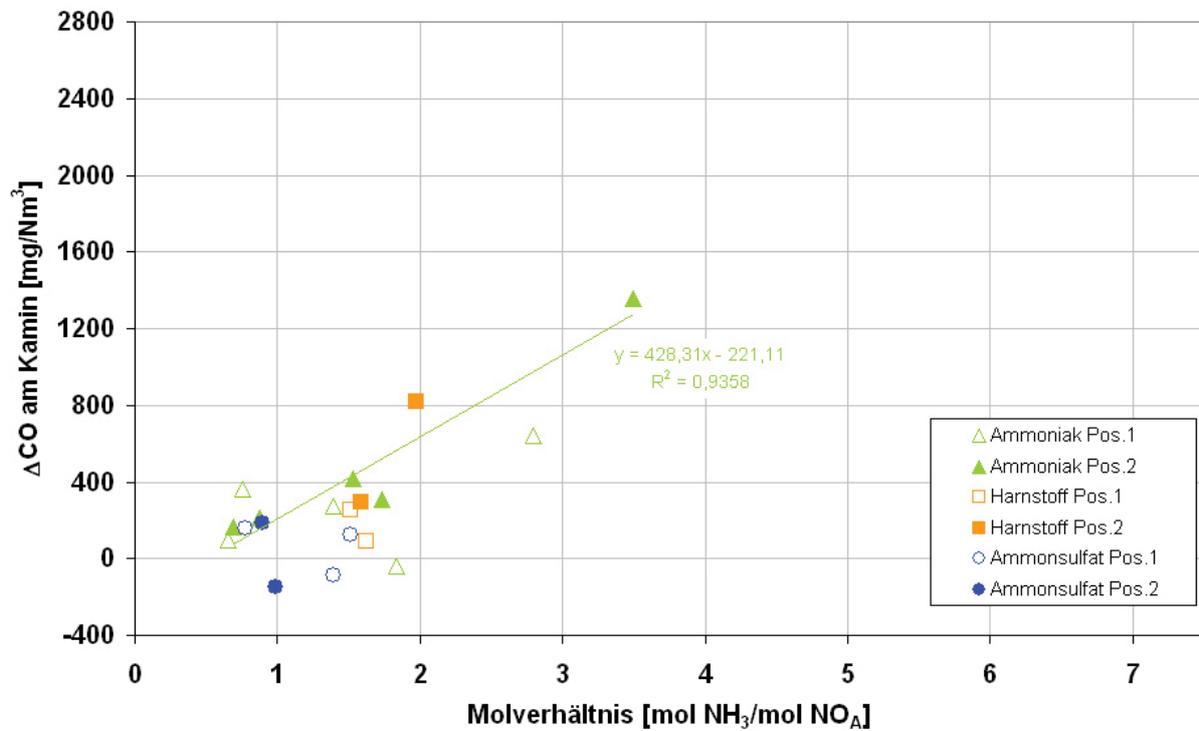


Abbildung 9-57: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis Ofen J (J1)

Die Versuchsergebnisse mit Ammoniak bei der oberen Eindüseposition (Pos.2) können über einen annähernd linearen Zusammenhang beschrieben werden. Außerdem ist in Abbildung 9-57 ersichtlich, dass die meisten Versuchsergebnisse ebenfalls annähernd diesem Trend folgen. Signifikante Unterschiede zwischen den Reduktionsmitteln können auf Basis der durchgeführten Versuche nicht festgestellt werden.

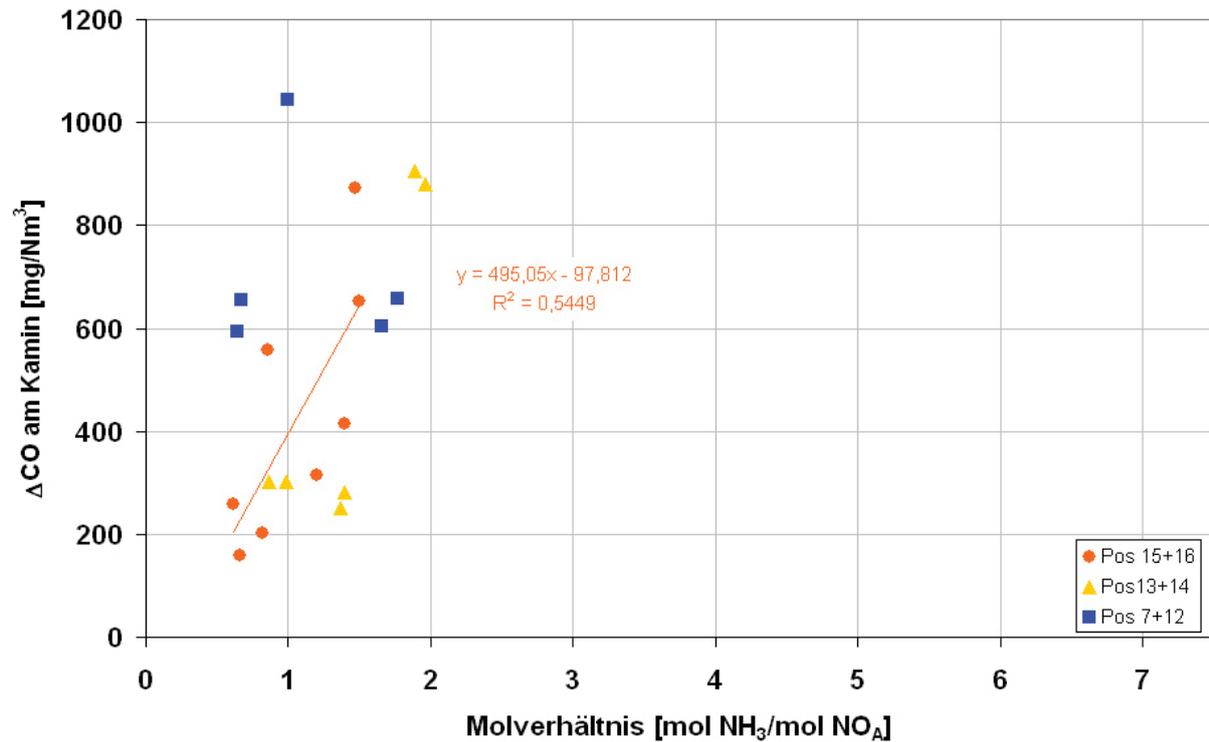
Versuchskampagne J2:

Abbildung 9-58: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis Ofen J (J2)

Im Rahmen der zweiten Versuchskampagne konnte bei allen Versuchen eine Erhöhung der CO-Konzentration beobachtet werden. Gemäß Abbildung 9-58 ist unabhängig von den Eindüsepositionen ein Anstieg der CO-Erhöhung bei steigendem Molverhältnis zu erkennen.

9.11.3.4 Temperatureinfluss**Versuchskampagne J1:**

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurden die betriebseigenen Temperaturmessungen in der Nähe der Eindüsepositionen herangezogen. Die Messwerte wurden vor Versuchsbeginn überprüft. Während die Temperaturen bei Position 2 im Bereich des Schachtes wegen der Entsäuerung des Kalksteines relativ konstant waren (~850 °C) und gut überein stimmten, wurden durch die betriebseigene Temperaturmessung im Bereich des Ofeneinlaufes deutlich niedrigere Temperaturen vorgetäuscht (Vergleichsmessung: 905 °C statt 1030 °C). Die Unterschiede können durch Anpackungen im Bereich der betriebseigenen Messung erklärt werden. Abbildung 9-59 zeigt, dass der Temperatureinfluss auf die NO-Reduktionsrate bei den Versuchen mit Ammoniak und Ammonsulfat vernachlässigt werden kann.

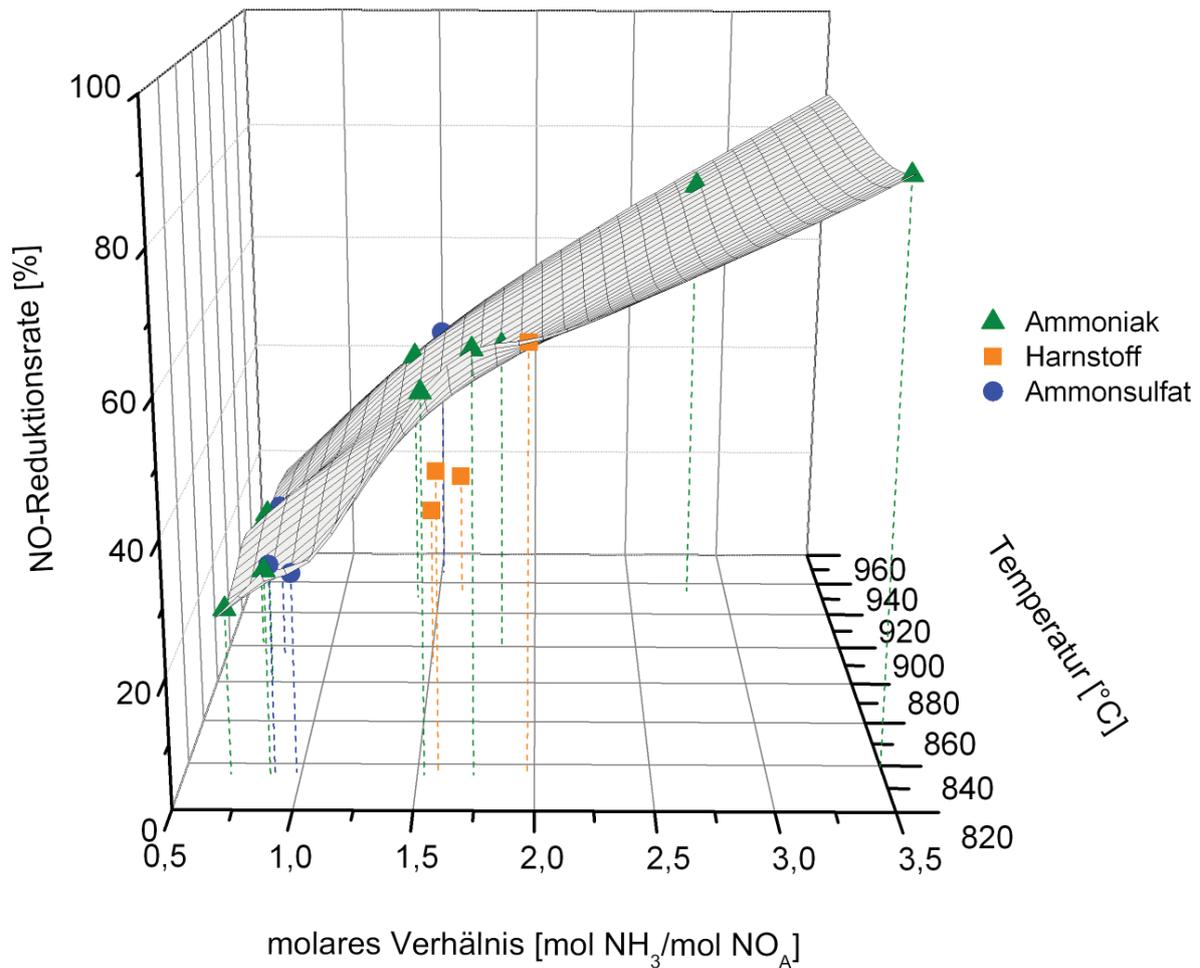


Abbildung 9-59: Temperatureinfluss auf die NO-Reduktionsrate – Ansicht 1 Ofen J (J1)

Verändert man die Perspektive der Abbildung 9-59 erkennt man bei den Versuchen mit Harnstofflösung eine Temperaturabhängigkeit (vgl. Abbildung 9-60). Zu höheren Temperaturen hin nimmt die NO-Reduktionsrate deutlich ab. Da die Temperaturen direkt an der Eindüsestelle deutlich höher waren als die dargestellten Temperaturen, kann davon ausgegangen werden, dass bei Harnstoff der für die Entstickungsreaktionen optimale Temperaturbereich bereits überschritten war. Mit Ammoniak- und Ammonsulfatlösung konnten auch bei hohen Temperaturen noch gute NO-Reduktionsraten erzielt werden.

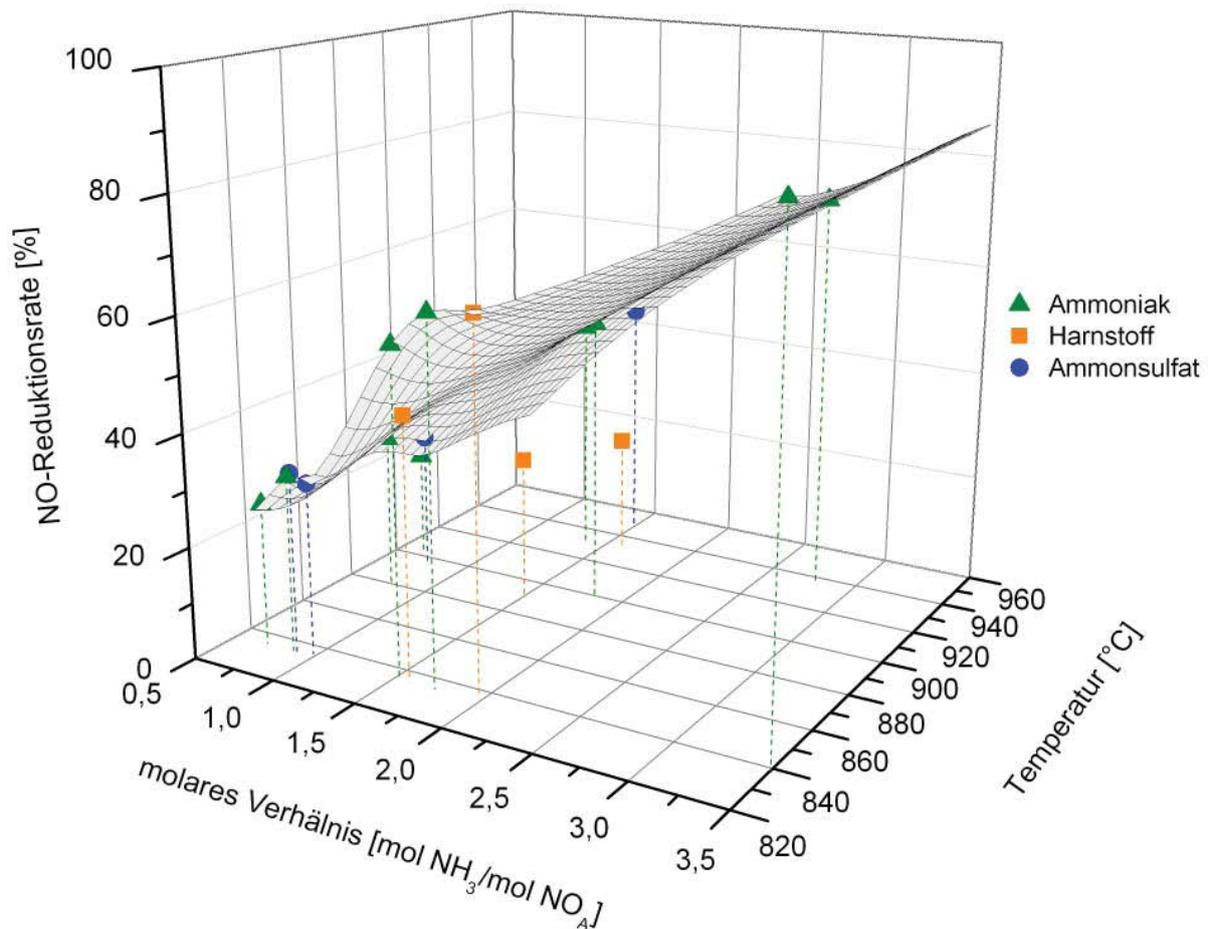


Abbildung 9-60: Temperatureinfluss auf die NO-Reduktionsrate – Ansicht 2 Ofen J (J1)

9.12 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

9.12.1 Gegenüberstellung der Ofenanlagen

In Tabelle 9-5 werden die wichtigsten Kenngrößen der Betriebsanlagen zusammengefasst dargestellt. Die Klinkerleistung ist ein Maß für die Größe der Ofenanlage und für die Abgasmenge, die mit Hilfe spezifischer Werte anhand der Klinkerleistung gut abgeschätzt werden kann. Die spezifische Abgasmenge beträgt rund 2500 Nm³/t Klinker [Mauschitz, April 2010], [Stein, 2003]. Die Ofengröße kann die NO-Reduktionsraten dahingehend beeinflussen, dass die Vermischung von Reduktionsmittel und Ofenabgas mit steigenden Schachtquerschnitten zunehmend schwieriger wird.

Die untersuchten Anlagen unterscheiden sich je nach Ofensystem und Brennstoffaufgabe zum Teil erheblich hinsichtlich Stickoxid- und Kohlenmonoxidniveau (ohne SNCR). Die niedrigsten NO_x-Werte wurden bei Ofenanlage F gemessen, in welcher gestufte Verbrennung zur NO_x-Reduktion angewendet wird. Vergleichsweise war die NO_x-Konzentration in Ofenanlage H, in der ebenfalls das Prinzip der gestuften Verbrennung eingesetzt wird, etwa doppelt so hoch. Als Folge der gestuften Verbrennung war das

NO_x-Niveau beider Anlagen in Relation zu den restlichen Ofenanlagen niedrig. Nur bei den Ofenanlagen C und E war die Stickoxidkonzentration auch ohne gestufte Verbrennung vergleichbar niedrig. Je nach Klinkersorte kann sich das Stickoxidniveau verändern. Bei der Ofenanlage J wurden beispielsweise unterschiedliche Klinkersorten gebrannt. Während der ersten Versuchskampagne (J1) wurde Normklinker und bei der zweiten Kampagne (J2) Spezialklinker gebrannt. Demnach kann die Klinkersorte eine Verdopplung der mittleren Stickoxidkonzentration bewirken. Ursache dafür sind die unterschiedlichen Bedingungen am Hauptbrenner. Außerdem kann gemäß Tabelle 9-5 festgestellt werden, dass während der zweiten Versuchskampagne (J2) im Vergleich zu den übrigen Ofenanlagen mit rund 1400 mg NO_{x,A}/Nm³ das höchste mittlere Stickoxidniveau gemessen wurde.

Erhöhte Kohlenmonoxidkonzentrationen können durch das Rohmaterial sowie durch unvollkommene Verbrennung speziell der sekundärseitig aufgegebenen Brennstoffe verursacht werden. Die höchsten CO-Werte wurden bei Ofenanlage D bei hohem sekundärseitigen Brennstoffanteil gemessen. In der Ofenanlage I war die Kohlenmonoxidkonzentration am niedrigsten, weshalb auf eine nahezu vollkommene Verbrennung und geringe Emissionen aus dem Rohmaterial geschlossen werden kann.

In den Ofenanlagen B, C und G war zur Zeit der Versuche kein Bypassabzug zur Ausschleusung von Kreislaufstoffen vorhanden. Bei den übrigen Zementanlagen wurde ein Bypassanteil von maximal 5% (bezogen auf die Abgasmenge am Ofeneinlauf) angegeben. Nach der Abtrennung des Bypassstaubes wurde das Bypass-Abgas bei fast allen Ofenanlagen wieder dem Hauptabgasstrom zugeführt. Die Ofenanlage F stellt diesbezüglich einen Sonderfall dar. Bei dieser Anlage wurde der Bypassstrom über einen separaten Kamin abgeleitet und nicht wieder dem Hauptabgasstrom zugeführt. Da das Bypass-Abgas bei allen Anlagen vor der Reduktionsmitteleindüsung abgezogen wurde, konnte im Bypass keine Stickoxidreduktion stattfinden. Die rechnerische Berücksichtigung der Stickoxidmenge, die über den Bypass abgezogen wurde, war nicht möglich, da weder die Menge des Bypassabgases noch die Stickoxidkonzentration am Ofeneinlauf gemessen wurden. Insbesondere die Messung der Stickoxidkonzentration stellt Bereich des Ofeneinlaufes ein Problem dar.

Die Bypassführung sowie die Bypassmenge sind daher bei der Interpretation der Versuchsergebnisse von Bedeutung. Bei der Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse ist zu berücksichtigen, dass das Bypass-Abgas der Ofenanlagen A, D, E, H, I und J unbehandelt wieder dem Hauptabgasstrom zugeführt wurde. Da zur Berechnung der NO-Reduktionsrate die NO_x-Messung am Kamin herangezogen wurde, wird das tatsächliche Ergebnis der Entstickung je nach Bypassmenge und Stickoxidkonzentration am Ofeneinlauf verzerrt. Die Versuchsergebnisse dieser Anlagen wären demnach bei Berücksichtigung des Bypassanteiles etwas besser.

Tabelle 9-5: Betriebswerte und Angaben zu den untersuchten Ofenanlagen

Ofenanlage	Klinkerleistung [t/d]	NO _{x,A} am Kamin [mg/Nm ³] _{10%O₂} Mittelwert Min-Max	CO _A am Kamin [mg/Nm ³] _{10%O₂} Mittelwert Min-Max	Temperatur Eindüsepos. [°C]	Reduktionsmittel	Bypass	Primärfeuerung	Anteil Primärfeuerung [%]	Sekundärfeuerung
A	3000	1235 948-1695	1777 1542-2001	861-931	HS	ja	SK	ca. 70	SK, (AR)
B	3100	1002 747-1324	504 437-615	760-930	HS	nein	PK, SK	ca. 70	PK, SK (AÖ, SÖ)
C	1400	520 320-703	1738 1094-2580	870-1100	HS	nein	PK, SK (AÖ, SÖ)	100	-
D	1000	783 495-1297	4013 2243-6124	ca. 800-850	HS, ASU, Nufarm-Lsg.	ja	TM, BRAM, SK	33-85	BRAM, SK
E	1680	627 360-802	658 ² 427-1021 ²	817-966	HS, NH ₃	ja	SK, AÖ, BRAM	93	AR- zerkleinert
F	1900	360 281-594	1056 409-2190	830-865	HS, ASU, NH ₃	ja	SK, BRAM	ca. 35	SK, BRAM (externe BK) BRAM
G	1360	1015 802-1279	818 ¹ 25-2336 ¹	800-1000	HS	nein	SK, PK	100	-
H	4500	734 569-928	630 564-662	850-912	HS, ASU	ja	SK	40	SK, BRAM (externe BK) AR-ganz (OE)
I	2000	1156 675-1480	92 79-121	815-1005	HS	ja	BK, LM, TM	95	AR-ganz (OE)
J1	2800	724 576-899	1553 1228-1980	845/1030	HS, ASU, NH ₃	ja	SK	60-80	SK, AR
J2	2800	1396 1125-1797	1575 1262-2551	870-970	HS	ja	SK	60-80	SK
K ³	2400	-	-	850-1150	HS, ASU	ja	BRAM, AÖ, TM, PK	45	BRAM, AÖ, PK

1...Konzentration im Ofeneinlauf gemessen [ppm]

2...Konzentration am Zyklon Z4 gemessen [mg/Nm³]

3...[Ernecker, 2005]

9.12.2 Reduktion mit ammoniumsulfathaltigen Reststoffen

9.12.2.1 Rückstand aus der Rauchgasentschwefelung

Die Reduktionswirkung von REA-Asche aus der Raffinerie Schwechat konnte ursprünglich nicht getestet werden, da für den Einsatz des gefährlichen Abfalls im Zementwerk eine behördliche Genehmigung notwendig war. Nach Vorliegen der Genehmigung konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von REA-Asche im Bereich des Steigschachtes zu einer Stickoxidreduktion führt. Eine Auswertung der Versuche war jedoch aufgrund von fördertechnischen Problemen infolge der Anpackungsneigung der REA-Asche nicht möglich. Die fördertechnischen Probleme könnten durch Granulierung bzw. Lösen der REA-Asche behoben werden. Die Ofenanlage, in der die REA-Asche getestet wurde, wurde wegen der unbrauchbaren Versuchsergebnisse nicht näher beschrieben.

Im Zuge einer Anpassung an den Stand der Technik musste das Rauchgasentschwefelungsverfahren in der Raffinerie umgestellt werden. Damit war die

REA-Asche nicht mehr verfügbar und weitere Untersuchungen hinfällig. Es konnten keine vergleichbaren Rückstände ausfindig gemacht werden.

9.12.2.2 Nebenprodukt der Fungizidherstellung

Die DeNO_x-Versuche in der Ofenanlage D haben gezeigt, dass die Reduktionswirkung von 10-15%iger Ammonsulfatlösung aus der Pflanzenschutzmittelherstellung und handelsüblicher 40%iger Ammonsulfatlösung bezogen auf das Molverhältnis gleich ist. Der Einfluss der Reduktionsmittelkonzentration auf die Reduktionswirkung in Bezug auf das Molverhältnis ist vernachlässigbar bzw. konnte im Rahmen der Betriebsversuche aufgrund der prozessbedingten Schwankungsbreite nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse der Entstickungsversuche werden in den folgenden Kapiteln dargestellt (vgl. Ofen D in Abbildung 9-63, Abbildung 9-65, Abbildung 9-67).

Geklärt wurde im Rahmen der Untersuchungen auch die Fragestellung, inwieweit sich die niedrige Konzentration der Lösung auf die spezifischen Kosten auswirkt und sich dadurch gegenüber der üblicherweise in der Ofenanlage D verwendeten 40%igen Harnstofflösung ein Kostenvorteil ergibt. Zur Berechnung der spezifischen Kosten wurden die Kosten für das Reduktionsmittel, den Transport und den zusätzlichen Brennstoffbedarf, der zur Erwärmung und Verdampfung des über die Reduktionsmittellösung eingetragenen Wassers erforderlich ist, berücksichtigt. Die Berechnungsergebnisse sind in Abbildung 9-61 veranschaulicht.

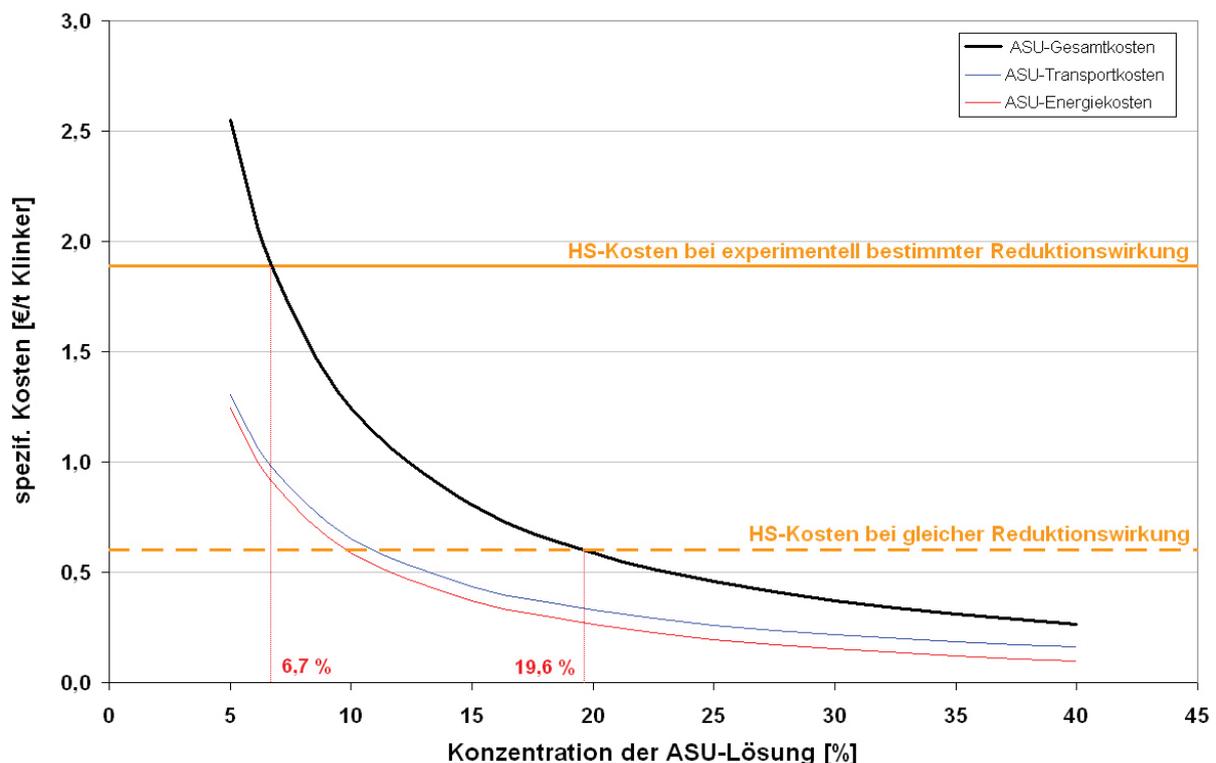


Abbildung 9-61: spezifische Kosten in Abhängigkeit von der Konzentration der ASU-Lösung

Unter den getroffenen Annahmen entsteht bereits ab einer Konzentration von nur 6,7% ein wirtschaftlicher Vorteil gegenüber der 40%igen Harnstofflösung. Die Verwendung der

10-15%igen Lösung ist somit für die betrachtete Ofenanlage wirtschaftlich darstellbar. Dabei muss die wesentlich bessere Reduktionswirkung von Ammonsulfat im Vergleich zu Harnstoff bei der Ofenanlage D berücksichtigt werden. Würde Harnstoff beispielsweise gleich gut reagieren wie Ammonsulfat, wäre eine Konzentration von mindestens 19,6% Ammonsulfat in der Lösung erforderlich.

9.12.3 Reduktion mit Harnstoff

9.12.3.1 Harnstofflösung

Die Reduktionswirkung von Harnstoff konnte bei allen Ofenanlagen untersucht werden. Zum Vergleich werden die im Rahmen der Betriebsversuche ermittelten Trendlinien für die NO-Reduktionsrate in Abbildung 9-62 dargestellt. Wenn sich bei den Ofenanlagen aufgrund von Positionsunterschieden mehrere Trendlinien ergeben haben, wurde die Trendlinie mit den höchsten NO-Reduktionsraten dargestellt.

Die höchsten NO-Reduktionsraten ergaben sich demnach bei kleinen (<2000 tato Klinker) Ofenanlagen ohne Calcinator. Begründet werden kann dies einerseits durch die überschaubare Schachtgröße, wodurch eine gute Vermischung von Reduktionsmittel und Abgas gewährleistet werden konnte, sowie eine geringe Beeinflussung von NO-Reduktion und CO-Ausbrand aufgrund des niedrigeren Sekundärfeuerungsanteiles. Eine Ausnahme stellt Ofenanlage C dar. Bei dieser Anlage ist die NO-Reduktionsrate niedrig, obwohl die Anlage klein ist und kein Calcinator vorhanden ist. Es fällt auf, dass bei dieser Ofenanlage die NO-Reduktionsrate selbst bei 7-fachem Molverhältnis 70% nicht übersteigt. Gemäß Tabelle 9-5 könnte die niedrige Stickoxidkonzentration Ursache für die schlechtere Reduktion sein. Außerdem dürfte die Verweilzeit im entsprechenden Temperaturfenster bei dieser Anlage zu niedrig gewesen sein.

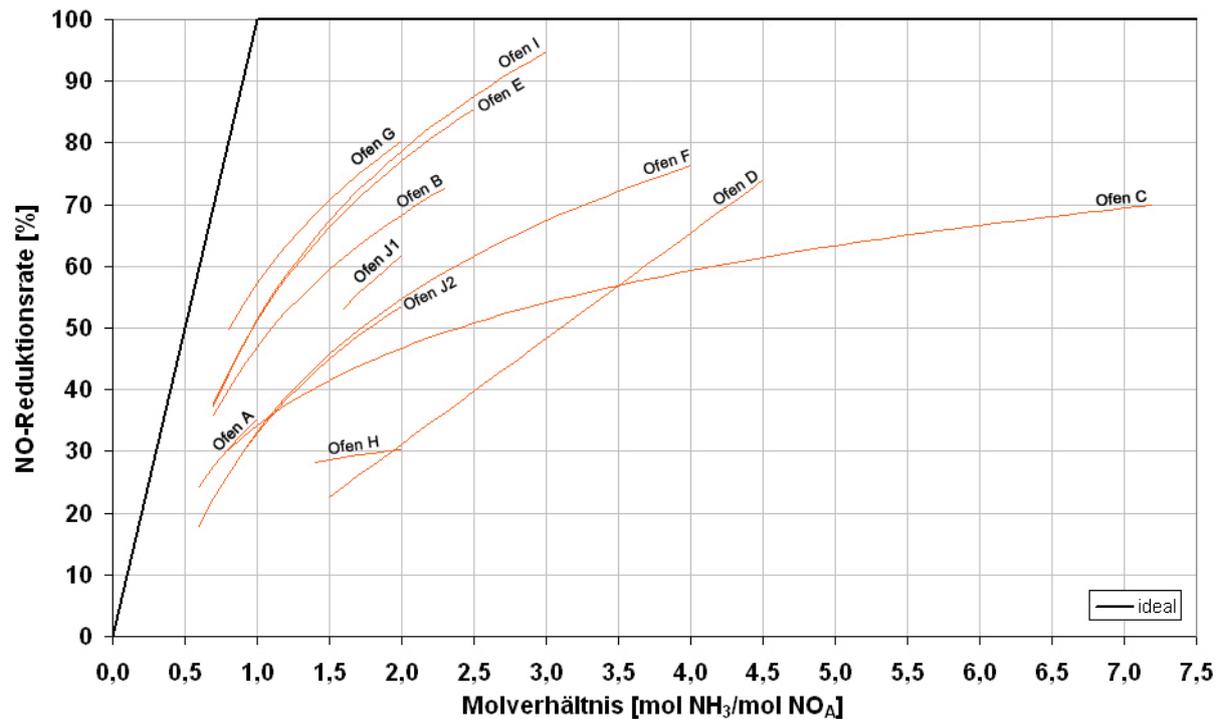


Abbildung 9-62: NO-Reduktionsraten von Harnstoff bei den untersuchten Ofenanlagen

Niedrige NO-Reduktionsraten wurden bei der Ofenanlage H festgestellt. Bei dieser Anlage konnte aufgrund der Schachtgröße mit den zwei Düsen der Versuchsanlage nur ein Teil der Querschnittsfläche abgedeckt werden. Die geringe Steigung der Trendlinie deutet darauf hin, dass sich reduktionsmittelreiche Strahlen gebildet haben, innerhalb derer die Stickoxide zwar nahezu vollständig reduziert wurden, außerhalb der Strahlen konnte mangels Reduktionsmittel jedoch kaum Reduktion stattfinden. Eine Erhöhung der Reduktionsmittelmenge führt daher nur zu einer geringfügigen Verbesserung der NO-Reduktionsrate.

Abweichend von den üblichen logarithmischen Trendlinien folgen die NO-Reduktionsraten bei der Ofenanlage D über einen großen Molverhältnis-Bereich einem linearem Trend, wobei die Gerade nahezu durch den Koordinatenursprung verläuft ($d=-3$). Wie in Kapitel 8.3.2.6 diskutiert, ist ein derartiger Verlauf möglich, wenn sich durch die Erhöhung der Reduktionsmittelmenge auch die Vermischung des Reduktionsmittels mit dem Ofenabgas verbessert.

9.12.3.2 Harnstoffprills

In zwei Ofenanlagen wurde Harnstofflösung im Vergleich zu gepulvertem Harnstoff untersucht. Während bei der Ofenanlage I mit Harnstofflösung vergleichbare Resultate erreicht wurden, war die Reduktionswirkung von gepulvertem Harnstoff bei Ofenanlage D deutlich schlechter. Zu berücksichtigen ist, dass das Harnstoffgranulat beim Ofen I im Gegenstrom und beim Ofen D normal zur Strömungsrichtung des Ofenabgases eingeblasen wurde. Die Einbringung im Gegenstrom bewirkt eine gute Verteilung des Reduktionsmittels und eine Erhöhung der

Verweilzeit. Die Ergebnisse zeigen, dass die Feststoff- und die Flüssigverdüsung vergleichbare Resultate liefern, sofern Verweilzeit und Vermischung nicht limitierend sind. Durch Einbringung im Gegenstrom kann die Reduktionswirkung von festem Harnstoff offenbar verbessert werden.

Inwieweit die Reduktionswirkung auch bei flüssigen Reduktionsmitteln durch Gegenstromeinbringung verbessert werden kann, konnte im Rahmen der Arbeit nicht festgestellt werden, da die Düsen normal zur Schachtoberfläche und damit auch normal zur Abgasströmung angeordnet wurden.

9.12.4 Reduktionsmittelvergleich

Bei insgesamt fünf Anlagen wurden verschiedene flüssige Reduktionsmittel eingebracht und verglichen. Während Harnstoff bei allen Anlagen verwendet wurde, wurde Ammonsulfat in vier und Ammoniak in drei Zementanlagen vergleichsweise getestet. Des weiteren wurde im Rahmen einer Diplomarbeit die Reduktionswirkung von Ammonsulfat- und Harnstofflösung in einer auf dem PASEC-Prinzip basierenden Ofenanlage (Ofen K) untersucht [Ernecker, 2005]. Die Ergebnisse werden ebenfalls in Abbildung 9-63 dargestellt.

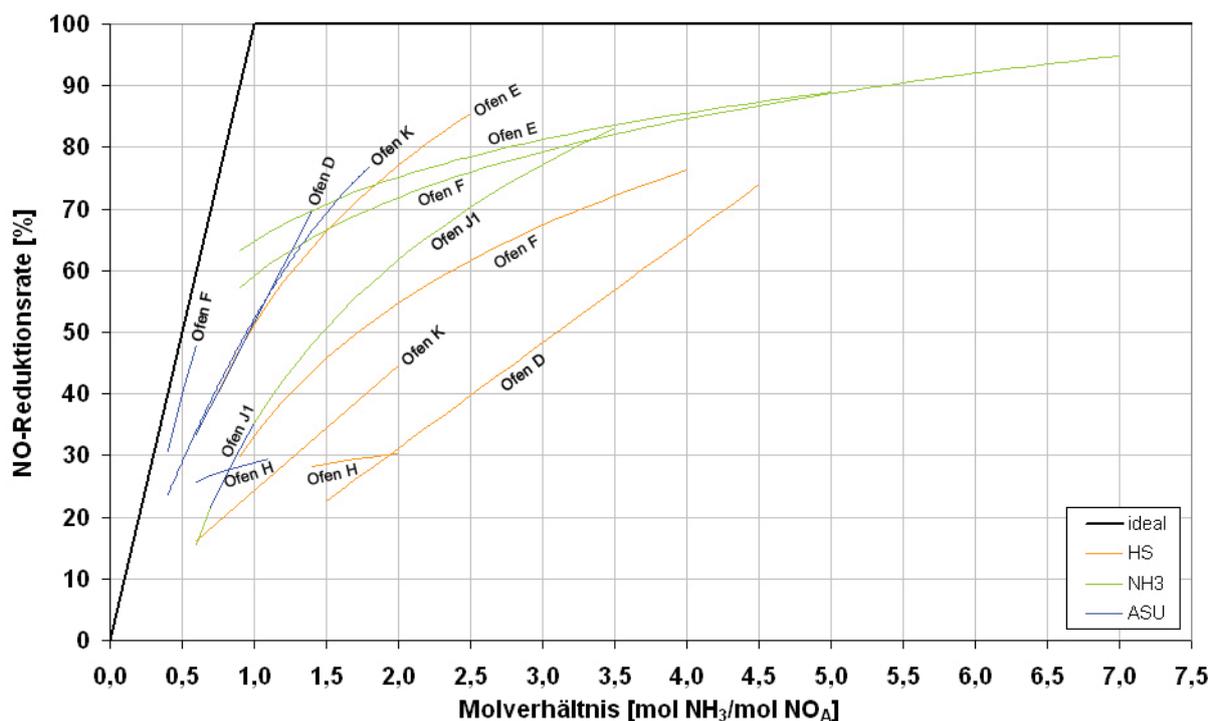


Abbildung 9-63: Reduktionsmittelvergleich

Gemäß Abbildung 9-63 kann folgendes festgestellt werden:

- Mit Ammonsulfat und Ammoniak können vergleichbar hohe NO-Reduktionsraten erreicht werden (Ofen J1, Ofen F).

- Ammoniak war bei einer von drei vergleichend getesteten Ofenanlagen wirksamer als Harnstoff (Ofen F)
- Ammonsulfat war bei drei von vier getesteten Ofenanlagen wirksamer als Harnstoff (Ofen F, Ofen D, Ofen K)
- Beim Ofen H ergaben sich mit Ammonsulfat und Harnstoff vergleichbare NO-Reduktionen, wobei bei Ammonsulfat ein geringeres Molverhältnis genügt hat. Ob Ammonsulfat auch beim Ofen H besser wirkt, kann auf Basis der Trendlinien nicht mit Sicherheit abgeleitet werden, da der untersuchte Molverhältnis-Bereich nicht gleich ist. Außerdem muss die schlechte Verteilung des Reduktionsmittels beim Ofen H berücksichtigt werden.
- Harnstoff wirkt tendenziell schlechter als Ammonsulfat bzw. Ammoniak. Bei zwei Anlagen ergaben sich jedoch mit Harnstoff vergleichbar hohe NO-Reduktionsraten (Ofen E, Ofen J1 *Anmerkung: In Abbildung 9-63 ist bei Ofen J1 Harnstoff nicht dargestellt, da die Trendlinie mit der NH₃/ASU-Trendlinie identisch ist*).

Aus den durchgeführten Versuchen kann insgesamt abgeleitet werden, dass Ammonsulfat und Ammoniak in der Reduktionswirkung vergleichbar und teilweise Harnstoff überlegen sind. Die Ergebnisse bestärken die Vermutung, dass der Reaktionsmechanismus bei beiden Reagenzien gleich ist (vgl. Kapitel 5.4). Mit Harnstoff können zwar prinzipiell vergleichbare NO-Reduktionsraten erreicht werden, jedoch ist Harnstoff entsprechend den Versuchsergebnissen empfindlicher gegenüber Abweichungen von den Optimalbedingungen. Dies dürfte auf den speziell bei Harnstoff auftretenden HNCO/NO-Reaktionspfad zurückzuführen sein.

Außerdem ist in Abbildung 9-63 ersichtlich, dass eine vollständige NO-Reduktion selbst bei sehr hohem Molverhältnis nie erreicht werden konnte. Dies kann teilweise auf den unbehandelten Bypassanteil (max. 5%), der vor der Entstickungsanlage abgezweigt und in weiterer Folge vor dem Kamin dem Abgas wieder zugemischt wurde, zurückgeführt werden. Andererseits zeigen die Ergebnisse auch, dass optimale Bedingungen für die Entstickung in den Zementanlagen kaum realisiert werden können. Bei stöchiometrischer Reduktionsmittelzugabe wurde im besten Fall eine NO-Reduktionsrate von ca. 65% erreicht (Ofen E/NH₃). Theoretisch wäre jedoch unter optimalen Bedingungen eine NO-Reduktionsrate von 80% möglich [Muzio et al., 1979].

9.12.5 Reduktionsmittelausnutzung

Die auf Basis der NO-Reduktionsraten berechnete Reduktionsmittelausnutzung wurde in Abbildung 9-64 für Harnstoff und alle untersuchten Öfen dargestellt.

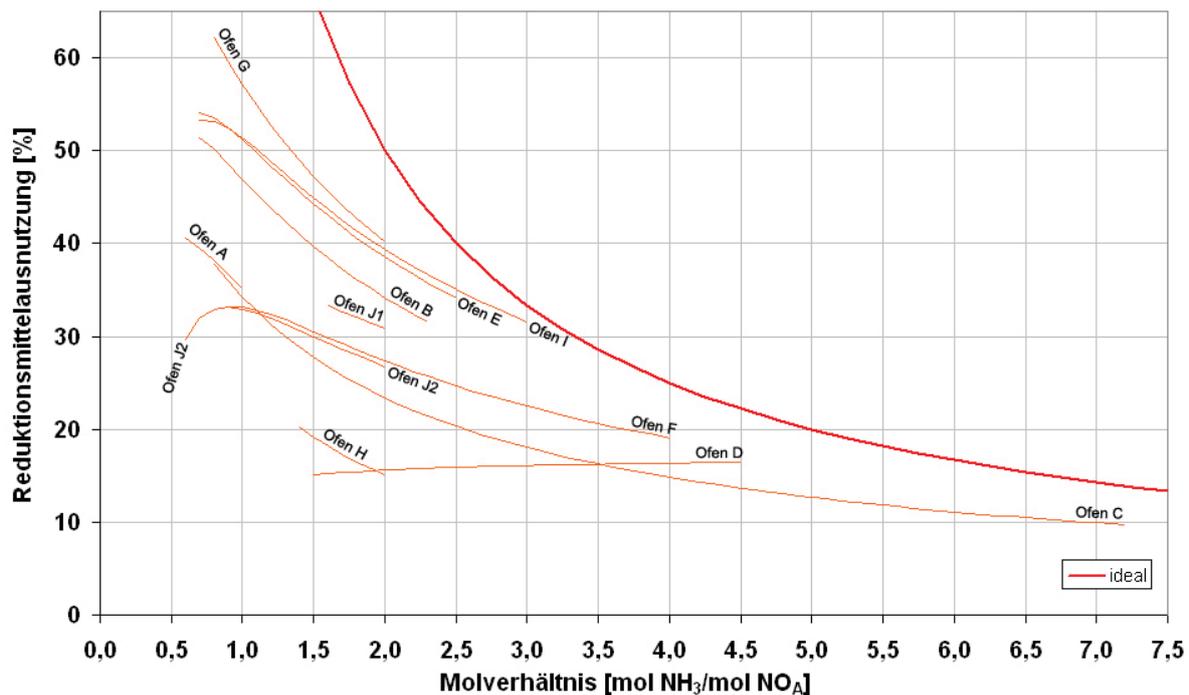


Abbildung 9-64: Reduktionsmittelausnutzung bei den untersuchten Ofenanlagen (HS)

Die Reduktionsmittelausnutzung verringert sich erwartungsgemäß mit steigendem Molverhältnis bei den meisten Ofenanlagen. Die besten Ergebnisse wurden bei der Ofenanlage G mit einer ca. 60%igen Ausnutzung des Reduktionsmittels bei stöchiometrischem Verhältnis erzielt.

Auffallend ist der kurzzeitige Anstieg im Bereich niedriger Molverhältnisse bei der Ofenanlage J2. Ein derartiger Verlauf kann sich gemäß Kapitel 8.3.2.6 ergeben, wenn die NO-Reduktionsraten durch eine Gerade mit negativem Achsenabschnitt beschrieben werden können. Bei den NO-Reduktionsraten der Ofenanlage J2 ist dies im unterstöchiometrischen Bereich der Fall. Gemäß Tabelle 9-5 wurde bei der Versuchskampagne J2 auch das höchste Stickoxidniveau gemessen. Grund für den Anstieg der Reduktionsmittelausnutzung im unterstöchiometrischen Bereich könnte die Verbesserung der Reduktionsmittelverteilung bei Steigerung des Molverhältnisses sein. Im überstöchiometrischen Bereich sinkt die Reduktionsmittelausnutzung jedenfalls durch den zunehmenden Reduktionsmittelüberschuss.

Bei der Ofenanlage D steigt die Reduktionsmittelausnutzung auch bei hohen Molverhältnissen linear an. Der Verlauf ergibt sich aus den NO-Reduktionsraten, die über eine Gerade mit negativem Achsenabschnitt über einen relativ großen Molverhältnis-Bereich beschrieben werden können. Gemäß Kapitel 8.3.2.6 ist die Erhöhung der Reduktionsmittelausnutzung im überstöchiometrischen Bereich durch verbesserte Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas infolge Impulserhöhung denkbar. Außerdem kann das Molverhältnis die Verschiebung des optimalen Temperaturfensters bewirken und einen Anstieg der Reduktionsmittelausnutzung ergeben. Eine Beeinflussung ergibt sich gemäß Abbildung 5-5 jedoch bei hohen Temperaturen. Nachdem bei der Ofenanlage D in den

Calcinator bei niedrigen Temperaturen um 800°C eingedüst wurde, erscheint ersterer Erklärungsansatz, wonach die Verteilung durch Impulserhöhung verbessert wurde, besser geeignet.

Abbildung 9-65 zeigt der Übersichtlichkeit halber nur diejenigen Ofenanlagen, in denen zumindest zwei verschiedene Reduktionsmittel untersucht wurden.

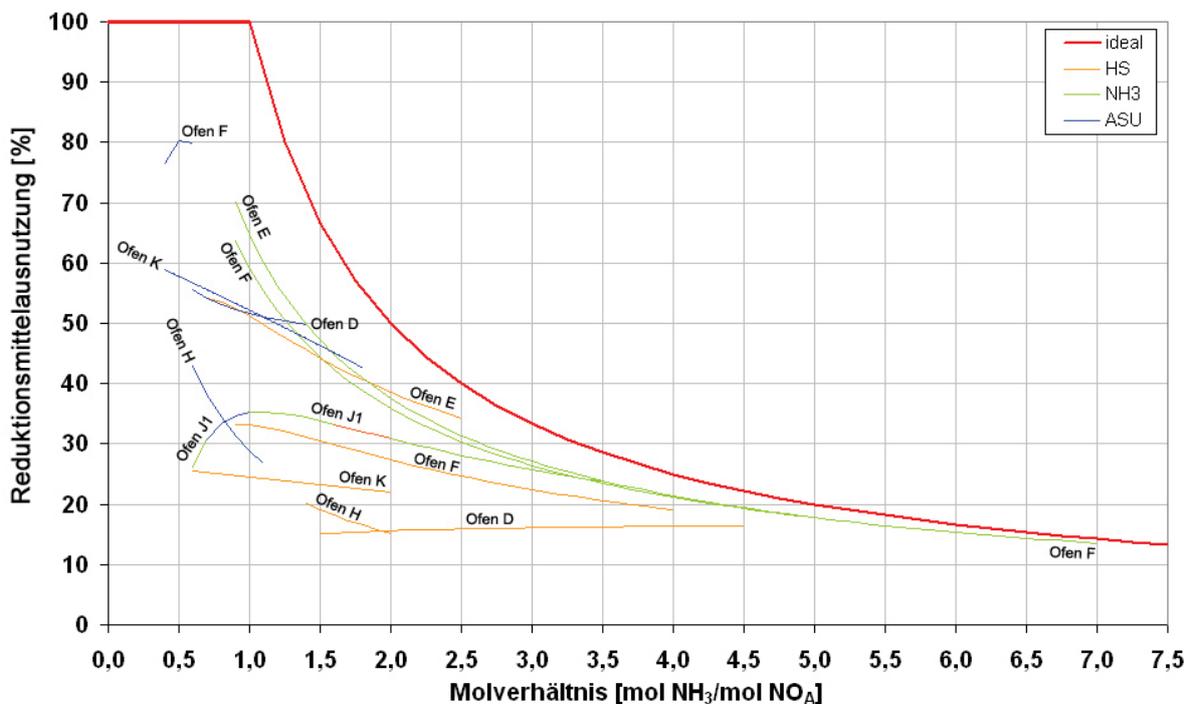


Abbildung 9-65: Reduktionsmittelausnutzung bei den untersuchten Ofenanlagen (ASU, NH₃, HS)

Die beste Reduktionsmittelausnutzung wurde bei der Ofenanlage F mit Ammonsulfat erreicht. Tendenziell reagieren, wie bereits in Kapitel 9.12.4 diskutiert, Ammonsulfat und Ammoniak ähnlich gut und besser als Harnstoff. Bei der Ofenanlage H reagieren Ammonsulfat und Harnstoff scheinbar gleich gut. Verbindet man die beiden Trendlinien, ergibt sich eine zur idealen Reduktionsmittelausnutzung parallel verschobene Kurve. Eine Verflachung der Kurve, die sich durch unzureichende Verweilzeit oder Abweichungen von der Optimaltemperatur ergibt, kann nicht beobachtet werden. Der Verlauf deutet daher auf ein Vermischungsproblem hin (vgl. Kapitel 8.3.2.4). Tatsächlich ist die Ofenanlage H mit 4500 tato Klinkerproduktion die größte der untersuchten Anlagen mit dem größten Schachtquerschnitt in der Eindüseebene. Vermutlich konnte mit der Versuchsanlage nur ein Teil des Abgases erfasst werden, wodurch sich reduktionsmittelreiche Strahlen gebildet haben. Daraus folgt, dass das Optimierungspotential bei dieser Anlage sehr groß ist.

Die stark überstöchiometrische Fahrweise (N=7) mit Ammoniak beim Ofen F hat zu nahezu vollständiger NO-Reduktion mit einer Restkonzentration von 14 mg NO₂/Nm³ am Kamin geführt. Dies war insbesondere auch deshalb möglich, weil bei dieser Anlage der

Bypassanteil über einen eigenen Kamin abgeleitet und nicht wieder dem Ofenabgas zugemischt wurde.

9.12.6 Spezifischer Verbrauch

Anhand des spezifischen Harnstoffverbrauches, der in Abbildung 9-66 in Abhängigkeit vom Molverhältnis dargestellt ist, ist die Sonderstellung der Ofenanlage D ebenfalls ersichtlich.

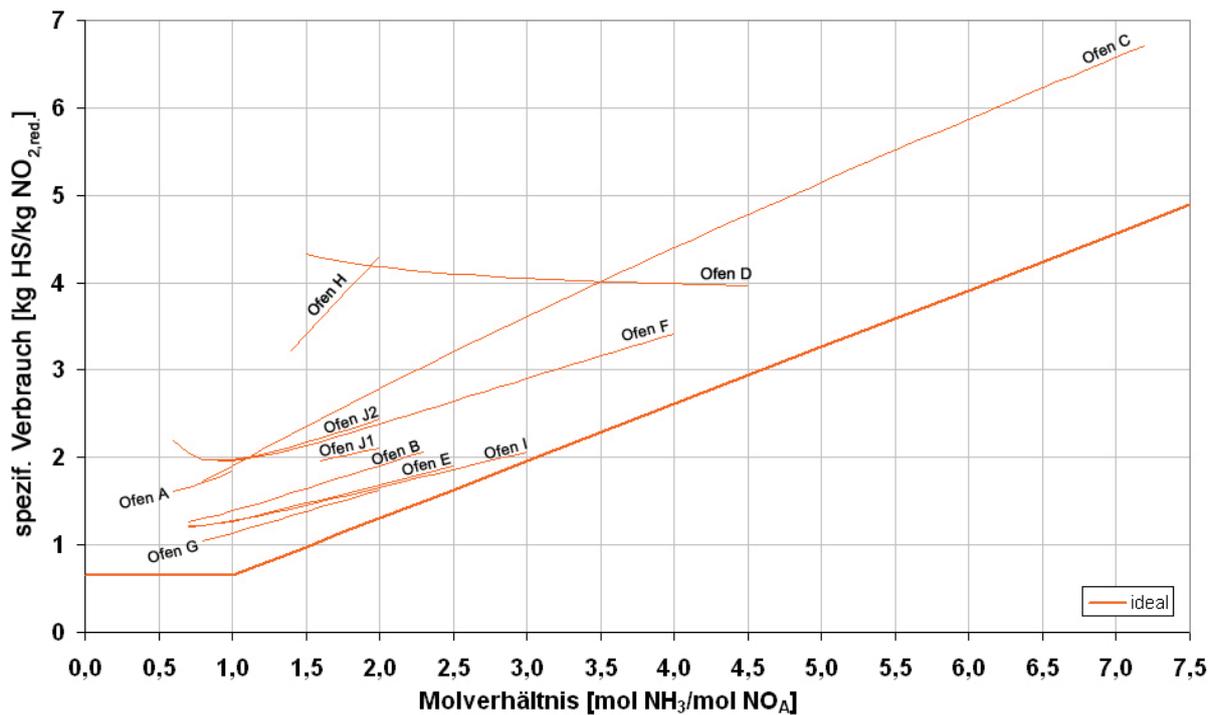


Abbildung 9-66: spezifischer Verbrauch bei den untersuchten Ofenanlagen (HS)

Bei den meisten Öfen steigt der spezifische Harnstoffverbrauch erwartungsgemäß mit zunehmenden Molverhältnis. Alle bestimmten Kurven für den spezifischen Harnstoffverbrauch liegen über der idealen Kurve, weshalb die Ergebnisse prinzipiell plausibel sind. Je besser die Reduktionswirkung im jeweiligen Ofensystem war, umso näher liegen die im Rahmen der Betriebsversuche bestimmten Kurven bei der idealen Kurve. Damit ergibt sich die Reihung der Ofenanlagen bezüglich Reduktionswirkung analog zu Kapitel 9.12.2.

Bei Ofenanlage D fällt auf, dass der Harnstoffbedarf trotz steigendem Reduktionsmittelüberschuss sinkt. Wie bereits bei der Diskussion der NO-Reduktionsrate und der Reduktionsmittelausnutzung erläutert, ist dies vermutlich auf die Verbesserung der Vermischung bei Erhöhung der Reduktionsmittelmenge zurückzuführen.

Bei der Ofenanlage J2 zeigt sich eine kurzzeitige Verringerung des spezifischen Harnstoffbedarfes im Bereich niedriger Molverhältnisse. Dies wurde, wie bereits erläutert, auf die Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen NO und Reduktionsmittel bei Steigerung des Molverhältnisses im unterstöchiometrischen Bereich zurückgeführt.

In Abbildung 9-67 wird der spezifische Verbrauch der drei untersuchten Reduktionsmittel einander gegenüber gestellt. Es werden nur die Ergebnisse der Ofenanlagen dargestellt, in welchen alle drei Reduktionsmittel eingesetzt wurden.

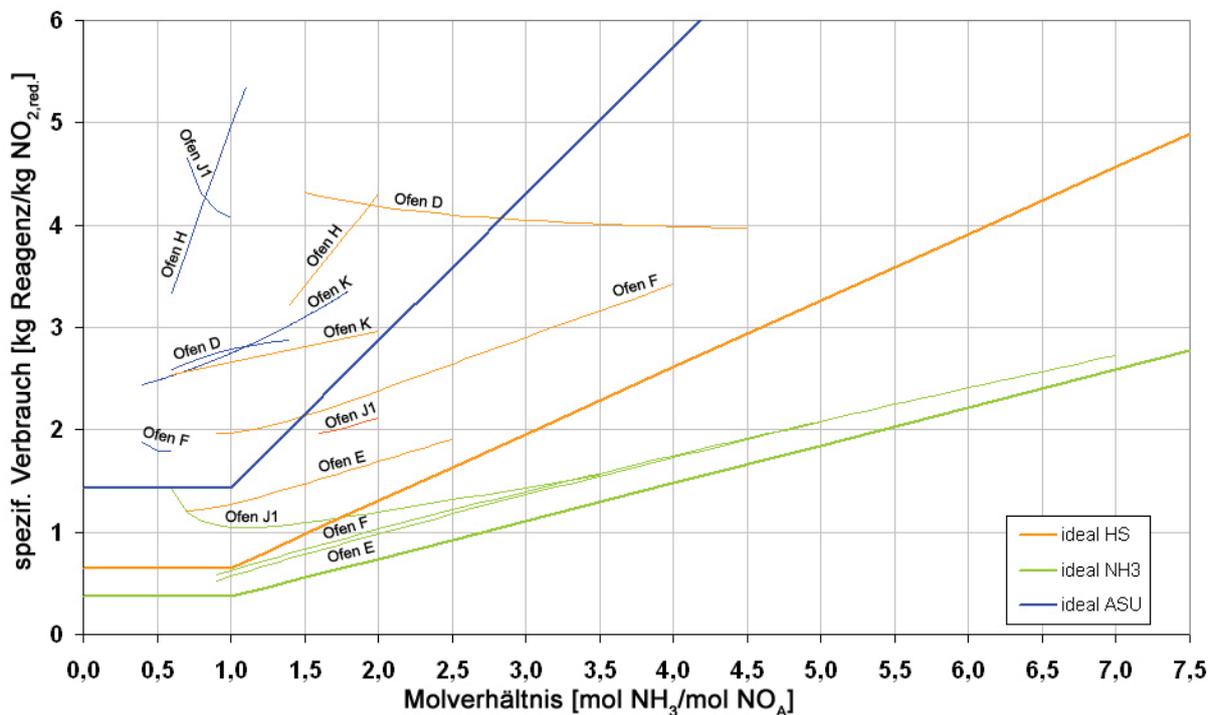


Abbildung 9-67: spezifischer Verbrauch bei den untersuchten Ofenanlagen (HS, ASU, NH₃)

Unter idealen Bedingungen ergibt sich je nach Art des Reduktionsmittels bzw. NH₃-Anteil im Reduktionsmittel der minimale spezifische Reduktionsmittelverbrauch (vgl. Kapitel 8.3.2.1 bzw. ideale Kurven in Abbildung 9-67). Gemäß der dargestellten idealen Kurven des spezifischen Verbrauches muss wegen des niedrigeren NH₃-Anteiles in Ammonsulfat deutlich mehr Ammonsulfatmenge im Vergleich zu Harnstoff und Ammoniak eingebracht werden, um das gleiche NH₃-Äquivalent bzw. die gleiche NO-Reduktion zu erhalten. Beispielsweise müsste aus diesem Grund die 2,2-fache Menge an Ammonsulfat im Vergleich zu Harnstoff zugegeben werden.

Vergleicht man jedoch die experimentell bestimmten Kurven für **Ammonsulfat und Harnstoff**, zeigt sich, dass unter realen Bedingungen deutlich weniger Ammonsulfat benötigt wird, weil die Reduktionswirkung von Ammonsulfat meist besser ist als bei Harnstoff:

- Ofen D: Wesentlich bessere Reduktionswirkung von Ammonsulfat, weshalb der spezifische Verbrauch für Ammonsulfat deutlich unter dem spezifischen Verbrauch von Harnstoff liegt
- Ofen F: Obwohl der untersuchte Molverhältnis-Bereich nicht gleich ist, kann gemäß der Kurven in Abbildung 9-67 angenommen werden, dass der spezifische Verbrauch von Ammonsulfat mit dem spezifischen Verbrauch Harnstoff vergleichbar ist.

- Ofen H: Wegen der schlechten Vermischung von Reduktionsmittel und Abgas in der Ofenanlage H, ergibt sich sowohl bei Ammonsulfat wie auch bei Harnstoff ein steiler Anstieg der Geraden, die den spezifischen Verbrauch beschreiben. Dieser Verlauf folgt aus der geringen Steigung der Kurven, die die NO-Reduktionsrate beschreiben (vgl. Abbildung 9-63). Obwohl der untersuchte Molverhältnis-Bereich nicht gleich ist, ist gemäß der in Abbildung 9-67 dargestellten Geraden erkennbar, dass wesentlich mehr Ammonsulfatmenge erforderlich ist.
- Ofen K: Ammonsulfat hat im Vergleich zu Harnstoff eine deutlich bessere Reduktionswirkung gezeigt. Der spezifische Verbrauch von Ammonsulfat ist mit dem spezifischen Verbrauch Harnstoff vergleichbar.
- Ofen J1: Bei dieser Ofenanlage war die Reduktionswirkung von Harnstoff und Ammonsulfat vergleichbar (vgl. Abbildung 9-63). Aus diesem Grund ist der spezifische Ammonsulfatverbrauch auch deutlich höher. Die Verringerung des spezifischen Ammonsulfatverbrauches mit steigendem Molverhältnis kann auf die Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit im unterstöchiometrischen Molverhältnis-Bereich zurückgeführt werden.

Bei **Ammoniak** ergibt sich im Vergleich zu Harnstoff und Ammonsulfat generell wegen des höchsten Wirkstoffanteiles der niedrigste spezifische Reduktionsmittelbedarf. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass sich der spezifische Ammoniakverbrauch auf kg NH_3 bezieht. Üblicherweise wird jedoch 25%ige Ammoniakkonzentration verwendet, während Ammonsulfat- bzw. Harnstoff als 40%ige Lösungen bzw. als Feststoff verfügbar sind. Um den Aufwand für Transport und Manipulation über die tatsächlich benötigte Reduktionsmittelmenge abzuschätzen zu können, müssten die Mengen daher noch entsprechend der Konzentration umgerechnet werden.

9.12.7 Temperatureinfluss

Generell wurden die Eindüsepositionen bei den untersuchten Ofenanlagen eher im unteren Bereich des Temperaturfensters ausgewählt, weshalb die Bestimmung des Temperatureinflusses aufgrund der geringen Temperaturunterschiede und der prozessbedingten Schwankungen kaum möglich war. Beim Ofen J (J1) konnten die unterschiedlichen Reduktionsergebnisse von Harnstofflösung auf Temperaturunterschiede zurückgeführt werden. Die NO-Reduktionsrate war bei einer Temperatur von ca. 1030°C im Vergleich zu 845°C deutlich niedriger. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei der Ofenanlage G bei höheren Temperaturen von ca. 1000°C eine bessere Reduktionswirkung als bei 950°C. Gemäß Literaturangaben liegt der optimale Temperaturbereich für die Entstickung mit Harnstoff zwischen etwa 950°C und 1050°C (vgl. Tabelle 5-2). Die Ergebnisse der Versuche bei Ofenanlage J1 sind daher kritisch zu hinterfragen. Denkbar wäre, dass bei der Ofenanlage J1 das Temperaturfenster wegen der erhöhten CO-Konzentration im Bereich der Eindüsepositionen in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben wurde.

In Tabelle 9-6 ist der Temperatureinfluss für sämtliche Ofenanlagen dargestellt:

Tabelle 9-6: Temperatureinfluss bei den untersuchten Ofenanlagen

Ofen	Analyse Temperatureinfluss
A	Temperatur bei Eindüsepositionen vergleichbar hoch, daher kein Temperatureinfluss feststellbar
B	Gute NO-Reduktionsraten wurden auch bei sehr niedriger Temperatur (ca. 760 °C) festgestellt. Allerdings erfolgte die Eindüsung vor der Brennstoffzugabe, wodurch die Temperatur in weiterer Folge wieder auf etwa 910 °C angestiegen ist.
C	Trotz hoher Temperaturunterschiede im Bereich von 870-1100 °C aufgrund der Schwankungsbreite der NO-Reduktionsraten kein Temperatureinfluss erkennbar
D	Temperatur bei Eindüsepositionen vergleichbar hoch, daher kein Temperatureinfluss feststellbar
E	Nur eine Eindüseebene untersucht, daher kein Temperatureinfluss feststellbar
F	Temperatur bei Eindüsepositionen vergleichbar hoch, daher kein Temperatureinfluss feststellbar
G	Bei der 1m tiefer liegenden Position (ca. 1000 °C) ergaben sich höhere NO-Reduktionsraten als bei der höher liegenden Position (ca. 950 °C).
H	Temperatur bei Eindüsepositionen vergleichbar hoch, daher kein Temperatureinfluss feststellbar
I	Ungleichmäßige Temperaturverteilung in der gewählten Eindüseebene (815-1005 °C). Es konnte kein Temperatureinfluss festgestellt werden.
J (J1)	Es wurden zwei Eindüsepositionen mit unterschiedlichem Temperaturniveau untersucht ($T_1=1030$ °C, $T_2=845$ °C). Bei Harnstoff ergaben sich bei der höheren Temperatur deutlich schlechtere NO-Reduktionsraten.
J (J2)	Temperatur bei Eindüsepositionen vergleichbar hoch, daher kein Temperatureinfluss feststellbar

9.12.8 Konzentrationseinfluss

Die Bestimmung des Einflusses der Reduktionsmittelkonzentration in Betriebsanlagen ist aufgrund der schwankenden Prozessbedingungen schwer feststellbar. Zahlreiche Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen wurden bei der Ofenanlage D durchgeführt. Aus den Versuchen folgt, dass die Konzentration des Reduktionsmittels einen vernachlässigbaren Einfluss auf die NO-Reduktionsrate hat. Jedenfalls konnten keine eindeutigen Unterschiede zwischen verdünnten und konzentrierten Lösungen festgestellt werden. Bei den Ofenanlagen E und G wurden zwar ebenfalls unterschiedliche Konzentrationen getestet, jedoch wurden für die Bestimmung des Konzentrationseinflusses zu wenige Versuche durchgeführt.

9.12.9 Sekundäremissionen

9.12.9.1 Ammoniak

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis und dem NH_3 -Schlupf konnte nur bei der Ofenanlage E festgestellt werden, wobei durch die Einbindung in der Rohmühle die gemessenen im Vergleich zu den theoretisch berechneten NH_3 -Konzentrationen erwartungsgemäß deutlich niedriger waren (vgl. Abbildung 9-28). Erhöhte NH_3 -Werte konnten außerdem bei Ausfall der Rohmühle festgestellt werden (Ofen F). Mittels kontinuierlicher Schlupfmessung vor der Rohmühle bei den Ofenanlagen A und J (J2) konnte bis zu zweifachem Reduktionsmittelüberschuss keine eindeutige Erhöhung der Ammoniakkonzentration nachgewiesen werden.

In Tabelle 9-7 werden die Ergebnisse der Ammoniak-Messung zusammengefasst.

Tabelle 9-7: Zusammenfassung der Ergebnisse der NH_3 -Messung

Ofen	Messung	Analyse NH_3 -Schlupf
A	kontinuierlich vor der Rohmühle	Während den Versuchen konnte keine Erhöhung der NH_3 -Konzentration festgestellt werden ($N_{\max}=2$).
D	diskontinuierlich am Kamin	Während den Versuchen konnte keine Erhöhung der NH_3 -Konzentration festgestellt werden ($N_{\max}=4,4$).
E	diskontinuierlich am Kamin	Die NH_3 -Konzentration wurde bei den Versuchen mit Harnstoff gemessen, wobei NH_3 -Schlupf in Abhängigkeit vom Reduktionsmittelüberschuss festgestellt werden konnte.
F	kontinuierlich am Kamin	Eine Erhöhung der NH_3 -Konzentration wurde bei sehr hohem Reduktionsmittelüberschuss ($N=6,9$) sowie bei Direktbetrieb festgestellt.
J (J2)	kontinuierlich vor der Rohmühle	Während den Versuchen konnte keine Erhöhung der NH_3 -Konzentration festgestellt werden ($N_{\max}=2$).

9.12.9.2 Schwefeldioxid

Bei der Zersetzung von Ammonsulfat entsteht unter anderem Schwefeldioxid. Die Versuche in der Ofenanlage F haben gezeigt, dass die unmittelbar nach dem Calcinator gemessene SO_2 -Konzentration bei Zugabe größerer Ammonsulfatmengen ansteigt. Da jedoch am Kamin keine SO_2 -Erhöhung festgestellt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass das durch die Zersetzung gebildete SO_2 auf dem Weg durch die Zyklonvorwärmung und die Rohmühle wieder eingebunden wurde. Auch bei den Versuchen in den Ofenanlagen D, H und J1 konnte kein signifikanter Anstieg der SO_2 -Konzentration am Kamin während der Ammonsulfatzugabe beobachtet werden.

9.12.9.3 Kohlenmonoxid

Die Reduktionsmittelzugabe kann zu einer Verzögerung des CO-Ausbrandes und somit unter Umständen auch zu einer Erhöhung der CO-Konzentration am Kamin führen. Als Grund dafür wird die Konkurrenzsituation zwischen den Entstickungsreaktionen und der CO-Oxidation angegeben. Beide Vorgänge sind auf ein ausreichendes Angebot an OH-Radikalen angewiesen (vgl. Kapitel 8.3.3).

Bei fast allen untersuchten Ofenanlagen wurde je nach Reduktionsmittelmenge eine deutliche CO-Erhöhung festgestellt. In Tabelle 9-8 werden die Auswirkungen der Reduktionsmittelzugabe auf die CO-Konzentration für die untersuchten Ofenanlagen zusammengefasst dargestellt. Teilweise wurde während der Reduktionsmittelzugabe aufgrund der instabilen Ofenbedingungen auch eine Verringerung der CO-Konzentration beobachtet. Aus diesem Grund wurde in der zweiten Spalte die Anzahl der Versuchswerte, bei welchen eine Erhöhung ($\Delta\text{CO}>0$) bzw. Verringerung ($\Delta\text{CO}<0$) der CO-Konzentration festgestellt wurde, angegeben.

Tabelle 9-8: Einfluss der Reduktionsmittelzugabe auf die Kohlenmonoxidkonzentration bei den untersuchten Ofenanlagen

Ofen	$\Delta\text{CO} <> 0$	Analyse CO-Erhöhung (ΔCO)
A	1 von 23 Werten <0	Mit zunehmendem N kann ein Anstieg von ΔCO festgestellt werden. ΔCO aber auch R sind bei den tiefer liegenden Eindüsepositionen im Bereich der Brennstoffzugabe am niedrigsten. Grund für die geringere CO-Erhöhung dürfte die längere Verweilzeit und ein damit verbundener verbesserter CO-Ausbrand sein.
B	alle ΔCO -Werte >0	Mit zunehmendem N kann ein Anstieg von ΔCO festgestellt werden. ΔCO und R sind knapp über der Brennstoffaufgabe am höchsten, bei niedrigeren NO-Reduktionsraten kann eine geringere CO-Erhöhung festgestellt werden. Die Darstellung von ΔCO gegenüber $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}/\text{NO}_A$ ergibt daher eine deutlich bessere Korrelation.
C	4 von 22 Werten <0	Mit zunehmendem N ist kein Anstieg von ΔCO feststellbar. Die Werte weisen eine große Schwankungsbreite auf. Die Darstellung von ΔCO gegenüber $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}/\text{NO}_A$ ergibt eine deutlich bessere Korrelation.
D	alle ΔCO -Werte >0	Mit zunehmendem N kann ein annähernd linearer Anstieg von ΔCO festgestellt werden. Bezogen auf N ergibt sich bei Ammonsulfat im Vergleich zu Harnstoff ein deutlich höherer Anstieg der CO-Konzentration. Bei Bezug auf $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}/\text{NO}_A$ ist ΔCO vergleichbar.
E	-	Die CO-Messung am Kamin war zur Zeit der Versuche nicht verfügbar.
F	3 von 21 Werten <0	Die Werte sind wegen der CO-Messbereichsüberschreitung bedingt aussagekräftig. Bei HS kann mit zunehmendem N ein Anstieg von ΔCO festgestellt werden.
G	-	Die CO-Messung am Kamin war zur Zeit der Versuche nicht verfügbar.
H	2 von 11 Werten <0	Die CO-Konzentration erhöht sich durch die Reduktionsmittelzugabe nur geringfügig. Alle Eindüsepositionen wurden vor der Mischkammer (Prepol-MS- Calcinator) gewählt. Die Verzögerung des CO-Ausbrandes wirkt sich bei Eindüsung vor der Mischkammer kaum aus, da in der Mischkammer die Bedingungen für einen nahezu vollständigen CO-Ausbrand erfüllt sind.
I	1 von 16 Werten <0	Mit zunehmendem N kann ein Anstieg von ΔCO festgestellt werden, obwohl sich die CO-Konzentration durch die Reduktionsmittelzugabe nur geringfügig erhöht.
J1	3 von 19 Werten <0	Mit zunehmendem N kann bei Ammoniak ein Anstieg von ΔCO festgestellt werden.
J2	alle ΔCO -Werte >0	Mit zunehmendem N kann ein Anstieg von ΔCO festgestellt werden.

In Abbildung 9-68 wird die CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom Molverhältnis für die untersuchten Ofenanlagen dargestellt, wobei alle Versuchswerte ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Eindüsepositionen herangezogen wurden. Zusätzlich wurden die Trendlinien für ausgewählte Reduktionsmittel bei einigen Ofenanlagen abgebildet. Es zeigt sich, dass die meisten Werte relativ unabhängig von der Ofenanlage im Bereich Trendlinie *Ofen J1-NH₃* liegen.

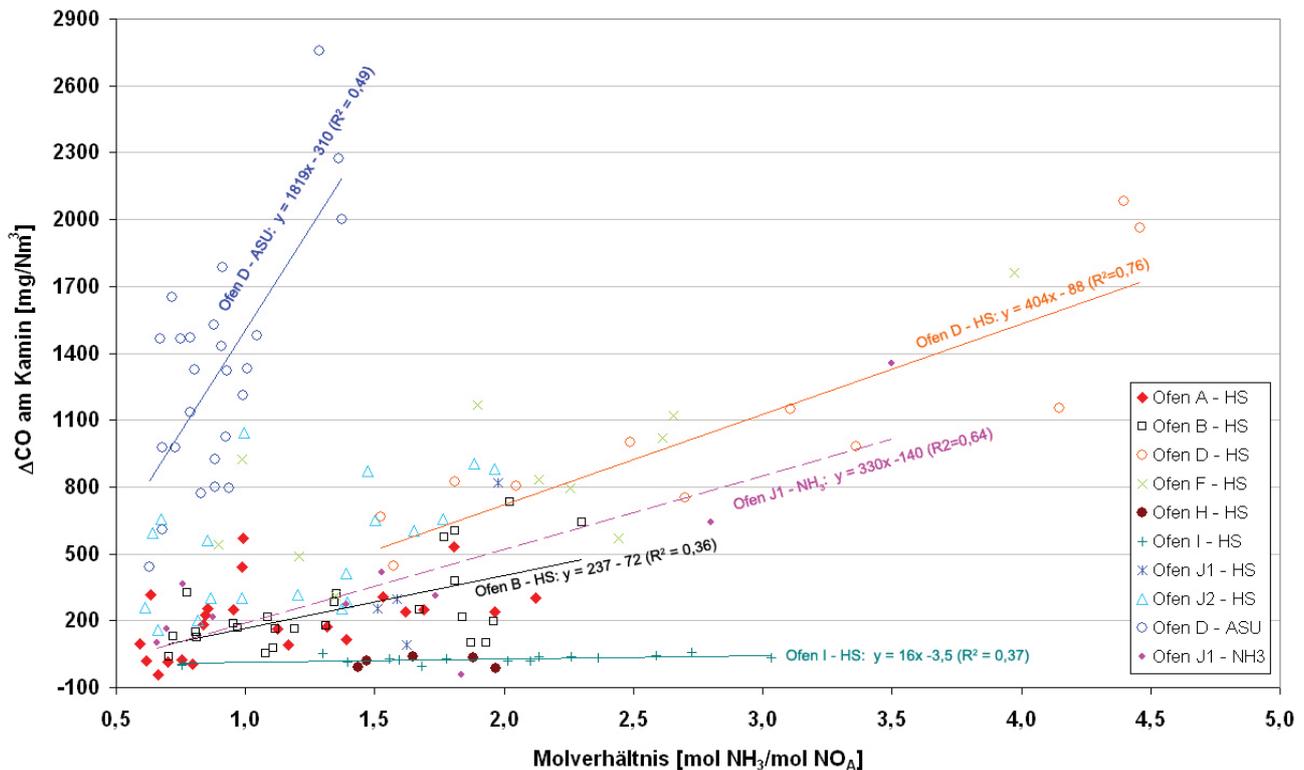


Abbildung 9-68: CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom Molverhältnis

Bei den Ofenanlagen H und I zeigt sich im Vergleich zu den restlichen Ofenanlagen nur eine geringfügige Erhöhung der CO-Konzentration während der Harnstoffzugabe. Gemäß Tabelle 9-5 ist ersichtlich, dass das CO-Niveau beider Ofenanlagen generell sehr niedrig ist. Das niedrige CO-Niveau kann im Falle der Ofenanlage I einerseits durch einen niedrigen Sekundärfeuerungsanteil von nur etwa 5% und andererseits durch den Verzicht auf die primärseitige BRAM-Zugabe während der SNCR-Versuche erklärt werden. Dass die CO-Konzentration durch die Harnstoffzugabe nur geringfügig erhöht wird, zeigt, dass der Ausbrand im Bereich der Eindüsepositionen bereits nahezu abgeschlossen ist. Eine vergleichbar geringfügige Beeinflussung der CO-Konzentration kann auch bei der Ofenanlage H trotz eines hohen Sekundärfeuerungsanteiles von ca. 60% festgestellt werden. Die Ofenanlage H basiert auf dem Prinzip der gestuften Verbrennung (Prepol-MS- Calcinator). Da die Eindüsepositionen noch vor der Tertiärluftzuführung in der Reduktionszone gewählt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die CO-Oxidation im Bereich der Harnstoffzugabe noch weitgehend unvollständig war. Wie bei allen übrigen Ofenanlagen festgestellt, folgt daraus eine Verzögerung des CO-Ausbrandes. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass die Temperatur und die Verweilzeit in der stromabwärts

positionierten Mischkammer ausreichen, um die Verzögerung der CO-Oxidation noch rechtzeitig abfangen zu können.

Die Versuche mit Ammonsulfat- und Harnstofflösung in der Ofenanlage D haben gezeigt, dass für das Ausmaß der CO-Erhöhung die Reaktivität des Reduktionsmittels entscheidend sein kann. Bei vergleichbarem Molverhältnis wurde mit Ammonsulfat eine deutlich bessere NO-Reduktion erreicht und gleichzeitig wurden auch deutlich höhere CO-Konzentrationen gemessen (vgl. Abbildung 9-68 ASU/HS Ofen D). Auch bei der Ofenanlage C kann ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der NO-Reduktion und der CO-Erhöhung festgestellt werden. Zur Veranschaulichung wird daher ΔCO in Abbildung 9-69 auch gegenüber $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}/\text{NO}_A$ aufgetragen.

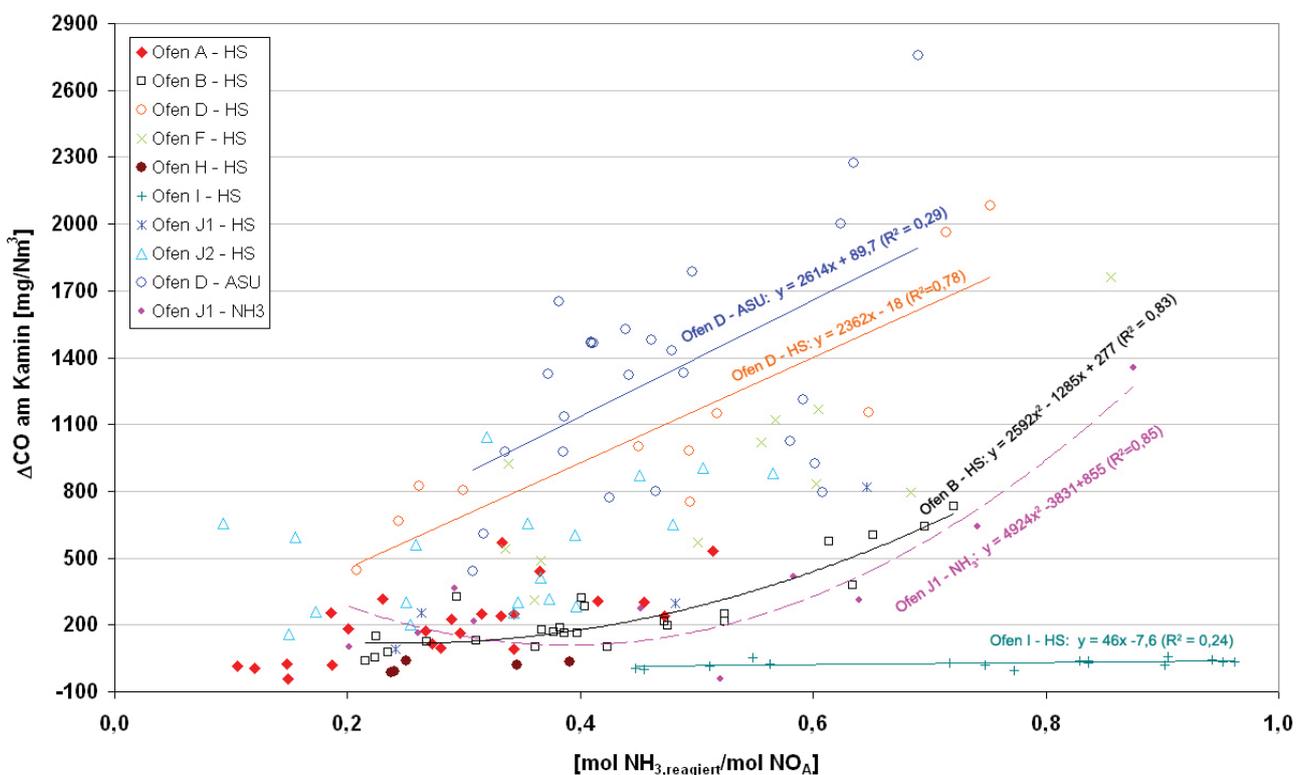


Abbildung 9-69: CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom Molverhältnis unter Berücksichtigung der Reduktionsmittelausnutzung

Bei der Ofenanlage B zeigt sich eine deutlich bessere Korrelation im Vergleich zur Auftragung gegenüber NH_3 . Mit Hilfe von $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}$ wird berücksichtigt, dass die Eindüsepositionen teilweise in kaum mit Abgas durchströmten Bereichen positioniert wurden. Aus dem mäßigen Kontakt zwischen Reduktionsmittel und Abgas folgt zwangsläufig eine niedrige NO-Reduktion sowie eine geringe Beeinflussung der CO-Konzentration.

Weder die Eindüsepositionen, die Konzentration des Reduktionsmittels noch die Art der verwendeten Düsen haben bei der Ofenanlage D die NO-Reduktion bzw. die CO-Erhöhung beeinflusst. Unterschiede ergeben sich lediglich durch die Art des verwendeten Reduktionsmittels. Durch den Bezug der CO-Erhöhung auf $\text{NH}_{3,\text{reagiert}}/\text{NO}_A$ erhöht sich im Falle von Ammonsulfat zwar die Schwankungsbreite, jedoch ergeben sich dadurch für

Ammonsulfat und Harnstoff vergleichbare Werte. Der Vergleich beider Darstellungsweisen zeigt, dass nicht die zugeführte Menge an NH_3 -Äquivalent, sondern der Anteil, der zur Stickoxidreduktion beigetragen hat, für die CO-Erhöhung maßgeblich ist (vgl. Abbildung 9-68 und Abbildung 9-69). Die unterschiedliche Reaktivität der Reduktionsmittel ist vermutlich durch den H₂NCO/NO-Reaktionspfad bei Harnstoff begründet. Dieser Reaktionspfad dürfte durch die Bedingungen in der Ofenanlage D bzw. die Bedingungen bei den getesteten Eindüsepositionen gehemmt werden.

10 Zusammenfassung

10.1 Eignung von Ammonsulfat zur Stickoxidreduktion in Zementwerken

Die selektive nicht-katalytische Entstickung mit Ammonsulfat in Zementwerken wird gegenwärtig in der Literatur kaum erwähnt. Versuche in einem Nassofen und einem Ofen mit Rostvorwärmung haben gezeigt, dass Ammonsulfat und Harnstoff eine vergleichbare Reduktionswirkung aufweisen können. Da keine Erfahrungen mit Ammonsulfat in modernen Ofenanlagen bekannt sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit Ammonsulfat in insgesamt 5 verschiedenen industriellen Ofensystemen mit Zyklonvorwärmung im Vergleich zu üblicherweise verwendetem Harnstoff bzw. Ammoniak untersucht. Dabei wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Ammonsulfat wirkt bezogen auf das Molverhältnis wie Ammoniak und je nach untersuchter Ofenanlage teilweise deutlich besser als Harnstoff. Die Ergebnisse bestärken die Vermutung, dass das in Ammonsulfat enthaltene NH_3 -Äquivalent bei der thermischen Zersetzung tatsächlich NH_3 bildet und über den NH_3/NO -Reaktionspfad weiter reagiert. Mit Harnstoff können zwar prinzipiell vergleichbare NO -Reduktionsraten erreicht werden, jedoch ist Harnstoff entsprechend der Versuchsergebnisse empfindlicher gegenüber Abweichungen von den Optimalbedingungen. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei Harnstoff ein erheblicher Anteil der NO_x -Reduktion über den HNCO/NO -Reaktionspfad erfolgt.
- Bei keiner Ofenanlage konnte während der Zugabe von Ammonsulfat eine signifikante Erhöhung der SO_2 -Konzentration am Kamin festgestellt werden. Das bei der Zersetzung von Ammonsulfat entstehende Schwefeldioxid wird im Bereich der Zyklonvorwärmung und in der Rohmühle vollständig eingebunden. Teilweise können damit natürliche Rohstoffe eingespart werden, die zur Einstellung eines bestimmten SO_3 -Gehaltes im Klinker zugemischt werden. Inwieweit sich durch Schwefelanreicherung im inneren Kreislauf Anpackungsprobleme ergeben, müsste in weiteren, länger andauernden Versuchen untersucht werden.
- Aus anlagentechnischer Sicht bietet Ammonsulfat im Vergleich zu Ammoniak den Vorteil, dass der Aufwand für die sicherheitstechnische Ausrüstung wesentlich niedriger ist, da Ammonsulfat kein Gefahrgut darstellt. Dies gilt zwar auch für Harnstoff, jedoch ist bei Verwendung von flüssigen Reduktionsmitteln bei Harnstofflösung in der Regel eine Begleitheizung des Tanks und der Rohrleitungen notwendig, während bei einer Ammonsulfatlösung aufgrund des niedrigeren Gefrierpunktes eine Beheizung üblicherweise entfallen kann.

Aufgrund der positiven Eigenschaften von Ammonsulfat wurde erörtert, unter welchen Voraussetzungen die Verwendung von Ammonsulfat wirtschaftlich sinnvoll ist. Dabei wurde

angenommen, dass Ammonsulfat den üblicherweise zur NO_x -Reduktion verwendeten Harnstoff ersetzt:

- Bei gleicher Reduktionswirkung von Ammonsulfat und Harnstoff muss der Harnstoffpreis mindestens um einen Faktor von 2,2 über dem Ammonsulfatpreis liegen. Der Wert ergibt sich durch das Verhältnis der Molmassen und berücksichtigt, dass in Ammonsulfat weniger NH_3 -Äquivalent enthalten ist. Damit ist entsprechend mehr Ammonsulfatmenge für das gleiche Reduktionsergebnis erforderlich, wodurch auch höhere Transport-, Lager- und Anlagenkosten berücksichtigt werden müssen.

Herkömmlich hergestelltes Ammonsulfatgranulat wird als Düngemittel gehandelt und ist durch den Schwefelanteil generell teurer als Harnstoffgranulat. Ein wirtschaftlicher Einsatz ergibt sich daher nur bei besserer Reduktionswirkung.

- Bei 3 von 5 Ofenanlagen wurde mit Ammonsulfat im Vergleich zu Harnstoff eine deutlich bessere Reduktionswirkung festgestellt. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass zur wirtschaftlichen Betrachtung des Harnstoffersatzes DeNO_x -Versuche notwendig sind, da die Ofensysteme sehr unterschiedlich sind und keine generellen Aussagen getroffen werden können. Je nach Ofensystem kann daher der Ersatz von Harnstoff auch bei höherem Ammonsulfatpreis sinnvoll sein.

Die Wirtschaftlichkeit kann auch bei Verfügbarkeit von ammoniumsulfathaltigen Reststoffen zu Gunsten von Ammonsulfat verbessert werden. Derartige Reststoffe stehen preisgünstig zur Verfügung, wenn ein geringer Anteil an Ammonsulfat bzw. ein hoher Schadstoffanteil einer Verwertung als Düngemittel entgegen stehen. Je nach Qualität sind Preise im Bereich von herkömmlich hergestelltem Ammonsulfat möglich, jedoch auch hohe Zuzahlungen, wenn die Verwertung im Zementwerk beispielsweise gegen eine Untertage-Deponierung gegengerechnet werden kann. In dieser Arbeit wurden zwei Reststoffe näher untersucht.

10.2 Eignung von ammoniumsulfathaltigen Reststoffen zur Stickoxidreduktion in Zementwerken

10.2.1 Rückstand aus der Rauchgasentschwefelung

Dieser Reststoff bestand aus einer Mischung von Flugasche und Reaktionsprodukt, welches im Zuge der Rauchgasentschwefelung mit Ammoniak angefallen ist. Durch die NH_3 -Zugabe sollte in erster Linie SO_3 vor der eigentlichen Rauchgasentschwefelungsanlage (Wellmann-Lord-Verfahren) abgetrennt werden. Wegen des hohen Anteiles an Vanadium und Nickel wurde die so genannte REA-Asche als gefährlicher Abfall eingestuft und musste Untertage deponiert werden. Aufgrund der Zusammensetzung des Rückstandes wurde die Verwertung als Reduktionsmittel in der Zementindustrie vorgeschlagen und untersucht. Im einzelnen wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Zur Verbesserung der Lager-/Förderbarkeit des Materiales ist es sinnvoll, die REA-Asche zu granulieren oder zu lösen. Im Originalzustand neigt das Material bei längerer Lagerung zur Verfestigung. Außerdem hat sich bei Versuchen in einer Zementanlage gezeigt, dass das bestehende Fördersystem zur Einbringung der staubförmigen REA-Asche nicht geeignet war.
- Korrosionstests mit gelöster REA-Asche haben gezeigt, dass die Werkstoffe des Lagertanks und der Rohrleitungen in einer für die Umsetzung vorgesehenen Zementanlage vollkommen beständig gegenüber einer 50%igen REA-Asche-Lösung sind.
- Zur Berechnung der Konzentrationserhöhung der Schwermetalle im Klinker bzw. im Abgas bei Zugabe von REA-Asche im vorgesehenen Zementwerk wurden Transferfaktoren aus der Literatur herangezogen. Die abgasseitigen Schwermetallgrenzwerte können gemäß der theoretischen Betrachtung auch im ungünstigsten Fall eingehalten werden. Die kritischen Schwermetalle Vanadium und Nickel werden nahezu vollständig in den Klinker eingebunden und führen im betrachteten Fall zu einer Konzentrationserhöhung im Bereich der üblichen Schwermetallgehalte im Klinker.
- Die Reduktionswirkung von REA-Asche konnte ursprünglich nicht getestet werden, da für den Einsatz des gefährlichen Abfalls im Zementwerk eine behördliche Genehmigung notwendig war. Nach Vorliegen der Genehmigung konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von REA-Asche im Bereich des Steigschachtes zu einer Stickoxidreduktion führt. Eine Auswertung der Versuche war jedoch aufgrund von fördertechnischen Problemen infolge der Anpackungsneigung der REA-Asche nicht möglich. Die fördertechnischen Probleme könnten durch Granulierung bzw. Lösen der REA-Asche behoben werden.
- Im Zuge einer Anpassung an den Stand der Technik musste das Rauchgasentschwefelungsverfahren in der Raffinerie umgestellt werden. Damit war die REA-Asche zukünftig nicht mehr verfügbar und weitere Untersuchungen hinfällig. Es konnten keine vergleichbaren Rückstände ausfindig gemacht werden. Grund dafür ist unter anderem, dass das Wellmann-Lord-Verfahren heute nur mehr selten angewendet wird. In den existierenden Wellmann-Lord-Anlagen wurde die Ammoniakzugabe als Vorentschwefelungsstufe entweder aus technischen Gründen eingestellt oder nie angewendet.
- Neben dem Wellman-Lord-Verfahren, bei welchem die Entschwefelung mit Ammoniak als Vorstufe angewendet wird, wurden auch die Ammoniak-Rauchgasentschwefelungsverfahren selbst recherchiert. Verfahren mit ammoniakalischer Nasswäsche sind jedoch heute äußerst selten anzutreffen. Es konnten nur zwei Anlagen in Kanada erhoben werden, bei welchen Ammonsulfat als Nebenprodukt anfällt. Bei diesen Anlagen kann Ammonsulfat als Dünger verkauft

werden. Inwieweit eine alternative Verwertung in der Zementindustrie dennoch interessant wäre, müsste im Einzelfall noch geklärt werden.

10.2.2 Nebenprodukt der Fungizidherstellung

Bei der Herstellung von tribasischem Kupfersulfat, welches zur Bekämpfung pilzlicher Krankheitserreger im Weinbau verwendet wird, kann niedrig konzentrierte Ammonsulfatlösung als Nebenprodukt entstehen. Da zur Verwertung als Düngemittel eine Aufkonzentrierung notwendig gewesen wäre, wurde die direkte Verwendung als Reduktionsmittel in einer Zementanlage untersucht. Aus den Untersuchungen wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Der Einfluss der Konzentration auf die Reduktionswirkung in Bezug auf das Molverhältnis ist vernachlässigbar bzw. kann im Rahmen von Betriebsversuchen aufgrund der prozessbedingten Schwankungsbreite nicht festgestellt werden. Daraus folgt, dass für die NO-Reduktion nur das in der Lösung enthaltene NH_3 -Äquivalent und nicht die Verdünnung entscheidend ist.
- In der betrachteten Zementanlage ist der Ersatz von Harnstoff durch die 10-15%ige Ammonsulfatlösung aus der Fungizidherstellung wirtschaftlich. Durch die im Vergleich zu Harnstoff deutlich bessere Reduktionswirkung und die niedrigen Kosten für die Ammonsulfatlösung wäre bereits bei ca. 7%iger Ammonsulfatlösung ein Ersatz des bisher verwendeten Harnstoffes aus wirtschaftlicher Sicht überlegenswert.
- Eine Recherche speziell im Bereich der Herstellung von tribasischem Kupfersulfat hat gezeigt, dass üblicherweise kein Ammonsulfat als Nebenprodukt anfällt und der Herstellungsprozess des untersuchten Reststoffes ein Sonderfall ist.

Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Ammonsulfat aus technischer Sicht hervorragend zur Stickoxidreduktion in Zementanlagen eignet. Da handelsübliche Ammonsulfatprodukte bezogen auf das NH_3 -Äquivalent teurer sind, ist die Verwendung von Ammonsulfat nur sinnvoll, wenn im Vergleich zu Harnstoff eine bessere Reduktion erzielt werden kann. Es konnte im Rahmen von Betriebsversuchen gezeigt werden, dass dies für viele Ofenanlagen zutrifft. Durch preisgünstige ammoniumsulfathaltige Reststoffe wird die Verwendung von Ammonsulfat ebenfalls begünstigt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Verfügbarkeit derartiger Reststoffe ein Problem darstellt.

10.3 Ergebnisse der Analyse der Wechselwirkung von CO-Ausbrand und Entstickungsreaktionen

Zusätzlich zur Untersuchung der Eignung von Ammonsulfat und ammoniumsulfathaltigen Reststoffen für die Entstickung wurde die Beeinflussung der CO-Oxidation durch die Entstickungsreaktionen an insgesamt 10 Ofenanlagen analysiert. Dies ist von Bedeutung, weil die CO-Konzentration durch die Zugabe von Reduktionsmittel deutlich erhöht werden

kann. Besonders kritisch ist die CO-Erhöhung bei Zementanlagen, in welchen zur Entstaubung des Ofenabgases ein Elektrofilter eingesetzt wird. Aus sicherheitstechnischen Gründen muss bei hohen CO-Werten entweder der Filter abgeschaltet bzw. über eine Anpassung des Brennstoffmixes reagiert werden. Beides ist aus wirtschaftlichen und umwelttechnischen Gründen zu vermeiden.

Hinsichtlich der gegenseitigen Beeinflussung konnte folgendes festgestellt werden:

- Bei fast allen untersuchten Ofenanlagen wurde mit steigender Reduktionsmittelmenge eine zunehmende Erhöhung der CO-Konzentration am Kamin festgestellt. Das Ausmaß der CO-Erhöhung hängt neben der Reduktionsmittelmenge auch maßgeblich von der Eindüseposition ab. Ist der CO-Ausbrand im Bereich der Eindüseposition weitgehend abgeschlossen, erhöht sich die Konzentration am Kamin nur geringfügig (vgl. Ofen I). Erfolgt die Reduktionsmittelzugabe im Bereich unvollständiger Verbrennung, so kann sich die CO-Konzentration erheblich erhöhen, sofern nach dem Eindüsepunkt eine ausreichend lange Verweilzeit über 700°C sowie intensive Vermischung nicht gewährleistet sind (vgl. Ofen D).
- Ofensysteme mit hohem Sekundärfeuerungsanteil und kurzen Ausbrandstrecken weisen bereits ohne Reduktionsmittelzugabe hohe CO-Konzentrationen auf und reagieren auch auf die Reduktionsmittelzugabe besonders empfindlich. Grund dafür ist der Bedarf an OH-Radikalen für die CO-Oxidation sowie für die Entstickungsreaktionen, wodurch eine Konkurrenzsituation entsteht. Bei Reduktionsmittelzugabe werden OH-Radikale verbraucht und somit wird die CO-Oxidation verzögert. Die Verzögerung führt insbesondere bei kurzen Ausbrandstrecken zu einem deutlichen Anstieg der CO-Konzentration. Ofensysteme, welche auf dem Prinzip der gestuften Verbrennung basieren, weisen besonders lange Ausbrandstrecken auf. Bei derartigen Anlagen kann trotz Reduktionsmittelzugabe im Bereich unvollständiger Verbrennung ein guter CO-Ausbrand beobachtet werden (vgl. Ofen H).
- Die Art des Reduktionsmittels, i.e. die Reaktivität, kann das Ausmaß der CO-Erhöhung ebenfalls beeinflussen. Deutliche Unterschiede konnten an der Ofenanlage D zwischen Ammonsulfat und Harnstoff festgestellt werden. Bei Ammonsulfat ergaben sich in Bezug auf das Molverhältnis bessere NO-Reduktionsraten und gleichzeitig auch deutlich höhere CO-Konzentrationen. Die unterschiedliche Reaktivität der Reduktionsmittel ist vermutlich durch den HNCO/NO-Reaktionspfad bei Harnstoff begründet, der scheinbar durch die Bedingungen in der Ofenanlage D gehemmt wurde, wodurch weniger OH-Radikale verbraucht und damit weniger reaktive NCO-Radikale gebildet wurden.
- Bei Reduktionsmittelzugabe in kaum mit Abgas durchströmten Bereichen ergibt sich eine niedrige NO-Reduktionsrate und auch eine niedrige CO-Erhöhung. Umgekehrt

wurde in besser durchströmten Bereichen eine höhere NO-Reduktionsrate bei höherer CO-Erhöhung festgestellt (vgl. Ofen B).

Die aus den Betriebsversuchen abgeleiteten Erkenntnisse wurden zum Teil mit Hilfe theoretischer Betrachtungen möglicher Einflussgrößen gewonnen. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Betrachtungen zusammengefasst dargestellt.

10.4 Ergebnisse der theoretischen Betrachtung der Kenngrößenkurven

Zum Vergleich der unterschiedlichen Ofensysteme und zur Bewertung der unterschiedlichen Reduktionsmittel hinsichtlich Entstickungswirkung wurden folgende Kenngrößen herangezogen: NO-Reduktionsrate, Reduktionsmittelausnutzung, NH₃-Schlupf, spezifischer Reduktionsmittelverbrauch und CO-Erhöhung.

Zum besseren Verständnis der Ergebnisse der DeNO_x-Versuche wurden diese Kenngrößen in Bezug auf das Molverhältnis dargestellt (Kenngrößenkurven) und unter Berücksichtigung des Einflusses von Temperatur, Verweilzeit und Vermischung theoretisch diskutiert. Durch den Bezug auf das Molverhältnis wurde der Vergleich unterschiedlicher Ofenanlagen ermöglicht. Anhand der durchgeführten theoretischen Betrachtungen können Rückschlüsse auf die limitierenden Einflussfaktoren in den jeweiligen Ofenanlagen gezogen werden. Außerdem wird die Überprüfung der Versuchsergebnisse ermöglicht. Folgende Erkenntnisse wurden gewonnen:

10.4.1 Vergleich von idealer und realer Reaktion

Bei idealer Reaktion wurde angenommen, dass die zugegebene Menge an NH₃-Äquivalent vollständig mit dem im Abgas vorhandenen Stickoxid reagiert, während unter realen Bedingungen nur ein Teil des Reduktionsmittels zur Stickoxidreduktion beiträgt.

- Die ideale Kenngrößenkurven stellen Grenzkurven dar, die unter realen Bedingungen nicht über- (NO-Reduktionsrate, Reduktionsmittelausnutzung, NH₃-Schlupf) bzw. unterschritten (spezif. Reduktionsmittelausnutzung) werden können.
- Durch den Vergleich der mittels DeNO_x-Experiment bestimmten Kenngrößen (reale Bedingungen) mit den berechneten Kenngrößen bei idealer Reaktion können die Versuchsergebnisse daher auf Plausibilität überprüft werden.

10.4.2 Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Vermischung

Die Analyse des Einflusses von Temperatur, Verweilzeit und Vermischung auf die Kenngrößenkurven hat folgendes ergeben:

- Abweichungen von den Optimalbedingungen (Temperatur, Vermischung, Verweilzeit) führen erwartungsgemäß im Falle der NO-Reduktionsrate und der Reduktionsmittelausnutzung zu einer Verschiebung in Richtung niedrigerer und im Falle des spezifischen Reduktionsmittelverbrauches in Richtung höherer Werte.
- Bei unzureichender Vermischung von Reduktionsmittel und Abgas verändert sich der prinzipielle Verlauf der Kurve der Reduktionsmittelausnutzung nicht, während niedrige Temperatur bzw. Verweilzeit zu einer Verflachung der Kurven führt. Speziell bei niedrigem Molverhältnis können daher über die Steigung der Kurve Rückschlüsse auf die limitierenden Einflussfaktoren gezogen werden.
- Anhand von experimentell bestimmten Daten konnte gezeigt werden, dass sich die Reduktionsmittelausnutzung im unterstöchiometrischen Bereich entgegen der Erwartungen mit steigendem Molverhältnis verbessern kann. Grund dafür könnte die Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen NO und NH_3 bei Steigerung des Molverhältnisses im unterstöchiometrischen Bereich sein. Im überstöchiometrischen Bereich sinkt die Reduktionsmittelausnutzung erwartungsgemäß infolge des Reduktionsmittelüberschusses.
- Das Temperaturfenster kann durch das Molverhältnis beeinflusst werden und gemäß experimentell bestimmter Daten speziell bei hohen Temperaturen zu einer Verschiebung des optimalen Temperaturbereiches führen. Dieser Effekt kann bewirken, dass die Kurve der NO-Reduktionsrate über einen relativ großen Molverhältnis-Bereich über eine Geradengleichung und nicht wie vermutet über eine Logarithmus-Funktion beschrieben werden kann.

10.4.3 Linearisierte Darstellung der NO-Reduktionsrate

Üblicherweise wird die NO-Reduktionsrate in Abhängigkeit vom Molverhältnis über eine logarithmische Funktion beschrieben. Kann bei den Versuchen durch z.B. limitierte Reduktionsmittelzugabe bei großer Abgasmenge nur ein kleiner NH_3/NO_x -Bereich untersucht werden, können die Ergebnisse oft durch eine lineare Funktion ausreichend genau beschrieben werden. Zudem konnte bei einigen Ofenanlagen ein linearer Zusammenhang auch über größere NH_3/NO -Bereiche festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde auch die linearisierte Darstellung theoretisch betrachtet. Folgend werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst:

- Der Achsenabschnitt d beeinflusst den prinzipiellen Verlauf der Kenngrößenkurven maßgeblich. Aus diesem Grund wurden Fallunterscheidungen durchgeführt: $d < 0$, $d > 0$, $d = 0$
- Aus einem negativem Achsenabschnitt folgt, dass sich bei steigendem Molverhältnis entgegen der Erwartungen die Reduktionsmittelausnutzung sowie der spezifische Reduktionsmittelverbrauch verbessert. Im unterstöchiometrischen Bereich könnte die

Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen NH_3 und NO bei zunehmender Reduktionsmittelmenge der Grund dafür sein. Theoretisch kann auch eine bessere Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas bei steigender Reduktionsmittelmenge infolge der Impulserhöhung bzw. eine mögliche Verschiebung des Temperaturfensters negative Achsenabschnitte bewirken.

- Wird die Gerade zur Beschreibung eines Teiles der eigentlich logarithmischen Funktion im überstöchiometrischen Bereich herangezogen, ergibt sich ein positiver Achsenabschnitt. Entsprechend der Falldiskussion folgt aus $d > 0$ eine Verringerung der Reduktionsmittelausnutzung bzw. eine Erhöhung des spezifischen Reduktionsmittelverbrauches bei steigendem Molverhältnis und entspricht damit den Erwartungen bei überstöchiometrischer Reduktionsmittelzugabe.
- Obwohl die Gerade zur Beschreibung der NO -Reduktionsrate bei geringen Molverhältnissen theoretisch durch den Koordinatenursprung verlaufen muss, wird sich dieser Grenzfall ($d=0$) unter realen Bedingungen nur selten ergeben. Grund dafür ist, dass die NO -Reduktionsrate bei niedrigem Molverhältnis gering ist und daher besonders durch die inhomogenen Prozessbedingungen bei Betriebsanlagen beeinflusst werden kann.

10.4.4 Darstellung der Wechselwirkung von CO-Ausbrand und Entstickungsreaktionen

Schließlich wurde zur Veranschaulichung der Wechselwirkungen von CO-Ausbrand und Entstickungsreaktionen eine alternative Darstellungsweise vorgeschlagen. Neben der üblicherweise verwendeten Auftragung der CO-Erhöhung gegenüber dem Molverhältnis wurde auch die Abhängigkeit von der NH_3 -Menge, die tatsächlich zur Stickoxidreduktion beigetragen hat, dargestellt.

Insbesondere bei den Ofenanlagen B und D (vgl. Ergebnisse Kapitel 10.3) haben die beiden Darstellungsweisen zur Aufklärung limitierender Einflussgrößen bzw. zum besseren Verständnis der Vorgänge während der Entstickung beitragen können.

11 Verzeichnisse

11.1 Abkürzungen, Formelzeichen und Indices

a	Jahr
A	Ampere
A (Index)	Konzentration oder Volumenstrom vor der Reduktion
AÖ	Altöl
AR	Altreifen
AS	Air Separate
ASU	Ammonsulfat
AT	Air Through
AUT	Österreich
B (Index)	Konzentration oder Volumenstrom nach der Reduktion
BAT	Best available Technology
BK	Braunkohle
BKS	Braunkohlenstaub
BRAM	Brennstoff aus Müll
BREF	Best Available Techniques Reference Document
C_3A	Tricalciumaluminat ($3 CaO \cdot Al_2O_3$)
D	Deutschland
DB	Direktbetrieb
EBS	Ersatzbrennstoffe
EG	Erdgas
EU	Europäische Union
η	Reduktionsmittelausnutzung
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
HS	Harnstoff
HS-Zement	hoch sulfatbeständiger Zement
h_u	unterer Heizwert
i.e.	id est, das heißt
K	Kohle
k.W.	kein Wert
LM	Lösemittel
Lsg.	Lösung
M	Molmasse

min	Minute
N	Molverhältnis
n.a.	nicht angegeben
n.b.	nicht bestimmt
n.g.	nicht gemessen
NEC	National Emission Ceilings
NSR	Normalized Stoichiometric Ratio
NSV	Normalisiertes stöchiometrisches Verhältnis
Ö	Öl
OE	Ofeneinlauf
PASEC	Parallel gasflow, Serial material flow, Calciner
PK	Petkoks
Pos.	Eindüseposition
R	NO-Reduktionsrate
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
SCR	Selective Catalytic Reduction
SK	Steinkohle
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction
SÖ	Schweröl
T	Temperatur
TM	Tiermehl
TMW	Tagesmittelwert
TOC	Total Organic Carbon
t_v	Verweilzeit
U	Umdrehungen
V	Versuch
VB	Verbundbetrieb
WGK	Wassergefährdungsklasse
WT	Wärmetauscher
Z	Zyklon

11.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: NO _x -Grenzwertsituation für Zementanlagen	13
Tabelle 4-2: CO-Grenzwertsituation für Zementanlagen.....	14
Tabelle 4-3: NH ₃ -Grenzwertsituation für Zementanlagen.....	14
Tabelle 4-4: Österreichische Ausgangssituation und Zielwerte für NO ₂ und NH ₃	15
Tabelle 5-1: Temperaturangaben für Entstickung mit Ammoniak	18
Tabelle 5-2: Temperaturangaben für Harnstoff	23
Tabelle 5-3: In der Literatur beschriebene Versuche mit Harnstoff/Ammoniak bei Zementanlagen mit Zyklonvorwärmung	26
Tabelle 6-1: Wichtige Parameter hinsichtlich Verwertung im Zementwerk	32
Tabelle 6-2: Stickstoffgehalte verschiedener Reduktionsmittel [Görtzen et al., 2003]	33
Tabelle 6-3: Annahmen und Ergebnisse der Emissionsprognose	36
Tabelle 7-1: Gegenüberstellung der untersuchten Reduktionsmittel	42
Tabelle 7-2: Preisvergleich der untersuchten Reduktionsmittel	43
Tabelle 8-1: Messgrößen und Messmethoden.....	45
Tabelle 8-2: Relevante Betriebsparameter.....	49
Tabelle 8-3: Interpretation der Versuchsergebnisse durch den Vergleich von idealer und realer Reaktion.....	56
Tabelle 8-4: Verringerungen der NO-Reduktionsrate bei unterschiedlichen Temperaturen (in Anlehnung an [Comparato J.R., 2001] für tv=1)	57
Tabelle 8-5: Eignung von NH _{3, reagiert} zur Beschreibung der verbrauchten OH-Radikalmenge in Abhängigkeit vom Molverhältnis	74
Tabelle 8-6: Eignung von NH _{3, reagiert} zur Beschreibung der verbrauchten OH-Radikalmenge in Abhängigkeit von der Vermischung und der Temperatur.....	75
Tabelle 8-7: Eignung von NH _{3, reagiert} zur Beschreibung der verbrauchten OH-Radikalmenge in Abhängigkeit von der Verweilzeit.....	76
Tabelle 9-1: Verfahrenstechnische Angaben zu den untersuchten Ofenanlagen	78
Tabelle 9-2: Molverhältnis bei den Versuchen V5-V9	99
Tabelle 9-3: Annahmen für die Berechnung der spezif. Kosten.....	103
Tabelle 9-4: Ergebnisse der NH ₃ -Messung am Kamin (Ofen E)	108
Tabelle 9-5: Betriebswerte und Angaben zu den untersuchten Ofenanlagen.....	143
Tabelle 9-6: Temperatureinfluss bei den untersuchten Ofenanlagen	154
Tabelle 9-7: Zusammenfassung der Ergebnisse der NH ₃ -Messung	155

Tabelle 9-8: Einfluss der Reduktionsmittelzugabe auf die Kohlenmonoxidkonzentration bei den untersuchten Ofenanlagen.....	157
---	-----

11.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematischer Verfahrensablauf im Zementwerk [VDZ 2002, modifiziert]	3
Abbildung 2-2: Zyklonvorwärmung ohne Calcinator mit Zweitfeuerung [Erhard et al., 1994] ..	5
Abbildung 2-3: Zyklonvorwärmung mit Calcinator (AT-Verfahren) [Erhard et al., 1994]	6
Abbildung 2-4: Mischgascalcinator (AS-Verfahren) [Erhard et al., 1994]	6
Abbildung 2-5: Reinluftcalcinator (AS-Verfahren) [Erhard et al., 1994]	6
Abbildung 2-6: Klinkerkühlertypen [Stark et al., 2000]	7
Abbildung 5-1: Temperaturabhängigkeit der NO-/NH ₃ -Konzentration [Scheuer, 1990]	18
Abbildung 5-2: Einfluss der Verweilzeit (leere Symbole: NO/ gefüllte Symbole: NH ₃) [Muzio et al., 1976]	19
Abbildung 5-3: Einfluss des Stickoxidniveaus auf die NO-Reduktion [Muzio et al., 1976]	20
Abbildung 5-4: Wichtige Reaktionspfade bei der NO-Reduktion mit Harnstoff [Chen et al., 1988], [Miller et al., 1989]	23
Abbildung 5-5: Temperaturfenster für NSR von 0,25-2,0 (bei 3% O ₂) [Irfan, 1995]	24
Abbildung 5-6: Sekundäremissionen bei einem NSR von 1 [Jodal et al., 1990]	25
Abbildung 5-7: Vergleich der Reduktionswirkung von Harnstoff, Isocyansäure, Ammoniak und Ammonsulfat bei NH ₃ /NO _A =1,5 [Chen et al., 1988]	28
Abbildung 5-8: Reduktion mit Ammonsulfat [Beaupre et al., 1990]	29
Abbildung 5-9: Reduktion mit Harnstoff [Beaupre et al., 1990]	29
Abbildung 6-1: Schema der Rauchgasentschwefelung [OMV, 2006, bearbeitet]	31
Abbildung 6-2: Thermogravimetrische Analyse von REA-Asche	34
Abbildung 6-3: Gasförmige Zersetzungsprodukte von REA-Asche (FTIR-Analyse)	34
Abbildung 6-4: Wellmann-Lord-Verfahren im HKW Klingenberg [Vattenfall, 2007]	38
Abbildung 8-1: Beispielhafte Darstellung eines Eindüseexperimentes	46
Abbildung 8-2: NO-Reduktionsrate und Reduktionsmittelausnutzung bei idealer und realer Reaktion	54
Abbildung 8-3: Spezifischer Verbrauch und NH ₃ -Schlupf bei idealer Reaktion; exemplarische Darstellung der spezifischen Reduktionsmittelverbräuche für eine Stickoxideintrittskonzentration von C _{NOA} =522 mg/Nm ³ (bzw. 800 mg NO ₂ /Nm ³)	55
Abbildung 8-4: NO-Reduktionsrate in Abhängigkeit von der Verweilzeit (tv) und der Temperatur für N=2 und NO _{2,A} =200 ppm [Comparato J.R., 2001, modifiziert]	57

Abbildung 8-5: Temperatureinfluss auf die NO-Reduktionsrate und die Reduktionsmittelausnutzung (Annahme 1: Temperaturfenster ist unabhängig vom Molverhältnis).....	58
Abbildung 8-6: Temperatureinfluss auf den spezifischen Harnstoffverbrauch und den NH ₃ -Schlupf (Annahme 1: Temperaturfenster ist unabhängig vom Molverhältnis)	59
Abbildung 8-7: Einfluss der Temperaturverringerng auf die NO-Reduktionsrate und die Reduktionsmittelausnutzung; Auswertung anhand experimenteller Daten von [Irfan, 1995]; (Annahme 2: Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig)	60
Abbildung 8-8: Einfluss der Temperaturverringerng auf den spezifischen Verbrauch und den NH ₃ -Schlupf; Auswertung anhand experimenteller Daten von [Irfan, 1995]; (Annahme 2: Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig)	61
Abbildung 8-9: Einfluss der Temperaturerhöhung auf die NO-Reduktionsrate und Reduktionsmittelausnutzung; Auswertung anhand experimenteller Daten von [Irfan, 1995]; (Annahme 2: Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig)	62
Abbildung 8-10: Einfluss der Temperaturerhöhung auf den spezifischen Verbrauch und NH ₃ -Schlupf; Auswertung anhand experimenteller Daten von [Irfan, 1995]; (Annahme 2: Temperaturfenster ist vom Molverhältnis abhängig)	63
Abbildung 8-11: NO-Reduktionsrate in Abhängigkeit von der Verweilzeit (tv) und der Temperatur für N=2 und NO _{2,A} =200 ppm [Comparato J.R., 2001, modifiziert]	64
Abbildung 8-12: Einfluss der Vermischung auf die NO-Reduktionsrate und die Reduktionsmittelausnutzung	65
Abbildung 8-13: Einfluss der Vermischung auf den spezifischen Harnstoffverbrauch und den NH ₃ -Schlupf	66
Abbildung 8-14: lineare NO-Reduktionsrate Fall 1: d>0 (spezifischer Verbrauch auf Harnstoff bezogen)	68
Abbildung 8-15: lineare NO-Reduktionsrate Fall 2: d=0 (spezifischer Verbrauch auf Harnstoff bezogen)	69
Abbildung 8-16: lineare NO-Reduktionsrate Fall 3: d<0 (spezifischer Verbrauch auf Harnstoff bezogen)	70
Abbildung 8-17: Lineare Funktionen zur Beschreibung der NO-Reduktionsrate innerhalb eingeschränkter Molverhältnis-Bereiche	71
Abbildung 8-18: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis [Rose et al., 2001].....	72
Abbildung 8-19: Hauptreaktionspfade zur NO-Reduktion	73
Abbildung 9-1: Eindüsepositionen an der Ofenanlage A.....	80
Abbildung 9-2: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen B.....	81
Abbildung 9-3: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen B.....	82
Abbildung 9-4: NH ₃ -Konzentration während der Versuche V6-V10	83

Abbildung 9-5: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen A)	83
Abbildung 9-6: Eindüsepositionen an der Ofenanlage B (Aufriss)	85
Abbildung 9-7: Eindüsepositionen an der Ofenanlage B (Seitenriss)	86
Abbildung 9-8: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen B	87
Abbildung 9-9: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen B.....	88
Abbildung 9-10: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen B)	89
Abbildung 9-11: Abhängigkeit der CO-Erhöhung unter Berücksichtigung der Reduktionsmittelausnutzung (Ofen B)	90
Abbildung 9-12: Eindüsepositionen an der Ofenanlage C	91
Abbildung 9-13: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen C.....	92
Abbildung 9-14: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen C	93
Abbildung 9-15: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen C)	94
Abbildung 9-16: Abhängigkeit der CO-Erhöhung unter Berücksichtigung der Reduktionsmittelausnutzung (Ofen C)	94
Abbildung 9-17: Eindüsepositionen an der Ofenanlage E.....	95
Abbildung 9-18: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen D.....	96
Abbildung 9-19: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen D	98
Abbildung 9-20: NH ₃ -Konzentration während der Versuche V5-V9 am 13.09	99
Abbildung 9-21: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen D)	101
Abbildung 9-22: Abhängigkeit der CO-Erhöhung unter Berücksichtigung der Reduktionsmittelausnutzung (Ofen D)	101
Abbildung 9-23: Abhängigkeit der CO-Konzentration vom O ₂ -Gehalt (ohne Reduktionsmittelzugabe).....	102
Abbildung 9-24: spezifische Kosten in Abhängigkeit von der Konzentration der ASU-Lösung	104
Abbildung 9-25: Eindüsepositionen an der Ofenanlage E.....	105
Abbildung 9-26: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen E	106
Abbildung 9-27: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen E.....	107
Abbildung 9-28: NH ₃ -Schlupf (Ofen E).....	109
Abbildung 9-29: Eindüsepositionen an der Ofenanlage F.....	110
Abbildung 9-30: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen F	112
Abbildung 9-31: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen F	113
Abbildung 9-32: gemessener NH ₃ -Schlupf während der Versuche V4-V17 (2007)	114

Abbildung 9-33: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen F).....	115
Abbildung 9-34: SO ₂ -Konzentration während der Versuche V4-V17 (2007).....	116
Abbildung 9-35: Zusammenhang zwischen der NO _x - und der CO-Konzentration am Kamin (ohne Reduktionsmittelzugabe)	117
Abbildung 9-36: Eindüsepositionen an der Ofenanlage G	119
Abbildung 9-37: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen G.....	120
Abbildung 9-38: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen G	121
Abbildung 9-39: Eindüsepositionen an der Ofenanlage H	123
Abbildung 9-40: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen H.....	124
Abbildung 9-41: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen H	125
Abbildung 9-42: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen H)	126
Abbildung 9-43: Brennstoffmischung während den Versuchen V1-V11	127
Abbildung 9-44: Eindüsepositionen an der Ofenanlage I.....	128
Abbildung 9-45: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen I	129
Abbildung 9-46: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung beim Ofen I	130
Abbildung 9-47: Erhöhung der CO-Konzentration durch BRAM (Ofen J)	131
Abbildung 9-48: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis (Ofen I).....	131
Abbildung 9-49: Eindüsepositionen an der Ofenanlage J (J1).....	133
Abbildung 9-50: Eindüsepositionen an der Ofenanlage J (J2).....	133
Abbildung 9-51: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen J (J1)	134
Abbildung 9-52: Berechnete NO-Reduktionsraten beim Ofen J (J2)	135
Abbildung 9-53: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung Ofen J (J1).....	136
Abbildung 9-54: Berechnete Reduktionsmittelausnutzung Ofen J (J2).....	136
Abbildung 9-55: NH ₃ -Messung während der Versuche V1-V11 Ofen J (J2).....	137
Abbildung 9-56: Erhöhung der CO-Konzentration während des Versuches V19 Ofen J (J1)	138
Abbildung 9-57: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis Ofen J (J1)	138
Abbildung 9-58: Abhängigkeit der CO-Erhöhung vom Molverhältnis Ofen J (J2)	139
Abbildung 9-59: Temperatureinfluss auf die NO-Reduktionsrate – Ansicht 1 Ofen J (J1) ...	140
Abbildung 9-60: Temperatureinfluss auf die NO-Reduktionsrate – Ansicht 2 Ofen J (J1) ...	141
Abbildung 9-61: spezifische Kosten in Abhängigkeit von der Konzentration der ASU-Lösung	144
Abbildung 9-62: NO-Reduktionsraten von Harnstoff bei den untersuchten Ofenanlagen	146

Abbildung 9-63: Reduktionsmittelvergleich	147
Abbildung 9-64: Reduktionsmittelausnutzung bei den untersuchten Ofenanlagen (HS)	149
Abbildung 9-65: Reduktionsmittelausnutzung bei den untersuchten Ofenanlagen (ASU, NH ₃ , HS)	150
Abbildung 9-66: spezifischer Verbrauch bei den untersuchten Ofenanlagen (HS)	151
Abbildung 9-67: spezifischer Verbrauch bei den untersuchten Ofenanlagen (HS, ASU, NH ₃)	152
Abbildung 9-68: CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom Molverhältnis	158
Abbildung 9-69: CO-Erhöhung in Abhängigkeit vom Molverhältnis unter Berücksichtigung der Reduktionsmittelausnutzung	159

11.4 Literaturverzeichnis

17. BImSchV - Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen), neugefasst durch Bek. v. 14.8.2003 I 1633
- Achternbosch, M., Bräutigam, K.R.: Herstellung von Zementklinker - Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen, Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2000
- Ahrens, R.: Katalysator halbiert Stickoxide bei Zementherstellung. VDI Nachrichten 17.12.2010, Technik und Wirtschaft, S 19.
- AVV-Abfallverbrennungsverordnung Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des , Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Verbrennung von Abfällen, BGBl. II Nr. 296/2007,
- Axelsen, E.P.: Laboratory circulating fluidizing bed combustor - design and preliminary experiments - comparative study to the precalciner at Norcem Brevik, Technical Report, Sancem Int. ANS., 2001
- Beaupre, M. et al.: Non-Catalytic Reduction of NO_x in a wet kiln, 30th International Cement Seminar. 1990, S. 139-146.
- Bodendiek, N.: NO_x-Minderung durch gestufte Verbrennung und deren Wechselwirkung mit dem SNCR-Verfahren bei Vorcalcineranlagen der Zementindustrie, Verein Deutscher Zementwerke e.V., 2005.
- Bozzuto, C.R.: NO_x formation basics, NO_x Control V Conference. Long Beach, California, Council of Industrial Boiler owners, 1992, S.1-7.
- BREF, Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries May 2010
- Canton, J.A. et al.: The selective non-catalytic reduction of NO using NH₃ up to 15% oxygen, The Canadian Journal of Chemical Engineering 1995, Vol. 73: S. 345-350.
- Canton, J.A., Siebers, D.L.: Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia, Combustion Science and Technology 1989, Vol. 65: S. 277-293.
- Chen, S.L. et al.: Advanced NO_x reduction processes using -NH and -CN compounds in conjunction with staged air addition, 22nd Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, The Combustion Institute, 1988, S.1135-1145.
- Chen, S.L. et al.: Advanced non-catalytic post combustion NO_x control, Environmental Progress 1991, Vol. 10(3): S. 277-293.
- Comparato J.R.: NO_x Control Technologies: Focus SNCR, Western Coal Council - Burning PRB Coal Seminar. 2001.
- DE2701253A1 Bertha, J. Verfahren zur Herstellung von basischem Kupfer (II)-Sulfat 1977

- Dean, A.M. et al.: Kinetics and mechanism of NH_3 oxidation, 19th Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, The Combustion Institute, 1982, S.97-105.
- Dittrich, R.: Entstickung nach dem SNCR-Verfahren - Stand der Technik, Bischl Anlagenbau GmbH, Dettelbach, 2005
- Duda, W.H.: Cement-Data-Book Band 1 - Internationale Verfahrenstechniken der Zementindustrie, 3. Auflage, Bauverlag GmbH - Wiesbaden und Berlin, 1987.
- EG-L, Bundesgesetz über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe (Emissionshöchstmengengesetz-Luft), BGBl. I Nr. 34/2003,
- EG-L Maßnahmenprogramm, Programm der österreichischen Bundesregierung zur Einhaltung der nationalen Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe gemäß § 6 Emissionshöchstmengengesetz-Luft 02/2010
- Enkegaard, T.: NO_x Emission from Modern Dry Process Kilns, ICS Proceedings. 1979, S.42-47.
- EP1866059A1 Kepplinger W., Hollauf B. Verwendung eines Ammoniak abgebenden Reststoffes. 2007
- Erhard, H.S., Scheuer, A.: Brenntechnik und Wärmewirtschaft, Verein Deutscher Zementwerke e.V., VDZ Kongress. Düsseldorf, 1994, S.278-295.
- Ernecker, M. . Vergleichende Untersuchungen des Einsatzes von Reagenzien zur Selektiven nichtkatalytischen Reduktion von NO_x -Emissionen an einer Ofenanlage zur Portlandzementklinkerherstellung [Diplomarbeit]: Montanuniversität Leoben; 2005.
- EU-RL, Richtlinie 2000/76/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 4.Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen
- Fehring, R. et al.: Positivliste für Reststoffe in der Zementindustrie: Methoden und Ansätze (PRIZMA), Wien, 1999
- Fenimore, C.P.: Destruction of NO by NH_3 in lean burnt gases, Combustion and Flame 1980, Vol. 37: S. 245-250.
- FR1302445 Procédé de fabrication de sulfate tribasique de cuivre à pouvoir anticryptogamique élevé Compagnie de Saint Gobain, 1962
- Gallenkemper, B., Braungart, M.: Untersuchung zur Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeit von Substitut-Brennstoffen, Bochum, 1999
- Gentemann, A.M.G., Canton, J.A.: Flow reactor experiments on the selectix non-catalytic removal (SNCR) of nitric oxide using a urea-water solution, German Flame Day Conference, Combustion and Furnaces. Germany, University of Cottbus, 2003.
- Gentemann, A.M.G., Canton, J.A.: Selective non catalytic removal (SNCR) of nitrogen dioxides (NO_2) using NH_3 , 2nd Joint Meeting of the United States Sections of the Combustion Institute 2001 Spring Technical Conference. The Oakland Marriott City Center, Oakland, CA, 2001.
- GESTIS Stoffdatenbank. Ammoniumsulfat, physikalisch chemische Eigenschaften. In: IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, 2011.

- Görtzen, J. et al.: NO_x-Reduktion durch SNCR mit unterschiedlichen Reagenzien in Zementdrehrohrofen, ZKG International 2003, Vol. 56(2): S. 35-43.
- Gothenburg Protocol, Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone, 1999
- Gregori, K.: Ganzheitliche ökologische Analyse einer SCR-Katalysatoranlage zur Entstickung von Zementofenabgasen in High-Dust-Schaltung" [Diplomarbeit]. Leoben: Montanuniversität Leoben; 1999.
- Hackl A., Mauschwitz G.: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie, Jahresreihe 2003-2005, Wien, 2007
- Hollauf, B. et al.: Reduktion von Stickoxiden mit einem Rückstand aus der Rauchgasentschwefelung, DepoTech. Leoben, 2006.
- Irfan, Naseem. Control of gaseous emissions by flue gas treatment [ph.D. Thesis]: University of Leeds; 1995.
- IVU-Richtlinie, Richtlinie 2008/1/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Januar 2008 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung,
- Jodal, M. et al.: A comparative study of NH₃ and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxide, ACHEMASIA. Beijing, China, 1989.
- Jodal, M. et al.: Pilot-scale experiments with ammonia and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxide, Symposium (International) on Combustion 1991, Vol. 23(1): S. 237-243.
- Jodal, M. et al.: Pilot-scale experiments with NH₃ and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxides, 23rd Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1990, S.237-243.
- Jones, D.G. et al.: Two-stage DeNO_x process test data for 300 TPD MSW inceneration plant, 82nd APCA Meeting and Exhibition. Anaheim, CA, 1989, S.21-27.
- Kolar, J.: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung - Grundlagen, Emissionen, Transmissionen, Immisionen, Wirkungen, Berlin, Springer, 1990.
- Kristensen, P.G.: Nitrogen Chemistry during Burnout in Fuel-Staged Combustion, Combustion and Flame 1996, Vol. 10: S. 211 ff.
- Locher, F. L.: Cement - principles of production and use, Düsseldorf, Verlag Bau+Technik GmbH, 2006.
- Löffler, G.: A Modelling Study on Fuel-nitrogen Conversion to NO and N₂O Related to Fluidized Bed Combustion: Technische Universität Wien; 2001.
- Lucas, D., Brown, N.J.: The influence of thiophene on the selective reduction on NO by NH₃, Combustion and Flame 1983, Vol. 49: S. 283-288.
- Lyon, R.K.: Thermal DeNO_x ; controlling NO_x emission by non catalytic process, Environmental Science and Technology 1988, Vol. 21(3): S. 231-236.

- Lyon, R.K.: Thermal DeNO_x: how it works, Hydrocarbon Processing 1979, Vol. 58: S. 109-112.
- Lyon, R.K., Cole, J.A.: A re-examination of the RepreNO_x process, Combustion and Flame 1976, Vol. 82: S. 435-443.
- Lyon, R.K., Hardy, J.E.: Discovery and development of thermal DeNO_x process, Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals 1986, Vol. 25(1): S. 19-24.
- Lyon, R.K., Longwell, J.P.: Selective non-catalytic reduction of NO_x by NH₃. In: The Proceedings of NO_x Control Technology Seminar. San Francisco, 1976: S.237-256.
- Mauschitz, G.: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie, Berichtsjahr 2010, Wien, April 2010
- Miller, J.A., Bowman, C.T.: Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion, Progress in Energy and Combustion Science 1989, Vol. 15: S. 287-338.
- Miller, J.A. et al.: A chemical kinetic model for reduction of nitric oxide by ammonia, Combustion and Flame 1981, Vol. 44: S. 81-98.
- Muris, S. et al.: An experimental and modelling study of selective non-catalytic reduction of NO by ammonia in presence of hydrocarbon, The Combustion Institute, 25th Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, 1994.
- Muzio, L. J. et al.: Gas phase decomposition of nitric oxide in combustion products, 16th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1976, 199-208.
- Muzio, L. J. et al.: Reactions of NH₃ with NO in coal-derived combustion products, Symposium (International) on Combustion 1979, Vol. 17(1): S. 89-96.
- NEC-Richtlinie, Richtlinie 2001/81/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe,
- Neuper, E.M.: Ammonsulfat als Nebenprodukt bei der Rauchgasentschwefelung und in der chemischen Industrie [Bakkalaureatsarbeit]. Leoben: Montanuniversität Leoben; 2007.
- Nylander, J.H. et al.: Demonstration of an automated urea injection system at Encina unit 2, EPA/EPRI Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control. San Francisco, 1989, S.35-56.
- OMV, homepage der OMV: www.omv.com, 2006
- Park, Y.S., Caton, J.A.: The use of urea for selective non catalytic removal (SNCR) of nitric oxides: laboratory experiments, Third Joint Meeting of the US Sections of the Combustion Institute. 2003.
- Robin, M.A.I. et al.: Tailoring NH₃ based SNCR for installation on power plant boilers, Joint EPA/EPRI Symposium on Stationary Combustion NO_x Control. Springfield, 1991, S.99-118.
- Rose, D. et al.: NO_x-Minderung mit dem SNCR-Verfahren in Ofenanlagen mit gestufter Verbrennung, ZKG International 2001, Vol. 54(7): S. 362-371.

- Rota, R. et al.: Experimental and modelling analysis of the NO_xOUT process, Chemical Engineering Science 2002, Vol. 57: S. 27-38.
- Rota, R., Zanelo, E.F.: Influence of oxygenated additives on the NO_xOUT process efficiency, Fuel 2003, Vol. 82: S. 765-770.
- Salimian, S., Hanson, R.K.: Kinetic study of NO removal from combustion gases by NHi-containing compound, Combustion Science and Technology 1980, Vol. 23: S. 225-230.
- Scheuer, A.: Nichtkatalytische Reduktion des NO mit NH₃ beim Zementbrennen, ZKG International 1990, Vol. 1: S. 7-12.
- Schindler, I. et al.: Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten, Monographie M-168, Umweltbundesamt, Wien, 2004
- Schneider, M. et al.: Anwendung der "Best Available Techniques" (BAT) in der deutschen Zementindustrie, ZKG International 2000, Vol. 1: S. 1-11.
- Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV, neugefasst durch Bek. v. 14.8.2003 I 1633
- Silver, J.A., Kolb, C.E.: Kinetic measurement for the reaction of NH₂+NO over the temperature range 294-1215K, Journal of Physical Chemistry 1982, Vol. 86: S. 3240-3246.
- Sowa, W.A. et al.: Thermal DeNO_x: process definition and enhancement, Spring Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute. Corvallis, 1992, S.1-26.
- Stark, J., Wicht, B.: Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff, Basel, Birkhäuser Verlag, 2000, S.376.
- Stein, G.: Umwelt und Technik im Gleichklang - Technikfolgenforschung und Systemanalyse in Deutschland, Springer-Verlag, 2003.
- Steuch, H. E. et al.: Reduction of NO_x emissions from a dry process preheater kiln with calciner through the use of the urea-based SNCR process, IEEE Transactions on Industry Applications 1996, Vol. 32(4): S. 753-759.
- Stubenvoll, J.: Fachgrundlagen zur Erarbeitung eines BAT Dokuments über Zementherstellung, Interner Bericht IB-580 des Umweltbundesamt Wien, 1998
- Suhlmann, J., Rotzoll, G.: Experimental Characterization of the influence of CO on the High-Temperature Reduction of NO by NH₃, Fuel 1993, Vol. 72: S. 175-179.
- Szednyj, I., Schindler, I.: Aktuelle Entwicklungen hinsichtlich Abfalleinsatz und Emissionsminderungstechniken in der Zementindustrie, BE-237, Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2004
- TA Luft, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz GMBI. 2002, Heft 25-29
- Tayyeb Javed, M. et al.: Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction, Journal of Environmental Management 2007, Vol. 83(3): S. 251-289.

- Teixeira, D.P., Muzio, L. J.: Effect of trace combustion species on SNCR performance, AFRC/JFRC International Conference on Environmental Control of Combustion Process. Honolulu, 1991.
- Thomsen, K., Hundebol, S.: NO_x-Reduzierung durch Injektion von Ammoniak in das Zementofensystem, Zement Kalk Gips 1992, Vol. 5: S. 231-237.
- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th completely rev. ed., Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985, S.253.
- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th completely rev. ed., Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1986, S.582.
- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th completely rev. ed., Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996, S.334.
- US4770863 Epperly, W.R., Sullivan, J.C. Process for the reduction of nitrogen oxides in an effluent. 1988
- VDZ Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Zement-Taschenbuch, 50. Ausgabe, Düsseldorf, 2002.
- Verein Deutscher Ingenieure: Emissionsminderung Zementwerke, VDI 2094, März 2003
- Verein Deutscher Zementwerke: Beurteilung der Umweltverträglichkeit von thermischen Entsorgungsmaßnahmen, Essen, 1999
- VGB Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V.: Richtlinie zur Prüfung von Denox-Katalysatoren: VGB-R 302 H, VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, 1998
- Wenli, D. et al.: The influence of additives on selective non-catalytic reduction of nitric oxide with NH₃, AICHEMASIA. Beijing, 1989.
- Wenli, D. et al.: Widening the temperature range of the thermal DeNO_x process, an experimental investigation, 23rd Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, The Combustion Institute, 1990, S.297-303.
- Winkler, H. D.: Zementwerke - NO_x-Minderung - Abfallverwertung. Wachersdorf, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 1998, S.65-98.
- ZementV, Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Zementerzeugung 2007 BGBl. II Nr. 60/2007 Änderung: BGBl. II Nr. 38/2010
- Zunzer, U.: Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess, Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 63, Verein Deutscher Zementwerke e.V., 2002
- Zunzer, Ute et al.: Abschlussbericht - Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Technik bei einer klassischen Drehrohrofenanlage der Zementindustrie, Bayerisches Landesamt für Umwelt, 978-3-940009-33-3, 2007