



Masterarbeit

Katalytische Stickstoffmonoxid Abscheidung an einem CSCR[®]- Testreaktor mit Ammoniak als Reduktionsmittel

erstellt für

Integral Engineering & Umwelttechnik GmbH

Vorgelegt von:
Michael Miletich
m0635305

Betreuer:
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner

Leoben, 18.06.2013

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

DANKSAGUNG

Ich habe viele Stunden mit Versuchen an dem Testreaktor verbracht. Genauso viele Stunden waren es sicherlich vor dem PC. Ich hätte die Diplomarbeit in dieser Form ohne die Mithilfe bestimmter Menschen nicht verfassen können.

Allen voran muss ich DI Rainer Maierhofer danken, der mir überhaupt die Möglichkeit geboten hat, diese Arbeit über den gebauten Testreaktor zu verfassen. Er stand mir jederzeit mit seinem Wissen und seiner Erfahrung zur Seite und hat mir in allen verfahrenstechnischen Fragen weiter geholfen. Vielen Dank.

Außerdem möchte ich mich bei Ing. Hans-Peter Staudt bedanken, der mich mit seinem technischen Knowhow unterstützt hat. Gemeinsam haben wir uns um den Testreaktor gekümmert. Nur so konnten die Versuche reibungslos und über mehrere Wochen und Wochenenden hinaus durchgeführt werden. Vielen Dank.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Lehner, der die Betreuung zum Verfassen dieser Diplomarbeit übernommen und mich mit seinem Fachwissen regelmäßig unterstützt hat.

Zum Abschluss möchte ich mich bei den zwei wichtigsten Menschen bedanken, die es mir ermöglicht haben, einen akademischen Abschluss zu erlangen: meine Eltern. Diese Arbeit widme ich euch. Ohne eure Unterstützung - in jeder Hinsicht - hätte ich es wahrscheinlich nie so weit gebracht. Ich danke euch von ganzem Herzen!

Kurzfassung

Katalytische Stickstoffmonoxid-Abscheidung an einem CSCR®-Testreaktor mit Ammoniak als Reduktionsmittel

Das CSCR®-Verfahren (Carbon Selective Catalytic Reduction) findet Anwendung im Bereich der Rauchgasentstickung (DeNO_x) und wird bei großen Rauchgasvolumenströmen eingesetzt. Durch ein Zusammenschalten zweier CSCR®-Reaktoren ist eine simultane Abscheidung von SO₂ und NO möglich. Dabei fallen durch die Möglichkeit der Aktivkoksregeneration und der Wiederverwendung des Kokes im Aktivkokskreislauf wenige Reststoffe an. Aktivkoks zeichnet sich durch seine große B.E.T.-Oberfläche als Adsorbens von Luftschadstoffen wie Stickstoffmonoxid (NO) und Schwefeldioxid (SO₂) aus. Zusätzlich bietet er die Möglichkeit als Katalysator zu wirken, um das adsorbierte Stickstoffmonoxid mittels Ammoniak zu ungefährlichen Molekülen zu reduzieren.

Das CSCR®-Verfahren wird in einer eigens gebauten Versuchsanlage getestet. Die Höhe der Koksbedtschüttung in der Versuchsanlage entspricht jener Höhe, die bei einer realen Sintergasreinigungsanlage verwendet wird. Dadurch ist es möglich, vergleichbare Ergebnisse zu erlangen. Die Aufgabe an Ammoniak und Stickstoffmonoxid bzw. die Wasserdampfkonzentration wird während der Versuchsreihen variiert. Neben den Adsorptions- und Reduktionsversuchen am Aktivkoks sind zusätzlich Desorptionsversuche durchgeführt worden. Diese geben Aufschluss über die temperaturabhängige Freisetzung der am Koks gebundenen Ammoniakmoleküle.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen bestätigen zum einen die schlechte Adsorptionsfähigkeit von Stickstoffmonoxid an Aktivkoks und zum anderen die inhibierende Wirkung des Wasserdampfes bei der katalytischen Reduktion von NO durch Ammoniak. So wird bei den Adsorptionsversuchen ein NO-Durchbruch schon nach einigen Minuten erfasst. Die Abscheidung von Stickstoffmonoxid beträgt bei 6% vol. Feuchte im Rauchgas über 95%. Bei 12% vol. Feuchte kann der Grenzwert ebenfalls erreicht werden. Die Reduktion beträgt über 80% bei einem Ammoniakschlupf unter 30 ppm, trocken. Hingegen kann bei 20% vol. Rauchgasfeuchte der geforderte Grenzwert nicht mehr eingehalten werden ohne einen übermäßigen Ammoniakschlupf zu produzieren.

Abstract

Catalytic nitrogen monoxide reduction on a CSCR[®]-testreactor with ammonia as reducing agent

The CSCR[®]-process (Carbon Catalytic Selective Reduction) is applied in the field of flue gas denitrification (DeNO_x). The CSCR[®]-method is used for large flue gas flows. By connecting two CSCR[®]-reactors a simultaneous reduction of SO₂ and NO is possible. In a subsequent step activated coke can be regenerated and then reused in a circulation with a low amount of residues. Activated coke is characterized as an adsorbent for air pollutants such as nitrogen oxides (NO_x) and sulfur dioxide (SO₂) because of its large B.E.T.-surface. Additionally, it offers the possibility to act as a catalyst to reduce the adsorbed nitrogen oxide by ammonia to harmless molecules.

The CSCR[®]-method is tested in a specially built test facility. The bedheight of activated coke in the testing plant corresponds to that bedheight which is used in a real sintering gas cleaning plant. Thereby, it is possible to obtain comparable results. The testing conditions as concentration of ammonia, nitrogen oxide and water vapor are varied during the test series. In addition to the adsorption- and reductiontests with activated coke, desorption experiments have been carried out. The results of the desorptiontests provide information about the coke-bound ammonia molecules which are depending on temperature.

On the one hand the results of the test series confirm the bad adsorption ability of activated carbon by adsorbing nitrogen oxides on the surface, and on the other hand the inhibitory effect of water vapor for the catalytic reduction of NO by ammonia. Thus, in the adsorption experiments a NO-breakthrough is detected in a few minutes. The reduction of nitrogen oxides at 6% vol. humidity is up to 95%. At 12% vol. humidity the limit value is also achieved. The reduction amounts to 80% at an ammonia slip below 30 ppm, dry. However at 20% vol. humidity the required limit value cannot be achieved without producing excessive ammonia slip.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR NO_x-MINDERUNG	8
2.1 Beschreibung und Wirkung der Stickoxide NO & NO ₂	13
2.2 NO _x -Bildungsmechanismen	16
2.2.1.1 Brennstoff-NO _x	17
2.2.1.2 Thermisches-NO _x	18
2.3 NO _x -Reduktion durch CSCR [®]	19
2.3.1 Beschreibung des Aktivkoks	20
2.3.1.1 Adsorption und Reaktion von Stickoxiden an Aktivkoks	21
2.3.1.2 Adsorption und Reaktion von Ammoniak an Aktivkoks	21
2.3.2 Einfluss von H ₂ O auf die Reduktion von NO mit NH ₃ auf Aktivkoks	22
2.3.3 Einfluss von O ₂ auf die Reduktion von NO mit NH ₃ auf Aktivkoks	23
2.3.4 Einfluss der Temperatur auf die Reduktion von NO mit NH ₃ auf Aktivkoks	24
2.4 Reduktionsverhalten von NO durch Ammoniak auf Aktivkoks	25
2.4.1 Vorgänge einer katalytischen Reaktion im Inneren des Kokskornes	25
2.5 Bergbau/Uhde – Verfahren	27
3 PROBLEMSTELLUNG	29
3.1 Sinterprozessbeschreibung	30
3.2 Bildung von NO _x beim Sinterprozess	31
3.2.1 Daten aus Sinteranlagen in der EU	32
3.3 Zielsetzung	32
4 RECHTLICHE GRUNDLAGEN ZU SINTEREMISSIONEN	34
4.1 Grenzwerte in Österreich	34
5 PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE	36
5.1 Aufbau der Anlage	36
5.2 Visualisierung der Messdaten	38
5.3 Verwendete Messtechniken	40
5.3.1 Gravimetrische Feuchtemessung	41

5.3.2	Nasschemische NH ₃ -Schlupfmessung mit photooptischer Auswertung	44
5.3.3	NO-Konzentrationsmessung	47
5.3.4	Gasaufbereitung – Kondensator	49
5.3.5	Systematische Messfehleranalyse	50
5.4	Verfahrensbeschreibung	51
6	VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION	55
6.1	NO-Adsorptionsversuch, Versuchsreihe I	55
6.2	Ergebnisse aus der Versuchsreihe II, Reduktionsverhalten bei 2550 mm Koksбетhöhe	56
6.3	Ergebnisse zur Versuchsreihe III, Variation des Feuchtegehalts	59
6.3.1	NO-Reduktion bei 6% vol. Feuchte	60
6.3.2	NO-Reduktion bei 12% vol. Feuchte	61
6.3.3	NO-Reduktion bei 16 – 17% vol. Feuchte	62
6.3.4	NO-Reduktion bei 20% vol. Feuchte	63
6.3.5	Vergleich der Ergebnisse der Versuchsreihe III	64
6.4	Desorptionsversuch	67
7	INTERPRETATION DER VERSUCHSERGEBNISSE	69
8	ZUSAMMENFASSUNG	71
9	VERZEICHNISSE	75
9.1	Literatur	75
9.2	Abkürzungsverzeichnis	79
9.3	Tabellen	80
9.4	Abbildungen	80
9.5	Formeln	82



1 Einleitung

„Es ist nun an der Zeit, aus dieser Spirale auszusteigen und auch das Thema Ressourcen, von denen unser Wohlergehen abhängt, ernst zu nehmen, denn Luft, Wasser und die Natur determinieren die nächsten Wirtschaftszyklen und nicht umgekehrt!“ [1, S.5]

Sauberes Trinkwasser, nicht kontaminierte Böden und saubere Luft sind öffentliche Güter, welche die Grundlage für die Erhaltung der Lebensräume und in weiterer Folge die Gesunderhaltung der Lebewesen darstellen. Es ist die Pflicht der Politik, weltweit auf die Schonung von Wasser, Boden und Luft zu achten und die lebensnotwendigen Biosphären und damit die Gesundheit der Weltbevölkerung zu schützen. Der nachhaltige Umgang mit diesen Ressourcen verliert im Zuge der Weltwirtschaftskrise immer mehr an Bedeutung. Das Ergebnis von Rio+20¹ bestätigt den „Grundkonflikt zwischen dem Wirtschaftswachstum und der Erhaltung natürlicher Lebensgrundlagen“ [1, S.5]. Außer dem Lippenbekenntnis zu einer „grünen Ökonomie“ sind keine Vertragswerke zur Ressourcenschonung bzw. zur nachhaltigen Entwicklung, die eine Eindämmung von Schadstoffen in Wasser, Luft oder Boden vorsieht, erstellt worden.

Die Gesetzgebung der Europäischen Union sieht Richtlinien und Verordnungen vor, die Wasser-, Boden- und Luftemissionen der Mitgliedsstaaten begrenzen. Diese Vorgaben sind an den Stand der Technik angelehnt. Dies soll Europa in Zukunft die Vorreiterrolle in Sachen Umweltschutz sichern. Anders sieht die Entwicklung des Umweltschutzes in den BRICS²-Staaten aus. Bei der Umsetzung von Maßnahmen, die zum Umweltschutz beitragen, herrscht ein Ungleichgewicht zwischen dem wirtschaftlichen Output und dem Investment an Schutzmaßnahmen zur Sicherung der Wasser- bzw. Luftqualität. Wirtschaftsleistung und Umsatz dominieren in diesen Ländern und lassen die ausgestoßenen Schadstoffe zur Nebensache werden. Die Wirtschaftsleistung eines Landes kann an ökonomischen Gütern und Dienstleistungen gemessen werden. Zu den ökonomischen Gütern zählen unter anderem Roheisen bzw. Stahl. Die Eisen- und Stahlproduktion hat sich in den letzten Jahren immer mehr in den asiatischen Raum verlagert. Vor allem China verzeichnet seit Anfang dieses Jahrtausends einen enormen Produktionsanstieg an Roheisen wie Abbildung 1 verdeutlicht.

¹ Konferenz der Vereinten Nationen 2012 in Rio de Janeiro zum Thema: Nachhaltige Entwicklung

² Staaten mit hohem Wirtschaftswachstum z.B. Brasilien, Russland, Indien, China, Südafrika



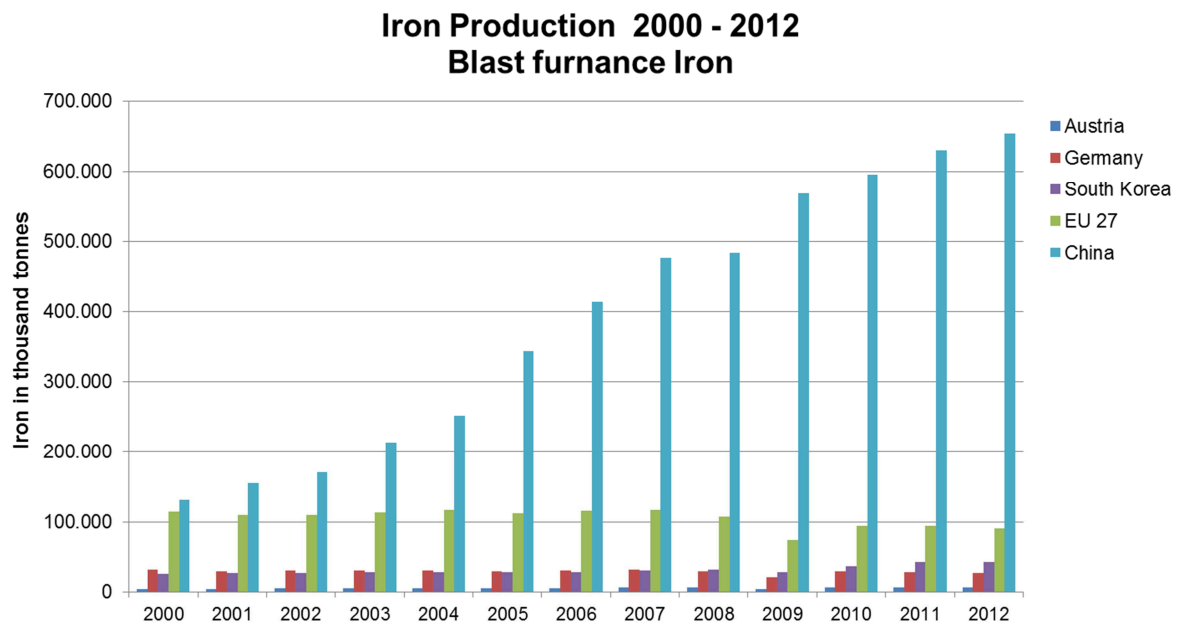


Abbildung 1: Weltweite Roheisenproduktion ausgewählter Länder [2]

Die Auswirkungen der rasant ansteigenden Wirtschaftsentwicklung in China spüren in erster Linie die Bevölkerung und die Umwelt. Die Luftverschmutzung entsteht infolge des Verkehrs und der Industrie durch unbegrenzt Ausstoßen von Feinstaub, Stickoxiden, Schwefeldioxyden und anderen Luftschadstoffen. Abbildung 2 zeigt die Folgen der Luftverschmutzung im Ballungszentrum von Peking.



Abbildung 2: Smoglocke über Peking [3]

Die notwendigen Verfahren zur Schadstoffbekämpfung im Industriesektor sind bekannt. Die Integration dieses Knowhows in Industrieanlagen erfordert einerseits politischen Willen, den Umweltschutz zu forcieren und andererseits den Einsatz monetärer Mittel.

Ein interessanter Prozess für Industrieanlagen Stickoxide bzw. Schwefeloxide abzuscheiden - ohne große Mengen an Reststoffen zu produzieren - ist das CSCR[®]-Verfahren (Carbon Selective Catalytic Reduction). Dieses Verfahren wird ausführlich in dieser Diplomarbeit behandelt und in Versuchen an einer eigens gebauten Versuchsanlage angewendet. Durch ein intelligentes Zusammenschalten zweier CSCR[®]-Reaktoren können gleichzeitig die Luftschadstoffe Stickstoffmonoxid und Schwefeldioxid abgeschieden werden. Diese Erweiterung des CSCR[®]-Verfahrens wird als simultane Abscheidung bezeichnet und ist in der Literatur unter dem Namen Bergbau/Uhde-Verfahren zu finden.

Das CSCR[®]-Verfahren wird bei großen Rauchgasmengen eingesetzt wie z.B. beim Sinterprozess in der Roheisenherstellung. Das Sinterverfahren ist ein notwendiger Aufbereitungsprozess in der Prozesskette der Roheisenproduktion. Größtenteils wird Roheisen noch mit der herkömmlichen Hochofentechnologie hergestellt. Eisenerzaufbereitung und Sintervorgang haben sich im Wesentlichen nur in der Effizienz verändert.

In Kapitel 3 Problemstellung wird speziell auf den Sinterprozess eingegangen, da die Versuchsanlage in erster Linie als Bergbau/Uhde-Testreaktor – angelehnt an eine Großanlage zur Sinterabgasreinigung eines Kunden der Firma Integral – gebaut worden ist. Entstandene gasförmige Reaktionsprodukte aus dem Sinterprozess wie Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO₂, Schwefeldioxid SO₂ oder Kohlenmonoxid CO schaden nicht nur der Umwelt sondern sind auch sehr gefährlich für Mensch und Tier. Allein in Europa sterben jährlich 370.000 Menschen vorzeitig an den Folgen von Atemwegserkrankungen auf Grund der schlechten Luftqualität [4].

Speziell um die Stickoxidemissionen im Industriesektor zu begrenzen, werden die Immissions- bzw. Emissionsgrenzwerte in europäischen Richtlinien (vgl. Kapitel 4) durch die Europäische Kommission ständig nach unten korrigiert, ersichtlich in Abbildung 3. Zusätzlich werden neue Abgasnormen im KFZ-Bereich wie die EURONORM 5¹ und EURONORM 6 eingeführt.

¹ Abkürzung der Abgasnormen für NO_x-Emissionen im Kraftfahrzeugbereich



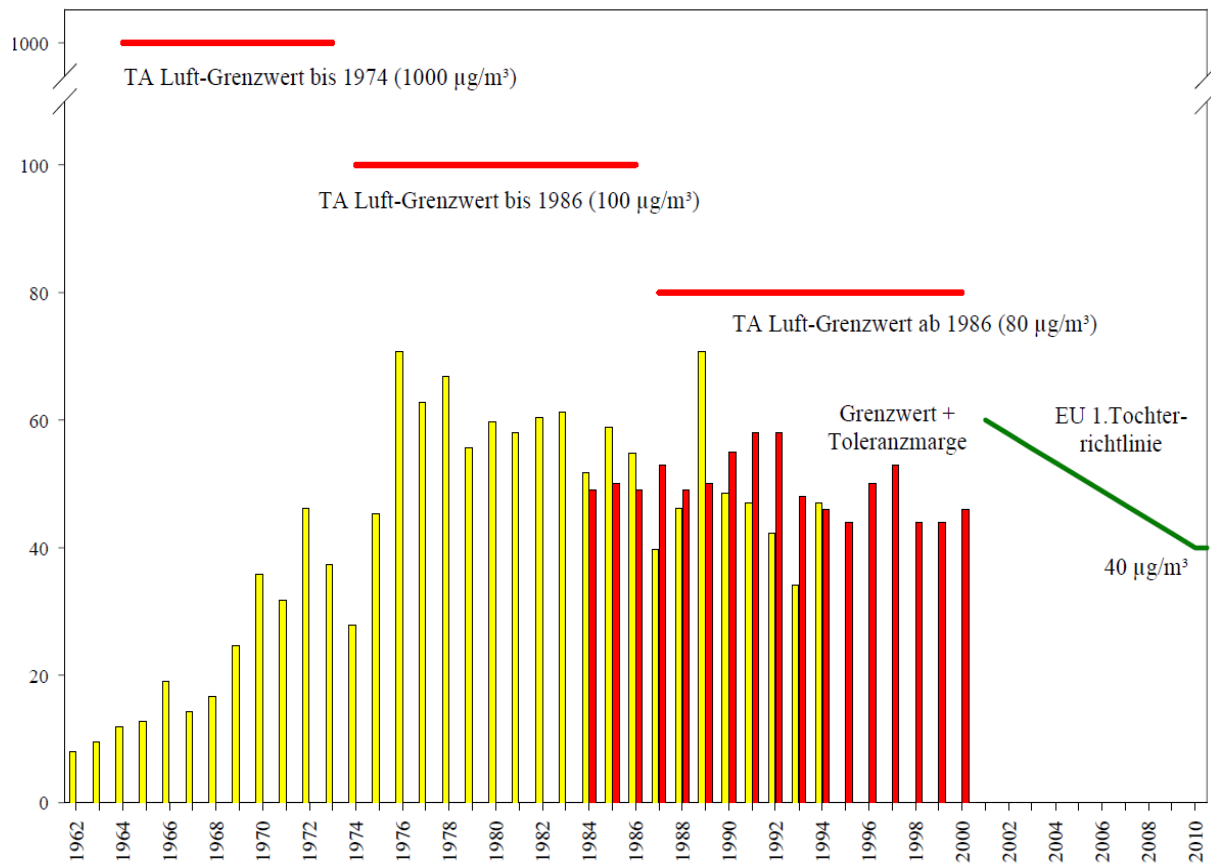


Abbildung 3: Übersicht NO_x -Immissionsgrenzwerte in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Jahresmittelwerte der deutschen Messstellen Höchst (roter Trend) und Westend (gelber T.) [5, S. 2]

Der Themenkreis zur selektiven katalytischen Stickoxidminderung wurde bereits in den 1970er Jahren erschlossen. Die noch junge Umwelttechnik stand damals vor großen Problemen wie saurer Regen, „Smog“ (Smoke and Fog) und der dadurch initiierten bodennahen Ozonbildung. Biosphären wie Luft, Wasser und Boden wurden durch Stickstoffmonoxid¹ NO , Stickstoffdioxid NO_2 sowie durch Schwefeldioxid SO_2 und deren Folgereaktionen stark belastet.

Die Mengen der angeführten Schadstoffe sind ein Hauptkriterium bei der Auslegung von Rauchgasreinigungsanlagen. Schwefeldioxid bildet sich bei Verbrennungsprozessen mit schwefelhaltigen Brennstoffen. Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid entstehen entweder durch Verbrennungsprozesse bei hohen Temperaturen mit Luft als Sauerstoffquelle oder durch den Einsatz von Brennstoffen, die einen hohen Stickstoffgehalt beinhalten. Kohlenmonoxid ist ein Verbrennungsprodukt, bei dem keine vollständige Verbrennung abgelaufen ist. Bei unvollständigen Verbrennungen steht zu wenig Sauerstoff zur Verfügung, um die Bildung des ungefährlichen Endproduktes CO_2 zu ermöglichen.

¹ NO und NO_2 werden in der Literatur oft nur als Summenparameter NO_x angeführt.

Das uneingeschränkte Ausblasen dieser Abgase endet in der Entstehung von sogenanntem „bodennahem“ Ozon¹ und „Smog“ in den Städten (vgl. Abbildung 2) bzw. saurem Regen in der Atmosphäre. Durch Ursachenforschung ist man zu dem Ergebnis gekommen, dass die oben genannten gasförmigen Schadstoffmoleküle der Grund für die Störungen in den vorhandenen Ökosystemen sind.

Zur Eindämmung der umweltschädlichen Emissionen wie Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO₂, Schwefeldioxid SO₂ oder Kohlenmonoxid CO sind gesetzliche Grenzwerte vorgeschrieben. Um diese Grenzwerte einhalten zu können, müssen permanent neue Technologien, Apparate und Verfahren entwickelt werden, da diese Grenzwerte in den nächsten Evaluierungsperioden weiter verschärft werden.

In den 1970er Jahren wurde versucht für jedes Schadstoffmolekül ein eigenes Verfahren zu entwickeln, damit dieses selektiv abgeschieden werden kann. Der nächste Schritt in der Reduktion der Luftschadstoffe war die simultane Abscheidung von mehreren gasförmigen Schadstoffmolekülen. Eines dieser Verfahren trägt den Namen Bergbau/Uhde-Verfahren, welches das erste großtechnisch realisierte Verfahren zur gleichzeitigen Beseitigung von Stickoxiden und Schwefeloxiden darstellte.

Im weiteren Verlauf dieser Diplomarbeit wird das Hauptaugenmerk auf den Entstickungsteil (Reduktion von Stickoxiden) des CSCR®- bzw. Bergbau/Uhde-Verfahrens gelegt. Die Beschreibung, die Auswirkung, die Bildung und die Abscheidung von Stickoxiden werden im Kapitel 2 näher erklärt. Dabei wird regelmäßig der Bezug zum großtechnischen Sinterprozess hergestellt, da der Kunde hinter diesem Prozess seine Aktivkoksreaktoren installieren will.

Der praktische Teil dieser Diplomarbeit beschreibt den Aufbau der Versuchsanlage und die verwendete Messtechnik. Der Verfahrensablauf wird in Prozessfließbildern dargestellt und in Kapitel 5 beschrieben. Abschließend werden die Ergebnisse (vgl. Kapitel 6) ausgewertet, diskutiert und interpretiert (vgl. Kapitel 7).

¹ Die chemische Formel für Ozon lautet O₃

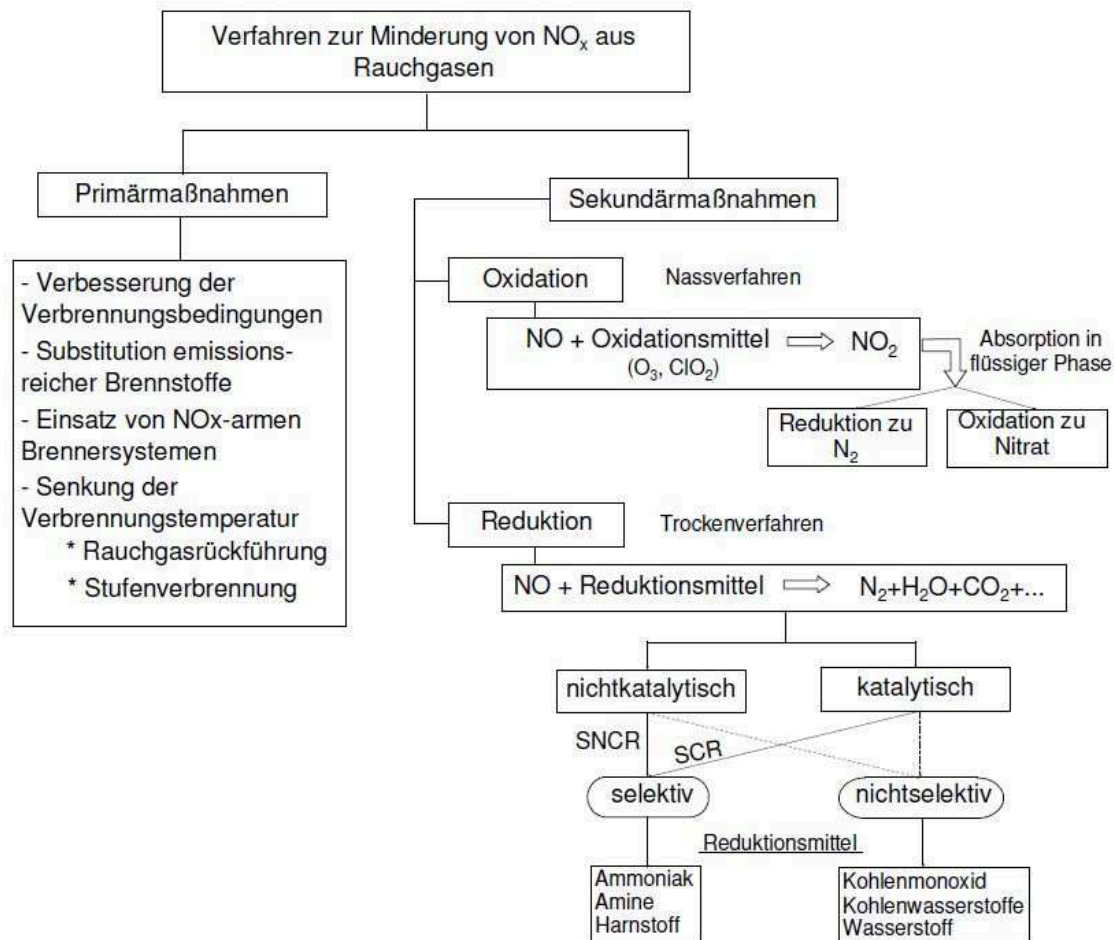


2 Theoretische Grundlagen zur NO_x-Minderung

Zur Erreichung der NO_x-Grenzwerte werden in Produktions-, Kraftwerks- oder Müllverbrennungsanlagen Primär- und Sekundärmaßnahmen getroffen. Primärmaßnahmen versuchen durch Brennstoffaufbereitung, Brennstoffaufgabe, Verbrennungsluftführung, gestufte Verbrennung, effektive Feuerleistungsregelung, Gestaltung der Brennkammer bzw. des Brenners oder durch Rauchgasrezirkulation die Entstehung der NO_x-Moleküle zu vermeiden. Grundgedanke ist den Sauerstoffgehalt und die Temperatur in der Brennkammer niedrig zu halten, damit sich keine zusätzlichen NO_x-Moleküle bilden können. [6, S.55 ff.]

Um die gesetzlichen Grenzwerte einzuhalten, reichen die Primärmaßnahmen in der Regel nicht aus, da trotz der Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes im Rauchgas und dem Herabsetzen der Temperaturen in der Brennkammer prozessbedingt immer Stickoxide entstehen werden. Deswegen müssen Sekundärmaßnahmen ergriffen werden, um jene Stickoxide zu beseitigen, die nicht vermeidbar sind. Diese Maßnahmen sind den Primärmaßnahmen nachgeschaltet. Sie verwenden Oxidations- oder Reduktionsmittel, die mit den Stickoxiden reagieren und so ungefährliche Moleküle bilden.

Die Sekundärmaßnahmen teilen sich prinzipiell in zwei große Gruppen auf, die in Abbildung 4 zu sehen sind. Zum einen gibt es die Oxidationsverfahren, bei denen die Stickoxide zu Stickstoffdioxid aufoxidiert und anschließend mit Nassrauchgasreinigungsverfahren abgeschieden werden, und zum anderen gibt es sogenannte Reduktionsverfahren, die mit Reduktionsmitteln wie Ammoniak die Stickoxide zerlegen.

Abbildung 4: Maßnahmen zur NO_x-Reduktion [7, S.6]

Die trockenen Verfahren teilt man in katalytische und nicht-katalytische Verfahren ein, die auch im Anlagenbau zu den Standardverfahren zählen, wenn eine Stickoxidproblematik vorherrscht. Das SNCR-Verfahren (Selektive Nicht Katalytische Reduktion) bedeutet eine Direkteindüsung des Ammoniaks in die Brennkammer, d.h. die Reduktion der Stickoxide findet unmittelbar nach deren Entstehung statt.

Das SCR-Verfahren (Selektive Katalytische Reduktion) hingegen verwendet einen Katalysator zur Reduktion der Stickoxide im Rauchgas. Als Katalysatoren kommen Metalloxide, Zeoliten oder Aktivkohle bzw. Aktivkoks zum Einsatz.

Bei großen Rauchgasvolumenströmen aus Kohlekraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen wird vorzugsweise das SCR-Verfahren angewendet. Bei kleinen Rauchgasvolumenströmen aus Biomasseanlagen wird das SNCR-Verfahren eingesetzt. Eine Gegenüberstellung der Verfahrensparameter und der Abscheidungsleistungen zeigt Tabelle 1. Stellt man Vergleiche dieser beiden Verfahren an, zeigen sich große Unterschiede bei den Einsatztemperaturen. Das SCR-Verfahren benötigt niedrige Temperaturen, um eine gute Abscheidung zu erzielen. Hingegen gibt es beim SNCR-Prozess nur ein kleines Temperaturfenster von 950°C bis 1050°C in dem eine erfolgreiche Reduktion der Stickoxide stattfinden kann.

Tabelle 1: Übersicht der SNCR- und SCR-Parameter [7, S. 7]

Verfahren	Katalysator	Einsatztemperatur	NO _x -Reduktion
SNCR-Verfahren	Kein Katalysator, direkte NH ₃ - oder Harnstoff-Dosierung	850°C...1050°C	30...80%
SCR-Verfahren	Metalloxide auf Keramikträgern	180°C...450°C	70...90%
	Molekularsieb (Zeoliten oder Vollkeramik)	380°C...480°C	10...90%
	Aktivkohle (CSCR [®] -Verfahren)	90°C...150°C	30...80%

Ein interessantes Verfahren, welches bei sehr niedrigen Temperaturen eine gute Abscheideleistung erreicht, ist das CSCR[®]- (Carbon Selective Catalytic Reduction) Verfahren. Die Einsatztemperaturen liegen zwischen 100°C – 150°C. CSCR[®] verweist auf eine selektive Katalyse mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien wie Aktivkohle oder Aktivkoks. Dieses Verfahren wird in der Versuchsanlage zur Abscheidung von Stickoxiden eingesetzt. Rauchgasreinigungstechnisch gibt es mehrere Konzepte, um trockene Entstickungsverfahren mit den dazugehörigen Apparaten in einer Rauchgasreinigungsanlage zu installieren. Die drei wichtigsten Konzepte bzw. Schaltungsvarianten lauten: Low-Dust, High-Dust und Tail-End.

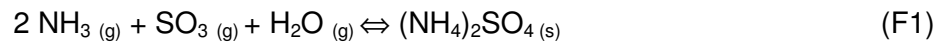
High-Dust Schaltung

Wie der Name schon verrät, tritt das Rauchgas mit hohen Temperaturen und hoher Staubbelastung in den Entstickungsreaktor ein. Das bedeutet, die Rauchgasentstickung findet gleich nach der Brennkammer statt. Dem Rauchgas muss dabei soweit Wärme entzogen werden, damit die vorherrschenden Temperaturen keine Hitzeschäden am Katalysator erzeugen. Durch die direkte Einleitung des Rauchgases in den Entstickungsreaktor, ohne eine Staubabscheidung durchgeführt zu haben, werden sehr viele Staubpartikel durch den Katalysator geschleust, wie Abbildung 5 verdeutlicht. Der hohe Staubanteil wirkt abrasiv, d.h. die Katalysatoroberfläche wird durch die Staubpartikel abgetragen, der Katalysator verliert an Standzeit.

Zusammengefasst bietet die High-Dust Schaltung die notwendige Eingangstemperatur mit jener der Katalysator betrieben werden kann. Der große Nachteil ist jedoch die hohe Staubbelastung, die abrasiv auf den eingesetzten Katalysator wirkt. Ein weiterer Nachteil ist außerdem, dass das im Rauchgas enthaltene SO₂ durch den eingesetzten Katalysator zu SO₃ aufoxidiert wird, da die Rauchgasgasentschwefelung (REA) erst nach der Entstickung stattfindet. SO₃ kann zusammen mit der Rauchgasfeuchte Schwefelsäure bilden, die - sobald die Temperaturen unter den Säuretaupunkt fallen - auskondensiert und Korrosionen verursacht. Die zweite Problematik, die durch das SO₃ hervorgerufen wird, ist die Bildung



von Ammoniumhydrogensulfat ((NH₄)HSO₄) oder Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄). Diese Salze bilden sich, wenn Ammoniak (Ammoniak schlupf) im Rauchgas nicht verbraucht wird, nach folgenden Gleichungen F1 und F2.



Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumsulfat sind Verbindungen, die - sobald örtlich die Rauchgastemperaturen unter die Erstarrungstemperatur dieser Salze fallen - als klebrige bzw. pulverförmige Substanzen ausfallen und die nachfolgenden Apparate verschmutzen.

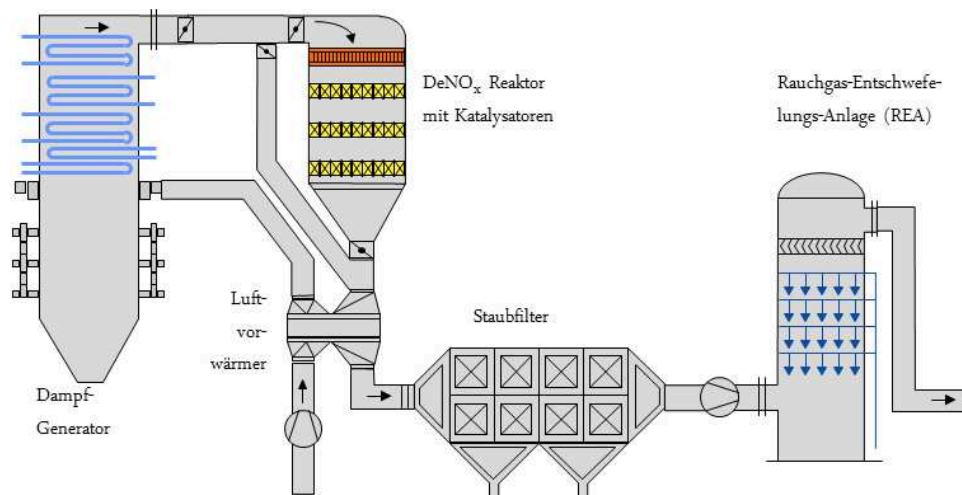


Abbildung 5: High-Dust Schaltung nach dem Modell von Johnson Matthey Catalysts® [8]

Low-Dust Schaltung

Bei der Low-Dust Schaltung wird das Rauchgas zuerst durch einen entsprechenden Staubfilter, der gleich nach der Brennkammer ist, geleitet und danach durch den eigentlichen Entstickungsreaktor. Durch den Staubfilter werden die Staubbelastungen im Rauchgas minimiert. So kommt es zu einer geringeren Abrasion der Katalysatoroberfläche und die Standzeiten erhöhen sich. Eventuell muss das Rauchgas nach dem Filter wieder aufgeheizt werden, um die notwendige Katalysatortemperatur zu erreichen. Abbildung 6 zeigt die Verschaltung in der Rauchgasreinigung.

Die Low-Dust Schaltung beugt Beschädigungen in Folge der Staubbelastung durch eine vorgezogene Entstaubung vor. Das Problem der Wiederaufheizung ist bei dieser Schaltung nicht zu vermeiden und spiegelt sich in den Betriebskosten wider. Außerdem besteht durch Schwefelsäurebildung die Gefahr der Korrosion oder der Bildung von Ammoniumhydrogensulfat bzw. Ammoniumsulfat, da die Rauchgasentschwefelung bei dieser Schaltungsvariante am Ende des Rauchgasweges stattfindet.

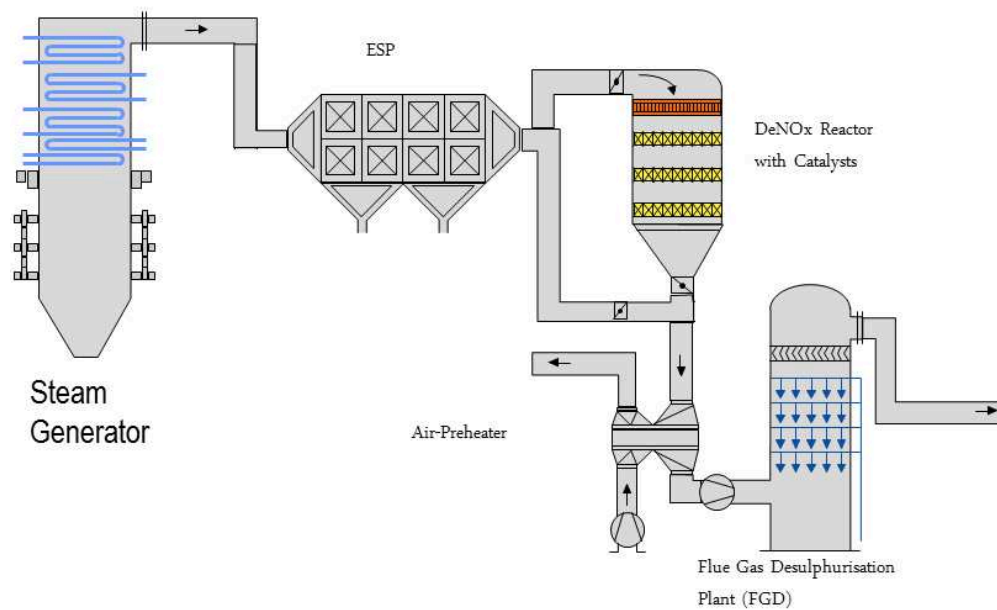


Abbildung 6: Low-Dust Schaltung nach dem Modell von Johnson Matthey Catalysts® [8]

Tail-End Schaltung

Das am häufigsten eingesetzte Konzept ist die Tail-End Schaltung (vgl. Abbildung 7). Bei dieser Schaltung wird das NO_x am Ende der Rauchgasreinigungskette abgeschieden. Durch das staubfreie und SO₂-freie Rauchgas wird die Standzeit des Katalysators erhöht. Die Gefahren der Schwefelsäurebildung bzw. der Bildung von Ammoniumhydrogensulfat oder Ammoniumsulfat werden minimiert. Notwendigerweise muss eine Wiederaufheizung des Rauchgases stattfinden, da die Rauchgastemperatur nur ca. 190°C beträgt. Diese Temperaturen sind für eine erfolgreiche Abscheidung des NO_x an der Katalysatoroberfläche zu niedrig. Durch die Aufheizung entstehen zusätzliche Kosten für den Anlagenbetreiber.

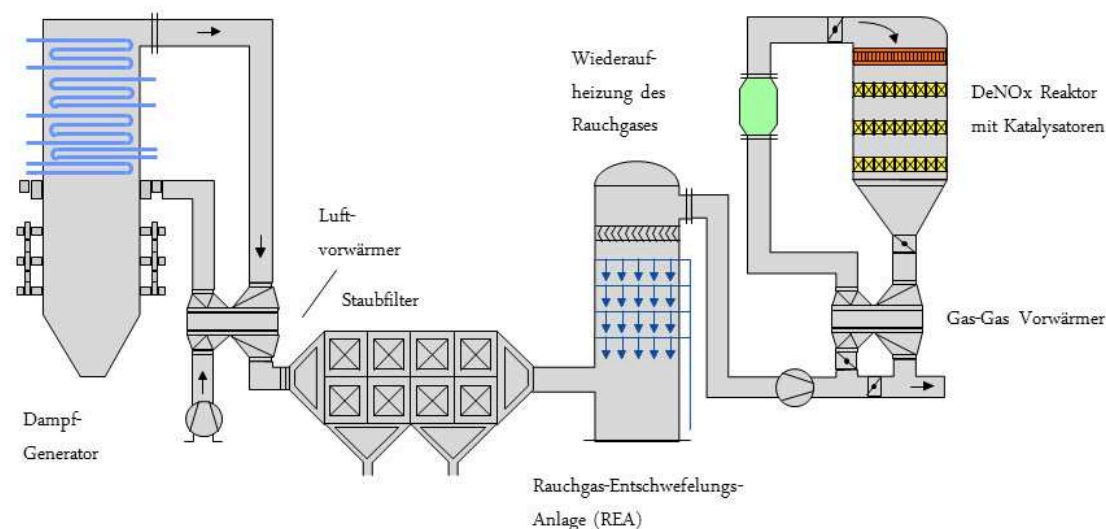


Abbildung 7: Tail-End Schaltung nach dem Modell von Johnson Matthey Catalysts® [8]

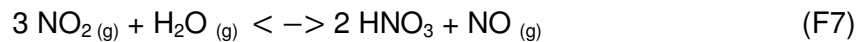
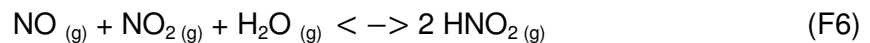
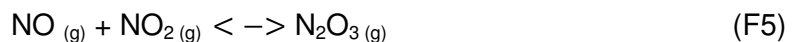
Jede dieser drei Schaltungsvarianten hat Vor- und Nachteile und muss auf das jeweilige Anlagengesamtkonzept abgestimmt werden, um die Stickoxide und andere Schadgase soweit abzuscheiden, damit sie für die Umwelt nicht mehr gefährlich sind.

2.1 Beschreibung und Wirkung der Stickoxide NO & NO₂

Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) sind die bekanntesten Vertreter in der Reihe der Stickstoffoxide. In der Literatur kommt es häufig vor, dass diese beiden Moleküle kurz mit einem Summenkürzel NO_x abgekürzt werden.

Vertreter der Stickoxide

Die Bildung von Stickoxiden lässt sich immer auf eine Oxidation mit Sauerstoff zurückführen. Die bekanntesten Vertreter von Stickoxiden sind Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂), Distickstofftrioxid (N₂O₃), Distickstofftetraoxid (N₂O₄), salpetrige Säure (HNO₂) und Salpetersäure (HNO₃). Diese Spezies sind über den Sauerstoff- und Wasserdampfgehalt im Rauchgas in folgenden Gleichgewichtsreaktionen F3 bis F7 miteinander verknüpft:



Bei Temperaturen von über 650°C werden die oben genannten Stickoxide fast vollständig zu NO dissoziieren. Für die Umwandlung von NO zu NO₂ ist die Verweilzeit maßgeblich. Durch eine kurze Verweilzeit in der Brennkammer findet keine Umwandlung zu NO₂ statt. [9, S. 117]

In der Umwelttechnik spielen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid eine besondere Rolle, da sie für die Entstehung des sauren Regens durch die Bildung von Salpetersäure verantwortlich sind. 2010 wurden in Österreich ca. 144.000 Tonnen Stickstoffoxide emittiert [10, S.26]. Die größte NO_x-Emissionsquelle ist weiterhin der Verkehr wie Abbildung 8 verdeutlicht.

NO_x-Verursacher 2010

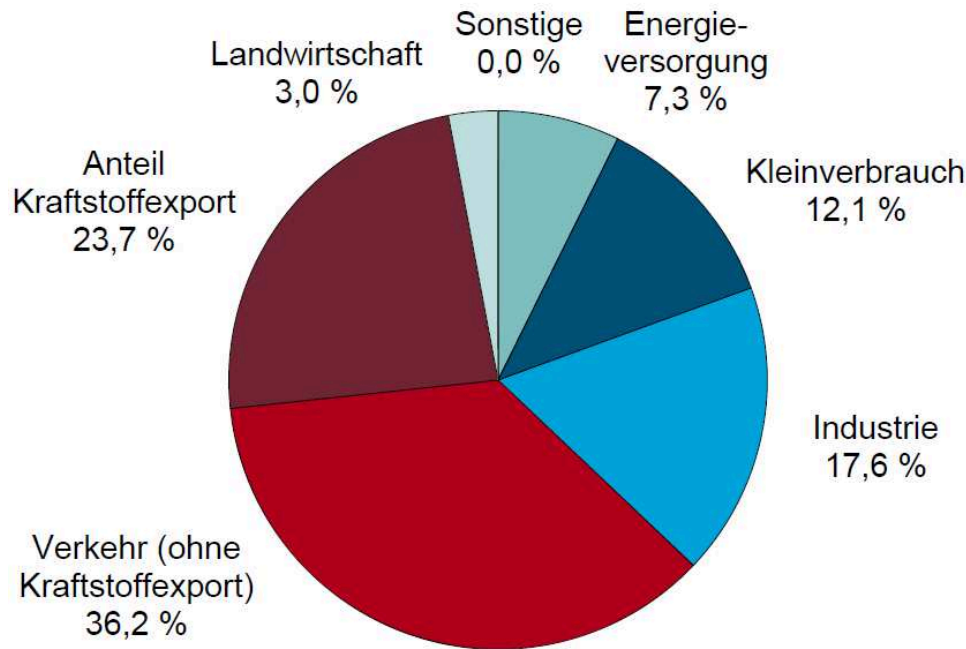


Abbildung 8: Statistik des Umweltbundesamtes Österreich für NO_x-Emissionen [10, S.27]

Stickstoffmonoxid NO

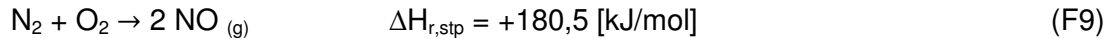
NO ist ein farbloses, bei geringen Konzentrationen geruchloses, giftiges, brandförderndes und korrosives Gas [11]. Es kann durch Einatmen Verätzungen der Schleimhäute und der Atemwege herbeiführen und sogar Lungenödeme hervorrufen, die Lebensgefahr bedeuten [12, S.3]. In Wasser ist NO nur schwer löslich. Das zeigt das folgende Gesetz nach Henry (vgl. F8):

$$p_{NO} = H_{NO} * c_{NO} \quad (F8)$$

mit der Henry Konstante $H_{NO} = 1,9 * 10^{-3} [(\text{mol}/\ell) * \text{atm}]$ bei 25°C [13, S.7]. Da NO sehr schlecht wasserlöslich ist, muss es zuvor zu NO₂ aufoxidiert werden, um es in einem nassen Verfahren abscheiden zu können. Deswegen werden trockene Verfahren bevorzugt angewendet, um Stickoxide zu beseitigen.

Unter p_{NO} versteht man den Partialdruck des Gases NO im System und c_{NO} beschreibt die Konzentration von NO im Lösungsmittel (hier Wasser) in mol/ℓ. Die Gasdichte von NO beträgt 1,34 kg/m³ unter Normbedingungen (273,15 K; 1013 mbar). Hat das NO-Molekül ausreichende Verweilzeit im Brennraum und steht Sauerstoff zur Verfügung, dann kann es zu NO₂ aufoxidiert werden. Meist dauert die Verweilzeit des NO nur kurz. Dadurch wird eine Aufoxidation in der Regel unterbunden.

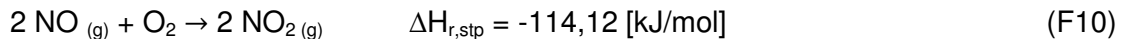
Die Bildung von NO kann mit der folgenden Gleichung (vgl. F9) beschrieben werden:



Das positive Vorzeichen der Reaktionsenthalpie steht für einen endothermen Vorgang, welcher durch die vorherrschenden hohen Temperaturen (900°C – 1000°C) im Brennraum begünstigt wird. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht dieser Gleichung auf die rechte Seite.

Stickstoffdioxid NO₂

Stickstoffdioxid ist der zweite bedeutende Vertreter der Stickoxide bei Verbrennungsprozessen. NO₂ ist ein ätzendes, bräunliches, stark korrosives, stark oxidierendes und stark giftiges Schadgas, welches besser wasserlöslich ist als NO ($H_{\text{NO}_2} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ [(mol/l) \cdot atm]}$), [13, S.7]. Es greift das Schleimhautgewebe im gesamten Atemtrakt an und wirkt reizend für die Augen. NO₂ zeigt eine weitaus schädlichere Wirkung als NO. Deswegen steht die Beseitigung von Stickstoffmonoxid im Fokus der Entstickungsverfahren, damit kein Aufoxidieren zu NO₂ stattfinden kann, welches durch NO initiiert wird. Die Oxidation des NO zu NO₂ kann mit folgender Gleichung (vgl. F10) beschrieben werden [12, S.3].



Bei der Oxidationsreaktion zu NO₂ wird Energie frei (negatives Vorzeichen der Reaktionsenthalpie). Deswegen wird sich bei steigender Temperatur das Gleichgewicht zugunsten der linken Seite verschieben, d.h. es wird sich weniger NO₂ bilden. In der Regel wird bei Temperaturen über 650°C verhältnismäßig mehr NO gebildet als NO₂.

Die schädliche Wirkung der Stickoxide beruht auf ihrer starken Neigung zur Oxidation. Der Geruchsschwellenwert von NO₂ liegt bei 9 mg/Nm³, eine Reizung der Schleimhäute tritt bei 40 mg/Nm³ ein und eine Dosis von 1000 mg/Nm³ kann eine tödliche Wirkung erzielen. [12, S.4]

Entstandenes Stickstoffdioxid hat die Fähigkeit - fast über den gesamten Spektralbereich hinaus - sichtbares Licht zu absorbieren. Das Produkt aus der Reaktion (vgl. F11 & F12) mit energiereichem Licht ist bodennahes Ozon O₃ - eine Vorläufersubstanz des Feinstaubes. Das Sauerstoffatom nimmt hier die Stellung eines Radikals ein. [12, S.3]



2.2 NO_x-Bildungsmechanismen

Es gibt drei grundlegende Wege, wie sich Stickstoffmonoxid bzw. Stickstoffdioxid bilden kann. Die Unterschiede in den Bildungsvorgängen ergeben sich durch die Stickstoffquelle und den Temperaturbereich. Zu den Stickstoffquellen zählen die Umgebungsluft und der eingesetzte Brennstoff (vgl. Kapitel 2.2.1.1 & 2.2.1.2).

Der eingesetzte Brennstoff betrifft die Bildung von sogenanntem „Brennstoff-NO_x“. Hier oxidiert der frei gewordene, chemisch gebundene Stickstoff des Brennstoffes mit freien Sauerstoffmolekülen und bildet so Stickoxide.

Der zweite relevante Vorgang zur Bildung von NO_x findet bei der Reaktion des Luftsauerstoffes mit Luftstickstoff bei sehr hohen Temperaturen statt. Das so entstandene NO_x-Molekül wird „Thermisches-NO_x“ genannt.

Die dritte Art, wie sich ein NO_x-Molekül bilden kann, beschreibt die Reaktion des „prompten NO_x“. Dieses NO_x-Molekül bildet sich direkt in der Flammenfront aus einer Reaktion der thermisch zersetzten Komponenten – meist organischer Herkunft – mit dem Luftstickstoff.

[14, S.106; 15]

Abschließend werden noch einmal alle drei Produkte der Stickoxid-Bildungswege zusammengefasst. Die relevanten Daten für die drei verbrennungstechnisch wichtigen Mechanismen werden in Tabelle 2 dargestellt:

- Brennstoff-NO_x,
- Thermisches-NO_x,
- Promptes-NO_x;

Tabelle 2: Mechanismen der Stickstoffmonoxidbildung in Verbrennungsprozessen [16, S.4]

Mechanismus	Stickstoff- quelle	Bildungsort	Reaktionen	Haupteinfluss- größen
Brennstoff-NO	Brennstoff	Flammenfront	Brennstoff – N + C _x H _y + Oxidator → NO	N-Gehalt d. Brennstoffs, O ₂ - Konzentration, Verweilzeit, Temp. > 800°C
Thermisches-NO	Luft	Rauchgase (Nachreaktions- zone)	O + N ₂ → NO+N N+O ₂ → NO+O N+OH → NO +H	Flammentemp. >1300°C Verweilzeit, O ₂ -Konz.
Promptes-NO	Luft	Flammenfront	N ₂ +CH → HCN+N HCN+O → NO+H	O ₂ -Konz., Temp. > 800°C



In dieser Arbeit wird der Fokus auf „Thermisches-NO_x“ und „Brennstoff-NO_x“ gelegt, da diese Mechanismen bei Sinterprozessen überwiegen. Abbildung 9 verdeutlicht grafisch die Temperaturbereiche, in denen sich NO_x bilden kann.

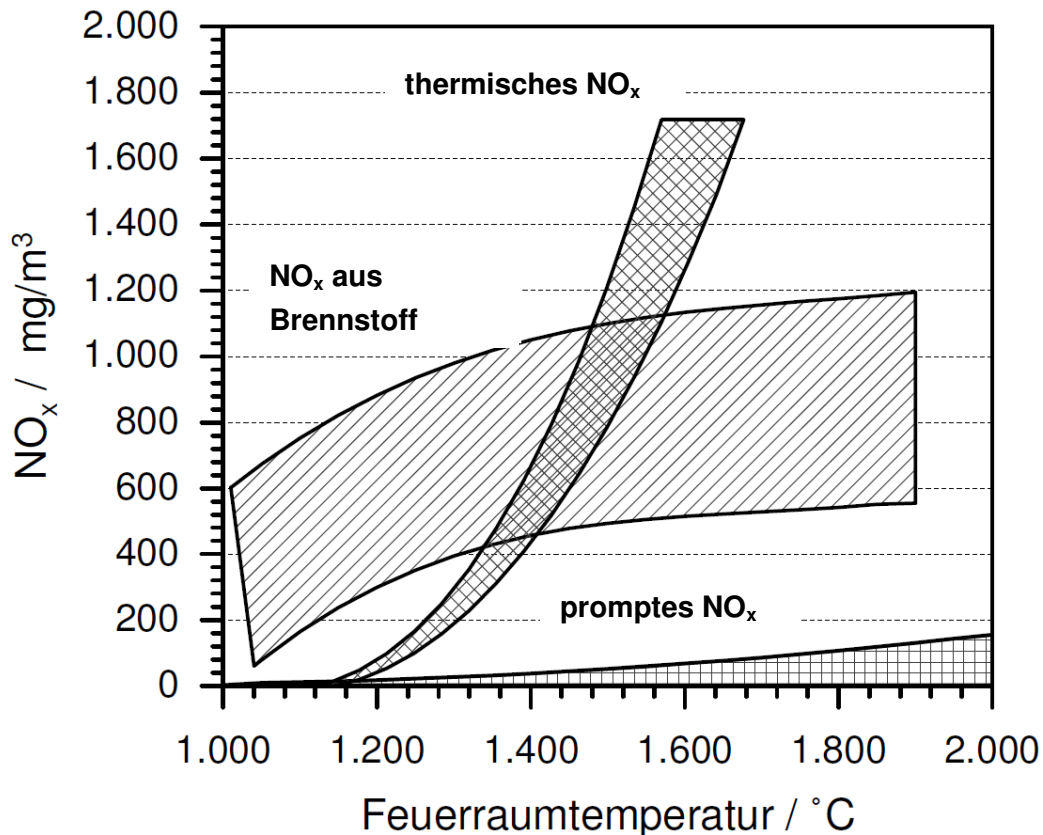


Abbildung 9: NO_x-Bildungsbereiche in Abhängigkeit von der Feuerraumtemperatur [16, S.4]

2.2.1.1 Brennstoff-NO_x

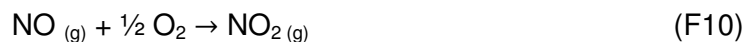
Wird die Zusammensetzung von Verbrennungs- oder Sinterabgasen analysiert, werden neben Schwefeldioxid SO₂ auch große Mengen an Stickoxiden NO_x nachgewiesen. Beide Schadgase bilden sich durch die chemische Umsetzung des eingesetzten Brennstoffes. Das „Brennstoff-NO_x“ nimmt den größten Teil der Stickstoffemissionen bei Verbrennungsprozessen unter 1500°C ein.

„Brennstoff-NO_x“ entsteht bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Brennstoffen. Der frei gewordene Stickstoff verbindet sich mit dem Luftsauerstoff zum NO_x-Molekül. Der Anteil an so entstandenen Stickoxiden beträgt ca. 80% bei stickstoffreichen Brennstoffen. NO₂ wird trotz des hohen Anteils von NO selten gebildet, da die Verweilzeit im Brennraum zu gering ist. Bei Sinterprozessen kommen zusätzlich noch Stickstoffeinträge aus den eingesetzten Erzen und den Zuschlagsstoffen hinzu, die weitere NO_x-Emissionen bewirken. Nachweislich kann eine lineare Proportionalität zwischen der Stickoxidbildung und dem eingesetzten Brennstoff festgestellt werden. Die Schwankungsbreite der NO_x-Emissionen wird mit 200 – 700 mg/Nm³ angegeben. Der relativ große Bereich wird durch die inhomogene Zusammensetzung der eingesetzten Brennstoffe erklärt. [17, S.25]

2.2.1.2 Thermisches-NO_x

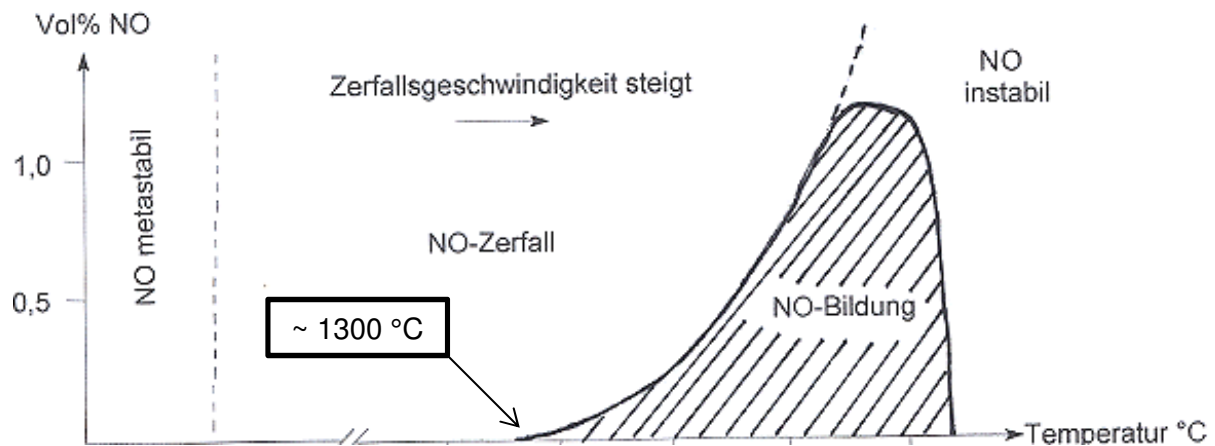
Die Bildung des „Thermischen-NO_x“ bei Verbrennungs- bzw. Sinterprozessen startet in einem Temperaturbereich von 1300°C – 1600°C bei ausreichend langen Verweilzeiten der Verbrennungsabgase [18, S.6]. Die Ausgangsmoleküle sind eingebrachte Luftstickstoffmoleküle N₂ und Luftsauerstoffmoleküle O₂. Die hohen Temperaturen jenseits der 1500°C ermöglichen es, die kovalenten Elektronenpaarbindungen zwischen den beiden Stickstoffatomen aufzuspalten. Die freigesetzten Stickstoffatome verbinden sich nun mit freien Sauerstoffatomen aus der Luft, dem Brennstoff oder den eingesetzten Erzen zu Stickoxiden. Stickstoffmonoxid NO nimmt im Vergleich zu NO₂ den verhältnismäßig größeren Teil ein. Die Bildung des thermischen NO_x kann mit Primärmaßnahmen wie Brennerführung, dem Herabsetzen der Temperatur und der Rauchgasrückführung (Rezirkulation) reduziert werden (vgl. Kapitel 2).

Der Bildungsablauf des thermischen NO_x kann nach dem sogenannten Zeldovich⁶ Mechanismus beschrieben werden (vgl. F9 & F10), dem folgende Gleichungen zu Grunde liegen [18, S.7]:



Die Bildungsdissoziationsenthalpie – abgekürzt D_o – von N₂ beträgt 945 [kJ/mol] bei 25°C und gibt an, wie viel Energie nötig ist, um das N₂-Molekül in die Einzelatome aufzuspalten [19, S.1122]. Der relativ hohe Wert der Bildungsdissoziationsenthalpie von N₂ verdeutlicht im Vergleich zu Werten anderer gasförmiger Moleküle wie O₂ oder CO₂, dass viel Energie notwendig ist, um das Molekül N₂ in einzelne Stickstoffatome zu zerlegen. So lässt sich erklären, warum erst bei Temperaturen von über 1300°C der Mechanismus zur Bildung des „Thermischen-NO_x“ startet. Ist der eingesetzte Brennstoff stickstoffarm, kann der Anteil des „Thermischen-NO_x“ am Verbrennungs- bzw. Sinterprozess bis zu 70% betragen. Der Temperaturbereich, der zur Bildung des „Thermischen-NO_x“ notwendig ist, wird in Abbildung 10 gezeigt.

⁶ Zeldovich: russischer Physiker

Abbildung 10: Bildung des „Thermischen-NO_x“ [20, S.690 f.]

2.3 NO_x-Reduktion durch CSCR[®]

Das Verfahren, mit dem der Testreaktor betrieben wird, trägt den Namen CSCR[®] (Carbon Selective Catalytic Reduction) Verfahren. CSCR[®] verweist auf eine selektive Katalyse mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien meist Aktivkohle oder Aktivkoks. Stickoxide können durch die katalytische Eigenschaft des Aktivkoks mit Ammoniak als Reduktionsmittel beseitigt werden. Das CSCR[®]-Verfahren reduziert nicht nur NO_x-Moleküle, sondern ist auch ein Verfahren, mit dem Schwefeldioxid abgeschieden werden kann, indem man mehrere CSCR[®]-Reaktoren intelligent zusammenschaltet (vgl. Kapitel 2.5). Das SO₂-Molekül wird im Gegensatz zu den Stickoxiden nicht in ungefährliche Moleküle zerlegt, sondern es wird an der Oberfläche des Aktivkoks adsorbiert und gebunden. Zunächst soll Hauptaugenmerk auf den DeNO_x⁷-Teil des CSCR[®]-Verfahrens gelegt werden. Anschließend wird in Kapitel 2.5 die kombinierte Abscheidung von NO_x bzw. SO₂ erklärt.

Der große Vorteil des CSCR[®]-Verfahrens sind die niedrigen Temperaturen zwischen 100°C – 150°C, bei denen die Reduktion stattfinden kann. Es kann als Tail-End Schaltung in den Rauchgasreinigungsprozess eingegliedert werden. Durch die niedrigen Einsatztemperaturen fällt eine Wiederaufheizung des Rauchgases weg.

Trotzdem werden gute NO_x-Abscheideleistungen erzielt. Die Abscheideleistung hängt von mehreren Faktoren wie der Rauchgasfeuchte, der Konzentration des eingedüsten Ammoniaks, dem Sauerstoffgehalt, der Temperatur im Reaktor sowie von der Höhe der Aktivkoksschüttung ab.

⁷ DeNO_x ist eine Abkürzung für Entstickungsverfahren in der Abgasreinigungstechnik

2.3.1 Beschreibung des Aktivkoks

Aktivkoks ist ein kohlenstoffhaltiger, poröser Adsorbens mit sehr großer B.E.T⁸-Oberfläche. Die B.E.T-Messmethode ist ein Analyseverfahren, um Oberflächen von porösen Materialien zu bestimmen. Schaut man sich die elementare Zusammensetzung von Aktivkoks an, besteht dieser zum überwiegenden Anteil aus Kohlenstoff. Der Rest ist gebundener Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Asche. In der Regel haben die Koks Körner einen Durchmesser von 4 mm – 6 mm und eine Länge von 7 mm – 14 mm (vgl. Abbildung 11).



Abbildung 11: Aktivkoks-Pellets

Der Aufbau der Gitterstruktur eines Koks kornes wird als strukturelose Anordnung von Graphitkristallen und diversen Fremdatomen beschrieben. Durch diesen ungeordneten Aufbau der Kristalle und der Atome wird eine unregelmäßige Porenstruktur erzeugt, die wiederum dem Aktivkoks die besondere Eigenschaft der großen spezifischen Oberfläche verleiht.

Die katalytische Fähigkeit erhält der Aktivkoks durch Gitterfehlstellungen und heterogene Anteile an Fremdatomen im Graphitkristall. In die Porenstruktur sind Atome wie Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff eingelagert. Durch die wilde Anordnung der Kohlenstoffatome und der Fremdatome im amorphen Graphitkristall kommt es zu sogenannten Gitterfehlstellungen. Das bedeutet, dass jene Kohlenstoffatome die am Rand der Graphitkristallgitter liegen, keine Bindungspartner finden und somit Elektronen frei bleiben. Diese „freien Elektronen“ bilden nun sogenannte aktive Zentren (Spinzentren). Durch die dichte Elektronenanzahl in diesen Zentren kommt es zwischen Adsorbens und dem paramagnetischen NO-Molekül (Adsorbat) zu starken Wechselwirkungen. Diese Spinzentren sind der Grund, dass Aktivkoks schon bei niederen Temperaturen als Adsorbens wirken und die Katalyse zwischen NO und NH₃ einleiten kann [18, S.48; 21, S.23].

⁸ B.E.T – Methode: Brunauer S., Emmett P. und Teller E.

Aktivkoks nimmt in seiner Anwesenheit als Katalysator eine Sonderstellung ein, da er sich selber verbraucht, indem er aktiv an der Reaktion zwischen NO und NH₃ teilnimmt (vgl. F13). Aktivkoks bildet bei der Reduktion von NO Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid-Moleküle. Diese gehen in die Gasphase über und entweichen mit dem Abgas. Dieses selbstreduzierende Verhalten ist atypisch für einen Katalysator. Deswegen muss in regelmäßigen Abständen die Aktivkoksschüttung nachgefüllt werden. Abschließend sei noch erwähnt, dass nach Jüngten et al. [22, S.425] die Oberfläche des Kokes verändert wird, wenn eine Reduktion mit Ammoniak stattfindet.

2.3.1.1 Adsorption und Reaktion von Stickoxiden an Aktivkoks

Aktivkoks besitzt die Fähigkeit bei niedrigen Temperaturen NO zu adsorbieren. Die Adsorption von Stickstoffmonoxid ist wesentlich schlechter als jene von Schwefeldioxid aber notwendig für die weitere katalytische Reduktion. Ein Gleichgewichtszustand zwischen Adsorbieren und Desorbieren von NO auf der Oberfläche des Aktivkokses wird schon nach einigen Stunden erreicht (vgl. Kapitel 6.1). Nach Jüngten et al. [22, S.420] wandelt sich ein kleiner Teil des adsorbierten NO nach Gleichung F13 in N₂ und CO₂ um und verbraucht dadurch den Aktivkoks. Je mehr Sauerstoff im Reaktor zur Verfügung steht desto besser ist die Umsetzung des NO. Die Reduktion des NO ohne Einsatz des Reduktionsmittels Ammoniak (NH₃) bleibt im Großen und Ganzen nur ein Bruchteil jenes Umsatzes, der über eine Reduktion mit NH₃ erreicht wird.

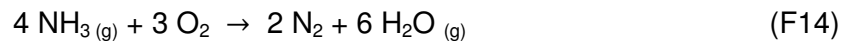


Die Adsorption von NO-Molekülen ergibt sich aus der chemischen und physischen Sorption am Koks. Die physikalische Adsorption (Physisorption) der NO-Moleküle an den Oberflächen des Kokes basiert auf den Oberflächenkräften wie den Van-der-Waals Kräften. Reine Physisorption von NO an Aktivkoks wird nur in einem sehr kalten Temperaturbereich von minus 200°C bis minus 150°C festgestellt. Ab minus 78°C wird die Bindung durch eine chemische Reaktion (Chemisorption) der NO-Moleküle immer wichtiger. Bis 100°C überwiegen die chemisorbierten Spezies gegenüber den physisorbierten. Bei Temperaturen von 150°C bis 300°C findet nur noch Chemisorption statt. [18, S.42]

2.3.1.2 Adsorption und Reaktion von Ammoniak an Aktivkoks

Das Adsorptionsverhalten des Ammoniaks ist ähnlich dem Verhalten des Stickstoffmonoxids. Die Fähigkeit des Aktivkokses, Ammoniak zu adsorbieren, ist begrenzt, schnelle Durchbrüche von Ammoniak am Austritt des Aktivkoksreaktors sind die Folge. Eine Aufgabe von 8 Normlitern NH₃ pro Stunde über 24 Stunden reicht aus, um den Testreaktor zu durchspülen und einen Schlupf am Austritt wahrzunehmen.

Wird reiner Ammoniak adsorbiert, kann eine Oberflächenreaktion mit folgender Bruttogleichung (vgl. F14) stattfinden [23, S.337]:



Speziell bei Temperaturen bis 150°C wird diese Reaktion beobachtet [21, S.29 f.]. Die Ammoniakadsorption spielt bei dem sogenannten „Preloading“-Prozess eine Rolle. Der Preloading-Prozess wird während der Inbetriebnahme durchgeführt. Dabei sprüht man Ammoniak auf den Aktivkoks und bereitet die Oberfläche auf den Rauchgaskontakt vor. Die Ergebnisse aus den Versuchen werden in der Zusammenfassung abgebildet.

2.3.2 Einfluss von H₂O auf die Reduktion von NO mit NH₃ auf Aktivkoks

Der Wasserdampfgehalt im Rauchgas ist ein wichtiger Faktor, der die katalytische Abscheidung von NO stark beeinflusst. Die Menge an eingebrachtem Wasserdampf hängt maßgeblich von der Zusammensetzung der eingesetzten Brenn- und Rohstoffe ab.

Die Beschreibung des inhibierenden Verhaltens von Wasserdampf in einem CSCR[®]-Reaktor mit Ammoniak als Reduktionsmittel sei hier vorweggenommen. Die Testergebnisse (vgl. Kapitel 6.3.5) bestätigen hierbei die studierte Literatur [21, S.118 f.].

Adsorbiert NO zusammen mit NH₃ auf dem Aktivkoks, spielt der Wasserdampfgehalt eine entscheidende Rolle. Versuche durch Raupach [21, S.118 f.] zeigen, dass die Wasserdampfkonzentration die Umsetzung von NO am Aktivkoks stört. In seinen Versuchen wird die Wasserdampfkonzentration zwischen 0%, 5%, 10%, 15% und 25% vol. variiert. Steigt der Wasserdampfgehalt im Reaktor an, so mindert dieser die Abscheidung.

Die Annahme, dass H₂O und NH₃ um dieselben Oberflächenplätze konkurrieren, widerspricht dem Inhalt von Raupach. Seiner These nach ist die gehemmte Umsetzung des NO durch die Anwesenheit von H₂O allein auf die NO-Reduktionsreaktion mit NH₃ zurückzuführen. Bei der Reaktion von NO mit NH₃ entsteht Wasser. Durch dieses zusätzlich entstandene Wasser verschlechtert sich die Desorptionsgeschwindigkeit der Gasphase des Wassers. Somit bleibt Wasser in flüssiger Form auf dem Koks-korn zurück und blockiert eine weitere NO-Reduktionsreaktion in den aktiven Koks-zentren. Dies führt im weiteren Schritt zu einer Abnahme des NO_x-Umsatzgrades. [21, S.119]

Kleinschmidt [24] nimmt an, dass durch das ähnliche polare Verhalten der beiden Moleküle H₂O und NH₃ sich diese gegenseitig die Adsorptionsplätze wegnehmen. Richter et al. [22, S.339] bestätigt in seinem aufgestellten Reaktionsschema das konkurrierende Verhalten von H₂O und NH₃ um die Oberflächenplätze. Eine eindeutige Aussage zur Affinität der beiden Spezies H₂O und NH₃ bezüglich der Oberflächenplätze lässt sich durch die Komplexität des NO/NH₃-Systems nicht treffen. Eine allgemeine Verschlechterung der Reduktion durch eine Wasserdampfzunahme im Rauchgas wird von allen zitierten Autoren bestätigt.

Tabelle 3 verdeutlicht die Abnahme der Abscheideleistung bei einer Zunahme der Wasserdampfkonzentration.

Tabelle 3: Abscheideverhalten von NO bei steigendem Wasserdampf im Rauchgas [23, S.338]

H ₂ O	NO
vol. [%]	$C_{NO}/C_{O_2,NO}$
5	0,22
10	0,32
15	0,4

Versuch zur Bestimmung des hemmenden Verhaltens von Wasserdampf bei der NO-Reduktion durch Richter E. et al.:

Folgende Testkonditionen sind gegeben:

Bettvolumen: $3,06 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, Volumenstrom: 1,33 Nm³/h, Temperatur: 95 °C,
NO-Eingangskonzentration: 460 vpm, dry; NH₃-Eingangskonzentration: 480 vpm, dry,
Sauerstoffkonzentration: 6% vol.

Bei einem Wasserdampfgehalt von nur 15% vol. im Rauchgas verschlechtert sich die Abscheidung der NO-Eingangskonzentration um 40% bei den gegebenen Testbedingungen.

Da Ammoniak und Wasser dieselbe Polarität aufweisen, stellt sich die Frage, wie sich der Wasserdampf auf das Adsorptionsverhalten des Aktivkokes auswirkt, wenn nur NH₃ in den Reaktor eingedüst wird. Bei Versuchen, die nachweisen sollen, ob die Wasserdampfkonzentration Einfluss auf die adsorbierte Menge des NH₃ nimmt, sind die Ergebnisse negativ ausgefallen. Nach Raupach [21, S.73] nimmt der Wasserdampfgehalt eine unbedeutende Rolle beim Durchbruchverhalten des Ammoniaks ein. Es wird der Wasserdampfgehalt von 0%, 10% und 25% vol. variiert. Das Ergebnis zeigt, dass das Durchbruchverhalten bei reiner Ammoniakaufgabe kaum von der Wasserdampfkonzentration beeinflusst wird.

Ein steigender Wasserdampfgehalt im Rauchgas bringt außerdem ein weiteres Problem mit sich. Sobald der Wasserdampf im Reaktor örtlich auskondensieren kann, besteht die Möglichkeit, dass sich der eingedüste Ammoniak im Kondensat löst. Dadurch steht nicht die komplette, eingedüste Ammoniakmenge zur Verfügung, um NO auf der Katalysatoroberfläche reduzieren zu können. Dieses Verhalten zeigen auch pH-Wert Messungen im Kondensatfass hinter dem CSCR[®]-Versuchsreaktor.

2.3.3 Einfluss von O₂ auf die Reduktion von NO mit NH₃ auf Aktivkoks

Der Sauerstoffpartialdruck spielt eine tragende Rolle bei der Reduktion von NO auf Aktivkoks, wenn als Reduktionsmittel Ammoniak zu Verfügung steht. Um eine NO-Umsatzreaktion an der Oberfläche des Aktivkokes zu initiieren, muss zwingend O₂ im Rauchgas vorhanden sein. Bei Versuchen nach Kleinschmidt [24] stellt sich heraus, dass sich bei einer äquimolaren Aufgabe von NO und NH₃ die Umsätze proportional zur O₂-Konzentration steigern lassen. Ab ca. 10% vol. O₂ werden keine signifikanten Unterschiede



mehr bei den Umsatzraten gemessen. Der Reaktionsmechanismus erfordert somit zwingend O₂, da NO mittels Oxidation als Teilschritt erst zu NO₂ auf oxidiert werden muss, damit dieses Stickoxid mit NH₃ an der Katalysatoroberfläche zu N₂ und H₂O reduziert werden kann. Es ist somit nötig, dass das Rauchgas ausreichend Sauerstoffmoleküle beinhaltet. Ohne Sauerstoff findet die Reduktion auf der Katalysatoroberfläche von NO mit NH₃ nicht statt. [21, S.31]

Richter et al. [23] bestätigen die Notwendigkeit von Sauerstoff für das Abscheideverhalten von NO mit NH₃. Bei einer Anwesenheit von 1% vol. Sauerstoff beträgt der Umsatz von NO nur ca. 50% der Eintrittskonzentration.

Ein Sauerstoffpartialdruck von 9% vol. erhöht die Reduktion um 90% der NO-Eintrittskonzentration. Ab einem Wert von 10% vol. O₂ zeigen sich beim Abscheideverhalten keine signifikanten Änderungen mehr. Diese Vergleiche werden in der Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Umsatzgrad von NO bei steigendem Sauerstoffpartialdruck [23, S.338]

O ₂	NO
vol [%]	ci/coi
1	0,50
3	0,23
6	0,19
9	0,1

Beeinflussung der NO-Reduktion durch den Sauerstoffpartialdruck durch Richter E. et al.:

Folgende Testkonditionen sind gegeben:

Bettvolumen: $3,06 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, Volumenstrom: 0,705 Nm³/h, Temperatur: 120 °C, NO Eingangskonzentration: 440 vpm, dry; NH₃ Eingangskonzentration: 480 vpm, dry, Wasserdampfkonzentration 10% vol.

2.3.4 Einfluss der Temperatur auf die Reduktion von NO mit NH₃ auf Aktivkoks

Untersuchungen von Richter [23, S.338] und Zhu [25, S.652] zeigen, dass eine Temperaturerhöhung negative Auswirkungen auf den Umsatzgrad von NO mit Ammoniak hat. Obwohl bei Richter der Temperatureinfluss wesentlich geringere Auswirkungen auf den Umsatz von NO zeigt, ist bei Zhu ein deutlicher Unterschied in einem Temperaturfenster zwischen 30°C – 120°C zu erkennen. Die Umsatzrate sinkt von 80% bei 30°C auf 30% bei 120°C und pendelt sich auf 20% bei Temperaturen über 120°C ein. Anzumerken ist hier, dass bei den Versuchen von Zhu ein sehr kleiner Reaktor verwendet wird. Weiters wird keine NO₂-Bildung bei den Temperatursprüngen von 30°C auf über 120°C festgestellt.

Richters Versuche zeigen einen geringen aber trotzdem sichtbaren Einfluss des Umsatzgrades von NO bei einer Temperaturerhöhung. Das untersuchte Temperaturfenster startet bei 90°C und endet bei 150°C. Durch die Temperaturerhöhung wird das Sorptionsverhalten des Aktivkokes beeinflusst. Somit brechen die beiden Spezies NO und NH₃ schneller durch, es kommt zu einer Abnahme der Reduktion von NO durch Ammoniak. [21, S.128]



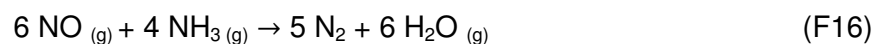
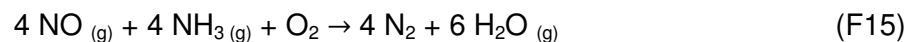
Zusammenfassend bilden der Wasserdampfgehalt und der Sauerstoffpartialdruck die zwei wichtigsten Faktoren, um eine Stickstoffmonoxidabscheidung in einem CSCR[®]-Reaktor mittels Ammoniak durchzuführen. Bei dem Einsatz dieses Verfahrens ist es unumgänglich diese beiden Parameter im Auge zu behalten, wenn eine optimale Abscheidung des NO erreicht werden soll.

2.4 Reduktionsverhalten von NO durch Ammoniak auf Aktivkoks

Die Fähigkeit des Aktivkokes als Adsorbens zu wirken, ist bereits erläutert worden. Die katalytische Eigenschaft von Aktivkoks wird im folgenden Absatz beschrieben.

Bringt man NO und NH₃ auf die Oberfläche eines Aktivkokskornes, wird nach ausreichender Adsorption der beiden Spezies eine Reaktion nach Gleichung F15 im Inneren des Kornes stattfinden.

Da das Reduktionsschema von NO sehr komplex ist und aus vielen Nebenreaktionen besteht, wird meistens eine Bruttoreaktionsgleichung angegeben. Die Gleichung nach Kleinschmidt beinhaltet den enorm wichtigen Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes (vgl. Kapitel 2.3.3). Gleichung F15 wird öfter in wissenschaftlichen Untersuchungen angegeben und verwendet als die Bruttoreaktionsgleichung F16 nach Hoang-Phu. Diese sieht keine Einflussnahme des Sauerstoffpartialdruckes an der Umsetzung von NO zu N₂ vor. Die Gleichung nach Kleinschmidt kann durch die Versuche zu dieser Diplomarbeit bestätigt werden (vgl. Kapitel 6.3).



Der Zwang zum Gleichgewichtszustand im Reaktor ist die treibende Kraft bei der Umsetzung beider Spezies. Erst wenn genügend NO- und NH₃-Moleküle an der Oberfläche des Kokes adsorbiert sind, findet eine Reaktion statt. Liegt mengenmäßig ein Übergewicht einer Spezies vor, so wirkt sich das ungünstig auf die anderen Spezies aus. Erst nach einer Weile wird sich das Gleichgewicht wieder einstellen. Dies kann – wie im Falle des Testreaktors der Firma Integral – bei gleichzeitiger Aufgabe von NO und NH₃ bis zu einem Tag dauern.

2.4.1 Vorgänge einer katalytischen Reaktion im Inneren des Kokskornes

Aufgrund des gasförmigen Zustandes von NO und NH₃ und dem festen Aggregatzustand des Kokes finden Stofftransportvorgänge zwischen den Stoffen statt. Ziel dieser Vorgänge ist es, die miteinander reagierenden Substanzen in das Reaktionszentrum des Kornes zu transportieren. Dabei wirkt die Grenzschicht (vgl. Abbildung 12) als Widerstand, den die Moleküle überwinden müssen, um ins Innere des Kokskornes vordringen zu können. Diesem Widerstand wirkt der Partialdruck der Gase entgegen und „drückt“ die Moleküle gegen diese Grenzschicht. Ist die Grenzschicht überwunden, adsorbieren die Moleküle auf der inneren Oberfläche des Aktivkokes. Grund dafür sind die „aktiven Zentren“. Sind ausreichend viele

Moleküle für eine Reaktion vorhanden, wird diese an der Oberfläche starten. Die Vorgänge werden in der folgenden Abbildung 12 nochmals erläutert.

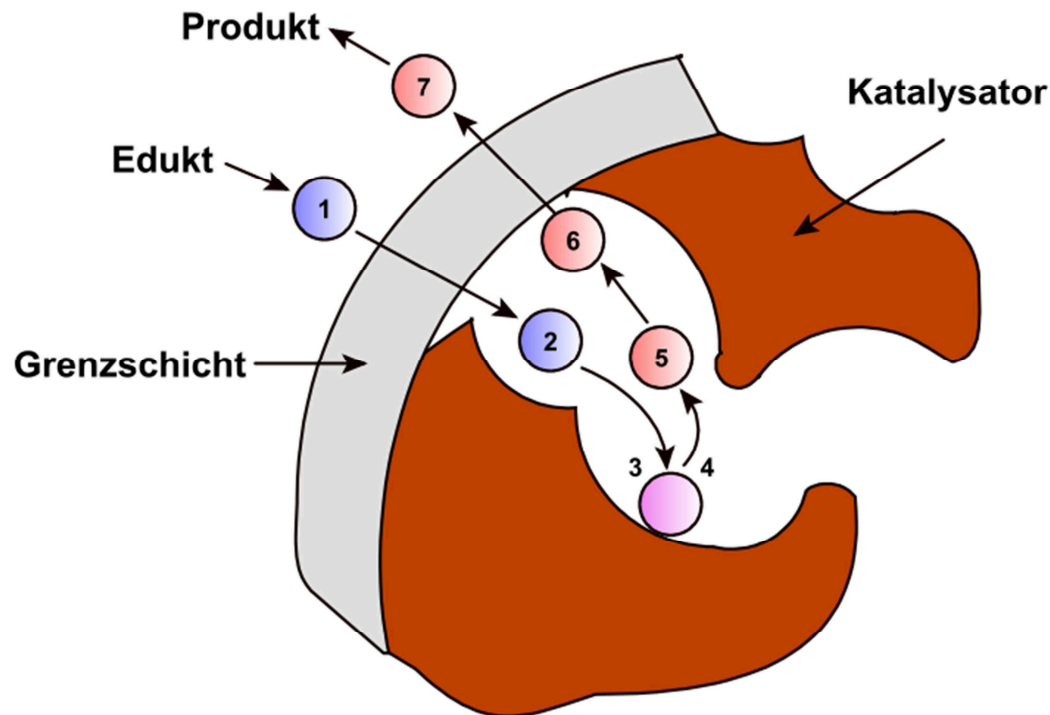


Abbildung 12: Prinzip der heterogenen Katalyse [26]

- Schritt 1: Hier findet der konvektive Stofftransport der Reaktionsteilnehmer aus der Gasströmung statt. Die Teilnehmer durchdringen die Grenzschicht und wandern auf die äußere Katalysatoroberfläche
- Schritt 2: Die Reaktionsteilnehmer diffundieren durch die Poren an die innere Katalysatoroberfläche (Porendiffusion)
- Schritt 3: Adsorption an der Oberfläche des Katalysators
- Schritt 4: Chemische Umsetzung der Reaktionspartner
- Schritt 5: Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- Schritt 6: Diffusion der Reaktionsprodukte durch die Poren zurück an die äußere Katalysatoroberfläche
- Schritt 7: Diffusion der Reaktionsprodukte durch die Grenzschicht zurück in die Gasströmung

2.5 Bergbau/Uhde – Verfahren

Die theoretischen Kenntnisse aus Kapitel 2.3 werden bei diesem Verfahren vereint und angewendet. Die Entstehung des Bergbau/Uhde-Verfahrens wird im folgenden Absatz beschrieben.

Die ersten Rauchgasreinigungsanlagen in den 1960er Jahren benutzten Aktivkoks als Filter. Mittels Oberflächenadsorption werden SO₂-Emissionen gebunden. Die erzielten Erfolge führte die Firma Bergbau-Forschung GmbH in den 1970er Jahren zu weiteren Forschungen, bei denen NO_x auf Aktivkoks abgeschieden werden sollte. 1983 startete dann eine Forschungskoooperation der Firma Bergbau-Forschung GmbH und der Firma Uhde zur simultanen Abscheidung von NO_x und SO₂ mit Aktivkoks.

Dieser sollte einerseits als Adsorbens und andererseits als Katalysator dienen. Als Reduktionsmittel für NO_x wurde Ammoniak eingesetzt. Das Verfahren, welches den Name BF/Uhde–Verfahren trägt, wurde als Niedertemperatur-Reduktionsverfahren entwickelt, denn die Betriebstemperaturen liegen zwischen 90°C und 150°C. Beim verwendeten Aktivkoks kommt sowohl die sehr gute Adsorption des SO₂ als auch die katalytische Eigenschaft der Aktivkoksfläche für die Reduktion des NO_x mit NH₃ zum Tragen. [19, S.3]

Abbildung 13 zeigt das Fließbild des Verfahrens. Das Rauchgas wird zunächst verdichtet und dann mittels Quenche auf die gewünschten Temperaturen um die 130°C gebracht. Danach durchfließt es die erste von zwei Abscheidungszone. Die in Abbildung 13 markierte Zone 1 ist jene der Schwefeldioxidadsorption. SO₂ lässt sich im Gegensatz zu NO sehr gut adsorbieren. Nachdem SO₂ in der ersten Zone adsorbiert wird, tritt das Rauchgas in Zone 2 ein. Ein marginaler Anteil an SO₂ wird in Zone 2 mitgeschleppt. SO₂ kann im Weiteren zu SO₃ konvertieren und so einen unerwünschten Nebeneffekt auslösen. Wird viel SO₃ durch die Zone 1 geschleust, weil z.B. die Koksfläche an Qualität verloren hat, kann sich durch den eingespritzten Ammoniak und SO₃ entweder Ammoniumhydrogensulfat ((NH₄)HSO₄) oder Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) bilden. Beide Substanzen haben die Eigenschaft bei den vorherrschenden Temperaturen zu kondensieren und als klebrige bzw. pulverförmige Substanzen den Reaktor zu verstopfen. Deswegen muss eine nahezu 100%ige SO₂-Abscheidung in der ersten Stufe angestrebt werden, um die Bildung der Ammoniumsalze zu unterbinden.

Der überwiegende Anteil NO wird in Zone 2 durch eine NH₃-Eindüsung abgeschieden. Die katalytische Wirkung des Aktivkokes ist im Kapitel 2.4 beschrieben. Nachdem der Koks seine Aufgabe als Katalysator erfüllt hat, verlässt das gereinigte Rauchgas nach der Stickoxidabscheidung die zweite Adsorberstufe.

Die Regeneration des SO₂-beladenen Aktivkokes findet im sogenannten Desorber statt (Zone 3). Der Koks wird auf Temperaturen über 400°C erhitzt. Das adsorbierte SO₂ wird ausgetrieben und gasförmig im Abgasstrom angereichert (Zone 4). Danach kann der

schwefelhaltige Abgasstrom in eine nachgeschaltete Schwefelsäureproduktionsanlage eingeleitet werden, um Schwefelsäure herzustellen. Nach der Luftkühlung (Zone 5) kann der desorbierte Koks wieder zurück in den zweistufigen Reaktor geleitet werden, damit sich der Aktivkokskreislauf schließt.

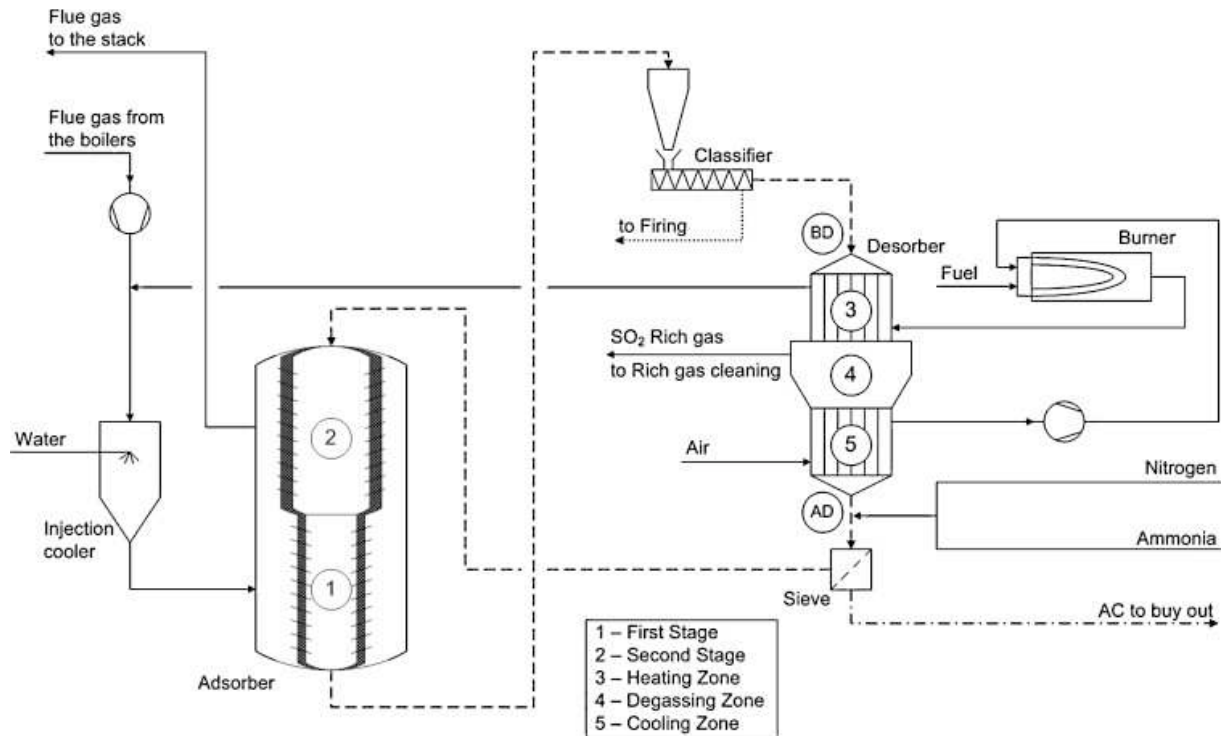


Abbildung 13: Fließbild des BF/Uhde-Verfahrens [27]

Das BF/Uhde-Verfahren wird zweckmäßig mit Aktivkoks als Katalysator betrieben. Die entscheidenden Vorteile werden abschließend aufgelistet [21, S.3]:

- Weitgehende Abscheidung der bekannten Schadstoffe SO₂ und NO_x aus den Rauchgasen,
- Keine weitere Wasserbelastung,
- Betrieb auf niedrigen Betriebstemperaturen möglich (NO_x-Abscheidung bei 130°C – 150°C)
- Durch das Desorbieren des Kokes und die Rückführung des Frischkokes wird ein Kreislauf geschlossen, der die Deponieproblematik entfallen lässt;

Bekannte Nachteile dieses Verfahrens sind:

- erst einsetzbar bei großen Rauchgasströmen,
- hoher Abrieb des Aktivkokes durch das Wanderbett,
- hohe Betriebskosten bzw. Anlagenkosten (Stahlbau, Regeltechnik, etc.);

3 Problemstellung

Das Sintern des feinen Eisenerzes führt zu erheblichen Abgasmengen mit schädlichen Zusammensetzungen aus Stickstoffoxiden und Schwefeldioxyden. Durch steigende Produktionsraten der Roheisenerzeugnisse nimmt der Verbrauch an fossilen Energieträgern für die Herstellung und die Menge der dabei entstehenden Rauchgase proportional zu.

Aufbereitungsprozesse wie das Sintern belasten durch die Abgase die Umwelt und es verschlechtert sich nachweisbar die Luftqualität, wenn keine Rauchgasnachbehandlung durchgeführt wird.

Ausgehend von einer im Bau befindlichen Sinteranlage eines Kunden der Firma Integral mit einem Rauchgasvolumenstrom von 1,8 Mio. Nm³/h ist in Zusammenarbeit mit der Firma Integral Engineering und Umwelttechnik GmbH eine Versuchsanlage gebaut worden, um das Abscheideverhalten von Sinterabgasen zu studieren. Da die Menge der gebildeten Stickoxide proportional zum Normvolumenstrom pro Stunde (Nm³/h) ansteigt, wird bei einer Anlage, die 1,8 Mio. Nm³/h Abgas produziert, ohne passender Abluftreinigungstechnik nach dem Sintervorgang, eine bedeutend große Menge schädlicher Stickoxide emittiert.

Die Rauchgasmenge von 1,8 Mio. Nm³/h erfordert eine große Dimensionierung der Abluftreinigungsanlage hinter dem Sinterprozess. Um Erfahrungswerte für die Großanlage des Kunden zu sammeln, werden Koksбетhöhe und Betriebsparameter der Versuchsanlage ähnlich der Großanlage dimensioniert. Der Versuchsreaktor wird auf eine Koksбетhöhe von 2550 mm ausgelegt und so konzipiert, dass die in der Realität schwankenden Bedingungen wie der Wasserdampfgehalt und die Stickoxidkonzentration simuliert werden können.

Mit dem Wissen aus Kapitel 2 kann auf die Problematik der Stickoxidreduktion bei einer vorgegebenen Koksбетhöhe und den variierenden Prozessbedingungen eingegangen werden. Die Großanlage ist anfangs auf 3500 mm Koksбетtschüttung ausgelegt worden. Eine geplante Reduktion der Koksschüttung auf 2550 mm bedeutet für den Kunden eine Kostenersparnis bei den Betriebsmittelverbräuchen. Jedoch muss garantiert sein, dass durch die verringerte Höhe des Koksбетtes trotzdem eine Reduktion der Eingangsstickstoffoxidkonzentration von 80% bei einem maximalen Ammoniakslupf von 30 ppm – bezogen auf trockenes Rauchgas – erreicht wird. Eine Reduktion von 1000 mm an Adsorptions- bzw. Katalysatorvolumen hat bedeutende Auswirkungen auf das NO-Abscheideverhalten im Reaktor bezüglich der Nebenbedingungen wie Wasserdampfgehalt und Ammoniakslupf. Der Wasserdampfgehalt nimmt hierbei den größten Störfaktor ein.

Die Reduzierung der Koksбетhöhe und die gleichzeitige Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte des Kunden bei variierenden Betriebsbedingungen wie die Wasserdampfkonzentration im Rauchgas, sind Problemstellung und Inhalt dieser Arbeit.



3.1 Sinterprozessbeschreibung

Der Roheisengewinnungsprozess in einem Hochofen erfordert einige Vorprozesse, die das Ausgangsmaterial, nämlich das Eisenerz, aufbereiten. Einen sehr wichtigen Schritt in der Prozesskette rund um die Eisenerzaufbereitung nimmt der sogenannte Sinterprozess ein. Sintern bedeutet „stückig machen“ bzw. das „Zusammenbacken von Schüttungen“. Das Ausgangsmaterial beim Sintern entspricht Schüttungen, welche Korngrößen besitzen, die vom staubförmigen Bereich (0,1 mm) bis zum feinkörnigen Bereich (6 mm) reichen. [28]

Da man ein komplettes Schmelzverhalten der Schüttungsteilchen verhindern will, hält man die Dauer des Aufschmelzens sehr kurz. Durch den kurzen Haltepunkt nahe dem Schmelzpunkt der Schüttungen werden nur die Oberflächen der Teilchen aufgeweicht. Nun können sich benachbarte Teilchen oberflächlich verbinden bzw. werden zusammengeschweißt. Aus den feinkörnigen Schüttungen entstehen nun körnige Schüttungen [29, S. 1]. Die Vergrößerung der Körner gibt der Möller-Säule im Hochofen die erwünschte mechanische Festigkeit und garantiert eine Gleichmäßigkeit der Körner bzw. Feinkornfreiheit. Durch das Sintern und das nachfolgende Sieben wird versucht, das Kornband sehr eng zu halten. Kornbänder beschreiben die vorliegenden Korngrößen.



Abbildung 14: Sinterband mit Rohmaterialien [30, S. 89]

Die Sinteranlage wird in Abbildung 14 gezeigt. Wie oben erwähnt, stellt der Sintervorgang einen Schmelzprozess dar. Das feine Eisenerz und die Zuschlagstoffe werden zuerst in Mischbetten homogenisiert. Dadurch wird eine gleichmäßige Mischung von Eisenerz, diversen Stahlwerksstäuben, Walzenzunder, Koks und Kalk erreicht. Danach läuft das Mischgut über einen breiten Wanderrost, auch Sinterband genannt. Schließlich wird in einem Schachtofen, in dem seitlich Brennerlanzen installiert sind, das Material an der Oberfläche erwärmt. Ein Schmelzvorgang findet statt, und die feinen Erzstücke schmelzen bei Temperaturen um die 1300 °C an der Oberfläche auf. Durch das zeitlich begrenzte Aufschmelzen, um den vollständigen Schmelzprozess zu unterbinden, verbinden sich nun

die kleinen Erzkörner zu größeren Körnern an ihren Korngrenzen. Damit sich die Glühzone sowohl vertikal als auch horizontal über das gesamte Sinterband erstreckt, wird Luft vom Sinterbandboden bis zur freien Mischgutoberfläche durchgeblasen. Dabei nehmen die Körner nun Korngrößen von bis zu 40 mm an. Der Sinterprozess stellt nicht nur eine Aufbereitung der Feinkornfraktion des Eisenerzes dar, sondern dient auch der thermischen Vorbereitung für den Hochofenprozess. Damit ist das Austreiben der flüchtigen Bestandteile im Eisenerz wie Feuchtigkeit, Hydratwasser und Kohlensäure gemeint. Außerdem werden beim Sintern unerwünschte Begleitelemente der Erze wie z.B. Schwefel ausgetrieben. [29, S. 2]

3.2 Bildung von NO_x beim Sinterprozess

Prinzipiell gilt, wenn eine oxidierende Atmosphäre vorherrscht, dann steigt die Effektivität des Verbrennungsvorganges. Proportional zur Effektivität des Verbrennungsprozesses steigen die Temperaturen in der Brennkammer und gleichzeitig wird die Bildung von NO_x begünstigt. Wird der Verbrennungsvorgang nicht katalytisch beeinflusst, entsteht als Nebenprodukt im Abgas zwingend Stickstoffmonoxid (NO) mit einem Anteil von 80% – 95% am NO_x. [14, S.106]

Ausgangspunkt für die erhöhte Stickoxidbildung in der Sinterzone sind Temperaturen von 1300°C – 1480°C in den Flammenfronten [14, S.92]. Das entstandene NO_x-Molekül kann sich auf drei verbrennungstechnisch relevanten Wegen bilden (vgl. Kapitel 2.2). Abbildung 15 zeigt die freiwerdenden Emissionen von SO₂ und NO_x über die Länge eines Sinterbandes in Abhängigkeit der Temperatur im Sintermaterial.

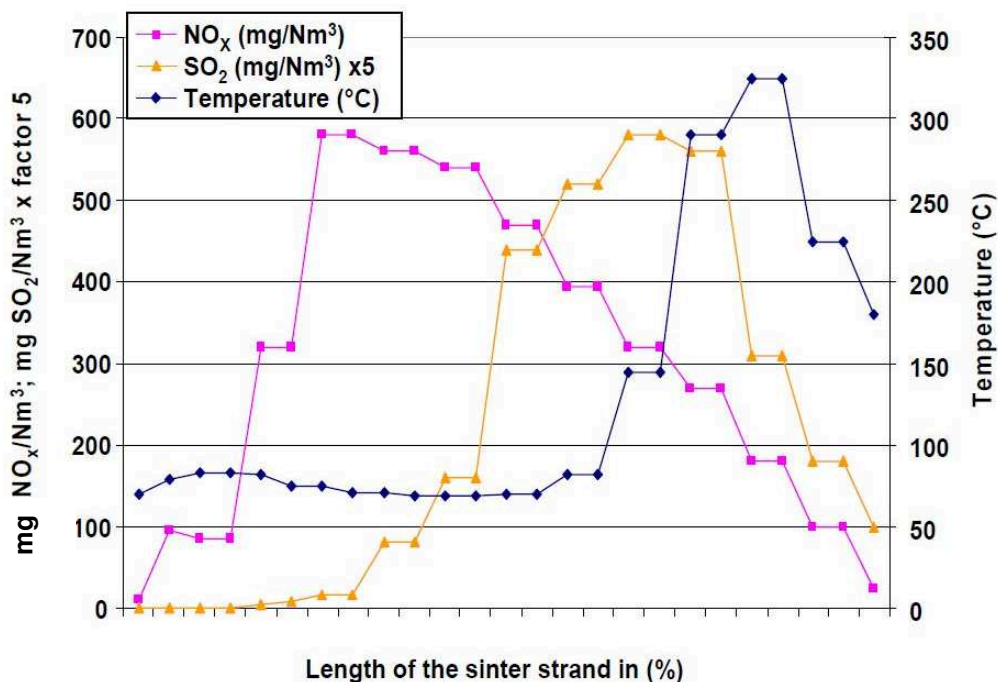


Abbildung 15: SO₂- und NO_x-Emissionsprofil eines Sinterbandes [14, S.103]

3.2.1 Daten aus Sinteranlagen in der EU

In der folgenden Tabelle 5 werden EU-weit gesammelte Daten aus Sinteranlagen abgebildet. Die ersten beiden Spalten zeigen die maximalen bzw. minimalen Emissionen von NO_x und SO_2 in g pro erzeugte Sinter-tonne bei einer durchschnittlichen Abgasmenge von $2100 \text{ Nm}^3/\text{t}$ Sinter. Die sich daraus ergebenden Konzentrationen sind in Spalte vier und fünf zu sehen. In den BAT Referenzdokumenten [14] sind Messungen aus 21 Anlagen mit einer Gesamtproduktion von 94,3 Mio. Tonnen Sintermaterial eingeflossen.

Tabelle 5: Sinterdaten im europäischen Raum; NO_x wird als NO_2 erfasst [14, S.96]

	Max [g/t Sinter]	Min [g/t Sinter]	Max [mg/Nm ³]	Min [mg/Nm ³]	Anzahl der Anlagen	Summe Sinterproduktion [t]
NO_x	1031	302	491	143	21	94321000
SO_2	1000	219,9	476	95	21	94321000

Es gibt Anlagenberichte, in denen NO_x -Spitzenkonzentrationen bis zu 700 mg/Nm^3 vorkommen. Als Ursache für die hohe Konzentration gilt ein sehr hoher Stickstoffanteil im Brennstoff. Mit Experimenten kann bestätigt werden, dass der Großteil an NO_x -Emissionen als Stickstoffmonoxid (NO) freigesetzt wird. Weiters kann gezeigt werden, dass wenn die Luftdurchlässigkeit im Sinterbett abnimmt, die Verweilzeit zwischen durchströmter Luft und Sinterbett zunimmt. Daraus folgt eine erleichterte NO_x -Bildung. [14, Seite 102ff]

3.3 Zielsetzung

Bei den umwelttechnischen End-of-Pipe Maßnahmen zur Rauchgasreinigung steigen die Investitionskosten exponentiell, wenn eine nahezu komplette Abscheidung aller Schadgase angestrebt wird. End-of-Pipe Maßnahmen verhindern nicht die Entstehung von Schadstoffen in Produktions- oder Verbrennungsprozessen, sondern verringern „am Ende der Rauchgasreinigungslinie“ die Umweltbelastung durch Luftreinigungsapparate. Um die Investitionskosten zu verringern, ist es in der Praxis unumgänglich, einen Mittelweg zwischen Einhaltung gesetzlicher Vorschriften und akzeptablen Abscheidungsgraden zu finden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Versuche eine Stickoxidabscheidung von 80% unter Einhaltung des Ammoniak-schlupf-Grenzwertes bei folgenden, vorgegebenen Testbedingungen zu erreichen (vgl. Kapitel 3 Problemstellung):

- Reduzierung der Koks-bethöhe von 3500 mm auf 2550 mm,
- Variierende Aufgabemengen von Stickstoffmonoxid und Ammoniak,
- Unterschiedliche Wasserdampfkonzentrationen im Rauchgas;



Aus diesem Grund ist es eine weitere Zielsetzung gewesen, die Versuchsanlage ähnlich der Großanlage zu errichten und die Testbedingungen wie den verwendeten Aktivkoks, die Koksбетhöhe, den Volumenstrom bzw. die Leerrohrgeschwindigkeit und die Wasserdampfkonzentration den realen Gegebenheiten anzupassen. Schließlich können mit diesem Modell Erfahrungswerte zu dem CSCR[®]-Verfahren gesammelt werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, durch Desorptionsversuche neue Informationen zur Ammoniakdesorption zu erarbeiten.

Nach Evaluierung der ermittelten Versuchsergebnisse und der Bestätigung der NO-Abscheideleistung unter Einhaltung der geforderten NH₃-Schlupfgrenzwerten bedeutet die Reduzierung der Koksбетhöhe von 3500 mm auf 2550 mm große Einsparungen bei der verwendeten Aktivkoks menge im Wanderbett. Dadurch lassen sich die Betriebsmittelkosten reduzieren.

Abschließend soll auf Grund der Testergebnisse ein Zusammenhang zwischen der Abhängigkeit von Feuchtegehalt im Rauchgas, Ammoniakaufgabe und NO-Abscheidegrad in Diagrammen dargestellt werden.

Es ist nicht Ziel dieser Arbeit, die Versuchsanlage im Bergbau/Uhde-Verfahren zu betreiben. Durch das Zusammenschalten beider Aktivkoksreaktoren und dem simultanen Abscheiden von NO und SO₂ steigt die Gefahr einer Ammoniumhydrogensulfat- ((NH₄)HSO₄) oder Ammoniumsulfatbildung ((NH₄)₂SO₄). Da die beiden Reaktoren der Versuchsanlage nicht mit einem Wanderbett ausgestattet sind, führt eine Ammoniumhydrogensulfat- oder Ammoniumsulfatbildung zum Verstopfen dieser und ein ungeplanter Stillstand ist die Folge. Weiters ist es nicht Ziel dieser Arbeit, eine Formel auf Basis der Versuchsergebnisse aufzustellen und diese in die vorliegende Arbeit zu implementieren.

4 Rechtliche Grundlagen zu Sinteremissionen

Es braucht gesetzliche Bestimmungen, damit Industrieunternehmen ihren Schadstoffoutput begrenzen. Dazu werden Gesetze und Verordnungen von der nationalen Gesetzgebung bzw. der europäischen Gesetzgebung (EU) erlassen, die Grenzwerte zum Schutze der Umwelt vorsehen.

4.1 Grenzwerte in Österreich

Die Legislative, die sich mit dem Umweltschutz befasst, bezeichnet die ausgestoßenen Luftschadstoffe einer Quelle als Emissionen. Das Einwirken dieser Emissionen auf den Menschen und seine Umwelt wird als Immission bezeichnet.

Immissionsgrenzwerte

In Österreich werden die Grenzwerte von Luftschadstoffen im Immissionsschutzgesetz-Luft [31] festgehalten. Darin werden die Konzentrationen von NO_x und SO_2 angeführt, die für den dauerhaften Schutz der menschlichen Gesundheit gelten. Es dürfen drei Halbstundenmittelwerte pro Tag – jedoch maximal 48 Halbstundenmittelwerte pro Kalenderjahr – bis zu einer Konzentration von $350 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ überschritten werden. Die NO_x -Emissionen werden als NO_2 gemessen. Die in Tabelle 6 angeführten $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ gelten laut EU Verordnung ab dem 1.1.2012. Dieses Gesetz lehnt sich an die Richtlinie 1999/30/EG des europäischen Rates [32] an. In Tabelle 6 sieht man die gültigen Immissionsgrenzwerte. Die Konzentrationen werden immer auf Normbedingungen bei 0°C und 1,013 bar und trockenes Rauchgas bezogen.

Die Immissionsgrenzwerte werden in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ angegeben, da sie für einen dauerhaften Schutz der menschlichen Gesundheit gelten. Die Emissionsgrenzwerte von Industrieanlagen werden in mg/Nm^3 angegeben, was einer tausendfachen Erhöhung entspricht.

Tabelle 6: Immissionsgrenzwerte in Österreich zum Schutz der Gesundheit [31]

Schadstoff	Konzentration	Mittelungszeit (Halbstunden-, Tages-, Jahresmittelwerte)
SO_2	$120 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Tagesmittelwert
SO_2	$200 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Halbstundenmittelwert; bis zu drei Halbstundenmittelwerte pro Tag – jedoch maximal 48 Halbstundenmittelwerte im Kalenderjahr – bis zu $350 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dürfen überschritten werden
NO_2	$200 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Halbstundenmittelwert
NO_2	$30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Jahresmittelwert; der Grenzwert ist ab 1.1.2012 einzuhalten

Emissionsgrenzwerte

Die vorgeschriebenen Grenzwerte in Österreich für SO₂ und NO_x für Industrieanlagen findet man im Emissionsschutzgesetz für Kesselanlagen [33] und in der Abfallverbrennungsverordnung [34]. Die Grenzwerte liegen im Milligramm-Bereich und reichen von 50 – 1000 mg/Nm³, bezogen auf trockenes Rauchgas in Abhängigkeit von Einsatzart (Kraftwerk mit Dampfkesselanlage, Müllverbrennungsanlage, etc.) und Brennstoffwärmeleistung (10 – 300 MW, thermisch).

Grenzwerte, die mit der besten verfügbaren Technik (BVT) zu erreichen sind, findet man in den BAT⁹ Dokumenten der Europäischen Union [35, S.L70/79] und in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) [36, S.118 f].

In Österreich sind die Grenzwerte von Emissionen aus Sinteranlagen in der Verordnung Begrenzung der Emissionen von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zum Sintern von Eisenerzen [37] zu finden. Diese Verordnung stammt aus den 1990er Jahren. Hilfestellung zur Erreichung der vorgegebenen Grenzwerte bei Sinterprozessen geben TA-Luft und die BAT-Dokumente. Nachfolgend werden einige Beispiele für erreichbare Schadstoffkonzentrationen bei Neuanlagen aus der TA-Luft angeführt.

Schwefeldioxid

Die Emissionen an Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid im Abgas des Sinterbandes dürfen je nach verwendetem Abscheidungsverfahren 0,1 – 0,5 g/Nm³ – angegeben als Schwefeldioxid und als Tagesmittelwert – nicht überschreiten. [36, S.118]

Stickstoffoxide

Die Emissionen bei Primärmaßnahmen an Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid im Abgas des Sinterbandes dürfen die Massenkonzentration von 0,40 g/Nm³ – angegeben als Stickstoffdioxid und als Tagesmittelwert – nicht überschreiten. Bei Anwendung von sekundären Maßnahmen wie die Reduktion von NO_x mit NH₃ auf Aktivkoks gilt 250 mg/Nm³ – bei Anwendung eines anderen Katalysators und einem SCR-Prozess 120 mg/Nm³. NO_x wird als NO₂ bei einem Sauerstoffgehalt von 15% vol. und als Tagesmittelwert gemessen. [36, S.119]

⁹ B.A.T. - Best Available Techniques



5 Praktische Durchführung der Versuche

Die CSCR[®]-Versuche werden an einer eigens gebauten Versuchsanlage der Firma Integral durchgeführt und aufgezeichnet. Insgesamt sind vier Versuchsreihen entstanden, die nacheinander durchgeführt worden sind. Der Versuchsreaktor bleibt in allen Teilversuchen der Gleiche. Dazu werden bestimmte Rahmenbedingungen wie Temperatur, Volumenstrom und Koksбетhöhe vorgegeben und nicht variiert. Diese Vorgaben erlauben es, die Ergebnisse der Versuchsreihen miteinander zu vergleichen.

Die angesaugte Luft ist auf 136°C vorgewärmt, die Manteltemperatur bzw. die Kerntemperatur des Reaktors ist auf 140°C eingestellt worden. Der Volumenstrom in Normkubikmetern pro Stunde ist – abhängig von den äußeren Bedingungen – konstant auf ca. 21 Nm³/h bezogen auf trockenes Rauchgas gehalten. Der Aktivkoks ist mit SO₂ teilbeladen. Aufgegeben wird NO mit einer Reinheit von 99,9985% mol. Als Reduktionsmittel wird reiner Ammoniak eingesetzt. Der Ammoniakschlupf wird bei Versuchsreihe II – IV nasschemisch am Reaktorausstritt gemessen. Die Feuchtemessungen werden gravimetrisch bei Versuchsreihe II und III durchgeführt (vgl. Kapitel 5.3).

5.1 Aufbau der Anlage

Einen guten Überblick über die Eingangsströme und die messtechnisch relevanten Größen des Testreaktors gibt das R&I Schema in Abbildung 16. Hier wird der Testreaktor für die 2550 mm Koksбетhöhe dargestellt. Die Zuleitungen des Ammoniaks und des Stickstoffmonoxids sind mit Manometern und Rotametern vor Ort ausgestattet. Die Dampfzufuhr hat ein einfaches Kugelhahnventil, welches man per Hand betätigen muss. Die Dampfanforderung kann über den PC angesteuert werden. Die maximale Dampfleistung beträgt 5 kg Dampf/h. Die Luft selber wird über ein Gebläse angesaugt und über einen Wärmetauscher geleitet, um diese auf ca. 136°C vorzuwärmen. Für die Desorption wird ein Stickstoffanschluss eingebaut, damit der Reaktor inert gespült werden kann, um sogenannten „Hot Spots“ vorzubeugen.

Hot Spots entstehen durch eine Autoxidierung von CO zu CO₂ im Reaktorinneren. Durch die ablaufende Reaktion wird Energie in Form von Wärme frei. Wird diese Wärme nicht abgeführt, kann sich der Koks im Inneren des Reaktors lokal entzünden.

Vor dem Reaktor werden Temperatur, Druck und Durchfluss gemessen. Gleichzeitig werden Signale in die SPS (Speicher-Programmierbare-Steuerung) übertragen, um die gemessenen Werte auch digital zu erfassen. Der Rauchgasdurchfluss wird über eine Messblende eingestellt und lokal mittels U-Rohr-Manometer überwacht. Außerdem wird eine digitale Differenzdruckmessung über den gesamten Reaktor eingebaut. Diese wird ebenfalls mit einem U-Rohr-Manometer überwacht. Die Temperaturen des Reaktors werden vor, nach und im Kern des Reaktors gemessen. Zusätzlich werden die Manteltemperaturen aufgezeichnet.



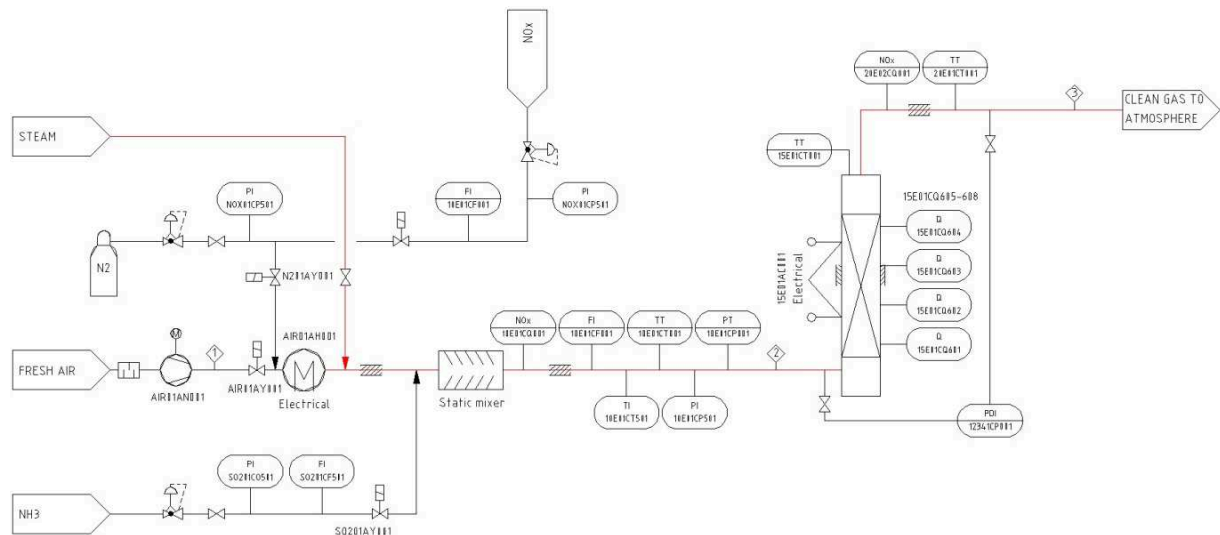


Abbildung 16: R&I Schema des CSCR®-Testreaktors

Um Wärmeverluste und das Auskondensieren des Dampfes zu verhindern, wird die gesamte Rauchgasstrecke isoliert. Die gemessenen Signale werden in eine Visualisierungssoftware zusammengeführt und dort ausgegeben. Dabei wird eine Datenbank erstellt, die alle Rauchgasmesswerte wie Druck, Temperatur, Durchfluss und NO-Konzentration im Rauchgas aufzeichnet. Die Ausgabe erfolgt per Excel® Liste mit den minimalen, maximalen und durchschnittlichen Messwerten pro Minute.

Der Gesamtbestand der Anlage wird in Abbildung 17 gezeigt. Die Anlage wird zur simultanen Abscheidung konzipiert. Der zweite, größere Reaktor wird als Bypass geschaltet. Hier werden die Versuche mit 3500 mm Koksбетhöhe durchgeführt.

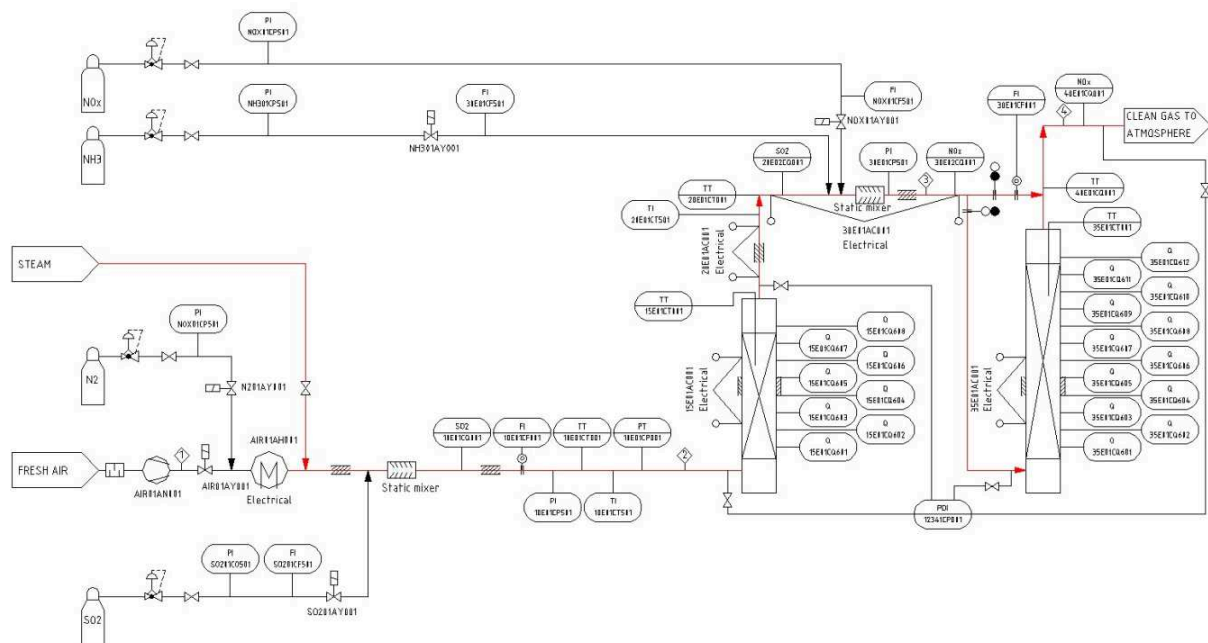


Abbildung 17: R&I der Gesamtanlage zur simultanen Abscheidung

5.2 Visualisierung der Messdaten

Um alle relevanten Messdaten und Signale nicht vor Ort ablesen zu müssen, wird eine Visualisierungssoftware verwendet, die alle Daten sammelt und grafisch wiedergibt.

In Abbildung 18 ist die grafische Oberfläche mit allen relevanten Apparaten der Versuchsanlage dargestellt. So kann man per Mausklick Ventile öffnen und schließen, den Durchfluss des Gebläses einstellen und die Dampfmenge steuern. Für die Konzentrationsmessung am Testreaktor gibt es eine weitere Darstellung. In Abbildung 18 oben in der Mitte erkennt man die Konzentrationen des NO_x in ppm in zwei eingerahmten Feldern. Zwei Messgeräte sind am Reaktor angeschlossen, wobei nur das URAS-Messgerät verwendet wird, da es unempfindlich gegen auftretenden NH_3 -Schlupf ist. Der Raster mit den Buttons S7 bis S18 stellt die Messstutzen dar. Messstutzen sind jene Anlagenkomponenten, an denen mittels Schlauchkonstruktionen die NO -Konzentration im Rauchgas gemessen werden kann (vgl. Abbildung 31).

Wird zum Beispiel eine Messung auf 450 mm Koksbedhöhe durchgeführt, muss vorher auf den Button S8 geklickt werden. So kann man nachvollziehen, zu welcher Uhrzeit und an welchem Messstutzen die Messung durchgeführt bzw. welche Konzentration an NO_x gemessen wird. Bei Profilmessungen wird von S7 bis S15 durchgeklickt (vgl. Abbildung 20).

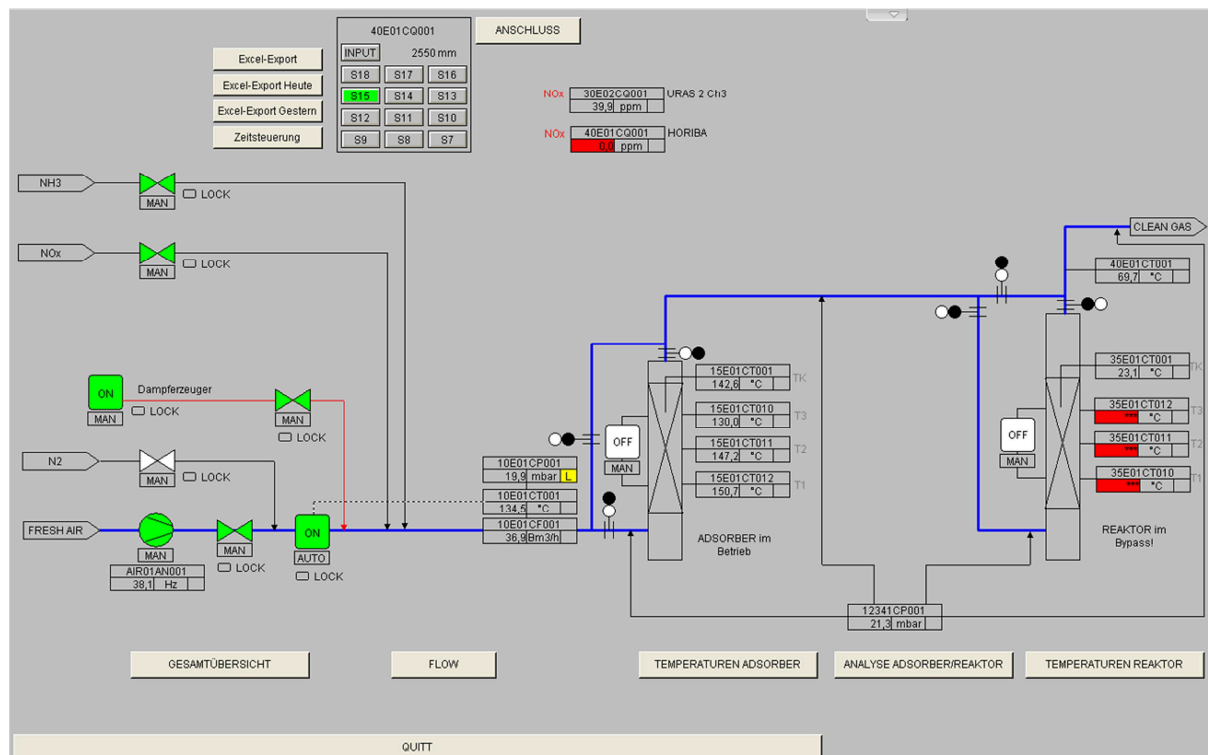


Abbildung 18: Darstellung der Visualisierungssoftware des Testreaktors

Die grauen Buttons (Gesamtübersicht, Flow, Temperaturen-Adsorber, Analyse-Adsorber) am unteren Ende der Darstellung zeigen den zeitlichen Verlauf von Temperatur oder Durchfluss bzw. den Verlauf der Konzentrationen. Abbildung 19 zeigt eine Gesamtübersicht, in denen

alle relevanten Daten zusammengefasst und über eine Zeitachse aufgetragen sind. Sie gibt einen guten Überblick bei der Ursachensuche, wenn Störungen oder Unregelmäßigkeiten auftreten.

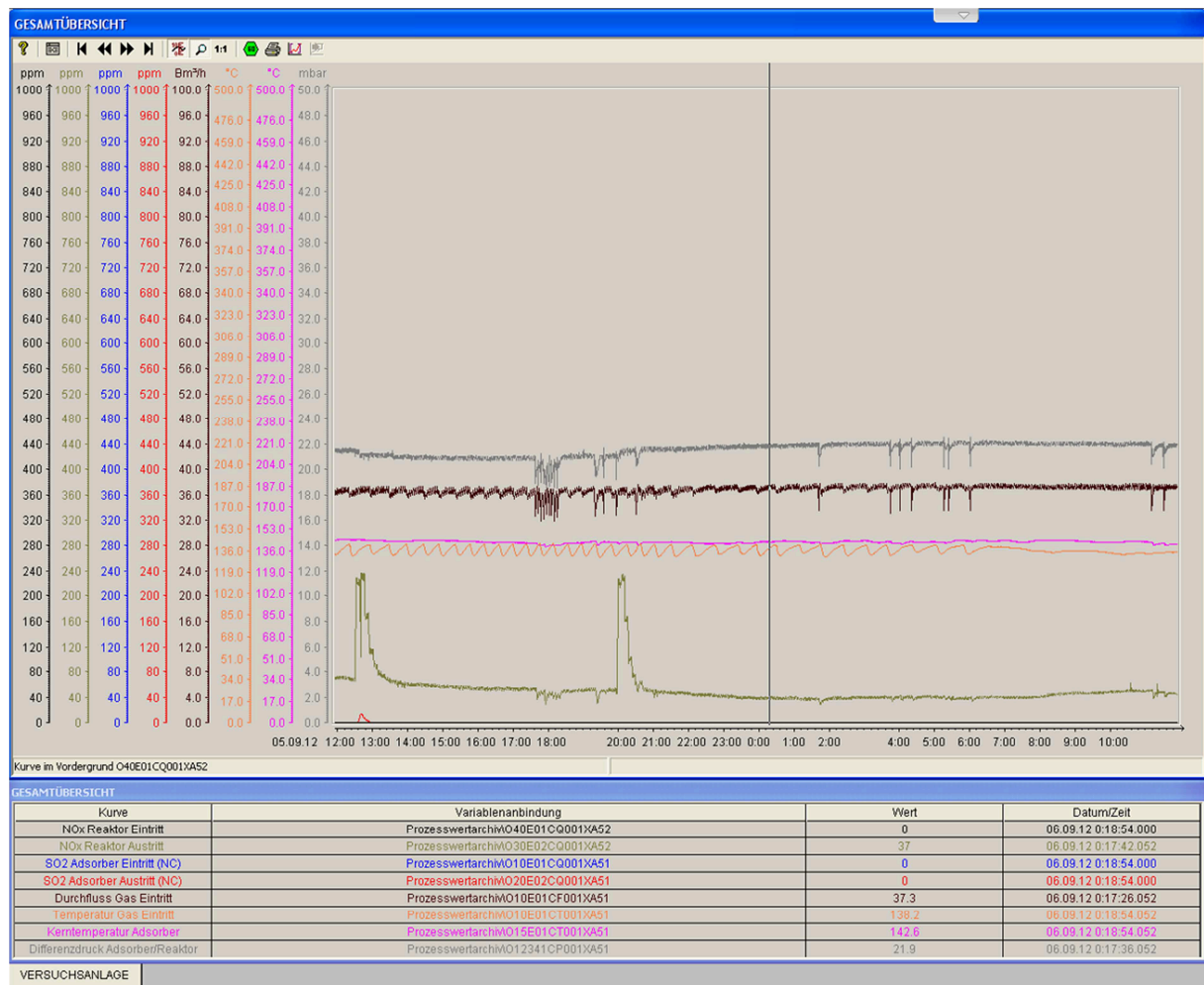


Abbildung 19: Gesamtübersicht der erfassten Parameter mit Zeitachse

Mit einem Klick auf den Analysebutton werden die NO_x-Konzentrationen (grüner Trend) über einer Zeitachse dargestellt (vgl. Abbildung 20). Außerdem kann man durch Anklicken der Buttons S7 bis S15 in der Hauptansicht die Höhe des Koksбетtes auswählen. In Abbildung 20 erkennt man eine NO_x Profilmessung. Wird der Messstutzen gewechselt z.B. von S7 auf S8, entspricht dies einem Sprung in der Visualisierung (orangeter Trend).

Führt man eine Profilmessung durch, entsteht durch das Weiterschalten der Messstutzen das dargestellte Treppemuster des orangenen Trends.

Die entsprechenden Koksбетthöhen können aus Tabelle 7 entnommen werden. Proportional zur Koksбетthöhe sinkt die Konzentration des NO_x.

Tabelle 7: Übersicht Messstutzen und dazugehörige Koksбетhöhen in [mm]

Stutzen	INPUT	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15*
Höhe	0	150	450	750	1050	1350	1650	1950	2250	2550

* S15 ist nach dem Reaktor angebracht

Der vertikale, schwarze Balken (vgl. Abbildung 20) dient als Cursor und kann mittels Drag & Drop der Zeitachse entlang verschoben werden. So kann zu jedem Zeitpunkt der gemessene Wert angezeigt werden.

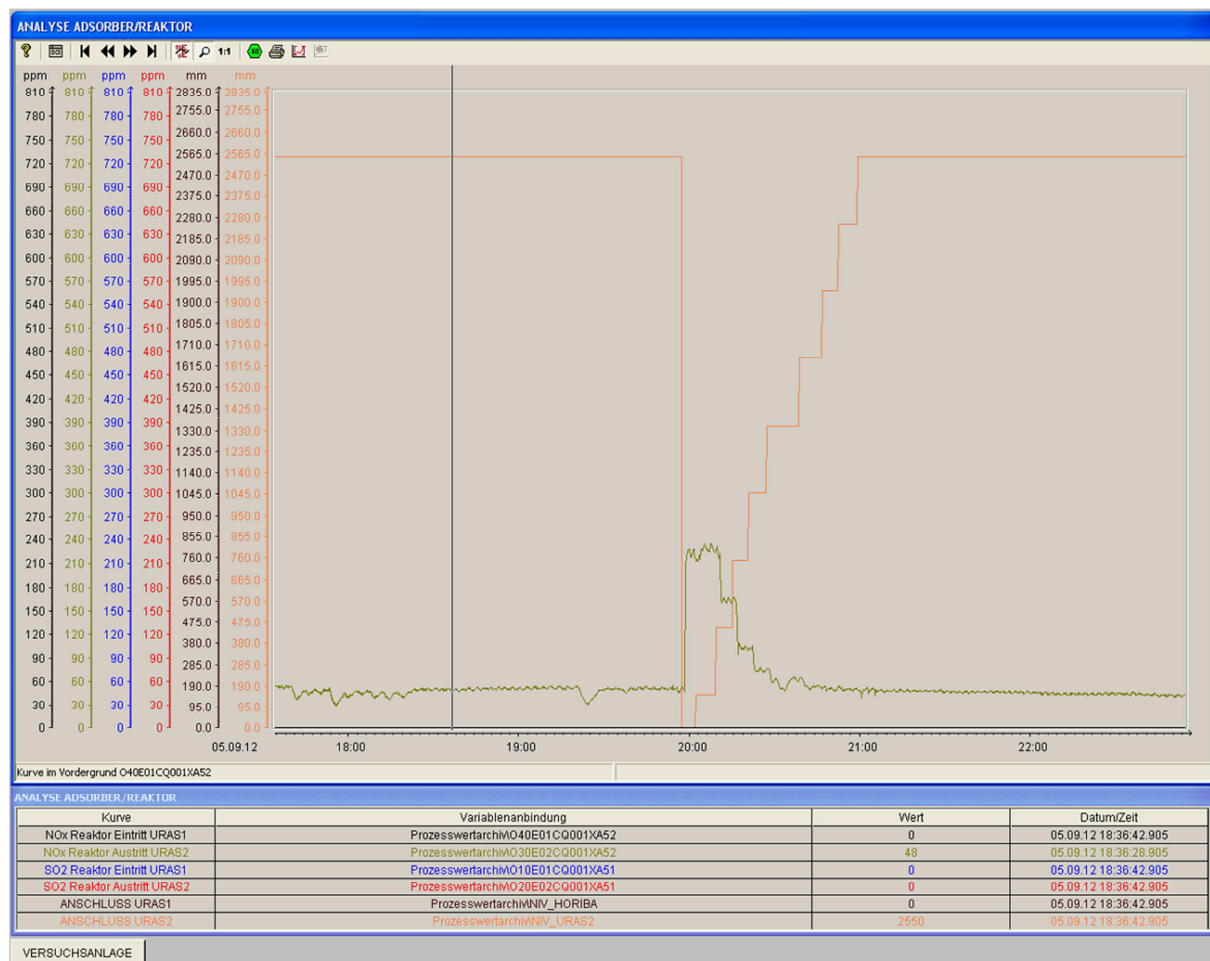


Abbildung 20: NO-Profilmessung über den Koksreaktor

5.3 Verwendete Messtechniken

In Kapitel 2.3 sind die größten Einflussfaktoren des CSCR[®]-Verfahrens beschrieben. Der Wasserdampfgehalt, die Temperatur, die Konzentration des Stickstoffmonoxids und die Ammoniakkonzentration sind wichtige Größen, die im Mittelpunkt der Versuche stehen. In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Messtechniken beschrieben, um qualitative und quantitative Werte der genannten Größen zu messen.



5.3.1 Gravimetrische Feuchtemessung

Einen bedeutenden Faktor bei der NO-Reduktion spielt der Wasserdampfgehalt im Rauchgas. Bei Rauchgasen, die aus Kohlekraftwerkskesseln stammen, liegt die Wasserdampfkonzentration bei 10% – 12% vol. In Müllverbrennungsanlagen können durch den inhomogenen Brennstoff „Müll“ Wasserdampfgehalte von bis zu 20% vol. auftreten. Bei Sinterabgasen schwankt die Rauchgasfeuchte zwischen 10% – 20% vol. abhängig von den eingesetzten Erzen und Zuschlagsstoffen. In Kapitel 2.3.2 ist beschrieben, wie stark der Wasserdampfgehalt die NO-Reduktion mit Ammoniak als Reduktionsmittel beeinflusst.

Bei den Versuchen an der Versuchsanlage wird eine gravimetrische Feuchtemessung durchgeführt, um die Rauchgasfeuchte zu bestimmen. Vor jedem Versuch wird am Eingangsstutzen (INPUT) ein Absauggerät angehängt. Ohne die vorherige Bestimmung der Feuchte im Rauchgas kann keine seriöse Aussage über den Versuch getroffen werden.

Das Gas-Sample-Gerät ist für das korrekte Absaugen von Gasproben aus Rauchgasvolumenströmen ausgelegt, um Emissions- und Immissionsmessungen bzw. maximale Arbeitsplatz Konzentrationsmessungen durchführen zu können. Die Messung erfolgt praktischerweise in situ. Das Gerät wird nach den VDI¹⁰ Richtlinien für ein physikalisch korrektes Absaugen eines Probevolumenstromes betrieben. Über eine integrierte Temperatur- und Druckmessung kann der Mikroprozessor Normvolumen oder Betriebsvolumen ausrechnen. Am Display können Norm- oder Betriebsvolumenstrom bzw. vorherrschender Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur abgelesen werden. Die Temperatur wird mittels klassischen Thermoelements Pt-100 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ gemessen, der Druck wird mit einer Genauigkeit von ± 2 hPa angegeben.

In Abbildung 21 werden die einzelnen Baugruppen im Gerät dargestellt, die die Rauchgasprobe durchläuft. Der Absorber-Bauteil entspricht dem Silicagel-Glaszylinder.

¹⁰ Verein Deutscher Ingenieure

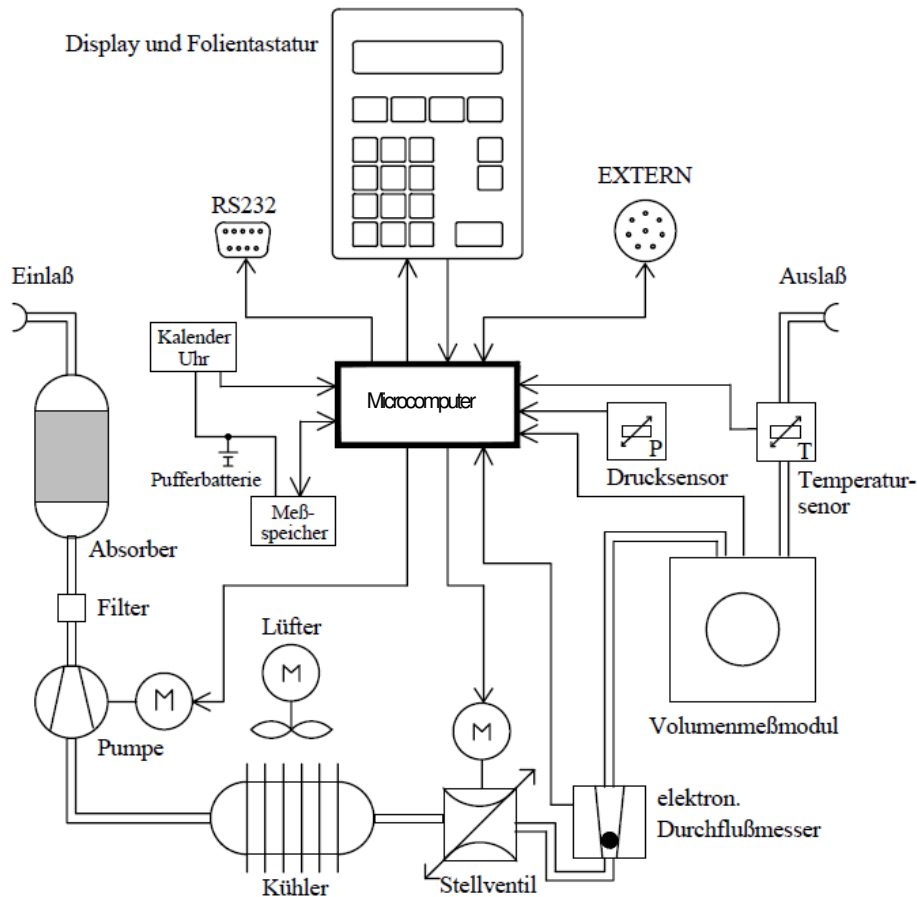


Abbildung 21: Gaslaufplan [38, S.9]

Der Glaszylinder wird komplett mit trockenem Silicagel gefüllt und abgewogen. Die blaue Farbe des Silicagels wandelt sich bei Feuchtaufnahme in rosa Farbe um (vgl. Abbildung 22). Nun wird der Zylinder in das Absauggerät eingebaut (vgl. Abbildung 23).



Abbildung 22: Verfärbung des Silicagels bei Wasseraufnahme

Ein Schlauch – ausgehend vom INPUT-Stutzen (vgl. Tabelle 7) – wird an das Absauggerät angeschlossen. Durch Betätigen des Start-Knopfes wird ein Probevolumen mit vordefinierter Menge aus dem Rauchgas abgesaugt. Die eingestellte Menge beträgt bei allen Versuchen

250 Nl (Normliter) mit einer Absaugrate von 5 Nl/min. Die Dauer des gesamten Absaugvorganges beträgt ca. 50 Minuten. Das Rauchgas wird durch den mit Silicagel gefüllten Behälter gesaugt. Dabei entzieht das Gel dem abgesaugten Probevolumen die Feuchtigkeit. Bei der Aufnahme des Wassers durch das Silicagel stellt man eine Verfärbung der Silicagel-Körner fest. Nachdem 250 Nl abgesaugt werden, wird der Glaszylinder entfernt und erneut gewogen.



Abbildung 23: Gas-Sample-Gerät für die Feuchtemessung

Es ist eine Zunahme der Gesamtmasse festzustellen. Die Differenz der verwogenen Werte vor und nach dem Absaugvorgang ergibt die Menge an Wasser, welche der Probe entzogen wird. Schließlich muss von der Wassermasse auf das Normvolumen mittels der theoretischen Normdichte von Wasserdampf von $0,8 \text{ kg/Nm}^3$ (273,15 K; 1,013 bar) umgerechnet werden. Das abgesaugte Volumen (250 Nl) wird zum errechneten Volumen addiert und über eine Prozentrechnung zurück auf den vorherrschenden Wasserdampfgehalt im Rauchgas gerechnet.

Tabelle 8: Gas-Sample-Gerät; Herstellerangaben

DESAGA GS312	Einheit	Wert	Abweichung
Flow Rate	[Liter/min]	0,2 – 12	± 0,5 l / min
Volumen	[Liter]	1 – 9999	± 2%
Gastemperatur	[°C]	-10 bis +80	± 0,2°C
Luftdruck	[hPa]	500 – 1100	± 2 hPa
Abgesaugte Probe	[Norm Liter]	250	--
Absaugrate	[Norm Liter/min]	5	--

Obwohl eine Temperatur von ca. 140°C im Reaktorkern vorherrscht, kühlt das Probevolumen in den dünnen Schlauchleitungen außerhalb des Reaktors sehr schnell ab und erreicht Temperaturen unter 80°C. Die Abkühlung bewirkt ein Auskondensieren der Feuchte aus dem Probevolumen. Um das auskondensierte Wasser nicht zu verlieren, wird dieses von der Pumpe mitangesaugt und in den Glaszylinder transportiert. Dort wird das Wasser dann vom Silicagel aufgenommen und mitberücksichtigt.

5.3.2 Nasschemische NH₃-Schlupfmessung mit photooptischer Auswertung

Die wichtigste Messung bei den Versuchsreihen II – IV ist die Bestimmung des gasförmigen NH₃-Gehaltes im Rauchgas beim Verlassen des Reaktors. Der unverbrauchte, gasförmige Ammoniak, welcher mit dem Rauchgas über den Kamin ins Freie strömt, wird als Ammoniakschlupf bezeichnet.

Wie bei der gravimetrischen Feuchtebestimmung im Rauchgas wird auch bei der nasschemischen Ammoniak-Schlupfmessung mit demselben Absauggerät gearbeitet. Am Reaktoraustritt wird eine definierte Menge von 100 Nl (Normliter) mit einer Absaugrate von 3 Nl/min abgesaugt. Das Rauchgas nach dem Reaktor hat eine Temperatur von 140°C, kühlt aber sehr schnell auf ca. 70°C vor dem Kamin ab.

Zwischen Reaktoraustritt und Kamin gibt es einen letzten Messstutzen (S15). Von dort aus wird das Rauchgas über eine Schlauchleitung abgesaugt. Die 100 Nl durchwandern zwei Glasflaschen wie in Abbildung 24 dargestellt. Diese Glasflaschen sind mit 0,05 molarer Schwefelsäurelösung gefüllt. Der Füllstand vor dem Absaugvorgang beträgt in beiden Flaschen 25 ml. Der rechte Anschluss ist am letzten Messstutzen (S15) zwischen Reaktoraustritt und Kamin angeschlossen. Der linke Anschluss führt zum Absauggerät. Ein Absaugvorgang dauert ca. 35 min.



Durch die stark saure Umgebung (pH-Wert ~ 1) in den Glasflaschen wird dem Rauchgas beim Durchwandern der gasförmige Ammoniak entzogen. Das NH_3 -Molekül reagiert mit den H_3O^+ -Ionen in der Schwefelsäurelösung zu Ammonium NH_4^+ -Ionen. So wird bei ausreichend hoher Konzentration der Schwefelsäure der gesamte gasförmige NH_3 in einen gelösten, ionisierten Zustand übergeführt. Sinkt die Temperatur unter 100°C , kondensiert Wasserdampf aus, und der im Rauchgas enthaltene gasförmige Ammoniak kann sich im Kondensat lösen. Das Kondensat, welches mit Ammoniak angereichert sein kann, wird vom Absaugapparat erfasst und wandert in die Glasflaschen. So kann sichergestellt werden, dass auch der im Kondensat gelöste Ammoniak erfasst wird.



Abbildung 24: Glasflaschen mit Schwefelsäurelösung beim Absaugvorgang

Nach Ende des Absaugvorganges wird der Inhalt beider Glasflaschen in einen Messbecher zusammen gemischt. Die Aufbereitung der vorhandenen Probe beginnt mit dem Einstellen des pH-Wertes, da der Inhalt der Messküvetten nur in einem gewissen pH-Bereich mit den gelösten Ammoniumionen reagiert. Die Probe wird mittels 10% vol. NaOH-Lösung bearbeitet und ein pH-Wert zwischen 4 und 9 eingestellt. Abschließend wird die Probe in einen Messzylinder mit definiertem Volumen (z.B. 500 ml) gefüllt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Aus diesem definierten Probevolumen wird jetzt eine Menge von 0,1 ml mittels handelsüblicher Pipette heraus pipettiert und in eine Messküvette zur Bestimmung von Ammonium-Ionen übergeführt. Der Inhalt der Messküvette reagiert nun mit der pipettierten Probe (vgl. Abbildung 25). Die Reaktion mit dem Ammonium erzeugt eine Färbung des Inhaltes.

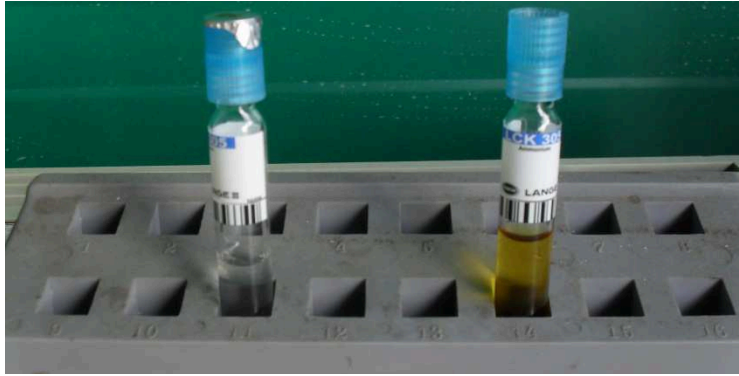


Abbildung 25: Messküvetten: links unbenutzt; rechts Ammoniumnachweis



Abbildung 26: Photometer mit Messküvette

Die Färbung wird dann mittels Photometer (vgl. Abbildung 26) und dem Lambert-Beer'schen Gesetz (vgl. F17) in eine Konzentration (mg/ml) umgerechnet.

$$E_{\lambda} = \lg\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (\text{F17})$$

I_1 : Intensität des transmittierten Lichtes

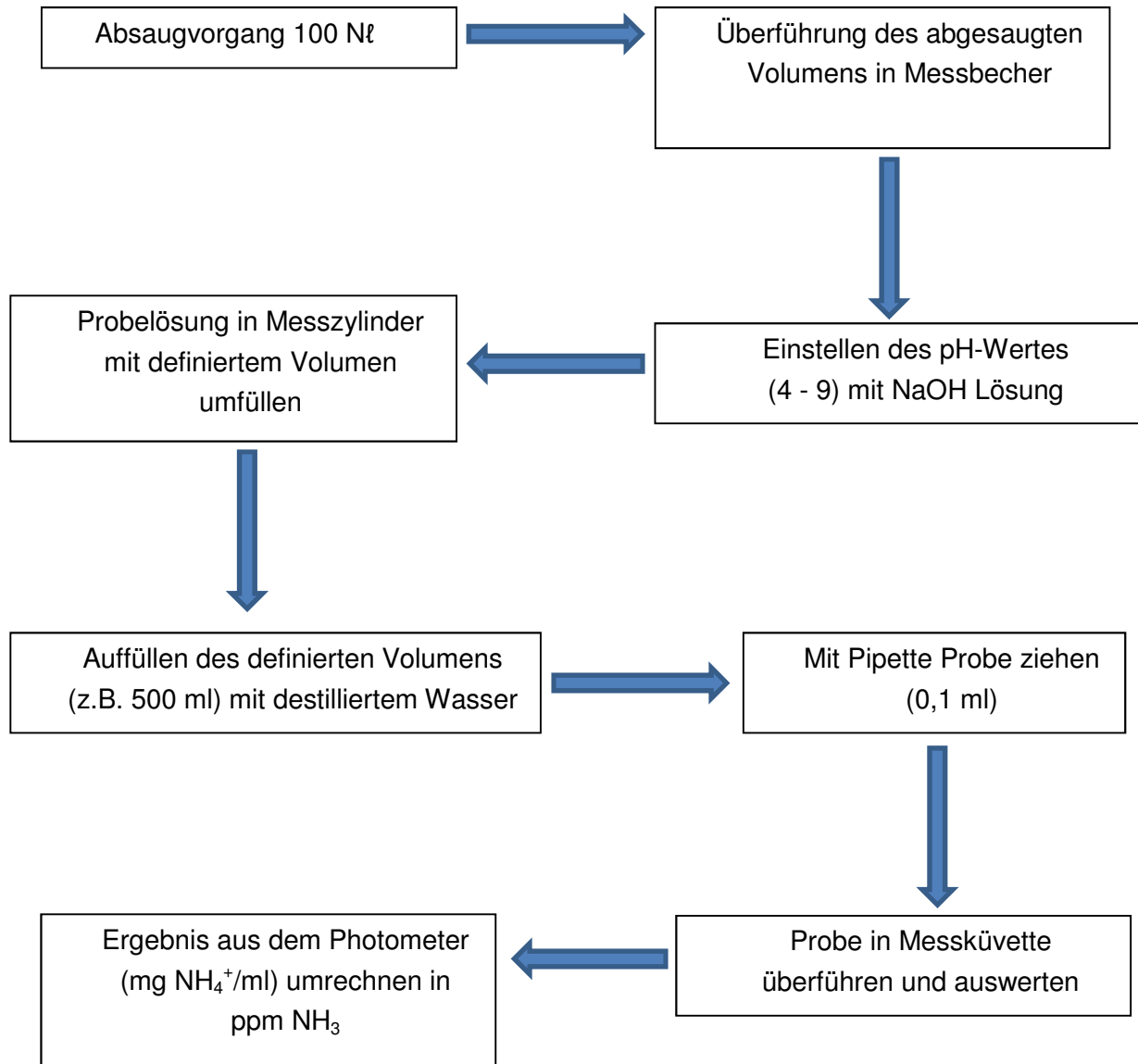
I_0 : Intensität des einfallenden (eingestrahnten) Lichtes

c : Stoffmengenkonzentration der absorbierten Substanz in der Flüssigkeit [mol/l]

ε_{λ} : dekadischer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ . Dieser ist eine für die absorbierende Substanz spezifische Größe und kann unter anderem vom pH-Wert oder vom Lösungsmittel abhängen.

d : Schichtdicke des durchstrahlten Körpers

Dieser Wert wird auf die Ausgangslösung (z.B. 500 ml) hochgerechnet. Um schlussendlich den NH_3 -Gehalt in ppm im Rauchgas zu bestimmen, muss das Verhältnis der beiden Molekulargewichte ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) eingesetzt werden und von mg/Nm^3 in ppm umgerechnet werden.



Da diese Methode der Ammoniakschlupf-Messung diskontinuierlich verläuft, bedeutet das einen Informationsverlust bezüglich der Messwert-Peaks. Die gemessene Konzentration ist immer als Durchschnittskonzentration im Zeitraum der Absaugung zu sehen.

5.3.3 NO-Konzentrationsmessung

Die Bestimmung der Stickstoffmonoxid-Konzentration im Abgas wird mit dem URAS 10 E (vgl. Abbildung 27) als Multikomponenten-Analysator für Infrarot-aktive Gase und Sauerstoff durchgeführt.





Abbildung 27: URAS 10 E Analysegerät

Das Prinzip des Messverfahrens beruht auf der Eigenschaft von heteroatomigen Gasen, infrarote Strahlung im Wellenlängenbereich λ von 2 μm bis 8 μm zu absorbieren. Das Verfahren wird auch NDIR (Nicht Dispersive Infrarot Analyse) genannt. Zwischen der gemessenen Absorption und der Konzentration der zu messenden Komponente besteht ein exponentieller Zusammenhang über das Lambert-Beer'sche Gesetz (vgl. F17). Die Küvette ist in der Durchflussrichtung vertikal in zwei Hälften geteilt. In die eine Hälfte wird das zu analysierende Rauchgas geleitet, in der anderen Hälfte befindet sich ein Vergleichsgas (z.B. Stickstoff). Die vom Strahler ausgesandte Infrarotstrahlung trifft abwechselnd die durchflossene Rauchgasseite und die Vergleichsgasseite der Küvette.

Bevor das Konzentrationsmessgerät verwendet werden kann, muss es mit einem zertifizierten Kalibriergas kalibriert werden. Der Inhalt des Kalibriergases setzt sich aus jenen Komponenten (z.B. NO, SO₂, CO) zusammen, die später im Reaktor gemessen werden sollen. Die exakte Konzentration (ppm) der Komponenten im Kalibriergas wird vom Hersteller angegeben. Mit diesen Informationen kann die Kalibrierung des URAS-Messgerätes durchgeführt werden. Außerdem wird ein Nullpunktgleich durch Messung eines NO-freien Gases (z.B. Luft) vorgenommen.

Das URAS-Messgerät reagiert sehr träge auf Änderungen von Konzentrationen. Die Anzeigeverzögerung der Konzentrationsausgaben ist abhängig von der Länge der Messküvette und von der Länge der Messgaszuleitung bzw. dem Messgasdurchfluss. Es dauert ca. zwei Minuten bis eine Veränderung z.B. Erhöhung oder Erniedrigung der NO-Aufgabe am Ausgabedisplay wahrgenommen wird. Die laut Hersteller angegebenen Messbereiche der zu messenden Komponenten sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Messkomponenten und kleinste Messbereiche des URAS

Messkomponenten	Kurzname	Einheit	Messbereich
Kohlenmonoxid	CO	ppm	0 – 200
Stickstoffmonoxid	NO	ppm	0 – 1000
Schwefeldioxid	SO ₂	ppm	0 – 1000
Sauerstoff	O ₂	vol. %	0 – 25

5.3.4 Gasaufbereitung – Kondensator

Laut Spezifikationen des URAS-Messgerätes muss das zu messende Gas einen geeigneten Kondensator (vgl. Abbildung 28) vorgeschaltet bekommen, um trockene Gasmessungen durchführen zu können. Wasserdampf im Analysestrom verfälscht den Messwert. Deswegen wird ein tragbarer Kondensator bei allen Versuchen vorgeschaltet. Er dient dazu, das zu untersuchende Rauchgas vom Wasserdampf zu trennen und trocken zu messen. Es kann vorkommen, dass sich ein kleiner Teil der zu messenden Komponenten im Wasser löst und auskondensiert. NO gilt als schwerlösliches Gas und ist somit nicht betroffen. Die Gaseingangstemperatur wird mit max. 80°C angegeben. Die 80°C werden im Absaugsystem aber nicht erreicht, da der Weg vom Messstutzen bis zum Kondensator einige Meter lang ist, und sich das Gas dadurch schnell abkühlt. Die Gasausgangstemperatur kann zwischen 2°C und 15°C eingestellt werden. Die Werkseinstellung ist mit 5°C und einer Stabilität von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ festgelegt.



Abbildung 28: Kondensatorbox

5.3.5 Systematische Messfehleranalyse

Bei der Verwendung von Analysegeräten in der Umwelttechnik kommt es vor, dass Messgeräte mit der Zeit von ihrer Kalibrierung abweichen. Deswegen muss man sie regelmäßig mit einem zertifizierten Prüfgas nachkalibrieren. Außerdem bedingt die sensible Messtechnik – um kleinste Gasmoleküle nachzuweisen – Messungenauigkeiten, die nicht vermieden werden können. Deswegen werden vom Hersteller Messungenauigkeiten bei den Konzentrationsmessungen angegeben.

Eine dieser Abweichungen ist die sogenannte Nullpunktdrift. Nullpunktdrift bedeutet eine Verschiebung des Nullpunktes. Dieser wird beim URAS mit $\leq 1\%$ des kleinsten Messbereiches pro Woche angegeben. Bei 1000 ppm entspricht das 10 ppm pro Woche. Dieser Wert kann nicht bestätigt werden. In dem Zeitraum der Versuche hat sich gezeigt, dass pro Monat eine ca. 5 ppm-Abweichung eingetreten und nachjustiert worden ist.

Als Nachweisgrenze bezeichnet man jene Grenze, unter der kein exakter Messwert wiedergegeben werden kann. Diese beträgt bei dem verwendeten Analysegerät $\leq 0,5\%$ der Messspanweite. Bei 1000 ppm entspricht das 5 ppm. Dieser Wert kann bestätigt werden, da auch bei keiner Aufgabe von NO das URAS-Messgerät einen Wert von 0 – 5 ppm ausgibt.

Neben der Nullpunktdrift und der Nachweisgrenze gibt es außerdem Anzeigeschwankungen, die berücksichtigt werden müssen. Diese gibt der Hersteller mit $\pm 0,2\%$ der Messspanne des kleinsten Messbereiches an. Das bedeutet ± 2 ppm bei einem Messbereich von 1000 ppm.

Ein nicht unbedeutender Faktor ist die Umgebungstemperatur. Sie hat großen Einfluss auf die Konzentrationsmessung. Der Messfehler wird mit steigender Temperatur größer (vgl. Tabelle 10). Da das zu messende Rauchgas einen Kondensator durchläuft, wird die Gastemperatur konstant bei ca. $5^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ gehalten. Der Nullpunkt wird bei derselben Temperatur mit einem zertifizierten Prüfgas eingestellt. Der Temperatureffekt kann somit vernachlässigt werden. Tabelle 10 zeigt die Abweichungen der Messwerte in den einzelnen Szenarien. Die reale Messwertabweichung beträgt 3 – 7 ppm. Bei einer Eingangskonzentration von 230 ppm beträgt die maximale messtechnische Abweichung 3% (7 ppm).



Tabelle 10: Messwertabweichungen

	Einheiten	Maximaler Fehler	Minimaler Fehler	Realer Fehler
Nullpunktdrift	[ppm]	10	0	0
Anzeigeschwankung	[ppm]	2	-2	± 2
Nachweisgrenze	[ppm]	5	5	5
Temperatureinfluss	$^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{ppm}$ Abweichung	$10^{\circ}\text{C} \rightarrow 10$ ppm	$5^{\circ}\text{C} \rightarrow 0$ ppm	$5^{\circ}\text{C} \rightarrow 0$ ppm
Gesamt	[ppm]	27 ppm	3 ppm	3 – 7 ppm

5.4 Verfahrensbeschreibung

Der Prozessablauf im Versuchsreaktor bzw. die durchgeführten Versuchsreihen sind Inhalt dieses Abschnittes.

Um möglichst realistische Bedingungen im Vergleich zur Großanlage vorzufinden, wird die Anlage auf einen 24h-Betrieb ausgelegt. Der Reaktordurchmesser des Versuchsreaktors ist verkleinert, die Höhe des Versuchsreaktors ist von der Großanlage des Kunden übernommen worden. Die meisten Testreaktoren diverser Veröffentlichungen sind im Labormaßstab aufgebaut. Im Gegensatz dazu ist es mit der Versuchsanlage der Firma Integral – auf Grund der Größe – möglich, vergleichbare Ergebnisse für die Großanlage zu erzielen. Die Koksбетhöhe beträgt 2550 mm Aktivkoks, welche der realen Koksschüttung der Großanlage entspricht. Der Koks ist vom Kunden zur Verfügung gestellt worden.

Prozessablauf

Luft wird mit einem Gebläse angesaugt und mit einem Wärmetauscher vorgewärmt, bevor diese in den Reaktor eintritt. Der Wärmetauscher wird auf ca. 136°C eingestellt. Bevor die Luft den Wärmetauscher passiert, wird über eine kleine Zuleitung NO eingedüst. Die dosierte Menge an NO kann über einen Rotameter eingestellt werden (vgl. Abbildung 29). Die geregelte Größe ist der Volumenstrom NO in Normlitern pro Stunde (Nl/h).

Über einen Dampferzeuger wird Wasserdampf produziert und in den Rauchgasstrom geleitet. Durch eine zweite Zuleitung wird Ammoniak zudosiert. Die eingedüste Menge an Ammoniak kann wieder über einen Rotameter geregelt werden (vgl. Abbildung 29). Die geregelte Größe ist der Volumenstrom NH_3 in Normlitern pro Stunde (Nl/h).





Abbildung 29: Rotameter zur NO- und Ammoniakregelung

Das Rauchgas – bestehend aus Luft, NO, NH₃ und Wasserdampf – wird in einem Mischerbauteil durchgemischt und tritt anschließend 150 mm über dem Reaktorboden in den Reaktor ein. Das Rauchgas fließt nach dem Eintritt in vertikaler Richtung nach oben und durchströmt dabei die Koksschüttung. Nach 2550 mm Koksбетhöhe tritt das Rauchgas am oberen Ende des Reaktors seitlich aus und strömt über ein Rohr in Richtung Kamin. Anfallendes Kondensat wird in einem Fass unterhalb des Kamines aufgefangen und entsprechend entsorgt.

Die erforderlichen Temperaturen im Reaktor werden über Heizmatten erzeugt, die außen am Rohr angebracht sind (vgl. Abbildung 30). Mittels einer Glühmaschine werden die Heizmatten mit Strom versorgt und wandeln diesen über einen Heizwiderstand in Wärme um. Die Temperatur im Reaktor wird auf 140°C eingestellt. Temperatursensoren liefern Temperatursignale zurück an die Glühmaschine. Zusätzlich ist ein Thermoelement in der Mitte des Reaktors eingebaut und überwacht die Kerntemperatur des Reaktors. Das komplette Testreaktorsystem ist mit Isolierungen überzogen, um Wärmeverluste entgegen zu wirken.



Abbildung 30: Heizmatteninstallation

Der Testreaktor hat 9 Messstutzen (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 31), an denen die Konzentrationen gemessen werden können. Durch Schlauchmontage ist ein einfacher Wechsel der Verbindung zwischen Input des Analysegerätes und Messstutzen möglich und vereinfacht die Profilmessungen.



Abbildung 31: CSCR[®]-Reaktor; Heizmattenverkabelung, Isolierung und Messstutzen mit Schlauchverbindungen

Versuchsreihe I

Der erste durchgeführte Test soll die NO-Adsorptionsfähigkeit des eingesetzten Aktivkokses feststellen. Damit kann eine Aussage über den Zustand des Kokses getroffen werden. Außerdem gibt der Adsorptionstest einen Hinweis darauf, wie lange NO aufgenommen werden kann, bevor die Durchbruchkonzentration über dem Grenzwert liegt, falls die NH₃-Eindüsung ausfallen würde. Im Allgemeinen gilt ein schlechtes NO-Adsorptionsverhalten des Aktivkokses (vgl. Kapitel 2.3.1.1).

Versuchsreihe II

Die zweite Versuchsreihe soll klären, ob der NO-Reduktionsgrad von 80% bei 2550 mm Koksбетhöhe – bei einem maximalen Ammoniakschlupf von 30 ppm bezogen auf das trockene Rauchgas – erreicht wird. Die Ergebnisse sind firmenintern evaluiert und anschließend dem Kunden übermittelt worden. Die Aufgaben an NO und NH₃ sind mehrere Tage hindurch variiert worden. Der Wasser- und Sauerstoffgehalt sowie die Leerrohrgeschwindigkeit und die Temperatur im Reaktor sind konstant gehalten worden.

Die Aufgabe an NO_x beträgt 220 – 230 ppm am Eingang des Reaktors. Um den NO-Abscheidegrad von 80% zu erreichen, wird die Ammoniakdosierung dementsprechend justiert. Eine Messreihe mit 6 Nl/h Ammoniak und eine Messreihe von 7 Nl/h Ammoniak wird durchgeführt und verglichen. Der Ammoniakschlupf wird regelmäßig gemessen.

Versuchsreihe III

Die dritte Versuchsreihe wird bei 2550 mm Koksбетhöhe durchgeführt. Die Fragestellung bezieht sich auf den NO-Abscheidegrad, wenn der Wasserdampfgehalt im Rauchgas variiert. Die eingestellten Wasserdampfkonzentrationen betragen 6%, 12%, 16-17% und 20% – bezogen auf das Volumen. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes im Reaktor werden Profilmessungen durchgeführt, und das Reduktionspotential beim jeweiligen Wasserdampfgehalt untersucht. Die Eintrittskonzentration des Stickstoffmonoxids NO beträgt 220 – 230 ppm, als Reduktionsmittel wird eine Ammoniakmenge von 6 Nl/h bzw. 7 Nl/h eingestellt.

Versuchsreihe IV

Die vierte und letzte Versuchsreihe beinhaltet Desorptionsversuche. Diese sollen zeigen, bei welchen Temperaturen der am Koks gebundene Ammoniak desorbiert, und wie hoch die Konzentration des freiwerdenden Ammoniaks ist. Die Reaktortemperaturen werden langsam bis 425°C aufgeheizt. Der gesamte Reaktor wird während des Desorbiervorganges mit Stickstoff gespült, um sogenannten „Hot Spots“ vorzubeugen (vgl. Kapitel 5.1). Es werden stündlich Ammoniakschlupfmessungen durchgeführt, um eine Ammoniakschlupfkurve in Abhängigkeit von der Kerntemperatur im Reaktor zu generieren.



6 Versuchsergebnisse und Diskussion

Die neuen Erkenntnisse aus den Versuchsreihen erweitern das Firmen-Knowhow in der CSCR® -Technologie. Durch den realdimensionalen Aufbau der Versuchsanlage lassen die Testergebnisse Rückschlüsse auf die Großanlage zu. So kann mit den erhaltenen Ergebnissen aus der Versuchsreihe II die Koks-zirkulation im Wanderbettreaktor der Großanlage auf 2550 mm Koks-betthöhe optimiert werden. Die Versuchsreihen I, III und IV liefern wichtige Informationen über das Adsorptions-, Abscheide- bzw. das Desorptionsverhalten des Kokssystems im Reaktor. Die einzelnen Ergebnisse werden auf den folgenden Seiten präsentiert.

6.1 NO-Adsorptionsversuch, Versuchsreihe I

Der Adsorptionsversuch dauert sieben Stunden. Die eingestellten Parameter können aus Abbildung 32 entnommen werden. Schon nach wenigen Minuten wird eine NO-Austrittskonzentration auf dem untersten Messstutzen (S7, 150 mm Koks-betthöhe) gemessen, welche knapp unter der Eintrittskonzentration mit 220 ppm liegt. Auch am Reaktoraustritt (S15) wird nach kurzer Zeit ein Durchbruch gemessen. Der Reaktor wird danach sieben Stunden lang mit Stickstoffmonoxid beaufschlagt. Der rote Trend zeigt die NO-Konzentration nach einer zweiten Profilmessung am Ausgang nach sieben Stunden (vgl. Abbildung 32). Die NO-Konzentration am Reaktoraustritt (~120 ppm) hat bereits 50% der Eintrittskonzentration überstiegen. Somit werden die geforderten Grenzwerte bei alleiniger Adsorption des NO weit überschritten. Die schlechte NO-Adsorptionsfähigkeit des Aktivkokes kann durch diesen Versuch bestätigt werden, obwohl die Größe des Reaktors einen positiven Einfluss auf die NO-Adsorptionskapazität nimmt.

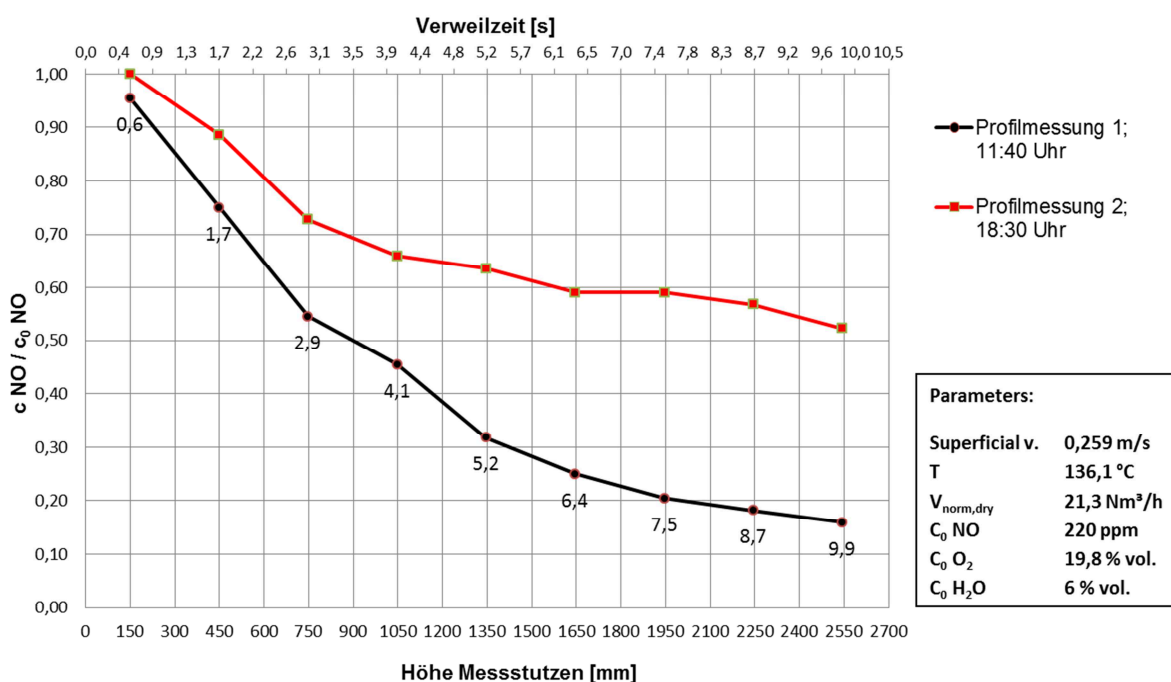
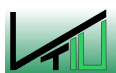


Abbildung 32: NO-Adsorptionsversuch



6.2 Ergebnisse aus der Versuchsreihe II, Reduktionsverhalten bei 2550 mm Koksбетhöhe

Die Versuchsreihe II ist - wie in der Problemstellung definiert steht - bedeutend für die Großanlage. Hier soll überprüft werden, ob der NO-Reduktionsgrad von 80% bei 2550 mm Koksбетhöhe mit einem maximalen Ammoniakslupf von 30 ppm trocken erreicht werden kann. Dieser Grenzwert wird kundenseitig vorgegeben. Die beiden Parameter Aufgabe von NO und Aufgabe von Ammoniak werden über mehrere Wochen variiert. Nach Durchführung der Versuche können die Ergebnisse positiv beurteilt werden. Die geforderte Abscheidung von 80% der NO-Eintrittskonzentration kann erfolgreich nachgewiesen werden. Dabei bleibt der gemessene Ammoniakslupf unterhalb des Grenzwertes.

Die Wasserdampfkonzentration wird bei Versuchsreihe II auf einen fixen Wert von 12% vol. eingestellt. Abbildung 33 zeigt eine Gegenüberstellung des Stöchiometrieverhältnis NH_3 zu NO der Aufgabe. Zusätzlich wird die NO-Konzentration am Ausgang des Reaktors und der dazugehörige Ammoniakslupf im Diagramm eingetragen. Damit sind die Zusammenhänge zwischen Aufgabe, NO-Konzentration am Ausgang und der NH_3 -Slupf sichtbar. Die NO-Eingangskonzentration ist im Mittel auf 235 ppm eingestellt worden. Der erzielte Abscheidungsgrad schwankt um 85% bei einem durchschnittlichen Slupf von ca. 25 ppm NH_3 . Vergleicht man die Trendlinien der Messwerte, schneiden sich diese bei einem Stöchiometrieverhältnis knapp über 1,00. Das bedeutet einen leichten Überschuss von Ammoniak.

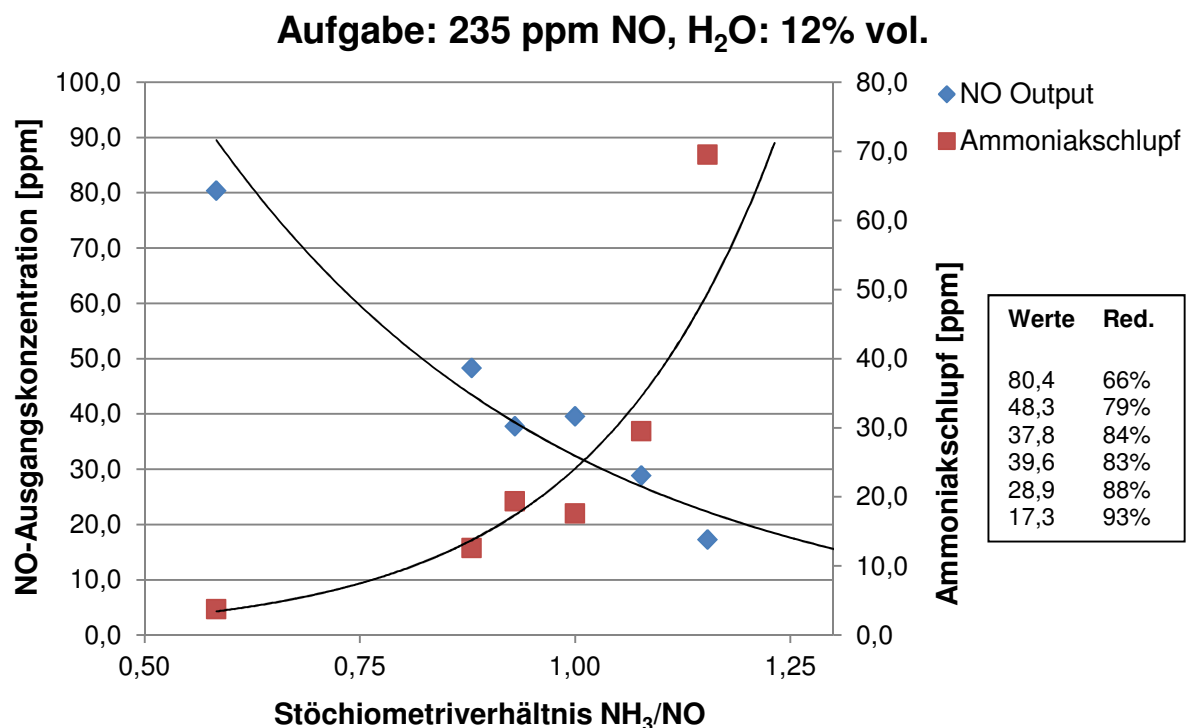


Abbildung 33: Abhängigkeit des NO-Umsatzes vom Stöchiometrieverhältnis und vom Ammoniakslupf

Aus Tabelle 11 sind die Aufgabemengen ersichtlich, welche größtenteils äquimolar eingestellt sind. Führt man Tabelle 11 in ein Diagramm zusammen, kann eine Abhängigkeit des NO-Umsatzes vom Stöchiometrieverhältnis und vom Ammoniakschlupf dargestellt werden (vgl. Abbildung 33).

In Tabelle 11 zeigt die erste Spalte den Tag und die Uhrzeit, an welchem die Messung durchgeführt worden ist. Die Aufgabemengen an NO und Ammoniak sind in den folgenden Spalten ersichtlich. Weiters werden die Eingangs- und Ausgangskonzentrationen von NO beschrieben. Die verfahrenstechnisch relevanten Daten wie Normvolumenstrom trocken, Betriebsvolumenstrom feucht, die Temperatur bei Reaktoreintritt bzw. die Leerrohrgeschwindigkeit werden parallel dargestellt. Die letzten beiden Spalten geben den NO-Reduktionsgrad mit dem dazugehörigen Ammoniakschlupf als wichtigsten Teil der Versuchsreihe II wieder. Die Schwankungen bei den Volumenströmen bzw. der Leerrohrgeschwindigkeit sind auf die äußeren Bedingungen wie Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck zurückzuführen. Diese zwei Parameter nehmen Einfluss auf die angesaugte Luftmenge durch das Gebläse. Auch die Luftvorwärmung schwankt um die $\pm 2^\circ\text{C}$ bei den eingestellten 136°C .





Tabelle 11: Ergebnisse zur Versuchsreihe II, 2550 mm Koksбетhöhe, 12% vol. Wasserdampfgehalt

	NH ₃	NO _x	NO _x -Inlet	NO _x -Outlet	Gasflow,dry	Gasflow,wet	Temperature Reactor Inlet	Superficial velocity	NO _x Reduction	NH ₃ Slip,dry
	Nl/h	Nl/h	ppm	ppm	Nm ³ /h	Bm ³ /h	°C	m/s	%	ppm
4.6. (11am)	3,5	6	227,9	80,4	21,0	36,3	136,7	0,278	65	3,80
5.6. (14pm)	7	6,5	233,9	28,9	21,2	36,6	136,9	0,280	88	29,52
6.6. (11pm)	7	6,5	224,0	37,5	21,2	36,6	136,6	0,280	83	23,12
7.6. (14pm)	7,5	6,5	237,6	17,3	21,0	36,2	135,9	0,277	93	69,53
7.6. (20pm)	6,5-7	6,5-7	245,5	17,9	20,9	36	136	0,275	93	54,77
8.6. (19pm)	6,5	7	247,5	46	20,7	35,7	136	0,273	81	30,82
10.6.(17pm)	6,5-7	6,5-7	247	37,5	21,2	36,5	136,3	0,279	85	25,54
11.6.(12am)	5,5	5,5	213	45,8	21,2	36,5	136,7	0,279	78	15,19
11.6.(20pm)	6,5	6,5	241	35,6	21,0	36,3	136,7	0,278	85	13,93
12.6.(12am)	6,5	6,5	240,1	39,6	21,1	36,3	136,2	0,278	84	17,62
12.6.(19pm)	6-6,5	6,5-7	250,9	37,8	21,0	36,1	136,2	0,276	85	19,39
13.6.(11am)	5,5-6	6,5	241	48,3	21,2	36,7	137,3	0,281	80	12,63
13.6.(15pm)	6	6	223,8	42,2	21,2	36,6	137,3	0,280	81	11,11

6.3 Ergebnisse zur Versuchsreihe III, Variation des Feuchtegehalts

In kalorisch befeuerten Kraftwerksanlagen beträgt die Wasserdampfkonzentration in den Rauchgasen ca. 12% vol. Bei Müllverbrennungsanlagen kann der Anteil an Wasserdampf bis auf 20% ansteigen. Die Wasserdampfkonzentration in Sinteranlagen schwankt zwischen 12% vol. und 20% vol. Die großen Unterschiede kommen durch hydratisierte Wassereinschlüsse in den eingesetzten Erzen zustande. Beim Sintervorgang werden diese durch die hohen Temperaturen freigesetzt, es kommt zu einer Erhöhung der Wasserdampfkonzentration im Rauchgas.

Aus den Versuchen kann man schlussfolgern, dass eine erhöhte Wasserdampfmenge im Rauchgas eine Verschlechterung der NO-Abscheideleistung mit sich bringt. Bei 6% vol. Wasserdampf wird eine sehr gute Abscheidung erzielt. Bei einer Aufgabe von 6 Nl/h Ammoniak erkennt man, dass sich nach ca. vier Sekunden Verweilzeit keine signifikante Abscheidung mehr feststellen lässt (vgl. Abbildung 34, roter Trend). Es wird kein Schlupf gemessen. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass der komplette aufgegeben Ammoniak aufgebraucht wird und unterstreicht die Bruttogleichung nach Kleinschmidt (vgl. F15). Ein weiterer Versuch mit einer Aufgabe von 7 Nl/h Ammoniak erreicht eine NO-Abscheidung bis zu 95%, obwohl kein Schlupf gemessen wird.

Abschließend kann man sagen, dass 6% vol. Wasserdampfkonzentration keinen nennenswerten Einfluss auf das Abscheideverhalten hat und dieser Wert anzustreben ist. Bei einer Zunahme der Wasserdampfkonzentration auf 12% vol. verschiebt sich die Abscheidungskurve des NO nach oben (vgl. Abbildung 35). Außerdem wird bei 12% vol. ein Ammoniak schlupf von 20 – 30 ppm trocken gemessen (vgl. Tabelle 11).

Bei den Versuchen mit 17% vol. verschiebt sich die Abscheidungskurve abermals nach oben (vgl. Abbildung 36). Will man den NO-Abscheidegrad von 80% bei einer Wasserdampfkonzentration von 16 – 17% vol. erreichen, muss man die Ammoniakdosierung auf 7 – 8 Nl/h erhöhen. Proportional dazu steigt der Ammoniak schlupf an. Die Versuche haben gezeigt, dass bei einer Ammoniakaufgabe von 7 – 8 Nl/h zwar ein NO-Abscheidungsgrad von 85% erzielbar ist, jedoch der Schlupf auf 70 ppm, trocken ansteigt.

Dieselben Ergebnisse zeigen die Versuche mit 20% vol. Wasserdampf (vgl. Abbildung 37). Die geforderte Abscheideleistung wird nur mit einer überstöchiometrischen Ammoniakaufgabe erreicht, wobei der gemessene Ammoniak schlupf weit über den Grenzwert von 30 ppm trocken ansteigt. PM steht für Profilmessung.



6.3.1 NO-Reduktion bei 6% vol. Feuchte

NO Reduction with NH₃; Humidity = 6 % vol.

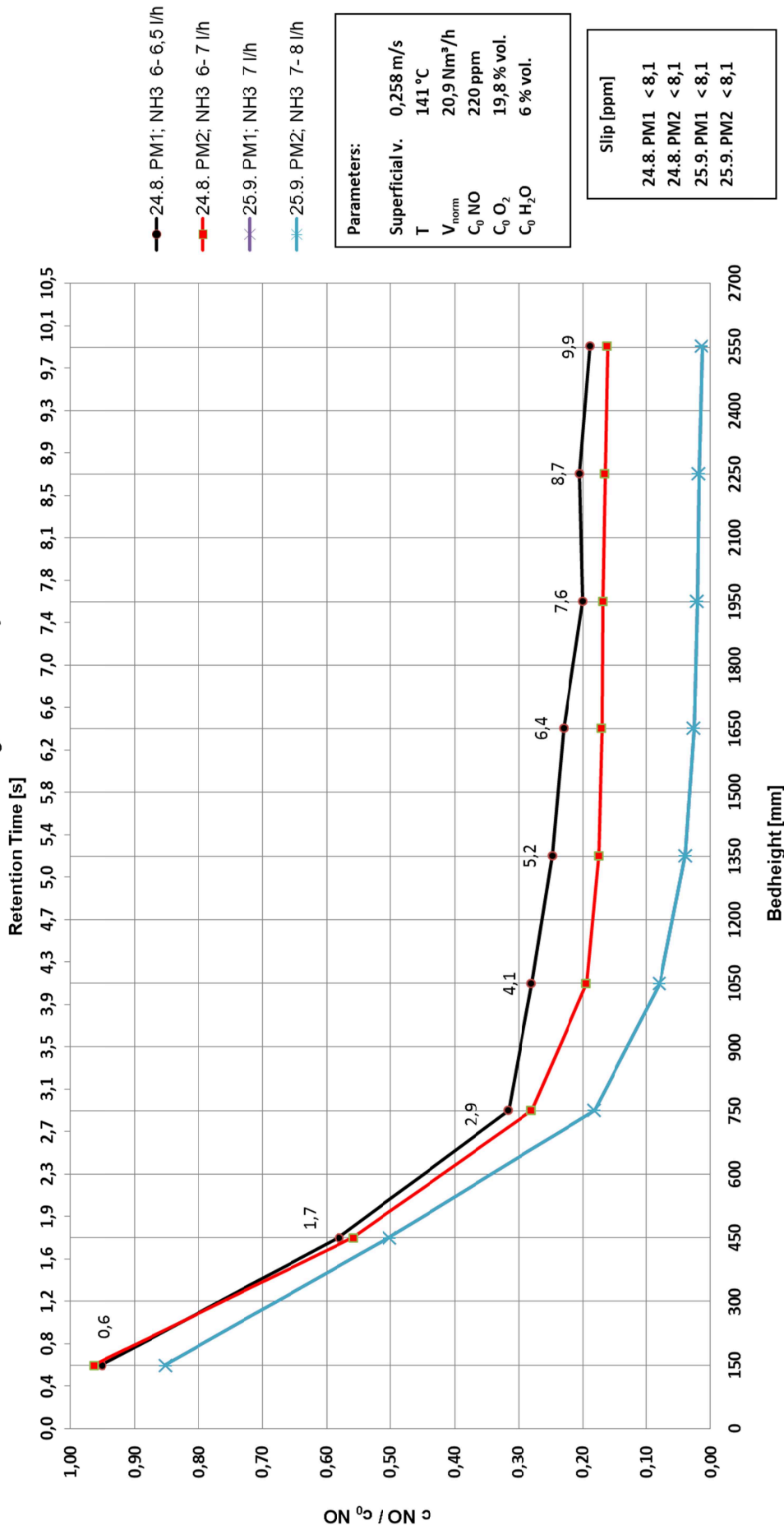


Abbildung 34: Auswertung der Ergebnisse mit 6% vol. Wasserdampfkonzentration



6.3.2 NO-Reduktion bei 12% vol. Feuchte

NO Reduction with NH₃; Humidity = 12 % vol.

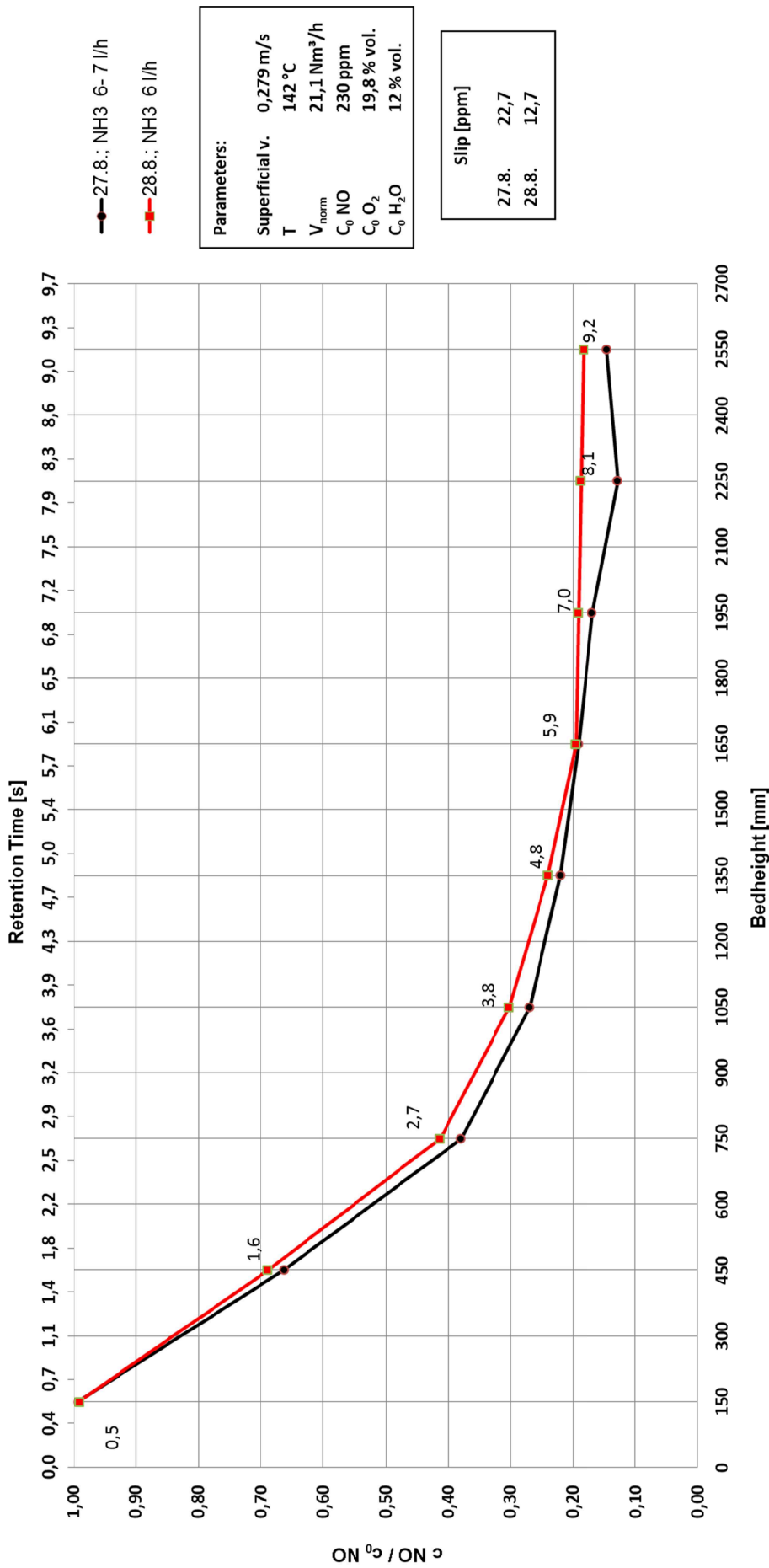


Abbildung 35: Auswertung der Ergebnisse mit 12% vol. Wasserdampfkonzentration



6.3.3 NO-Reduktion bei 16 – 17% vol. Feuchte

NO Reduction with NH₃; Humidity = 16 % - 17 % vol.

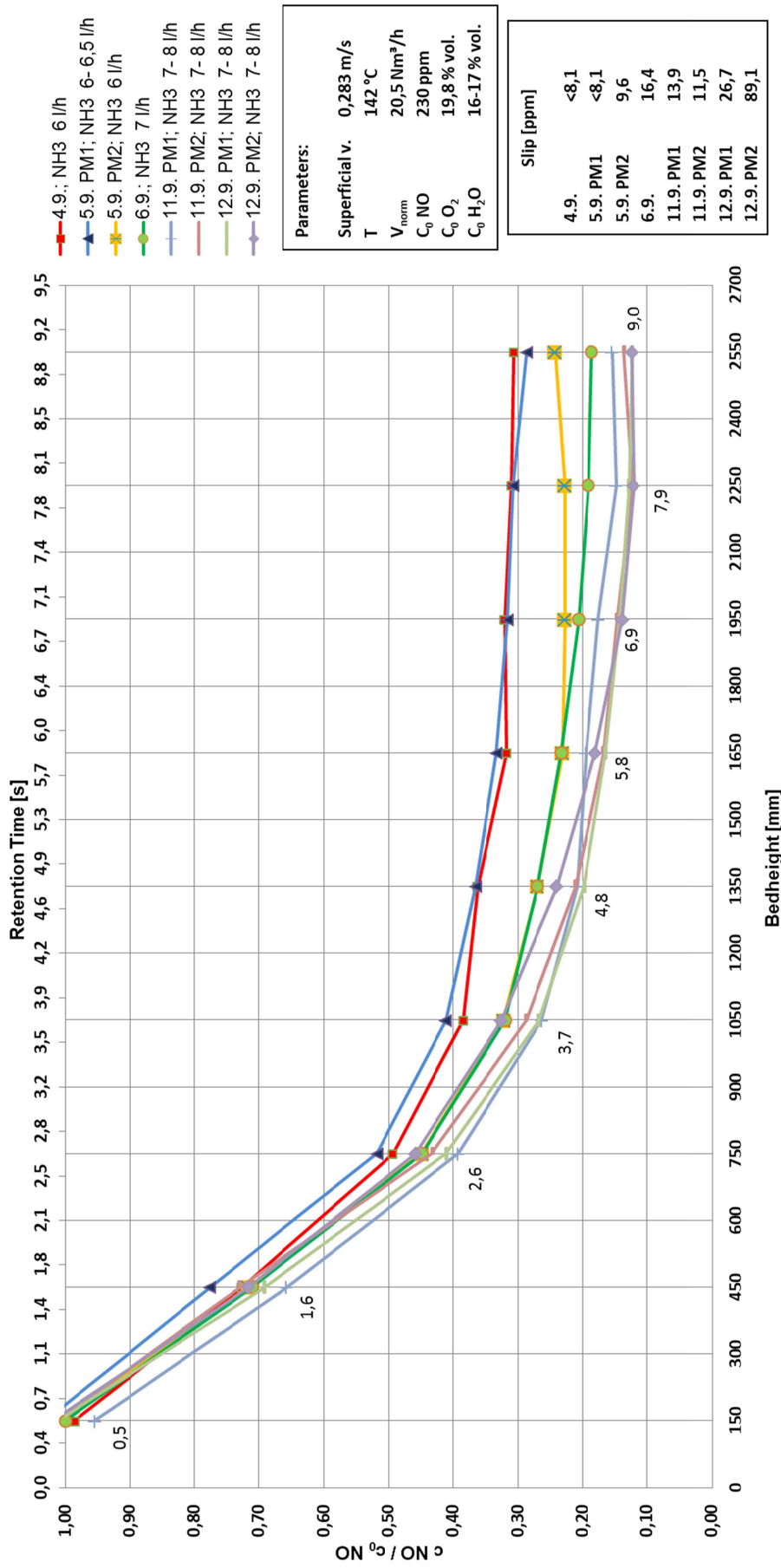


Abbildung 36: Auswertung der Ergebnisse mit 16 – 17% vol. Wasserdampfkonzentration



6.3.4 NO-Reduktion bei 20% vol. Feuchte

NO Reduction with NH₃; Humidity = 20 % vol.

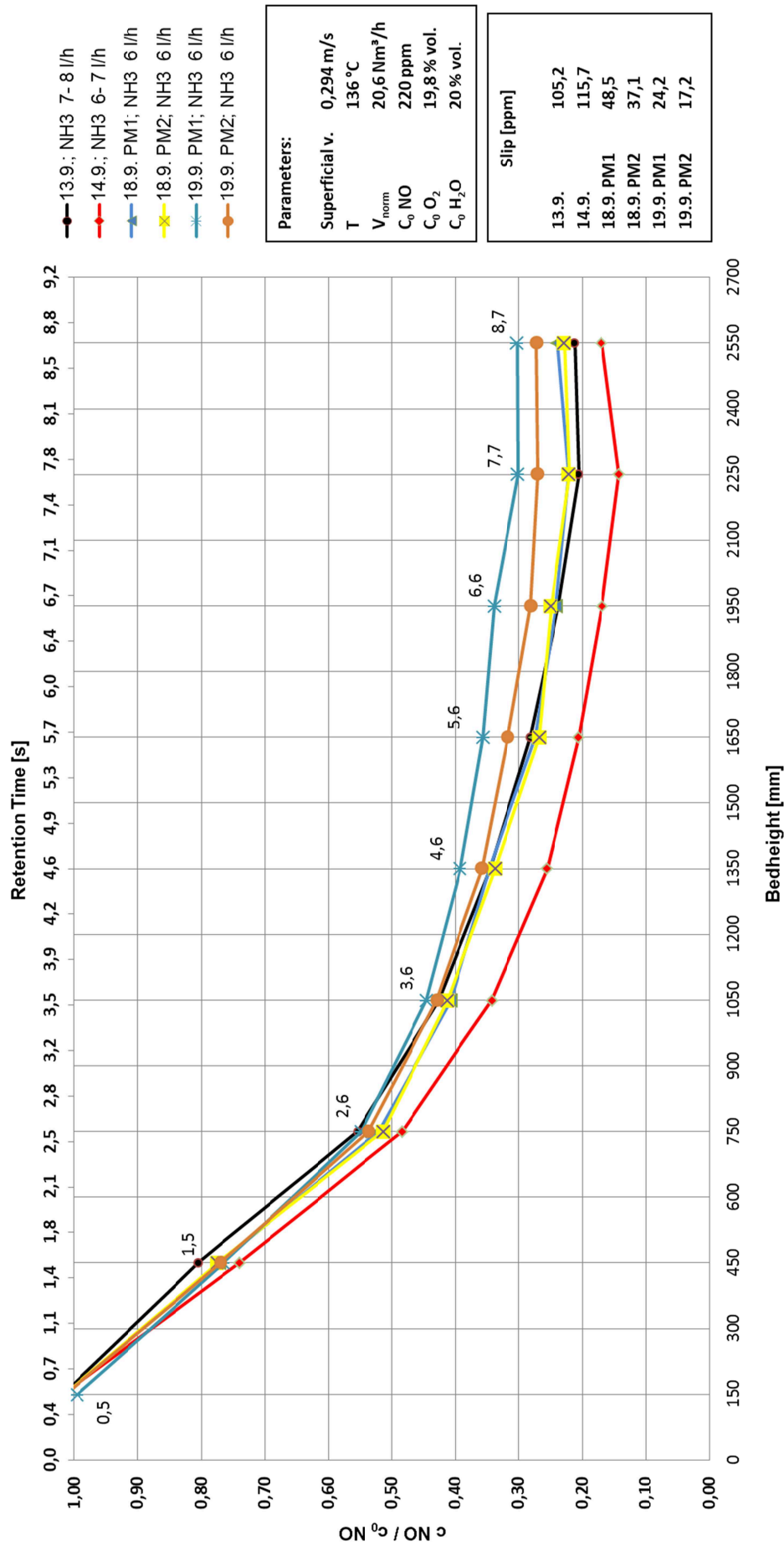


Abbildung 37: Auswertung der Ergebnisse mit 20% vol. Wasserdampfkonzentration



6.3.5 Vergleich der Ergebnisse der Versuchsreihe III

In den folgenden Diagrammen (vgl. Abbildung 38 & Abbildung 39) werden die einzelnen Testergebnisse von 6% – 20% vol. Feuchte evaluiert und den Ammoniakaufgaben zugeordnet. Sie bieten einen guten Überblick, wie sich die NO-Abscheideleistung des Reaktors ändert, wenn der Feuchtegehalt im Rauchgas zunimmt. Der gemessene Ammoniak schlupf wird zusätzlich angegeben, damit nachvollziehbar wird, bei welcher Abscheidekurve der entsprechende Ammoniak schlupf zu erwarten ist.

Bei 6% vol. Wasserdampf im Rauchgas wird der gesamte Ammoniak verbraucht und somit auch kein Schlupf gemessen. Bei einer Aufgabe von 6 Nl/h erreicht man eine NO-Abscheidung von knapp über 81%. Danach stagniert die Kurve. Die Ursache für das asymptotische Verhalten der Kurve ist, dass der aufgegebenen Ammoniak zur Gänze verbraucht wird und dadurch kein weiteres Stickstoffmonoxid mehr reduziert werden kann. Eine Steigerung der Ammoniakaufgabe auf 7 Nl/h erzielt eine NO-Abscheideleistung von über 90%. Da auch hier kein Ammoniak schlupf gemessen wird, deutet dies auf einen gänzlichen Umsatz des aufgegebenen Ammoniaks hin.

Anschließend wird die Menge an Wasserdampf auf 12% vol. erhöht. Man merkt eine Verschlechterung der Abscheideleistung durch die Verdoppelung der Wasserdampfkonzentration im Rauchgas. Die Testergebnisse mit 12% vol. Wasserdampf sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Bei der Aufgabe von 16 – 17% vol. Wasserdampf verschlechtert sich ein weiteres Mal die Abscheideleistung des Stickstoffmonoxids. Erstaunlicherweise wird weniger Schlupf gemessen als bei 12% vol. Feuchte. Eine Erklärung kann in der besonders guten Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser liegen. Bei einer erhöhten Dampfmenge im Rauchgas kann sich bei einer örtlichen Kondensation NH_3 im Kondensat lösen. Dieser Ammoniak steht danach nicht mehr für eine Reduktion zur Verfügung, wird aber gleichzeitig nicht als Schlupf erfasst. PM steht für Profilmessung.

NO Reduction with Ammonia - Comparison - Inlet 6 NI/h NH₃

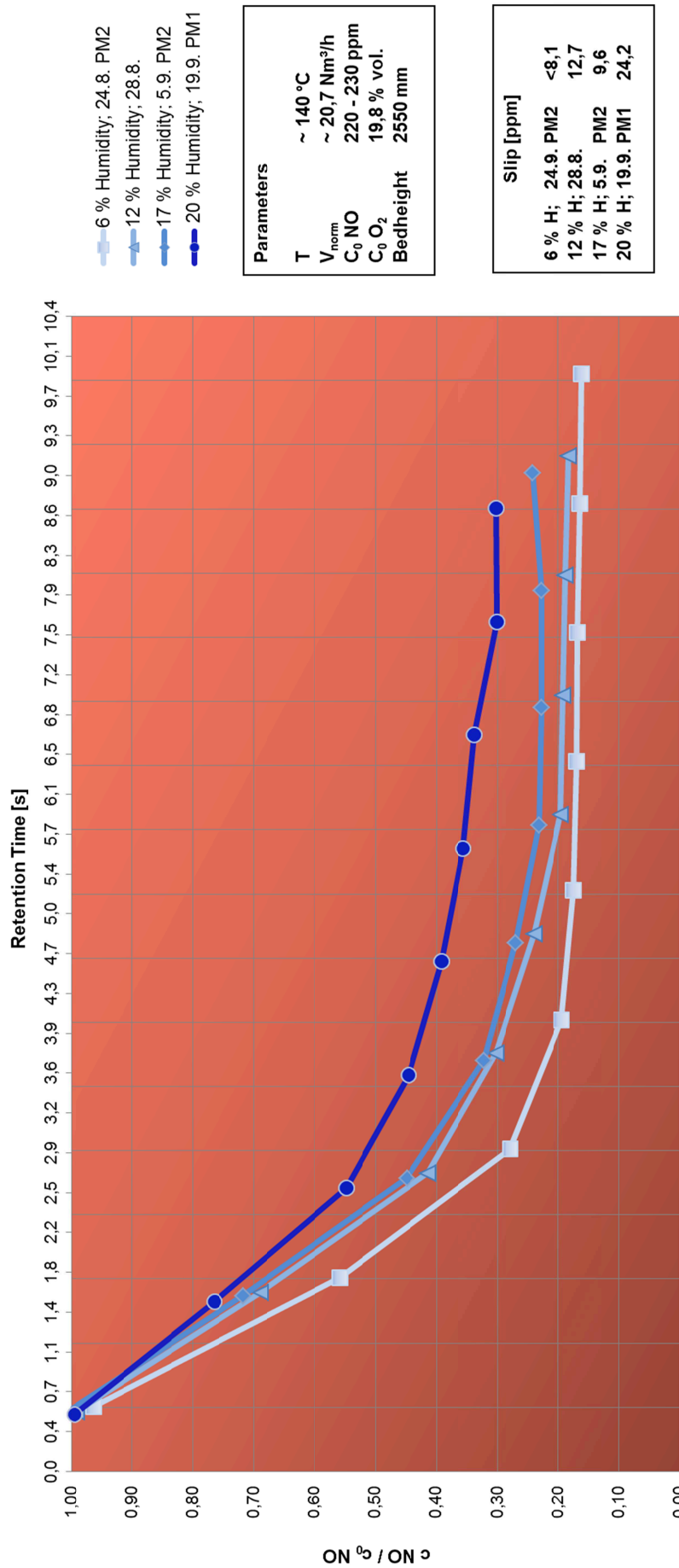


Abbildung 38: Vergleich der NO-Reduktionskurven bei variierenden Wasserdampfkonzentrationen; 6 NI/h Ammoniakauflage



NO Reduction with Ammonia - Comparison - Inlet 7 NI/h NH₃

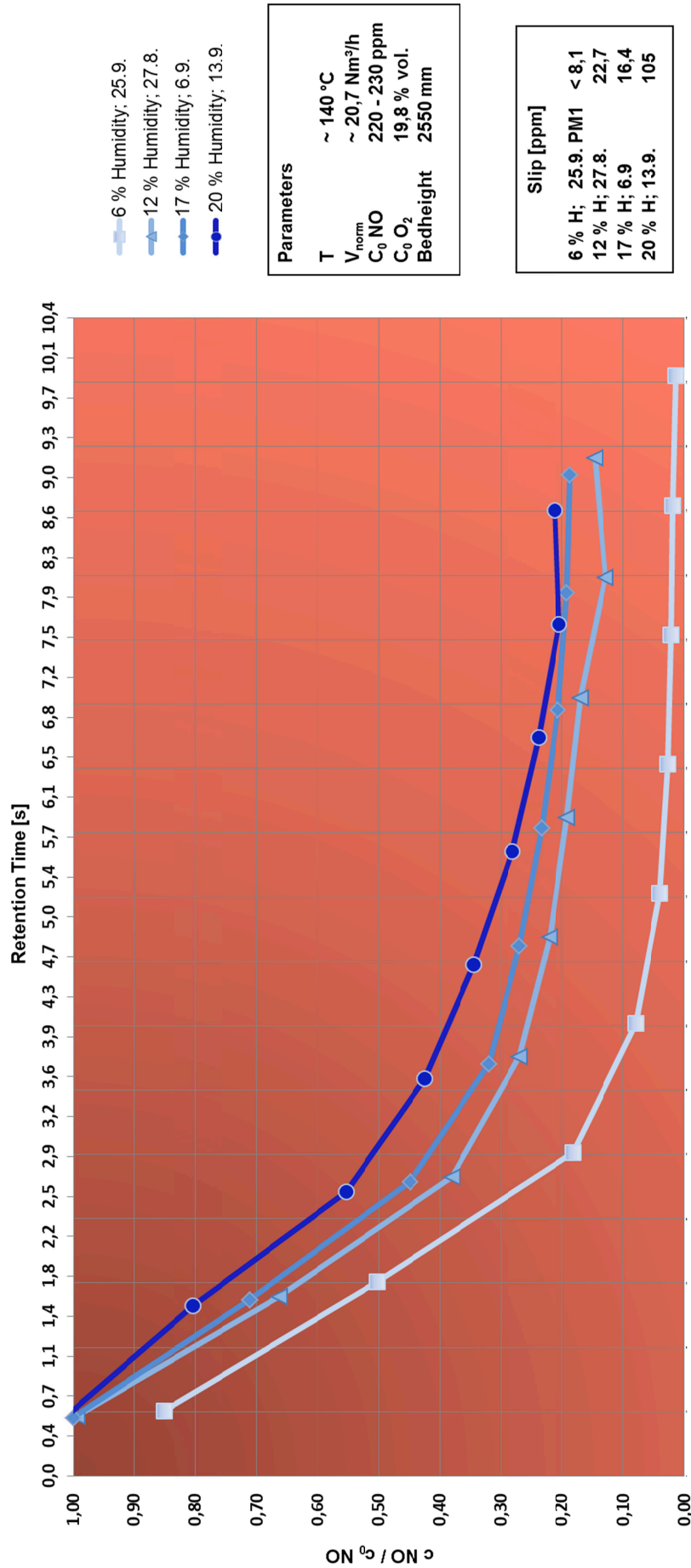


Abbildung 39: Vergleich der NO-Reduktionskurven bei variierenden Wasserdampfkonzentrationen; 7 NI/h Ammoniakauflage



6.4 Desorptionsversuch

Die Desorptionsversuche sollen aufzeigen, bei welchen Temperaturen der adsorbierte Ammoniak desorbiert. Für den großtechnischen Aufbau eines CSCR[®]-Reaktors ist es vorteilhaft, auf Daten von Desorptionsversuchen zurückgreifen zu können. Die Desorptionstemperatur von 380°C - 420°C ist kundenseitig vorgegeben.

Der erste Desorptionsversuch wird einen Tag nach den letzten Tests zu 6% vol. Feuchte durchgeführt. Der Reaktor wird 24 Stunden lang mit Luft gespült. Die Dampf-, Stickstoffmonoxid- und Ammoniakaufgaben werden unterbrochen und abgestellt. Die Temperatur wird auf 140°C gehalten. Nach der 24-stündigen Luftspülung wird das Gebläse abgeschaltet und Stickstoff aufgegeben. Anschließend werden die Temperaturen im Reaktor permanent erhöht. Den Temperaturverlauf sieht man in Abbildung 40. Der grüne Trend zeigt die Manteltemperatur des Reaktors, die nach einer Dauer von zwei Stunden auf der Endtemperatur von 450°C ist. Der rote Trend verweist auf die Kerntemperatur im Reaktor. Die Kerntemperatur braucht wesentlich länger, um auf die notwendige Desorptionstemperatur zu gelangen, da der Wärmeübergang zwischen den Kokskörnern suboptimal ist. Während des Aufheizens wird stündlich eine Ammoniakschlupfmessung durchgeführt. Die Ergebnisse sind als blauer Trend dargestellt.

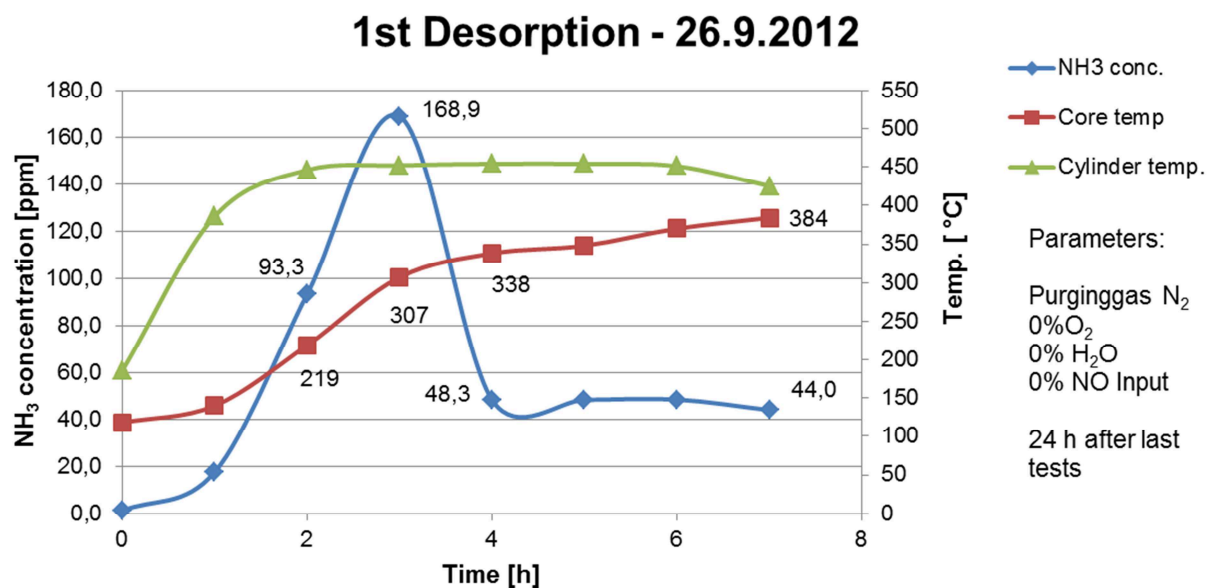


Abbildung 40: Erster Desorptionsversuch am CSCR[®]-Reaktor

Die Bedingungen für den zweiten Desorptionsversuch werden wie folgt angepasst:

Zur Vorbereitung wird dem Reaktor über 24 Stunden Ammoniak mit einer Menge von 8 Nl/h zugeführt. Nach gemessenem Ammoniakdurchbruch wird die Aufgabe gestoppt und mit Luft gespült. Die Spülung dauert zwölf Stunden.

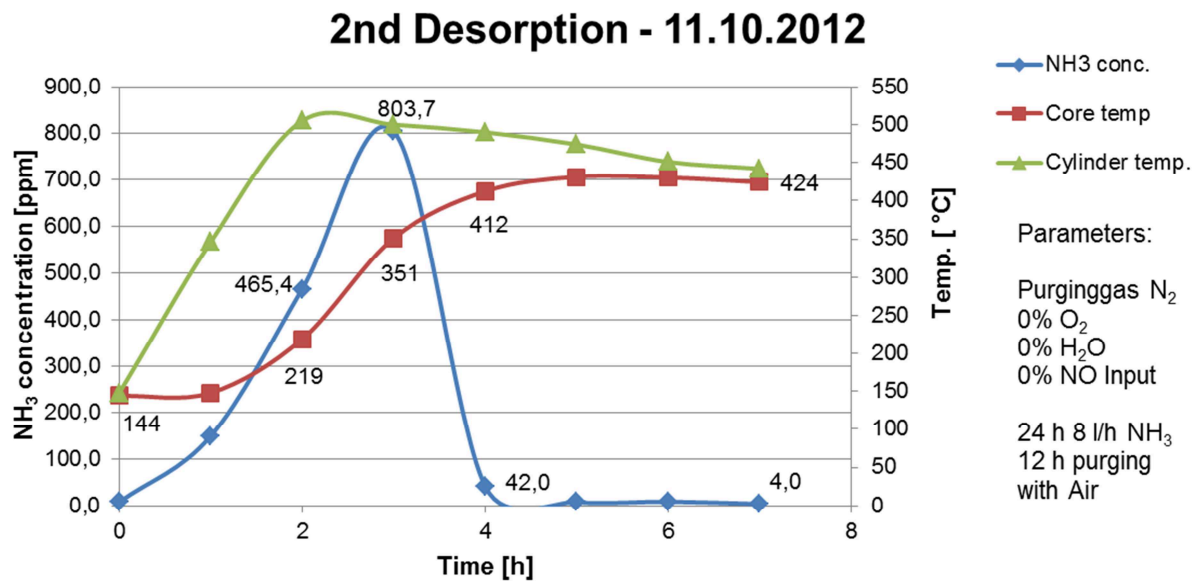


Abbildung 41: Zweiter Desorptionsversuch am CSCR[®]-Reaktor

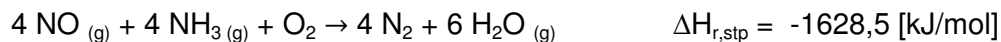
Der Desorptionsversuch verläuft im Grunde gleich wie der erste Versuch. Die Temperaturen werden regelmäßig erhöht. Gleichzeitig wird mit Stickstoff gespült und stündlich der Ammoniakslupf gemessen. Die Kerntemperatur wird auf 420°C eingestellt. Abbildung 41 zeigt die Verläufe der Kerntemperatur (roter Trend) und der Manteltemperatur (grüner Trend).

7 Interpretation der Versuchsergebnisse

Nachfolgend werden die Versuchsergebnisse jeder Versuchsreihe zusammengefasst und interpretiert.

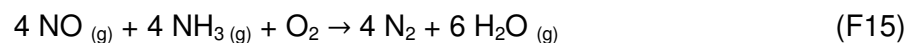
In Versuchsreihe I wird die schlechte Adsorptionsfähigkeit durch Physisorption bzw. Chemisorption von Stickstoffmonoxid auf dem Aktivkoks bestätigt. Ein Durchbruch von NO wird innerhalb von wenigen Minuten auf dem Messstutzen S7 gemessen. Nach einer Dauer von sieben Stunden ist die gemessene Konzentration c_{NO} am Austritt (S15) bereits auf 50% der Eingangskonzentration $c_{0,\text{NO}}$ angestiegen. Dies lässt den Schluss einer schnellen Koksättigung durch Adsorption von NO zu.

Versuchsreihe II wird mit einem positiven Ergebnis zur Erreichung der Abscheidung von 80% der NO-Eingangskonzentration beendet. Der Ammoniakschlupf beträgt im Mittel 25 ppm trocken (vgl. Abbildung 33). Der Grenzwert von 30 ppm trocken wird somit eingehalten. Durch das Stöchiometrieverhältnis NH_3 zu NO von ca. 1,00 kann Gleichung F15 als Bruttogesamtgleichung angewendet werden, die die Reduktion von NO an Aktivkoks mittels Ammoniak als Reduktionsmittel folgerichtig beschreibt:



Der CSCR[®]-Reaktor reagiert sehr träge auf Änderungen bei der NH_3 - bzw. NO-Aufgabe. Die Ergebnisse zu den ausgewerteten Versuchen haben gezeigt, dass es oft bis zu 12 Stunden dauert, bis sich ein Gleichgewicht zwischen NO und NH_3 im Reaktor eingestellt. Das Ausgleichen von Änderungen der Gasaufgabe resultiert in Schwankungen bei den Werten der Ammoniakschlupfmessungen.

Die relativ lange Dauer bis bei diesem Verfahren ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, erklärt Richter [23, S.423] durch die Tatsache, dass die Oberflächenreaktionen am und im Aktivkoks erst starten, wenn eine ausreichende Menge an NO- bzw. NH_3 -Moleküle auf der Koksfläche adsorbiert ist. Anschließend wird die Reaktion nach Gleichung F15 initiiert.



Versuchsreihe III vergleicht die NO-Abscheideleistung des CSCR[®]-Reaktors bei variierender Wasserdampfkonzentration im Rauchgas. Bei den Dampfkonzentrationen von 6% vol. und 12% vol. sind NO-Abscheidegrade über 80% der NO-Eintrittskonzentration möglich, ohne einen Ammoniakschlupf über 30 ppm trocken zu erreichen. Ab 16% vol. Feuchte im Rauchgas wird eine NO-Abscheidung über 80% nur mit einer erhöhten Ammoniakaufgabe von 7 – 8 Nl/h möglich. Dadurch ist mit einem steigenden Ammoniakschlupf am Ausgang zu rechnen. Zunächst bleibt der Schlupf bei einem Wert von 13,9 ppm trocken (vgl. Abbildung 36; 11.9.2012 PM1), dieser steigt aber bei erhöhter NH_3 -Aufgabe an. Die Trägheit, mit der sich das Reaktorsystem auf die geänderten Eintrittskonzentrationen der Gase durch die Erhöhung der Aufgaben anpasst, erklärt die am Tag darauf (vgl. Abbildung 36; 12.9.2012)



stark ansteigende Ammoniak schlupfkonzentration am Ausgang bei gleichbleibender Aufgabe von 7 – 8 Nl/h.

Ähnliche Ergebnisse liefern auch die Versuche bei 20% vol. Wasserdampf mit einem weitaus höheren Ammoniak schlupf. Vergleicht man die beiden Messungen vom 13.9.2012 und 14.9.2012 (vgl. Abbildung 37) steigt der gemessene Wert des Ammoniak schlupfes an, obwohl die NH₃-Aufgabe reduziert wird. Dieses Verhalten hängt mit der Trägheit des Systems und dem Erreichen des Gleichgewichtszustanden zusammen. Den formalen Zusammenhang zwischen Beladung und Partialdruck, welcher ausschlaggebend für ein Gleichgewicht im System des Reaktors ist, zeigt Gleichung F18.

$$q_i = f(p_i) \quad (\text{F18})$$

Sinkt der Partialdruck des Ammoniaks im Reaktor durch Verringern der NH₃-Aufgabe, dann reduziert sich proportional dazu die NH₃-Beladung an der Koks oberfläche. Der Überschuss an Ammoniak, der weder adsorbiert wird noch mit NO reagieren kann, wird als gasförmiges Molekül desorbieren, bis sich wieder ein Gleichgewicht auf der Koks oberfläche eingestellt hat.

Zusammenfassend bestätigen die Versuchsergebnisse der Versuchsreihe III das in der Literatur aufgestellte Paradigma der Verschlechterung des Abscheidegrades durch eine Wasserdamp fzunahme im Rauchgas.

Versuchsreihe IV zeigt eine Temperaturabhängigkeit des Desorptionsverhaltens von Ammoniak. Beim ersten Desorptionsversuch wird ein Ammoniak schlupfmaximum von knapp 169 ppm trocken bei einer Kerntemperatur von 307°C gemessen. Die Manteltemperatur erreicht zu dem Zeitpunkt 450°C. Das bedeutet, dass nach 24-stündiger Luftspülung noch immer Ammoniak auf der Koks oberfläche gebunden ist. Interessant sind die 4 letzten Messwerte bei 44 – 48 ppm NH₃-Schlupf. Obwohl die Kerntemperatur zunimmt, bleibt der Ammoniak schlupf auf demselben Niveau.

Vergleicht man die gemessenen Ammoniak schlupfwerte, dann unterscheidet sich Desorptionsversuch 2 (vgl. Abbildung 41) eindeutig von Desorptionsversuch 1 (vgl. Abbildung 40). Der NH₃-Peak liegt bei einer Kerntemperatur von 351°C über 800 ppm trocken. Am Ende des Kurvenverlaufes sinkt der NH₃-Schlupf auf 4 ppm trocken, im Gegensatz dazu stagniert dieser bei Versuch 1 bei 40 ppm trocken. Die Desorptionsversuche zeigen, dass ab einer Kerntemperatur von ca. 300°C – 350°C ein erheblicher Ammoniakanteil vom Aktivkoks desorbiert.

8 Zusammenfassung

Das CSCR[®]-Verfahren wird verwendet, um gasförmige Schadstoffe in Rauchgasen zu reduzieren. CSCR[®] bedeutet Carbon Selective Catalytic Reduction und verweist auf einen kohlenstoffhaltigen Katalysator wie Aktivkohle oder Aktivkoks. Neben der Fähigkeit als Katalysator für den DeNO_x-Prozess zu wirken, besitzt Aktivkoks außerdem die Möglichkeit, große Mengen an Schwefeldioxid auf der Koksoberfläche zu adsorbieren. Schaltet man zwei CSCR[®]-Reaktoren zusammen, können gleichzeitig Stickoxide durch die Reduktion mit Ammoniak und Schwefeldioxide durch Adsorption abgeschieden werden.

Diese simultane Abscheidung wird in der Literatur als Bergbau/Uhde-Verfahren bezeichnet. Es wird technisch bei großen Rauchgasmengen angewendet wie z.B. in Sinteranlagen. Durch die Möglichkeit den Aktivkoks durch Aufheizen zu regenerieren und in den Prozess zurückzuführen, entfällt die Deponieproblematik von Reststoffen. Durch das „Desorbieren“ des Aktivkokes wird ein mit Schwefeldioxid angereichertes Abgas gewonnen, welches einer Schwefelsäureproduktion zugeführt werden kann.

Neben den genannten Vorteilen erreicht das CSCR[®]-Verfahren gute Stickstoffmonoxid-Reduktionsgrade. Die Reduktion von NO hängt beim CSCR[®]-Prozess von einigen wichtigen Parametern wie z.B. dem Reaktorvolumen und damit verbunden der Koksбетhöhe, der Wasserdampfkonzentration, der Reduktionsmittelmenge (Ammoniak), dem Sauerstoffgehalt im Rauchgas und der Verweilzeit des Rauchgases im Reaktor ab. Alle diese Parameter müssen optimal eingestellt werden, um die geforderten Grenzwerte bzw. den vorgeschriebenen Ammoniakschlupf zu erreichen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens sind die niedrigen Temperaturen von 90°C – 150°C, bei dem die Reduktion der Schadstoffe durchgeführt werden kann. Dieses Temperaturfenster muss zwingend eingehalten werden und wird in der Praxis durch das Eindüsen von Wasser (Quenche) in den Rauchgasstrom verwirklicht.

Die Bestimmung des NO-Reduktionsgrades bei einer vorgegebenen Reduzierung der Koksбетhöhe und gleichzeitiger, variierender Wasserdampfkonzentrationen im Rauchgas ist die Problemstellung dieser Diplomarbeit. So ist in Zusammenarbeit mit der Firma Integral Engineering und Umwelttechnik GmbH eine CSCR[®]-Versuchsanlage gebaut worden. Die Dimensionen der Versuchsanlage sind einer Kundengroßanlage, die Sinterabgase mit dem Bergbau/Uhde-Verfahren abscheiden soll, angelehnt. Dies ist mit dem Kunden vereinbart worden, damit die Versuchsergebnisse auf die Großanlage umgelegt werden können.

Der bedeutendste Versuch betrifft den Reduktionsgrad von Stickstoffmonoxid bei einer Reduzierung des Koksбетtes von 3500 mm auf 2550 mm. Es soll durch Versuche eine Reduktion der NO-Eingangskonzentration von 80% bei einem maximalen Ammoniakschlupf von 30 ppm trocken überprüft werden. Diese Versuchsreihe kann positiv abgeschlossen werden, da die Grenzwerte erreicht worden sind, ohne den Ammoniakschlupf über 30 ppm trocken ansteigen zu lassen.



Bei einer weiteren Versuchsreihe wird die Wasserdampfkonzentration von anfangs 6% vol. auf 20% vol. gesteigert und das Abscheideverhalten beobachtet. Die Ergebnisse der Versuche bestätigen das inhibierende Verhalten von Wasserdampf bei der Reduktion von NO mit Ammoniak. Der NO-Abscheidegrad liegt bei 6% vol. Wasserdampf bei maximal 95% der NO-Eingangskonzentration, wobei kein NH₃-Schlupf gemessen wird. Bei 20% vol. Wasserdampf im Rauchgas sinkt der NO-Abscheidegrad auf 70% der NO-Eingangskonzentration, wobei ein Ammoniakchlupf von 24 ppm gemessen wird.

Die letzte durchgeführte Versuchsreihe liefert Ergebnisse zu dem Desorptionsverhalten des Aktivkokes, wenn zuvor Reduktionsversuche durchgeführt worden sind. Es stellt sich heraus, dass trotz der Reduktionsreaktionen, die an der Koksoberfläche stattfinden, Ammoniakmoleküle inert gebunden bleiben. Erst in einem bestimmten Temperaturbereich beginnen diese NH₃-Moleküle zu desorbieren.

Insgesamt bestätigen die Versuchsreihen die in der Literatur beschriebenen Verhaltensweisen wie z.B. die schlechte NO-Adsorptionsfähigkeit des Aktivkokes oder die hemmende Wirkung des Wasserdampfes bei der Reduktion von NO durch Ammoniak. Bei den NO-Reduktionsversuchen dauert es bis zu 12 Stunden, um einen Gleichgewichtszustand zwischen NO und NH₃ zu erreichen. Hinzu kommt noch folgende Erkenntnis: Wird der Partialdruck von NH₃ über eine gewisse Zeitdauer geringer, dann hat es zur Folge, dass der bereits adsorbierte NH₃ wieder ausgast und der Ammoniakchlupf ansteigt. Der wichtigste Parameter scheint somit der Partialdruck der teilnehmenden Gase zu sein. Das Beladungsgleichgewicht wird mit Gleichung F18 ausgedrückt.

$$q_i = f(p_i) \quad (\text{F18})$$

Jedes Aktivkokssystem weist eigene, charakteristische, funktionale Zusammenhänge auf. Neben dem Einfluss der Partialdrücke der aufgegebenen Gase kommen noch Wasserdampfkonzentration, Sauerstoffkonzentration, Temperatur, Verweilzeit und die Dimensionen des Reaktors hinzu. Die Schwierigkeit diese Parameter in Bezug auf die Versuchsanlage konstant zu halten, liegt einerseits am Reaktoraufbau, der an die Großanlage angelehnt wird, und andererseits an den äußeren, schwankenden Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Druck, da der Versuchsreaktor im freien Gelände aufgebaut ist.

Da die Umgebungsbedingungen nicht beeinflusst werden können, müssen besonders die beherrschbaren Einflussgrößen optimal eingestellt sein, um die Vorteile des CSCR®-Verfahrens ausnützen zu können. Tabelle 12 zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten Parameter. Sie zeigt, welche Auswirkungen eine Parametererhöhung auf andere Einflussgrößen hat.



Tabelle 12: Einflussgrößen bei der Abscheidung von NO [21, Seite 126]

Erhöhung des Parameters	Hat Einfluss auf			+ positiver Einfluss - negativer Einfluss
	Umsatz (NO)	Umsatz (NH ₃)	c (CO ₂ , CO)	
c ₀ (NO)	+	+	+	
c ₀ (O ₂)	+	+	+	
c ₀ (H ₂ O)	-	-	+	
c ₀ (NH ₃)	+	-	konstant	
Temperatur	-	konstant	+	
Koksбетhöhe	+	+	+	

Um den großtechnischen Prozess kontrolliert ablaufen zu lassen, ist eine kontinuierliche Abgasmessung zwingend notwendig, bevor das Abgas in die Atmosphäre entweicht. Dabei sind folgende Größen messtechnisch zu erfassen:

- NO_x-Konzentration vor dem Reaktor,
- NO_x-Konzentration nach dem Reaktor,
- O₂-Konzentration,
- Wasserdampfgehalt,
- Rauchgasvolumenstrom,
- Ammoniak schlupf nach dem Reaktor;

Nur durch eine kontinuierliche Messung der Konzentrationen kann auf NO_x-Schwankungen reagiert werden und entweder mehr oder weniger Ammoniak eingedüst werden. Über die oben genannten Parameter kann eine Ammoniak Sollwert-Berechnung durchgeführt werden. Das Ergebnis dieser Berechnung wird dann in einem Regelkreis verarbeitet. Die NO-Konzentration muss notwendigerweise als Mittelwert ausgegeben werden, da die in der Realität gemessene NO-Konzentration stark schwankt. Es ist technisch unmöglich, ohne Mittelwertbildung das Regelverhalten der Ammoniak eindüsung anzupassen. Somit kann der Regler einigermaßen gedämpft werden.

Die Versuchsreihen II und III zeigen den Einfluss des Wasserdampfgehaltes auf die NO-Abscheidung. Für eine optimale Reduktion der Stickoxide muss eine niedrige Feuchte im Rauchgas angestrebt werden. So wie die Stickoxidkonzentration schwanken kann, variiert auch die Wasserdampfkonzentration. Die Wassereinschlüsse in den verwendeten Sinterrohstoffen sind die Ursache für die unregelmäßige Wasserdampffeuchte. Die Versuche zeigen eine erfolgreiche Abscheidung bei 12% vol. Feuchte im Rauchgas. Eine Begrenzung auf die 12% vol. Feuchte ist erstrebenswert aber nicht zwingend notwendig. Je mehr Wasserdampf im Rauchgas ist, desto sensibler muss die NH₃-Eindüsung geregelt werden, damit kein übermäßiger Schlupf produziert wird.

Um einen gewissen Feuchtegehalt zur Reduktion der Stickoxide sicherzustellen, kann das Rauchgas mit trockener Luft verdünnt werden, bevor es in den Reaktor eintritt. Dies



verringert den Feuchtegehalt des Rauchgases. Eine andere Möglichkeit, um den erhöhten Wassergehalt zu kompensieren, ist eine erhöhte Menge an Aktivkoks in den Reaktor einzubringen. So kann das katalytische Reaktionsvolumen vergrößert werden. Durch den Prozessablauf in der Großanlage muss die vorgefundene Feuchte akzeptiert werden, da die genannten Maßnahmen für eine Größenordnung von 1,8 Mio. Nm³/h Rauchgasvolumen nicht realisierbar sind, weil die Betriebskosten einfach zu hoch wären.

Der störungsfreie Betrieb einer Anlage mit diesen Dimensionen ist zweifelsohne eine schwierige Herausforderung. Ein großer Störfaktor der prozessbedingt vorkommen kann, ist die Bildung von Ammoniumsalzen durch den gasförmigen Kontakt von SO₂ und NH₃. Um eine Ammoniumsulfat bzw. Ammoniumhydrogensulfat Bildung zu verhindern, ist eine 100%ige Abscheidung des SO₂ durch Adsorption am Aktivkoks anzustreben. Dementsprechend muss das Beladungsprofil des Aktivkokes eingestellt werden. Das Beladungsprofil eines Wanderbettreaktors kann mit der Abzugsgeschwindigkeit gesteuert werden, mit der die Koksschichten den Reaktor durchwandern. Die Adsorption des SO₂ bzw. die Bildung dieser Salze und der Abzug des Kokes müssen daher im Gleichgewicht stehen. Ein Indikator für eine erhöhte Ammoniumsalzbildung im Prozess ist der Anstieg des Druckverlustes über den Reaktor.

Zusammengefasst geben die Versuchsreihen nicht nur richtungsweisende Ergebnisse während des Betriebes eines CSCR[®]-Reaktors wieder, sondern liefern auch Daten für den sogenannten „Preloading“-Prozess. Unter Preloading versteht man die vorgegebene Ammoniakbeladung des Aktivkokes in der Inbetriebsetzungsphase, bevor der Koks mit dem Rauchgas in Kontakt tritt. Tabelle 13 zeigt die ermittelten Werte nach den Versuchsreihen I – IV in Abhängigkeit von der Ausgangsgröße (BET Oberfläche bzw. Lückenvolumen).

Tabelle 13: Werte für den Preloading-Prozess

BET - Oberfläche	Lückenvolumen ϵ	NH ₃ Beladung
[m ² /g Koks]	$V_{\text{Koks}} / V_{\text{Reaktor}}$	[g NH ₃ / kg Koks]
200	-	1,2
500	-	3,1
-	1	1,5
-	0,66	2,4

Durch die Versuchsergebnisse ist eine Basis für eine gezielte Weiterentwicklung und Optimierung der Rauchgasreinigung mit dem CSCR[®]-Verfahren in Produktions- bzw. Verbrennungsprozessen mit großen Rauchgasmengen geschaffen.

9 Verzeichnisse

9.1 Literatur

- [1] Onlineartikel des Alpenvereins Österreich (Hrsg.), Bergauf 04/2012: Online im WWW unter http://www.alpenverein.at/bk/bergauf/bergauf2012/Bergauf_4_2012/index.php, URL: http://www.alpenverein.at/bk/bergauf/bergauf2012/Bergauf_4_2012/index.php, Stand: 20.2.2013
- [2] World Steel Association (Hrsg.): Online im WWW unter <http://www.worldsteel.org/statistics/BFI-production.html>, URL: <http://www.worldsteel.org/statistics/BFI-production.html>, Statistics/BFI-Production, Stand: 20.02.2013
- [3] Onlineartikel der Presse (Hrsg.) vom 29.01.2013: Smogalarm in Peking: Luft ist wieder "gefährlich"; Online im WWW unter http://diepresse.com/home/panorama/welt/1338176/Smogalarm-in-Peking_Luft-ist-wieder-gefaehrlich, URL: http://diepresse.com/home/panorama/welt/1338176/Smogalarm-in-Peking_Luft-ist-wieder-gefaehrlich, Stand: 20.2.2013
- [4] Pressedienst des Europäischen Parlaments: Online im WWW unter <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//NONSGML+IM-PRESS+20061207IPR01151+0+DOC+PDF+V0//DE&language=DE>; Strengere Abgasnormen für Kraftfahrzeuge; EP beschließt Euro 5- und Euro 6- Norm, Ref.: 20061207IPR01151, Stand 20.2.2013
- [5] Hanewald K. (Hrsg.): Pressemitteilung: Überblick über bestehende und geplante Umweltbeobachtungssysteme in Hessen mit besonderem Blick auf integrative Ansätze, Online im WWW unter http://www.dfld.de/Presse/PMitt/2001/RDF_011213-03.pdf, URL: http://www.dfld.de/Presse/PMitt/2001/RDF_011213-03.pdf, Wiesbaden, Stand: 20.2.2013
- [6] Hammer A.: Prozessintegrierter Umweltschutz, Skriptum, Leoben, 2010
- [7] Pratt S.: Zur Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle, Dissertation, Kassel, 2005
- [8] Johnson Matthey Catalysts (Hrsg.): Online im WWW unter <http://www.powerplantcatalysts.com/de/scr-technology/functional-principle/>, URL: <http://www.powerplantcatalysts.com/de/scr-technology/functional-principle/>, Stand: 20.2.2013
- [9] Schultes M. (Hrsg.): Abgasreinigung, Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996, ISBN: 3-540-60621-1



- [10] Umweltbundesamt (Hrsg.): Emissionstrend 1990 – 2010, Online im WWW unter URL: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0393.pdf>, Wien, 2012, ISBN: ISBN 978-3-99004-196-3, Stand: 20.2.2013
- [11] Fa. Messer (Hrsg.), Sicherheitsdatenblatt Stickstoffmonoxid, Online im WWW unter URL: http://www.messer.ch/produkte_loesungen/gasedaten/physdatenbl/Stickstoffmonoxid_phys_d.pdf, Stand:20.2.2013
- [12] Bachmann T.: Messung von Ammoniak und Ammoniumverbindungen im Rauchgas hinter einem SNCR-Verfahren, Dissertation, Berlin, 1987
- [13] Sander R.: Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Online im WWW unter URL: <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST405/Lei%20de%20Henry.pdf>, Stand: 20.2.2013
- [14] Europäische Kommission (Hrsg.): Referenz Dokument für Eisen- und Stahlproduktion (BAT Dokument), Online im WWW unter URL: http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/IS_Adopted_03_2012.pdf, Stand: 20.2.2013
- [15] Deutsches Umweltbundesamt, Online im WWW unter URL: <http://www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/no.htm>, Dessau-Roßlau, Stand: 02.12.2012
- [16] Kolar, J.: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung, Springer Verlag, 1990 in Pratt S.: Zur Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle, Dissertation, Kassel, 2005
- [17] Bothe R.: Umweltproblematik bei der Eisenerzsinterung, Dissertation, Aachen, 1993
- [18] Folz M.: Grundlagen zur katalytischen Stickoxid-Reduktion unter den Bedingungen der Rauchgasentschwefelung nach dem Verfahren der Bergbau-Forschung an dotierten und undotierten Aktivkohlen mit Hilfe von Ammoniak als Reduktionsmittel, Dissertation, TU Aachen, 1979
- [19] Atkins P.W. et al.: Physikalische Chemie, Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2006, ISBN: 3-527-31546-2



- [20] Hellomann A. & Wiberg E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, (102. Auflage), Verlag de Gruyter, 2007, ISBN: 3-110-17770-6
- [21] Raupach I.: Sorption und Reaktion von NO und NH₃ an Aktivkoks unter Bedingungen der Rauchgasreinigung, Dissertation, Aachen, 1992
- [22] Jüngten H. et al.: Catalytic NO_x Reduction by Ammonia on Carbon Catalysts, Chemical Engineering Science, Vol. 43, No 3, Pages 419 – 428, 1988
- [23] Richter E. et al.: Adsorption and Catalytic Reactions of NO and NH₃ on Activated Carbon, Chem.Eng.Technol. 13, Pages 332 – 340, 1990
- [24] Kleinschmidt R., Dissertation, GH Essen, 1988 in Raupach I.: Sorption und Reaktion NO und NH₃ an Aktivkoks unter Bedingungen der Rauchgasreinigung, Dissertation, Aachen, 1992
- [25] Zhenping Z. et al.: Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature, Online im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236199001921>, Elsevier, Fuel Volume 79, Issue 6, Pages 651–658, 2000, Stand: 20.2.2013
- [26] Mattern R., Heterogene Katalyse, Prozessschritte, Online im WWW unter URL: http://de.wikipedia.org/wiki/Heterogene_Katalyse, 2010, Stand: 20.2.2013
- [27] Sirko Ogriseck et al.: Experimental investigations of ammonia adsorption and nitrogen oxide reduction on activated coke, Chemical Engineering Journal Volume 160, Issue 2, Pages 641–650, 2010
- [28] VOEST Alpine (Hrsg.), Pressemitteilung, Online im WWW unter URL: <http://www.expeditionvoestalpine.com/files/pdf/sinterband.pdf>, Stand 20.2.2013
- [29] Cappel, F. & Wendeborn H.: Sintern von Eisenerzen, Stahleisen - Bücher Band 19, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1973
- [30] Neuschütz et al.: Comparison on Thermochemically Calculated and Measured Dioxin Contents in the Off-gas of a Sinter Plant - Part 1, 9th Japan-Germany Seminar on Fundamentals of Iron and Steelmaking, 1996, in Europäische Kommission (Hrsg.): Referenz Dokument für Eisen- und Stahlproduktion (BAT Dokument), Online im WWW unter URL: http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/IS_Adopted_03_2012.pdf, Stand 20.2.2013

- [31] Österreichisches Rechtsinformationssystem: Gesamte Rechtsvorschrift für Immissionsschutzgesetz - Luft, Fassung vom 07.11.2012, Online im WWW unter URL: <http://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=10011027>, Stand 20.2.2013
- [32] Europäische Union: Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft, Online im WWW unter URL: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1999:163:0041:0060:DE:PDF>, Stand 20.2.2013
- [33] Österreichisches Rechtsinformationssystem: Bundesgesetz über die integrierte Vermeidung und Verminderung von Emissionen aus Dampfkesselanlagen, Online im WWW unter URL: http://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblAuth/BGBLA_2004_I_150/BGBLA_2004_I_150.pdf, Stand 20.2.2013
- [34] Österreichisches Rechtsinformationssystem: Abfallverbrennung – Sammelverordnung, Online im WWW unter URL: http://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblPdf/2002_389_2/2002_389_2.pdf, Stand 20.2.2013
- [35] Deutsches Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (TA zur Reinhaltung der Luft), Online im WWW unter URL: <http://www.ara.bme.hu/~balczo/legszennyezettseg/download/taluft.pdf>, Fassung vom 24.7.2002, Stand 20.2.2013
- [36] Europäische Kommission, BAT Schlussfolgerungsdokument, Online im WWW unter URL: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:070:FULL:EN:PDF>, Stand 20.2.2013
- [37] Österreichisches Rechtsinformationssystem: Verordnung über die Begrenzung der Emissionen von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zum Sintern von Eisenerzen, Online im WWW unter URL: https://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblPdf/1997_163_2/1997_163_2.pdf, Stand 20.2.2013
- [38] Fa. Desaga (Sarstedt Gruppe): Bedienungsanleitung Gasprobennehmer GS312, Wiesloch, 1996



9.2 Abkürzungsverzeichnis

atm	Atmosphäre (Druckeinheit)
bzw.	beziehungsweise
cm ²	Quadratcentimeter
cm ³	Kubikcentimeter
d	Durchmesser
etc.	et cetera
EU	Europäische Union
g	Gramm
h	Stunde
KFZ	Kraftfahrzeug
kg	Kilogramm
kN	Kilonewton
kW	Kilowatt
l	Liter
Mio.	Millionen
ml	Milliliter
mm	Millimeter
m ³	Kubikmeter
Mrd.	Milliarden
Mol	Stoffmengeneinheit
Nl/h	Normliter pro Stunde
QMS	Qualitätsmanagementsystem
RA	Raumauffüllung
R&I	Rohrleitungs & Instrumenten Diagramm
t	Tonne
usw.	und so weiter
u.a.	unter anderem
%	Prozent



ρ	Dichte
π	Pi
€	Euro
°C	Grad Celsius

9.3 Tabellen

Tabelle 1: Übersicht der SNCR- und SCR-Parameter [7, S. 7]	10
Tabelle 2: Mechanismen der Stickstoffmonoxidbildung in Verbrennungsprozessen [16, S.4]	16
Tabelle 3: Abscheideverhalten von NO bei steigendem Wasserdampf im Rauchgas [23, S.338].....	23
Tabelle 4: Umsatzgrad von NO bei steigendem Sauerstoffpartialdruck [23, S.338]	24
Tabelle 5: Sinterdaten im europäischen Raum; NO _x wird als NO ₂ erfasst [14, S.96].....	32
Tabelle 6: Immissionsgrenzwerte in Österreich zum Schutz der Gesundheit [31].....	34
Tabelle 7: Übersicht Messstutzen und dazugehörige Koksбетhöhen in [mm]	40
Tabelle 8: Gas-Sample-Gerät; Herstellerangaben	44
Tabelle 9: Messkomponenten und kleinste Messbereiche des URAS	49
Tabelle 10: Messwertabweichungen.....	51
Tabelle 11: Ergebnisse zur Versuchsreihe II, 2550 mm Koksбетhöhe, 12% vol. Wasserdampfgehalt	58
Tabelle 12: Einflussgrößen bei der Abscheidung von NO [21, Seite 126]	73
Tabelle 13: Werte für den Preloading-Prozess	74

9.4 Abbildungen

Abbildung 1: Weltweite Roheisenproduktion ausgewählter Länder [2].....	4
Abbildung 2: Smoglocke über Peking [3].....	4
Abbildung 3: Übersicht NO _x -Immissionsgrenzwerte in µg/Nm ³ . Jahresmittelwerte der deutschen Messstellen Höchst (roter Trend) und Westend (gelber T.) [5, S. 2].....	6
Abbildung 4: Maßnahmen zur NO _x -Reduktion [7, S.6].....	9
Abbildung 5: High-Dust Schaltung nach dem Modell von Johnson Matthey Catalysts® [8] ...	11
Abbildung 6: Low-Dust Schaltung nach dem Modell von Johnson Matthey Catalysts® [8]	12
Abbildung 7: Tail-End Schaltung nach dem Modell von Johnson Matthey Catalysts® [8]	12



Abbildung 8: Statistik des Umweltbundesamtes Österreich für NO _x -Emissionen [10, S.27] ..14	14
Abbildung 9: NO _x -Bildungsbereiche in Abhängigkeit von der Feuerraumtemperatur [16, S.4]	17
Abbildung 10: Bildung des „Thermischen-NO _x “ [20, S.690 f.].....	19
Abbildung 11: Aktivkoks-Pellets.....	20
Abbildung 12: Prinzip der heterogenen Katalyse [26]	26
Abbildung 13: Fließbild des BF/Uhde–Verfahren [27]	28
Abbildung 14: Sinterband mit Rohmaterialien [30, S. 89].....	30
Abbildung 15: SO ₂ - und NO _x -Emissionsprofil eines Sinterbandes [14, S.103]	31
Abbildung 16: R&I Schema des CSCR [®] -Testreaktors	37
Abbildung 17: R&I der Gesamtanlage zur simultanen Abscheidung	37
Abbildung 18: Darstellung der Visualisierungssoftware des Testreaktors	38
Abbildung 19: Gesamtübersicht der erfassten Parameter mit Zeitachse.....	39
Abbildung 20: NO-Profilmessung über den Koksreaktor.....	40
Abbildung 21: Gaslaufplan [38, S.9]	42
Abbildung 22: Verfärbung des Silicagels bei Wasseraufnahme	42
Abbildung 23: Gas-Sample-Gerät für die Feuchtemessung	43
Abbildung 24: Glasflaschen mit Schwefelsäurelösung beim Absaugvorgang	45
Abbildung 25: Messküvetten: links unbenutzt; rechts Ammoniumnachweis	46
Abbildung 26: Photometer mit Messküvette.....	46
Abbildung 27: URAS 10 E Analysegerät.....	48
Abbildung 28: Kondensatorbox.....	49
Abbildung 29: Rotameter zur NO- und Ammoniakregelung	52
Abbildung 30: Heizmatteninstallation.....	53
Abbildung 31: CSCR [®] -Reaktor; Heizmattenverkabelung, Isolierung und Messstutzen mit Schlauchverbindungen.....	53
Abbildung 32: NO-Adsorptionsversuch.....	55
Abbildung 33: Abhängigkeit des NO-Umsatzes vom Stöchiometrieverhältnis und vom Ammoniakschlupf	56
Abbildung 34: Auswertung der Ergebnisse mit 6% vol. Wasserdampfkonzentration.....	60
Abbildung 35: Auswertung der Ergebnisse mit 12% vol. Wasserdampfkonzentration.....	61
Abbildung 36: Auswertung der Ergebnisse mit 16 – 17% vol. Wasserdampfkonzentration ...	62

Abbildung 37: Auswertung der Ergebnisse mit 20% vol. Wasserdampfkonzentration.....	63
Abbildung 38: Vergleich der NO-Reduktionskurven bei variierenden Wasserdampfkonzentrationen; 6 Nl/h Ammoniakaufgabe	65
Abbildung 39: Vergleich der NO-Reduktionskurven bei variierenden Wasserdampfkonzentrationen; 7 Nl/h Ammoniakaufgabe	66
Abbildung 40: Erster Desorptionsversuch am CSCR [®] -Reaktor.....	67
Abbildung 41: Zweiter Desorptionsversuch am CSCR [®] -Reaktor.....	68

9.5 Formeln

- F1 Bildungsreaktion des Ammoniumsulfats
- F2 Bildungsreaktion des Ammoniumhydrogensulfats
- F3 Gleichgewichtsreaktion Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, Vertreter der Stickoxide
- F4 Gleichgewichtsreaktion Stickstoffdioxid und Distickstofftetraoxid, Vertreter der Stickoxide
- F5 Bildungsreaktion Distickstofftrioxid, Vertreter der Stickoxide
- F6 Bildungsreaktion von salpetriger Säure, Vertreter der Stickoxide
- F7 Bildungsreaktion von Salpetersäure, Vertreter der Stickoxide
- F8 Gesetz nach Henry
- F9 Bildungsgleichung von Stickstoffmonoxid
- F10 Bildungsgleichung von Stickstoffdioxid
- F11 Dissoziationsreaktion des NO durch Sonnenlicht
- F12 Ozon Bildungsreaktion
- F13 Desorptionsreaktion von Stickstoffmonoxid mit Kohlenstoff
- F14 Desorptionsreaktion von gebundenem Ammoniak
- F15 Umsatzgleichung von NO durch NH₃ auf Aktivkoks nach Kleinschmidt
- F16 Umsatzgleichung von NO durch NH₃ auf Aktivkoks nach Hoang-Phu
- F17 Lambert-Beer'sche Gesetz
- F18 Abhängigkeit der Beladung eines gasförmigen Stoffes von dessen Partialdruck im System

