

Masterarbeit

Entstehung gasförmiger Schadstoffe beim Sintern von karbonatischen Eisenerzen

erstellt für

voestalpine Stahl Donawitz GmbH

Vorgelegt von:

Matthias Schönhofer
0935145

Betreuer/Gutachter:

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Weiß
Dipl.-Ing. Dr.mont. Johannes Rieger

Leoben, 17.03.2017

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht 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.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

Zunächst möchte ich mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Allen Voran möchte ich Ao.Univ.Prof. Christian Weiß erwähnen, der neben der ursprünglichen Idee für die vorliegende Arbeit auch immer wieder neue Denkanstöße eingebracht hat. Mein Dank gilt ebenfalls Dr.mont. Johannes Rieger von der K1-MET GmbH, dessen organisatorisches Talent und konstruktives Feedback zu jederzeit die professionelle Betreuung dieser Arbeit abrundeten.

Bedanken darf ich mich auch beim Team des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, um einige Namen zu nennen bei Dipl.-Ing. Friedrich Kittinger, Mark Read und Ass.Prof. Markus Ellersdorfer, für ein entspanntes, produktives Arbeitsumfeld und viele hilfreiche praktische Anregungen.

Ermöglicht hat diese Arbeit als Forschungspartner die voestalpine Stahl Donawitz GmbH unter der kompetenten Leitung von Frau Dipl.-Ing. Sonja Schadler, die nicht zuletzt auch das notwendige Probenmaterial für die durchgeführten Versuche bereitgestellt hat. Auch die Zusammenarbeit mit dem Team im Technikum Roheisen Forschung und Entwicklung der voestalpine Stahl GmbH war sehr erfolgreich.

Mein Dank gilt genauso dem Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredelung unter der Leitung von Prof. Andreas Böhm für das zur Verfügung stellen eines Laborpatzes inklusive Eirich-Mischer. Eine umfassende Einschulung durch Dipl.-Ing. Wolfgang Lämmerer hat mir sehr weitergeholfen.

Es bleibt mir nur noch mich bei meiner Familie und meiner Partnerin für die Unterstützung und Motivation zu bedanken.

Kurzfassung

Entstehung gasförmiger Schadstoffe beim Sintern von karbonatischen Eisenerzen

Das Sintern von Eisenerzen ist ein wesentlicher Teil der Hochofenroute zur Herstellung von Stahl. Die Sinteranlage wandelt dabei einen feinkörnigen Rohstoff in ein im Schachtofen reduzierbares Produkt um. Gleichzeitig ist sie für einen großen Anteil der gasförmigen Emissionen im integrierten Stahlwerk verantwortlich. So stammt beispielsweise mehr als die Hälfte der in die Umwelt abgegebenen Stickoxidmenge vom Sinterband. Damit die Schadstoffe nicht unkontrolliert freigesetzt werden, muss das Abgas erfasst und aufwendig behandelt werden.

Diese Arbeit ist deswegen der Erforschung der Schadstoffentstehungsmechanismen im Sinterprozess gewidmet. Der Fokus liegt dabei auf Schwefeldioxid und den Stickoxiden. Dazu wurde eine Reihe von Untersuchungen an einer Sintermischung mit hohem Anteil an karbonatischem Eisenerz durchgeführt. Am Sintertopfversuchsstand wurde der Einfluss einiger Prozessgrößen (Brennstoffgehalt, Basizität, Differenzdruck und Luftfeuchtigkeit) auf die Schadstofffreisetzung vermessen. Zusätzlich wurde ein neues System zur Abbildung des Sinterprozesses im Labormaßstab getestet. Mit dieser sogenannten Sinterkerze wurde anschließend ein Verfahren zur in-situ-Reduktion von Stickoxiden im Sinterbett erprobt. Viele bereits bekannte Zusammenhänge konnten bestätigt werden. Einige Ergebnisse der Versuche stellen hingegen gängige Hypothesen zur Schadstoffentstehung am Sinterband in Frage.

Abstract

Formation of gaseous pollutants when sintering carbonatic iron ores

The sintering of ores is a main part of the iron and steel production via the blast furnace. The considered process converts a feedstock small in grain size into a product ready for reduction. On the other hand sintering is responsible for a considerable fraction of the emission of gaseous pollutants in integrated steel plants. More than half the amount of nitrogen oxides released into the environment originates from the sinter belt conveyor. In order to control these emissions, the exhaust gas has to be collected and treated under great effort.

Dealing with this issue, the work at hand investigates into the mechanisms generating these gaseous emissions, especially sulfur dioxide and nitrogen oxides. In order to do so, a number of experiments on the sintering of carbonatic iron ore were carried out. Sinter pot tests measured the influence of important process parameters (fuel content, basicity, differential pressure and air moisture) on the release of the considered pollutants. In addition a lab scale system for testing the sintering process was evaluated. With this so called sinter candle trials were performed to develop a method for the in-situ-reduction of nitrogen oxides. All these tests have proven already known correlations, but do also challenge current assumptions on the formation of pollutants.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
2 AUFGABENSTELLUNG.....	5
2.1 Problemstellung	5
2.2 Zielsetzung	5
3 SINTERN VON EISENERZ.....	6
3.1 Der Sinterprozess	6
3.2 Vorgänge im Sinterbett.....	8
3.3 Schadstoffe im Abgas.....	14
3.3.1 Stickstoffoxide.....	14
3.3.1.1 Bildungsmechanismen	15
3.3.1.2 Stickstoffoxide im Sinterprozess.....	18
3.3.1.3 Selektive nicht katalytische Reduktion (SNCR)	21
3.3.2 Schwefeldioxid.....	22
3.3.2.1 Schwefel im Sinterprozess.....	22
3.4 Brennstoffe im Sinterprozess.....	24
3.5 Verfahrenstechnische Einflussgrößen	27
3.5.1 Brennstoffgehalt.....	27
3.5.2 Basizität	28
3.5.3 Unterdruck	30
3.5.4 Luftfeuchtigkeit.....	31
4 SINTERVERSUCHE	33
4.1 Sintertopfversuche im Technikum der voestalpine Stahl GmbH.....	33
4.1.1 Versuchsaufbau.....	33
4.1.2 Versuchsablauf.....	35
4.1.3 Luftgeschwindigkeitsmessungen an der Bettoberfläche.....	40
4.1.4 Auswertung der Ergebnisse	42
4.1.5 Diskussion der Ergebnisse.....	49
4.1.5.1 Schwefeldioxid	49
4.1.5.2 Stickoxide	54
4.2 Versuchsstand am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes.....	58
4.2.1 Versuchsaufbau.....	58

4.2.2	Versuchsablauf	59
4.2.3	Auswertung der Ergebnisse	64
4.2.4	Diskussion der Ergebnisse.....	66
4.2.4.1	Validierung der Sinterkerzenversuche.....	67
4.2.4.2	Stickstoffchemismus	71
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	77
6	VERZEICHNISSE	81
6.1	Literatur.....	81
6.2	Abkürzungsverzeichnis	84
6.3	Tabellen	84
6.4	Abbildungen.....	84
7	ANHANG	I
7.1	Sintertopfversuche	II
7.1.1	Berechnung der Luftgeschwindigkeit	III
7.1.2	Wetterdaten Linz.....	V
7.1.3	Zusätzliche Diagramme	VII
7.2	Sinterkerzenversuche	XII
7.2.1	Berechnungen zur NO _x -Reduktion	XII

1 Einleitung

Der größte Anteil des weltweit produzierten Stahls wird über die Hochofen-Konverter-Route produziert. Innerhalb der EU lag ihr Anteil 2006 bei 60% [1]. Die eisenhaltigen Einsatzstoffe dafür durchlaufen größtenteils einen Aufbereitungsschritt in der Sinteranlage. Das Sintern von Eisenerzen als Vorprozess zur Roheisenerzeugung im Hochofen ist daher fixer Bestandteil eines integrierten Hüttenwerkes. Die Sinteranlage liefert jedoch auch einen wesentlichen Beitrag zur Luftschadstoffentstehung des gesamten Werkes. Dazu zählen unter anderem Kohlenmonoxid, Stäube, hochgiftige polychlorierte Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F), aber vor allem Stickstoffoxide und Schwefeldioxid. Auf die beiden Letztgenannten soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher eingegangen werden.

Damit diese Stoffe die Umwelt nicht gefährden, gelten für sie strenge Grenzwerte. In der Praxis werden diese durch eine aufwendige Behandlung der Abgase der Sinteranlage erreicht. Für Schwefeldioxid gilt eine Trockenabsorption mit anschließender Abscheidung im Schlauchfilter und für Stickstoffoxid eine katalytische Reduktion als Stand der Technik. Diese end-of-pipe-Technologien verursachen, nicht zuletzt wegen der großen Abgasmengen von bis zu 1 Million Nm³/h, die behandelt werden müssen, hohe Betriebskosten. Sie beeinflussen damit auch die Konkurrenzfähigkeit des gesamten integrierten Stahlwerks. Das führt zu der Frage, ob ein optimiertes Prozessdesign bereits einen Beitrag zur Reduktion dieser Schadstoffe leisten kann, bevor sie aufwendig behandelt werden müssen.

2 Aufgabenstellung

Im Folgenden soll kurz die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit erläutert werden. Es wird auf die Problemstellungen und die daraus abgeleiteten Ziele näher eingegangen.

2.1 Problemstellung

Wie bereits einleitend erwähnt, ist der Sinterprozess für einen Großteil der gasförmigen Schadstoffe, insbesondere Stickoxide und Schwefeldioxid, im integrierten Stahlwerk verantwortlich. Gängige end-of-pipe-Technologien sind kostspielig in der Anschaffung und im Betrieb. Man ist deswegen mit der Fragestellung konfrontiert, die Prozessführung dahingehend zu ändern, dass eine Entlastung der Abgasbehandlung eintritt.

Das führt zunächst zu der Problematik, dass der Sinterprozess zwar hinsichtlich Produktivität gut verstanden und erprobt ist, gleichzeitig aber wenig über die Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen in Zusammenhang mit diesem speziellen Verfahren bekannt ist. Besonders die verantwortlichen Entstehungsmechanismen sind zum Teil unklar. Auch die Frage, welche Bedingungen am Sinterband für mehr oder weniger Emissionen sorgen, ist noch weitgehend unerforscht.

Als Standardaggregat zur Untersuchung des Sinterprozesses hat sich der Sintertopf etabliert. Er liefert verlässliche Ergebnisse, die gut auf den Betrieb eines Sinterbandes übertragen werden können. Die Arbeit am Sintertopf ist jedoch aufgrund seiner Größe kosten- und zeitintensiv. Zur Erforschung der grundlegenden Emissionsmechanismen und der Erprobung neuer Prozesskonzepte würde eine wesentlich kleinere Apparatur schneller und günstiger verwertbare Daten liefern. Ein derartiges Aggregat müsste jedoch zunächst erprobt werden.

2.2 Zielsetzung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit ist der allgemeinen Beschreibung des Sinterprozesses und der damit verbundenen Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen gewidmet. Ergebnisse aus der Literatur sollen einen Überblick über die Entstehung dieser Schadstoffe anhand besser erforschter Prozesse schaffen. Auch einzelne Resultate zu den Bildungsmechanismen am Sinterband sollen präsentiert werden.

Ein zweiter Teil soll auf die Beschreibung und Diskussion von Experimenten eingehen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. So sollen in einer Sintertopfversuchskampagne im Technikum der voestalpine Stahl GmbH (VAS) die wichtigen Prozessparameter untersucht werden, die die Schadstofffreisetzung am Sinterband beeinflussen.

Des Weiteren soll am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes (VTIU) ein Versuchssystem im Labormaßstab erprobt werden. Es soll mit diesem Aufbau ebenfalls der Frage nachgegangen werden, unter welchen Bedingungen eine in-situ-Reduktion von Stickoxiden im Sinterbett möglich ist und weitere Experimente zu den Schadstoffemissionsmechanismen durchgeführt werden.

3 Sintern von Eisenerz

In den folgenden Kapiteln werden die theoretischen Betrachtungen des Sinterprozesses und Ergebnisse aus der Literatur, die mit dieser Arbeit in Zusammenhang stehen, näher ausgeführt.

3.1 Der Sinterprozess

Unter Sintern versteht man die Agglomeration von feinkörnigen eisenhaltigen Stoffen, die nicht für den direkten Einsatz im Hochofen geeignet sind. Dies geschieht durch Erwärmung des Gutes, sodass nur eine partielle Aufschmelzung stattfindet. Als Energieträger dient üblicherweise Kohlenstoff in der Form von Koksgrus, der als feiner Abrieb (Korngröße < 5 mm) während der Hochofenkoksproduktion anfällt. Er wird gemeinsam mit den Eisenträgern und Zusatzstoffen vermischt und am Sinterband während des Prozesses verbrannt.

Das erste Patent für eine Sinteranlage wurde 1897 für die Bleierzverarbeitung erteilt. Es dauerte nicht lange bis die Eisen- und Stahlindustrie die Vorteile dieser neuen Technik erkannte. Daraufhin folgte 1902 ein erstes Patent zur Eisenerzsinterung und schließlich 1907 der erste Einsatz im industriellen Maßstab. Die anfangs eingesetzten diskontinuierlich arbeitenden Pfannen und Töpfe wurden im Laufe der Zeit durch kontinuierlich arbeitende Sinterbänder nach dem Dwight-Lloyd-Verfahren (ein Förderband bestehend aus mehreren hintereinander gereihten Wägen mit Roststäben) mit immer größer werdenden Durchsätzen ersetzt. Nach anfänglicher Koexistenz von Druck- und Saugzugsinterung hat sich im Eisenhüttenwesen letztere durchgesetzt [2].

Inzwischen ist das Sinterband fixer Bestandteil eines integrierten Hüttenwerks und erfüllt mehrere Aufgaben:

Die Hauptaufgabe ist die Einengung des Kornbandes der Erze für den Einsatz im Hochofen. In Kombination mit der Realisierung einer entsprechenden Festigkeit kann eine ausreichende Durchgasbarkeit des Sinters im anschließenden Hochofen erreicht werden. Des Weiteren wird der absolute Eisengehalt durch das Austreiben flüchtiger Bestandteile wie beispielsweise Wasser oder Carbonate erhöht. Die oxidierenden Bedingungen am Sinterband sorgen auch dafür, dass Eisenverbindungen teilweise in die besser reduzierbare Form Fe_2O_3 (Hämatit) umgewandelt werden. Das optimale Massenverhältnis von basischen zu sauren Oxiden (die s.g. Basizität) der Ausgangsmischung lässt sich durch Zugabe von Kalk bzw. Dolomit einstellen.

Die eben erwähnten Faktoren senken den Koksverbrauch im Hochofen und tragen zu einer Steigerung der Roheisenproduktionsleistung bei. Zusätzlich bietet der Sinterprozess die Möglichkeit der Einbindung eisenhaltiger Nebenprodukte, die während der Stahlherstellung anfallen. Dies sind insbesondere Stäube, Walzzunder und aufbereitete Schlacken, die ansonsten kostenintensiv deponiert werden müssten. Abbildung 1 zeigt das Fließschema einer Sinteranlage mit einer Reihe von vor- und nachgeschalteten Aggregaten.

Um eine gleichbleibende Qualität der Ausgangsmischung zu gewährleisten, werden die Rohstoffe meist in Mischbetten zwischengelagert, bevor sie in die jeweiligen Tagesbunker zur Dosierung weitertransportiert werden. Je nach benötigter Mischung werden die Einsatzstoffe vermengt und granuliert. Des Weiteren wird durch Zugabe von Wasser ein optimaler Feuchtegehalt eingestellt. Heutzutage wird eine Misch- oder Rolliertrommel als Universalgerät zur gleichzeitigen Homogenisierung und Granulierung (früher in getrennten Aggregaten) verwendet. Dieser Prozessschritt ist entscheidend für die Luftdurchlässigkeit der Sintermischung.

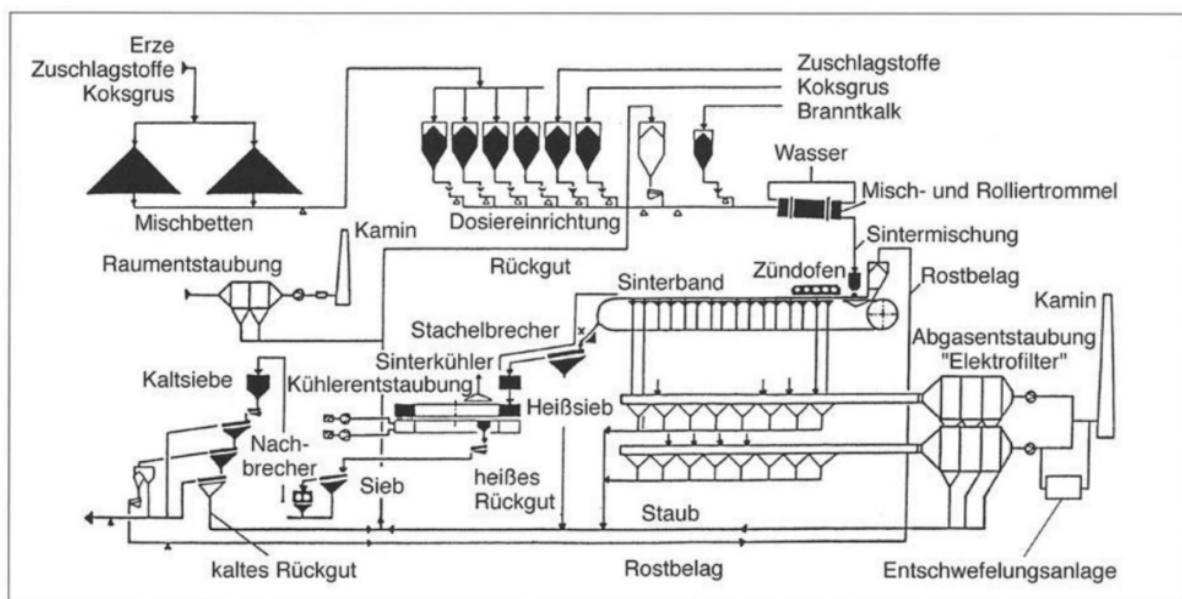


Abbildung 1: Fließschema einer Sinteranlage [3].

Auf den Roststäben der Sinterbandwagen liegt rückgeführtes gesintertes Material zur Schonung des Rostes vor einer zu hohen thermischen Belastung. Darauf wird die Sintermischung aufgegeben. Eine Abstreifplatte sorgt für eine gleichmäßige Betthöhe, bevor die Mischung in den Zündofen gelangt, wo die Verbrennung gestartet wird. Während des Sinterprozesses wird Luft mithilfe eines Gebläses durch das Bett gesaugt. Dabei wandert die Flammenfront durch das Material, wodurch dieses partiell erweicht und agglomeriert. Eine Beschreibung der chemischen und thermischen Vorgänge im Bett kann aus Kapitel 3.2 entnommen werden.

Am Ende des Bandes wird der heiße Fertigsinter abgeworfen und in einem Stachelbrecher grob zerkleinert. Hier erfolgt auch eine erste Abtrennung des Feingutes. Die Kühlung des gesinterten Materials erfolgt meist in einem Rundkühler durch Zufuhr von Frischluft. Danach wird durch eine Verschaltung von Sieben und Brechern die Korngröße auf ein Band von ca. 5 mm bis maximal 50 mm eingengt. Der dabei entstehende Anteil mit einer Korngröße < 5 mm wird als Rückgut auf das Sinterband zurückgeführt. Ein ausgeglichenes Verhältnis von

eingesetztem Rückgut zu erzeugtem Rückgut, die sogenannte Rückgutbilanz R , muss im Betrieb eingehalten werden ($0,95 \leq R \leq 1,05$) und stellt eine wesentliche Forderung an die Regelung des Prozesses dar:

$$R = \frac{\text{Menge eingesetztes Rückgut [kg]}}{\text{Menge erzeugtes Rückgut [kg]}} \quad 3-1$$

Eine weitere wichtige Betriebskennzahl ist die Produktivität (auch Sinterleistung) P , welche die Masse des erzeugten Sinters pro Sinterflächeneinheit und Zeiteinheit angibt:

$$P = \frac{\text{Menge erzeugter Hochofensinter [t]}}{\text{Sinterbandfläche [m}^2\text{] * Zeit[d]}} \quad 3-2$$

Der Sinter wird schließlich zum Hochofen transportiert. Hier kann für eine optimale Durchgasbarkeit eventuell nochmals Feingut abgesiebt werden, was wiederum die Rückgutbilanz beeinflusst.

3.2 Vorgänge im Sinterbett

Um die Vorgänge im Sinterbett im Versuchsmaßstab untersuchen zu können hat sich der Sintertopf als Aggregat etabliert. Dieses zylindrische Gefäß besitzt einen Durchmesser von 300 mm bis 500 mm und entspricht mit seiner Höhe den üblichen Betthöhen am Sinterband (500 mm bis 800 mm). Das typische Betriebsverhalten für einen Sintertopfversuch ist aus Abbildung 2 ersichtlich.

Zu Beginn des Versuchs wird die im Topf befindliche Sintermischung mit einer Gasbrennerhaube unter verringerter Absaugleistung des Abgasgebläses gezündet, um die Entstehung einer Verbrennungszone zu begünstigen, die anschließend durch das Schüttbett wandert. Nach 1 bis 2 Minuten wird der Unterdruck für den gesamten restlichen Versuchsverlauf auf einen festen Wert geregelt. Im Vergleich dazu ist der Differenzdruck über das Bett am Sinterband über die gesamte Länge natürlich nicht konstant und unterliegt gewissen Schwankungen. Um die einzelnen Versuche vergleichen zu können, wird diese Vereinfachung der realen Bedingungen aber meist in Kauf genommen.

Während des Sintervorgangs ergibt sich ein Abgasvolumenstrom, der für die meisten Versuche über einen langen Versuchszeitraum konstant bleibt. Zusätzlich steigt die Abgastemperatur auf einen gewissen Wert an und verharrt dort (steady state waste gas temperature, kurz SSWGT). Schließlich erreicht die heiße Zone den Boden des Topfes und Abgasstrom und Abgastemperatur steigen stark an, was den sogenannten Durchbrennpunkt markiert. Da der Großteil des Brennstoffes bereits umgesetzt ist, sinkt die Temperatur bald wieder und der Versuch wird kurze Zeit danach beendet.

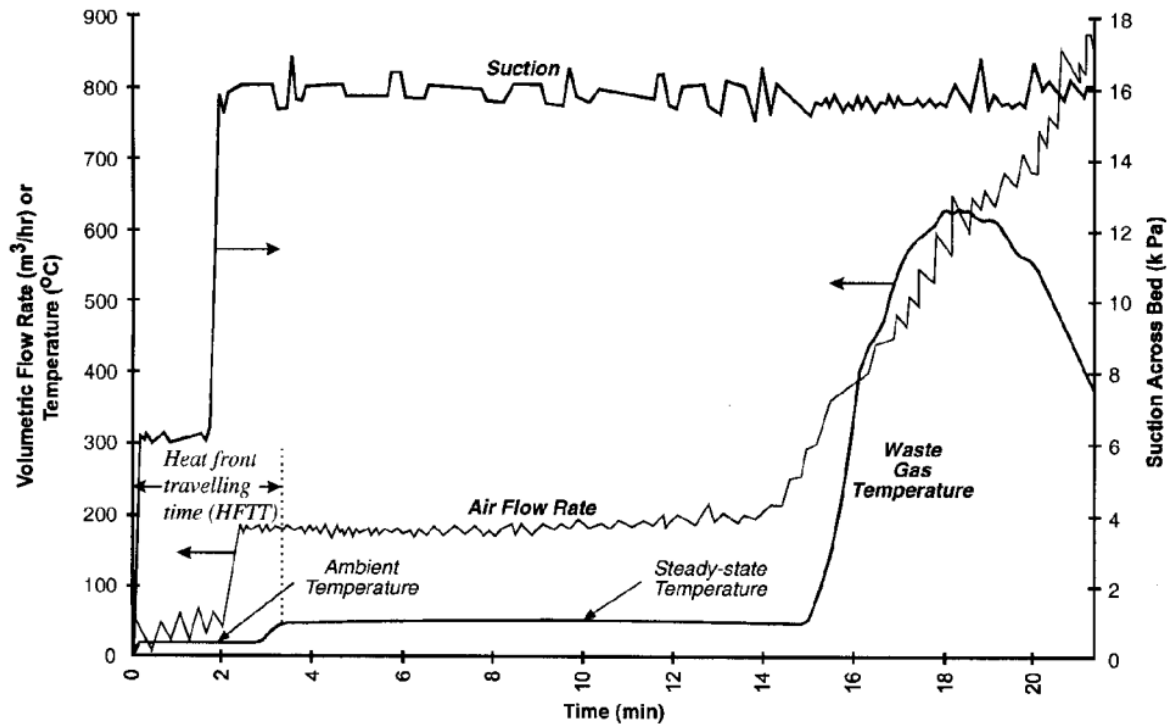


Abbildung 2: Betriebsdaten eines typischen Sintertopfversuches zeigen die Abgastemperatur (Waste Gas Temperature), den Differenzdruck über das Bett (Suction Across Bed) und den Volumenstrom des Abgases (Volumetric Flow Rate) [4].

Einen detaillierteren Einblick in den Sintervorgang liefern Temperatur-Zeit-Profile von Sintertopfversuchen, die mit Thermoelementen an mehreren Positionen im Sinterbett parallel aufgenommen werden können. Es werden über mehrere Versuche gemittelte Werte verwendet um extreme Ausreißer zu kompensieren, die zum Beispiel durch ein Brennstoffpartikel nahe dem Temperatursensor entstehen. Es gilt zu beachten, dass die gemessenen Werte, je nach dominierendem Wärmeübertragungsmechanismus, näher an der Temperatur des Gases oder der des Feststoffes bzw. der Schmelze liegen können. Ungeachtet dessen bieten die aus den Versuchen gewonnenen Diagramme eine gute Darstellung der Vorgänge während des Prozesses und ermöglichen die Einteilung des Sinterbettes in Zonen (siehe Abbildung 3), die sich kurz nach der Zündung ausbilden.

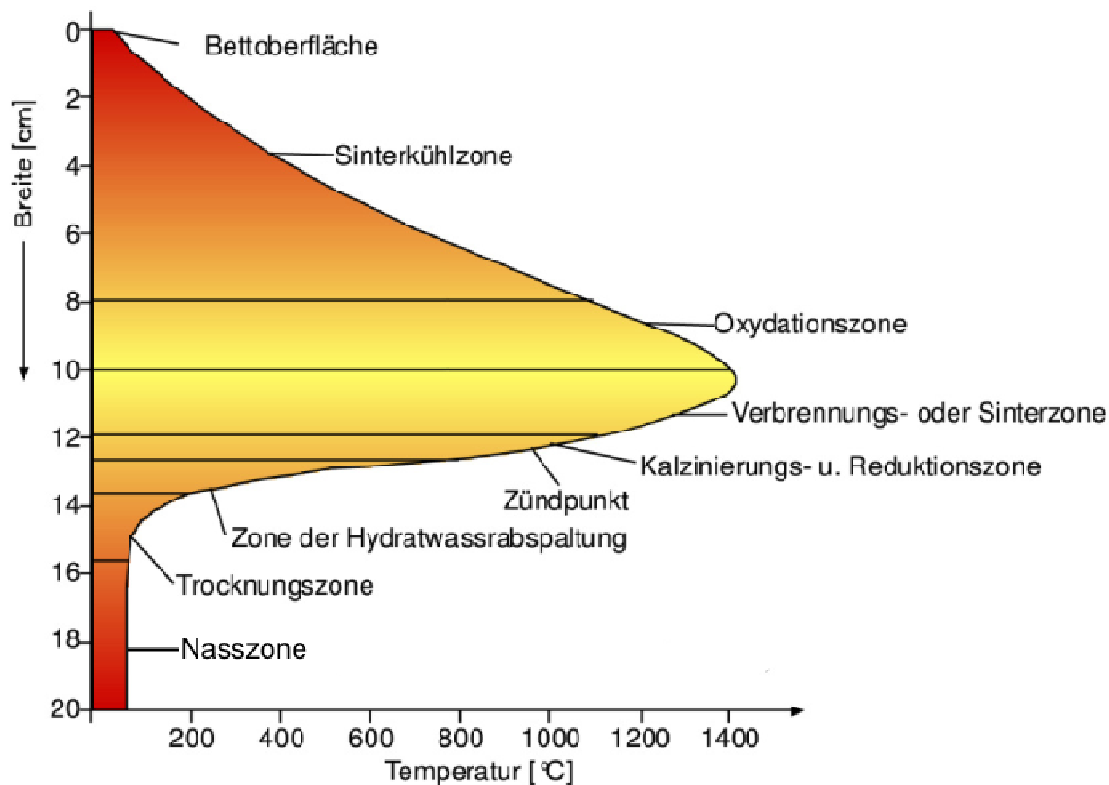
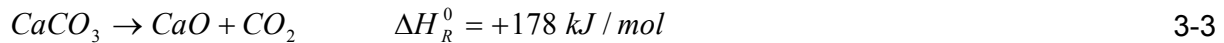


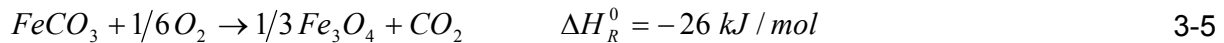
Abbildung 3: Schematisches Zonenmodell des Sintervorgangs [3].

Im unteren Teil des Sinterbettes bildet sich durch Kondensation von oberhalb verdunstetem Wasser eine Nasszone aus. Die Temperatur dieser Zone wird nach oben hin durch den Siedepunkt von H_2O begrenzt, der je nach vorliegendem Unterdruck knapp unterhalb von $100^\circ C$ liegt. Schnell bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigphase aus, sodass Taupunktbedingungen herrschen. Diese bestimmen die Abgastemperatur über eine lange Periode hinweg, wobei die SSWGT für die meisten Sinteropfversuche im Bereich zwischen 55 und $62^\circ C$ liegt [4]. Die Zeit von der Zündung bis zum Erreichen der SSWGT gibt Auskunft über die Geschwindigkeit mit der sich die Wärme front durch das Bett bewegt (heat front travelling time, kurz HFTT). Das Abgas verlässt schließlich gesättigt die Nasszone und sorgt damit auch für einen stetigen Austrag von Wasser. Damit liegt der Feuchtigkeitsgehalt des Bettes in diesem Bereich ca. 1 bis 2 Gew% über dem Gehalt der Sinterausgangsmischung (Grünbett).

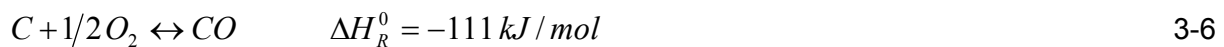
Oberhalb der Nasszone wird in der Trockenzone die Bettfeuchte verdampft und eventuell vorhandenes Kristallwasser ausgetrieben (gebunden beispielsweise in Form von Goethit oder hydratiertem Calciumcarbonat). In der Kalzinierungszone reagieren ab etwa $800^\circ C$ Kalkstein, Dolomit, Magnesit und vergleichbare Verbindungen unter Freisetzung von Kohlendioxid (CO_2) gemäß folgender Reaktionen:



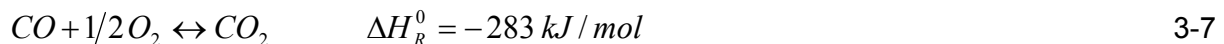
In beiden Zonen laufen stark endotherme Reaktionen ab, die enorme Wärmemengen verbrauchen. Dadurch lässt sich der steile Temperaturgradient erklären. Eine Ausnahme bildet die Kalzinierung von Siderit (FeCO_3), die mit einer Wärmefreisetzung einhergeht:



Der Beginn der Koksgrußverbrennung ab ca. 1000°C markiert den Anfang der Flammenfront [5], [6]. Der Kohlenstoff wird an der Brennstoffoberfläche zu Kohlenmonoxid (CO) oxidiert:



Der im Überschuss vorhandene Luftsauerstoff oxidiert das so entstehende CO in der Gasphase teilweise weiter zu CO_2 . Durch die relativ hohe Gasgeschwindigkeit und die schnelle Abkühlung in den unteren Zonen im Sinterbett läuft diese Reaktion unvollständig ab. Dies führt zu einem für den Sinterprozess typischen CO-Gehalt im Abgas zwischen 1 und 3 Vol% [7]:

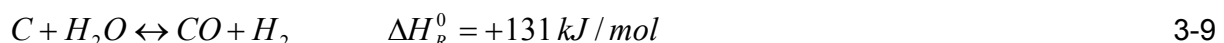


Die exothermen Reaktionen gemäß Gleichungen 3-6 und 3-7 liefern den größten Teil der Wärme für den Sintervorgang und können mit dem Boudouard-Gleichgewicht zusammengefasst werden:

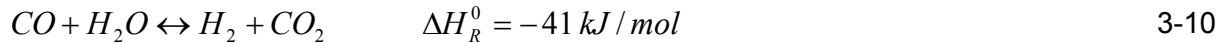


Inwiefern dieses Gleichgewicht bestimmend für den Prozess ist, ist unklar. In der Hochtemperaturzone (1100°C bis 1400°C) liegt es hauptsächlich auf der rechten Seite zugunsten von CO. In den darunterliegenden kühleren Zonen ist CO_2 die thermodynamisch bevorzugte Spezies. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit der Gase stellt sich zu keinem Zeitpunkt ein Gleichgewicht ein. Auch so kann das Vorhandensein von CO im Abgas erklärt werden.

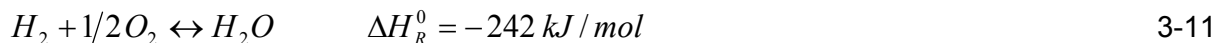
Ist in der angesaugten Verbrennungsluft auch Wasserdampf (H_2O) vorhanden, treten in der Verbrennungszone zusätzliche Reaktionen auf. An der Brennstoffoberfläche findet die sogenannte Wassergasreaktion statt, die damit in Konkurrenz zur Oxidation des Kohlenstoffes (C) mit Luftsauerstoff steht. Eine höhere Temperatur begünstigt diese endotherme Reaktion im Allgemeinen:



Die Wassergas-Shift-Reaktion stellt ein ähnliches Gleichgewicht wie die Boudouard-Reaktion zwischen CO und CO₂ bei Vorhandensein von Wasserdampf dar. Eisen(III)oxid ist ein bekannter Katalysator und teilweise auch in den Erzen und somit der Sintermischung vorhanden. Auf diesem Weg kann damit neben der Verbrennung CO zusätzlich oxidiert werden und Energie für den Prozess bereitgestellt werden:



Da ein gewisser Anteil an unverbrauchtem Sauerstoff im Sinterbett immer vorhanden ist, reagiert der gebildete Wasserstoff (H₂) rasch weiter zu Wasserdampf, der somit eine gewisse katalytische Wirkung für die CO-Oxidation zeigt:



Die Brennstoffpartikel werden vorwiegend über konvektiven Wärmeübergang [8] durch Gas aus darüber liegenden heißen Bereichen erwärmt bis sie sich spontan entzünden. Das führt zu einer Kopplung der übertragenen Wärmemenge \dot{Q} mit der Verbrennung bzw. der Geschwindigkeit der Flammenfront v_{FF} :

$$v_{FF} \propto \dot{Q} = h \cdot A \cdot \Delta T \quad 3-12$$

\dot{Q} selbst ist abhängig von der Oberfläche A des Festkörpers, der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Feststoff und Gas und dem Wärmeübergangskoeffizienten h. Der Koeffizient ist basierend auf Berechnungen mittels dimensionsloser Kennzahlen proportional zur Leerrohrgeschwindigkeit v_{LR} (= theoretische Geschwindigkeit, die sich im leeren Sintertopf einstellen würde):

$$h = v_{LR}^x \quad 3-13$$

Die Potenz x liegt dabei im Bereich 0,6 bis 0,9 [6]. Das Erreichen des Temperaturmaximums zeigt schließlich den Beginn der Kühlung und das Ende der Verbrennung und damit auch der Flammenfront an. Dieser charakteristische Punkt eignet sich auch gut zur Bestimmung der Flammenfrontgeschwindigkeit v_{FF} im Experiment mittels Temperaturmessung im Sinterbett.

Die Schmelzzone beginnt mit der Bildung der ersten flüssigen Phasen je nach Mischgutzusammensetzung (insbesondere der Erzzusammensetzung) bei ca. 1100°C [6], [8], [9] bis 1350°C [5] und überlagert somit teilweise die Flammenfront. Die Fläche oberhalb der Schmelztemperatur wird oft als Maß für die Wärme verwendet, welche für den Schmelzprozess notwendig ist, obwohl hier kein direkter physikalischer Zusammenhang besteht. Der Einfluss dieser Größe auf Sinterqualität und -festigkeit konnte jedoch nachgewiesen werden. Wichtig für den Sinterprozess ist es, ein bestimmtes Wärmeangebot bereitzustellen, damit die Erzkörner nur partiell an der Oberfläche aufschmelzen und so agglomerieren können. Wird zu viel Material aufgeschmolzen und gesintert, ist die Durchgasbarkeit im Hochofen nicht mehr gegeben. Wird wiederum zu wenig Material

gesintert, reduziert dies die Sinterfestigkeit. Die Dicke der Schmelz- und der Verbrennungszone nehmen, genauso wie die Maximaltemperatur, mit Fortschreiten des Sinterprozesses zu [8], [9].

Die hohen Temperaturen in diesen Zonen führen zu einer Volumensteigerung der darin strömenden Gase und somit auch zu einer erhöhten Gasgeschwindigkeit. Damit liefern die Schmelz- und die Verbrennungszone auch den größten Beitrag zum Druckverlust im Sinterbett (siehe Abbildung 4) und bestimmen durch Eigenschaften wie Temperatur und Dicke den Volumenstrom des Gases durch das Sinterbett [4], [10]. Vom Zeitpunkt der Ausbildung der Hochtemperaturzone nach der Zündung an existiert deswegen ein konstanter Volumenstrom. Nach dem Verschwinden der Hochtemperaturzone aber nimmt der Abgasstrom stark zu.

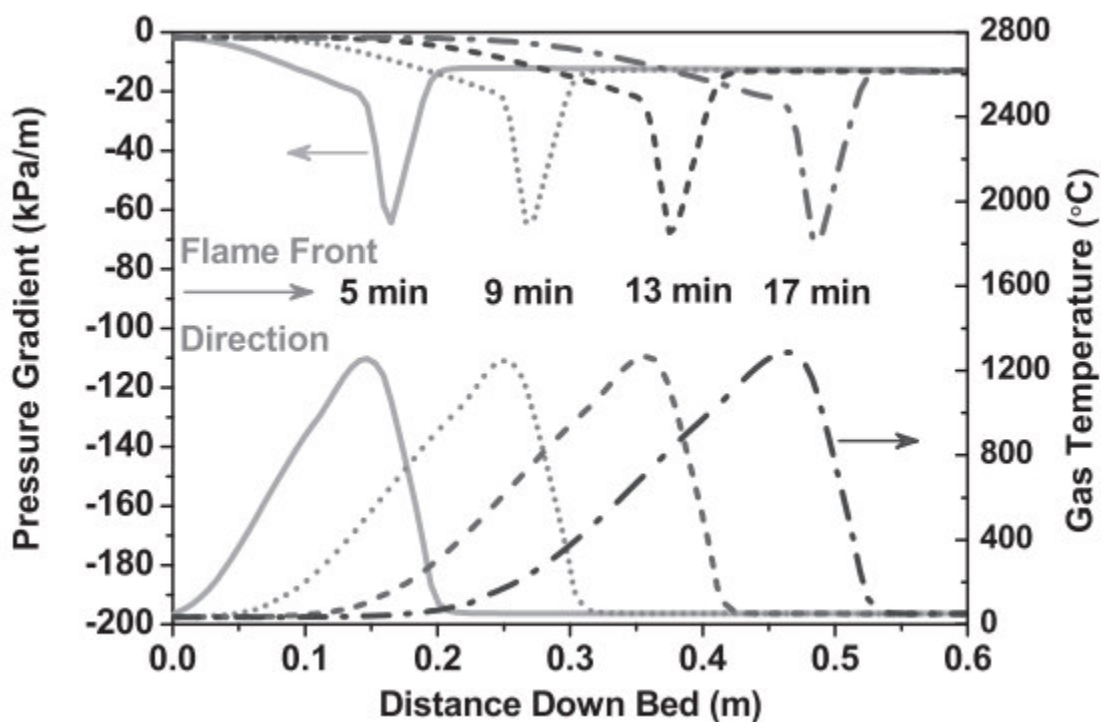


Abbildung 4: Änderung des Druckgradienten (Pressure Gradient, oben dargestellt) und der Gastemperatur (Gas Temperature, unten dargestellt) im Sinterbett mit der Zeit bzw. der Position der Flamme im Sinterbett (Distance Down Bed) [11].

Die oberste Zone im Sinterbett ist durch Rekristallisation, Reoxidation und Kühlung bestimmt. Dies führt zu einer Schrumpfung und im Vergleich zum Grünbett zu einer Kornvergrößerung. Damit ist ihr Beitrag zum Druckverlust geringer. Dies zeigt sich vor allem in der starken Zunahme des Abgasstroms gegen Ende des Sinterprozesses charakterisiert durch den so genannten Durchbrennpunkt.

Die Form des Temperaturprofils wird hauptsächlich vom Sauerstoffangebot und den Brennstoffeigenschaften, insbesondere seiner Reaktivität, bestimmt. Eine geringere Korngröße des Brennstoffes oder ein anderer Brennstofftyp als Koksgrus, beispielsweise Holzkohle, können die Reaktivität so erhöhen, dass die Zündtemperatur herabgesetzt wird. Daraus folgt eine geringere Temperatur am Beginn der Flammenfront, eine niedrigere Maximaltemperatur und in Summe gesehen ein breiteres Temperaturprofil. Auch die Reaktionszeit des Brennstoffes hat Einfluss auf das Profil insbesondere auf die Lage des Temperaturmaximums. Eine hohe Reaktivität gepaart mit einem hohen Sauerstoffpartialdruck im Gas vor der Flammenfront führen zu einem engen Peak mit hoher Maximaltemperatur. Natürlich gilt für die jeweils gegenteiligen Bedingungen das umgekehrte Verhalten. Damit schwankt die Maximaltemperatur im Sinterbett je nach Mischung und Prozessbedingungen zwischen 1300°C [7], [9], [12] und 1480°C [1], [2], [13].

3.3 Schadstoffe im Abgas

Während des Sinterprozesses entstehen gasförmige Schadstoffkomponenten wie Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffoxide (NO_x), unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid (CO) und viele mehr bis hin zu polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD und PCDF), die erfasst und behandelt werden müssen, um nicht die Umwelt zu gefährden. Neben dem Abgas aus den Saugkästen bestehen auch weitere diffuse Emissionsquellen, insbesondere Staub an den umgebenden Aggregaten. Des Weiteren liefert der Sinterprozess den größten Beitrag zu den Stickoxid- und Schwefeldioxidemissionen des gesamten integrierten Hüttenwerkes [14]. In dieser Arbeit liegt der Fokus deshalb speziell auf der lokalen Schadstoffentstehung am Sinterband und den Komponenten NO_x und SO_2 .

3.3.1 Stickstoffoxide

Wie bereits erwähnt ist der Sinterprozess die größte Emissionsquelle von NO_x im integrierten Stahlwerk (siehe Abbildung 5). Zur Spezies der Stickstoffoxide gehören das Stickstoffmonoxid (NO), das Stickstoffdioxid (NO_2) und das Distickstoffmonoxid (N_2O). N_2O besitzt ein beträchtliches Treibhausgaspotential und gilt als ozonschädlich, spielt aber im Sinterprozess eine untergeordnete Rolle [15]. Deshalb wird im Folgenden nur auf NO und NO_2 näher eingegangen.

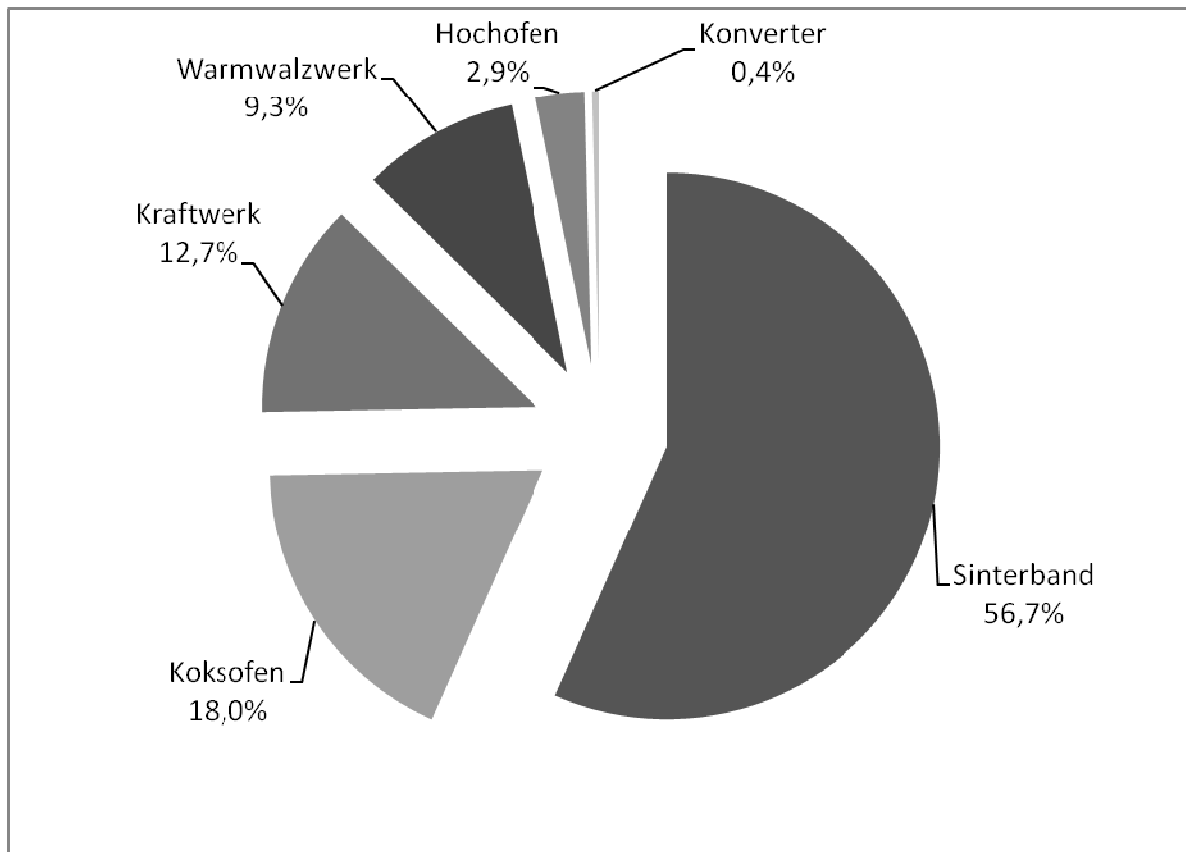


Abbildung 5: Typische gewichtsmäßige Verteilung der Stickoxidemissionen auf die Anlagenteile eines integrierten Stahlwerks [14].

NO_2 und speziell die reaktivere Spezies NO sind Mitverursacher des sauren Regens und spielen eine tragende Rolle bei der Entstehung von photochemischen Smog (auch bekannt als Los-Angeles-Smog), insbesondere bei der Bildung von bodennahem Ozon. Wegen dieser schädlichen Wirkung auf die Umwelt gelten für die Emission von NO_x immer strengere Grenzwerte. Um diese einhalten zu können, wurde eine Vielzahl verschiedener Techniken zur Stickoxidkontrolle entwickelt. In der gegenständlichen Arbeit soll nur auf die hier relevante selektive nicht katalytische Reduktion (kurz: SNCR) eingegangen werden.

3.3.1.1 Bildungsmechanismen

Um die Rolle der Stickoxide im Sinterprozess besser einschätzen zu können, werden im Folgenden deren prinzipielle Bildungsmöglichkeiten erläutert. Je nach vorherrschender Temperatur und Anwesenheit bestimmter Reaktanten bzw. Stickstoffquellen, gibt es verschiedene Mechanismen für die Entstehung.

Thermisches NO

Thermisches NO wird durch Oxidation von Luftstickstoff mittels Sauerstoffatome gebildet, die während und nach der Verbrennung vorhanden sind. Der nach seinem Entdecker benannte Zeldovich-Mechanismus wird im Wesentlichen durch zwei Reaktionsschritte beschrieben:



Bei Brennstoffüberschuss gilt, um den Einfluss der Wasserstoffradikale zu berücksichtigen, der erweiterte Zeldovich-Mechanismus:



Die Konzentration des Sauerstoffradikals ist stark abhängig von der Reaktionstemperatur. Gleichzeitig ist die Reaktion 3-14 stark temperaturabhängig. Damit findet eine NO-Produktion durch diesen Mechanismus erst oberhalb von 1300°C (daher der Name thermisches NO) statt und steigt darüber exponentiell mit der Temperatur an [16]. Im Vergleich zu den weiteren, im Folgenden beschriebenen, Bildungswegen wird der Zeldovich-Mechanismus bei reinen Verbrennungsprozessen erst oberhalb von 1500°C zum vorherrschenden NO_x-Bildungsmechanismus [17].

Brennstoff NO – (Pershing und Wendt)

Die Oxidation von im Brennstoff gebundenem Stickstoff ist weniger temperaturabhängig und startet schon bei Temperaturen um 700°C [14]. Organische Verbindungen wie Pyridine, Pyrrole, Amine, Amide, usw. werden vergast und mit Sauerstoff aus der Verbrennungsluft zu NO umgewandelt. Dies geschieht in mehreren Reaktionsschritten, in denen das N-Atom schrittweise von der Kohlenstoffmatrix gelöst und schließlich als Cyanwasserstoff (HCN), Ammoniak (NH₃) oder ähnlichen Verbindungen oxidiert wird:



Es ist jedoch auch eine Reduktion von bereits gebildetem Stickoxid möglich:



Somit wird letztendlich nur ein Teil des Brennstoffstickstoffs in NO umgewandelt. Dies ist besonders bei der überstöchiometrischen Verbrennung der Fall [18]. Generell gilt: je geringer der N-Gehalt des Brennstoffes, desto höher ist die Umwandlungsrate. Der Einfluss der ursprünglichen Bindungsform des Stickstoffs im Brennstoff ist dabei gering bis vernachlässigbar [19]. Des Weiteren ist die Stickoxidbildung nur geringfügig abhängig von der Reaktionstemperatur, was auf eine geringe Aktivierungsenergie hinweist. Da als Zwischenprodukt hauptsächlich HCN [17], insbesondere in Brennstoffen mit geringem Anteil an flüchtigen Bestandteilen wie beispielsweise Koks [14], auftritt, ist in Abbildung 6 die detaillierte Reaktionsfolge zu NO bzw. N₂ dargestellt.

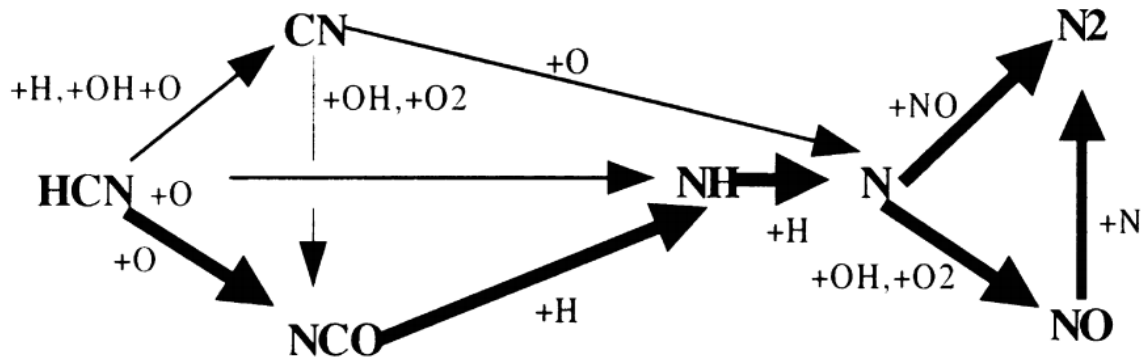


Abbildung 6: Homogener HCN-Reaktionsmechanismus. Die dicken Pfeile deuten den Hauptreaktionsweg an [19].

Auch eine heterogene Oxidation von Brennstoffstickstoff ist möglich. Sie macht beispielsweise bei der Kohleverbrennung ca. 20 bis 30% der gesamten produzierten NO_x-Menge aus [17]. Die Beschaffenheit der Oberfläche beeinflusst das Reaktionsverhalten dabei wesentlich [19].

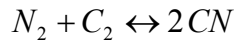
Der Beitrag dieses Mechanismus zur NO-Gesamtproduktion macht bei der Verwendung von stickstoffhaltigen Brennstoffen wie Kohle typischerweise mehr als 80% aus. Meistens tritt er gemeinsam mit dem Zeldovich-Mechanismus auf und beeinflusst diesen. Einerseits kann ein hohes NO Angebot das Gleichgewicht in Gleichung 3-14 nach links verschieben, andererseits kann eine Reduktion von thermischen NO durch HCN/NH₃ stattfinden. Deswegen ist der Beitrag des Zeldovich-Mechanismus beispielsweise im Fall der Kohlverbrennung erst oberhalb von ca. 1900°C signifikant [20].

Promptes NO

Die Oxidation von Luft-Stickstoff durch den prompten NO-Reaktionsmechanismus wurde erstmals von Fenimore beschrieben [21]. Dieser Bildungsweg kommt vor allem in unterstöchiometrisch geführten, Kohlenwasserstoff-Flammen zum Tragen. Meist tritt er jedoch in technischen Verbrennungssystemen gegenüber den anderen Bildungsmechanismen in den Hintergrund. Die Hauptreaktion führt hier zu einer Produktion von HCN, das für ca. 90% der NO-Entstehung verantwortlich gemacht wird. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffradikalen der Form CH_x:



So bilden sich in CO-Luftgemisch-Flammen keine Stickoxide nach diesem Mechanismus [18]. Aber auch die heterogene Bildung von Cyan-Radikalen (CN) - meist an Rußpartikeln - kann einen Beitrag liefern:



3-20

Sind die CN- und HCN-Radikale gebildet, reagieren sie ähnlich wie bei der Oxidation von Brennstoffstickstoff je nach Reaktionsbedingungen und Vorhandensein anderer Spezies weiter zu NO oder N₂ (siehe Abbildung 6). Dieser Mechanismus ist im Detail noch relativ unerforscht und es herrschen Diskussionen über den genauen Bildungsweg. Als bewiesen gilt jedoch, dass es schon bei geringen Temperaturen unter gewissen Voraussetzungen zu einer Oxidation von Luftstickstoff direkt in der Flamme kommt (daher der Name Promptes NO).

3.3.1.2 Stickstoffoxide im Sinterprozess

Der Eintrag von Stickstoff in den Sinterprozess erfolgt auf drei Wegen: durch die Verbrennungsluft als Distickstoff (N₂), durch den Brennstoff in verschiedensten organischen Verbindungen und in geringem Maße durch gewisse Erze. Die vorherrschende Spezies im Abgas einer Sinteranlage ist NO, wobei NO₂ in der Konzentration von einigen ppm vorhanden ist. Die Stickoxide werden in den Bereichen unterhalb der Verbrennungszone nicht zurückgehalten. Daraus folgt eine relativ konstante Emission über den gesamten Sinterprozess bis zum Durchbrennpunkt. Damit ist auch die NO_x-Konzentration entlang des Sinterbandes gleichbleibend, bis sie zum Abwurfpunkt am Ende hin praktisch auf null absinkt.

Es ist bekannt, dass der Brennstoff für ca. 90 % der gesamten NO_x-Emissionen am Sinterband verantwortlich ist [15]. Das zeigt sich vor allem in einer Korrelation der Menge und des Stickstoffgehaltes des verwendeten Energieträgers mit der Menge der NO_x-Emissionen. Entscheidend für die Oxidation des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs ist die Sauerstoffverfügbarkeit in den heißen Zonen des Sinterbettes [14].

Während der kurzen Periode der Zündung bestimmt der Zeldovich-Mechanismus die NO_x-Bildung mit der Temperatur als Haupteinflussfaktor. Die emittierte Menge ist vergleichsweise gering, aber während Sintertopfversuchen tritt ein kleiner NO_x-Peak auf, der in den Aufzeichnungen der Abgasanalyse sichtbar ist (siehe Abbildung 18). Des Weiteren wird oftmals argumentiert, dass der Zeldovich-Mechanismus aufgrund der „zu niedrigen“ Temperaturen (<1500°C) im Sinterbett und der kurzen Verweilzeit der Gase in der Hochtemperaturzone keinen signifikanten Einfluss auf die gebildete Stickoxidmenge hat. Rechnungen mit entsprechenden mathematischen Modellen und Experimente mit Argon statt Luftstickstoff unterstützen diese Hypothese [14], [22]. Die Möglichkeit der Bildung von geringen Mengen thermischem NO_x oberhalb von etwa 1100°C wird jedoch nicht ausgeschlossen.

Mit dem niedrigen Anteil an flüchtigen Verbindungen der im Sinterprozess verwendeten Brennstoffe wird oft auch das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffradikalen ausgeschlossen. Diese gelten als essenziell für prompt gebildetes Stickoxid. Deswegen und eventuell auch weil dieser Bildungsweg noch weitgehend unerforscht ist, wird er ebenfalls

häufig vernachlässigt [12], [14]. Ganz anders ist dies bei der Verwendung von gewissen Kreislaufstoffen und Alternativbrennstoffen, die oft einen beträchtlichen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen haben (vgl. Kapitel 3.4).

Es bleibt unbestritten, dass der Brennstoff den wichtigsten und mengenmäßig größten Beitrag zu den NO_x -Emissionen liefert. Bedenkt man jedoch die eingangs erwähnten Wechselwirkungen zwischen den Bildungsmechanismen und die dünne experimentelle Beweislage, stellt sich die Frage ob vielleicht doch eine relevante Oxidation von Luftstickstoff im Sinterprozess stattfindet. Zumindest deutet vieles darauf hin, dass die Zusammenhänge nicht so simpel wie bei einer einfachen kontrollierten Verbrennung sind. Um ein besseres Verständnis der Stickstoffchemie zu erhalten, soll diese Fragestellung in dieser Arbeit anhand von Sinterversuchen nochmals kritisch betrachtet werden.

Betrachtet man die Prozessbedingungen, so stellt man fest, dass die Stickstofffreisetzung stark mit der Ausbreitung der Hochtemperaturzone und der lokalen Verfügbarkeit von Sauerstoff zusammenhängt [14]. Sintertopfversuche zeigten beispielsweise, dass längere Zündzeiten und die damit einhergehende stärker ausgebildete heiße Zone zu einer höheren N-Freisetzung aus dem Brennstoff führten. Bei Zugabe einer zusätzlichen Kohlenwasserstoffquelle insbesondere Zucker, wurde jedoch eine Verminderung der Stickoxide im Abgas festgestellt [15]. Der Zucker dient während der Granulation als Bindemittel und erhöht somit erheblich die Durchgasbarkeit der Sintermischung. Die Verminderung der NO_x -Emissionen wird dadurch erklärt, dass jeweils die Zeit, welche die Stickstoffquelle in der heißen Zone des Sinterbetts mit Sauerstoff in Kontakt steht, verkürzt wird. Auch der Einfluss des CO/O_2 -Verhältnisses im Abgas, als Maß für die Reduktionsreaktionen der Stickoxide nach der Verbrennung, wird hervorgehoben [15].

Daneben können kleinere Mengen an Harnstoff und ähnlichen Stickstoffquellen als schadstoffreduzierende Komponente in den Rohsintermix oder die Saugkästen eingebracht werden. Der Fokus dieser Anwendungen liegt darauf Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen zu begrenzen. Das während des Sinterprozesses aus dem freigesetzten Ammoniak entstehende NH_4^+ -Ion soll als Inhibitor für die de-novo-Synthese dienen und das vorhandene Eisenoxid als Katalysator für die Schadstoffreduzierung. Ein reduzierender Effekt auf andere Schadstoffkomponenten (HCl , SO_2 , ...) kann auch festgestellt werden [23], [24], [25].

Ein weiterer Ansatz zur Stickoxidreduktion wird durch das Einbringen von Reduktionsmitteln wie NH_3 , CO oder H_2 oberhalb des Sinterbettes, kombiniert mit einer Abgasrückführung verfolgt. Erste Versuche zeigen, dass die Ammoniakverbindung im gesinterten Bett und in der Verbrennungszone teilweise selbst zu NO_x oxidiert wird, teilweise reduzierend auf Stickoxide wirkt. Interessant ist hier die Analogie zur SNCR-Technologie (vgl. Kapitel 3.3.1.3) die sich in einem optimalen Temperaturfenster um 600°C zur Stickoxidreduktion widerspiegelt (siehe Abbildung 7). Im Sintertopfversuch konnte durch NH_3 zusätzlich zur Abgasrückführung eine geringe Reduktion der Stickoxide bewirkt werden. CO und H_2 hatten einen ungleich größeren reduzierenden Einfluss [26]. Bei einer Abgasrückführung ohne das

Einbringen zusätzlicher Reagenzien konnte kein signifikanter Einfluss auf die NO_x -Emissionen festgestellt werden [14].

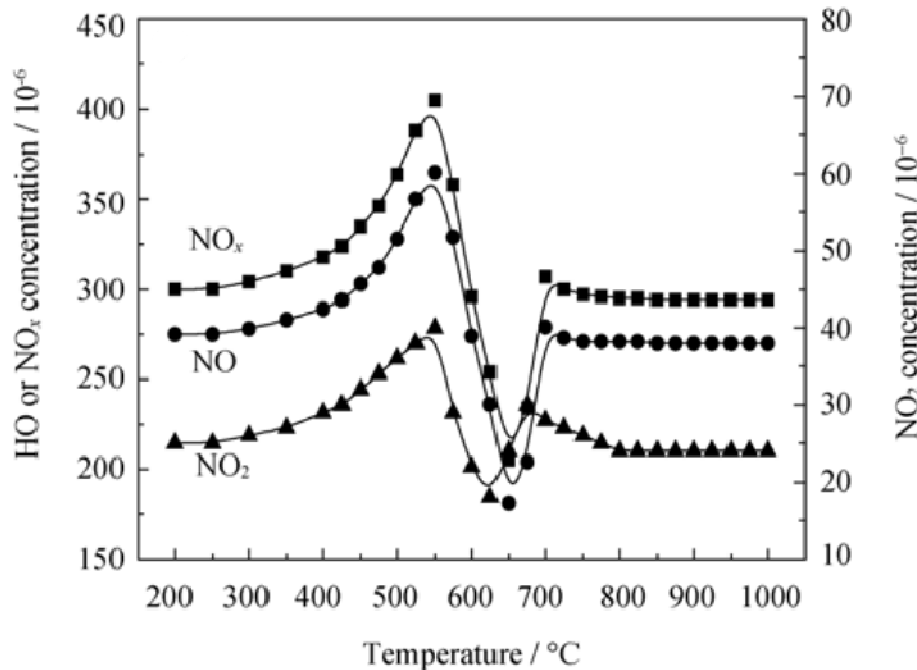


Abbildung 7: Gleichgewichtskonzentrationen von NO_x beim Überleiten eines $\text{NO}/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Gasgemisches und NH_3 über eine 200g Probe von gesintertem Eisenerz [26].

Ähnliches zeigen Ergebnisse von Versuchen, in denen Harnstoff während des Mischens der Rohstoffe hinzugefügt wurde. Harnstoff wird auch bei der SNCR-Technologie eingesetzt und zersetzt sich bei Temperaturerhöhung und bildet Ammoniak. Das NH_3 soll hier nicht nur Stickoxide reduzieren, sondern auch durch Bildung von Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) den Schwefel im Sinter abbinden. In Sintertopfversuchen konnte zwar nur eine Reduktion von Schwefeldioxid im Abgas festgestellt werden, bei der Anwendung am Sinterband aber konnten sowohl die SO_2 - als auch die NO_x -Emissionen um 32% bzw. 15% reduziert werden [27].

In anderen Sintertopfversuchen wurde die Art der Ammoniakbringung variiert. In einem Versuchsaufbau wurde Ammoniakwasser über Düsen oberhalb des Sinterbettes nach erfolgter Zündung eingebracht, in einem anderen wurde die Lösung direkt bei der Pelletierung eingebracht. Zusätzlich wurde auch die Zugabe von Ammoniumcarbonat als Feststoff in das Sinterbett versucht. Es war bei keiner der drei Versuchsanordnungen eine signifikante Reduktion von Stickoxiden im Vergleich zur Sinterung ohne Ammoniakzugabe feststellbar. Es wird eher eine Tendenz zu erhöhten NO_x -Emissionen durch Oxidation von NH_3 vermutet [28].

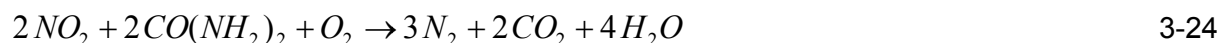
3.3.1.3 Selektive nicht katalytische Reduktion (SNCR)

Die bereits angesprochene selektive nicht katalytische Reduktion (kurz SNCR) ist ein sekundäres Entstickungsverfahren. Es wird häufig nach Verbrennungsprozessen, wie beispielsweise der Abfallverbrennung oder in kalorischen Kraftwerken, eingesetzt, um die entstandenen Stickoxide im Abgas zu reduzieren. Als Reduktionsmittel dient Ammoniak, das üblicherweise als wässrige Lösung direkt in den Abgasstrom eingedüst wird.

Das Ammoniak reagiert dabei in der Gasphase mit den Stickoxiden und Sauerstoff zu molekularem Stickstoff und Wasserdampf gemäß folgender Gleichungen 3-21 und 3-22:



Häufig wird aufgrund besserer Handhabbarkeit Harnstoff ($CO(NH_2)_2$) anstatt Ammoniak verwendet. Die Summenreaktionen ergeben sich dann zu:



Damit die Reaktionen gemäß Gleichungen 3-21 bis 3-24 ablaufen können, muss ein enges Temperaturfenster (siehe Abbildung 8) eingehalten werden. Ist die Temperatur zu gering, reagiert das Ammoniak nicht, und findet sich als sogenannter Schlupf im Abgas wieder. Bei höheren Temperaturen über 1000°C beginnt die Oxidation von Ammoniak die Stickoxidreduktion zu begrenzen. Ab Temperaturen über etwa 1200°C entsteht entgegen dem ursprünglichen Zweck aus dem Ammoniak zusätzliches Stickstoffmonoxid. Somit gilt der Bereich zwischen 900 und 1100°C als optimales Temperaturfenster. Durch die Zugabe bzw. das Vorhandensein von H_2 wird dieses Temperaturfenster zu niedrigeren Temperaturen verschoben [18].

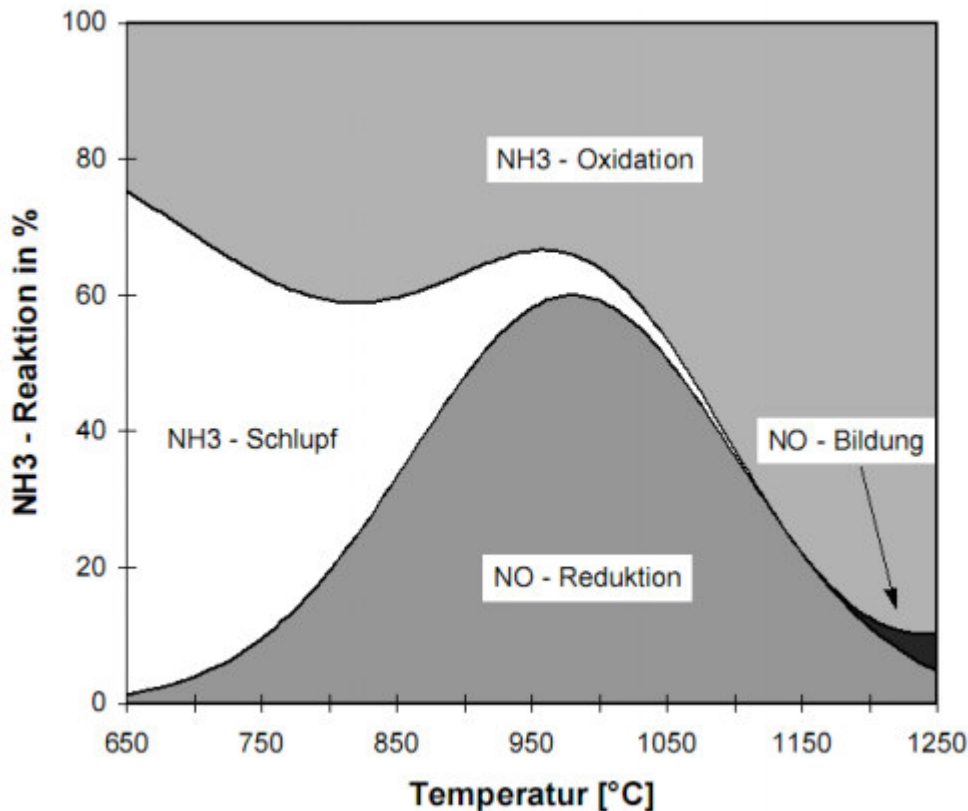


Abbildung 8: Temperaturfenster der selektiven nicht katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

3.3.2 Schwefeldioxid

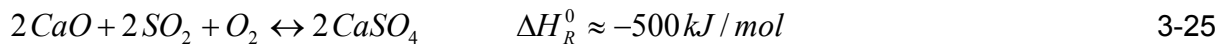
Schwefeldioxid ist ein farbloses, stechend riechendes Gas. Es ist ein primärer Luftschadstoff, der vor allem bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen entsteht. Der Schwefel (kurz S) stammt meist aus Aminosäuren als Grundbausteine der Pflanzen, die direkt oder in fossilen Brennstoffen in umgewandelter Form in der Verbrennung eingesetzt werden. Im Brennstoff tritt er als Pyrit, Sulfid oder Sulfat auf. Er kann jedoch auch in elementarer Form oder organisch gebunden vorliegen. Je geologisch älter der Brennstoff ist, desto stärker sind die organischen Schwefelverbindungen bereits als Pyrit, Sulfid oder Sulfat mineralisiert.

Emittiert in die Atmosphäre führt Schwefeldioxid zu saurem Regen. Dazu kommen Probleme durch die stark korrosiven Eigenschaften von SO₂ und der abgeleiteten Spezies SO₃ in den Abgassystemen. Durch diese Tatsache und seinen entscheidenden Beitrag zur Entstehung von Wintersmog (auch als London-Smog bekannt) erlangte Schwefeldioxid als Luftschadstoff schon früh (weit vor den Stickoxiden) negative Berühmtheit.

3.3.2.1 Schwefel im Sinterprozess

Der Brennstoff gilt als größte Quelle (40 bis 70 % des Schwefeleintrags [24]) für Schwefel im modernen Sinterprozess. Aber auch Flugstaub und andere Kreislaufstoffe können hohe Gehalte haben und selbst Kalkstein kann (in der Form von CaSO₄) für einen geringen

Schwefeleintrag verantwortlich sein. In den Erzen ist S meist als Pyrit (FeS_2) gebunden und wird so in den Prozess eingebracht. In organischen und sulfidischen Verbindungen besitzt Schwefel eine schwache Bindungsstärke und oxidiert unter Wärmefreisetzung mit Luftsauerstoff in und unterhalb der Verbrennungszone zu Schwefeldioxid (ab ca. 650°C) [14]. Kühlt das Abgas im darunter gelegenen Bereich des Sinterbettes ab und ist dehydrierter Kalk vorhanden, wird ein Teil des gebildeten SO_2 rasch als Calciumsulfat (CaSO_4) in der Sinterschüttung gebunden:



Steigt die Temperatur in Folge des Fortschreitens des Sinterprozesses wieder an, läuft die Reaktion je nach vorherrschendem Sauerstoffpartialdruck wieder nach links und SO_2 wird freigesetzt. Auch bereits vorhandene Sulfatverbindungen werden thermisch zersetzt, besonders wenn sie in Kontakt mit der schmelzflüssigen Phase kommen. Das führt dazu, dass ständig Calciumsulfat gebildet und wieder zersetzt wird. Eine weitere Oxidation zu Schwefeltrioxid (SO_3) findet aufgrund der raschen Abkühlung in den kühleren Schichten kaum statt. Daher wird der Schwefel hauptsächlich als SO_2 im Abgas vorgefunden.

Gleichzeitig ist SO_2 auch wasserlöslich und wird damit in der Nasszone im unteren Teil des Sinterbettes gelöst. Dort bildet es Schwefelsäure und neutralisiert von vorhandenem Kalk oder Kalkstein, liegt diese dann als aquatisiertes Sulfat vor. Das sorgt für eine zusätzliche Schwefelrückhaltung im Sinterbett.

Gegen Ende des Prozesses nimmt die Dicke dieser beiden schwefelbindenden Zonen allmählich ab, es tritt eine Sättigung ein und der gesammelte Schwefel geht nach und nach in das Abgas über. Dies führt zu einer typisch hohen Konzentration von Schwefeldioxid in den Saugkästen am Ende des Sinterbandes. Sinterkopfversuche zeigen den Verlauf der Schwefelfreisetzung noch detaillierter (vgl. Kapitel 4.1.4). Es bildet sich ein deutliches Maximum aus, das zeitlich in etwa mit dem Anstieg der Abgastemperatur nach der SSWGT-Phase zusammenfällt.

Entscheidend dafür, wie viel Schwefel als SO_2 in das Abgas abgegeben wird und wie viel im Sinter gebunden bleibt, ist die thermische Zersetzung von CaSO_4 . Sie wird begünstigt durch das Vorhandensein einer großen Menge an flüssiger Phase in der Schmelzzone. Dies sorgt für eine rasche Umsetzungskinetik. Analog führen auch hohe Spitzentemperaturen und eine lange Verweilzeit der Schwefelverbindungen in der Hochtemperaturzone ($>1200^\circ\text{C}$) sowie ein geringer Sauerstoffpartialdruck zu einem starken Schwefeltransfer in den Abgasstrom [14]. Je nachdem wie der Prozess geführt wird (Basizität, Brennstoffeinsatz, Betriebsbedingungen, etc.), erreicht der Entschwefelungsgrad 80 % bis 99 % [1], [2]. Ein hoher Brennstoffgehalt der Sintermischung beispielsweise, bedeutet in diesem Zusammenhang einen hohen Entschwefelungsgrad [24].

Abbildung 9 zeigt die Schwefelbilanz für einen Sintervorgang. Schwefelquellen sind, wie eingangs erwähnt, neben dem Erz und dem Zündbrennstoff, hauptsächlich der

Sinterbrennstoff. Die größte Menge wird als Schwefeldioxid mit dem Abgas abgeführt. Aber auch eine gewisse Kreislaufführung findet mit dem Rückgut und dem am Elektrofilter abgeschiedenen Staub statt. Eine geringe Menge an Schwefel verbleibt auch im Fertigsinter und gelangt somit in den Hochofen.

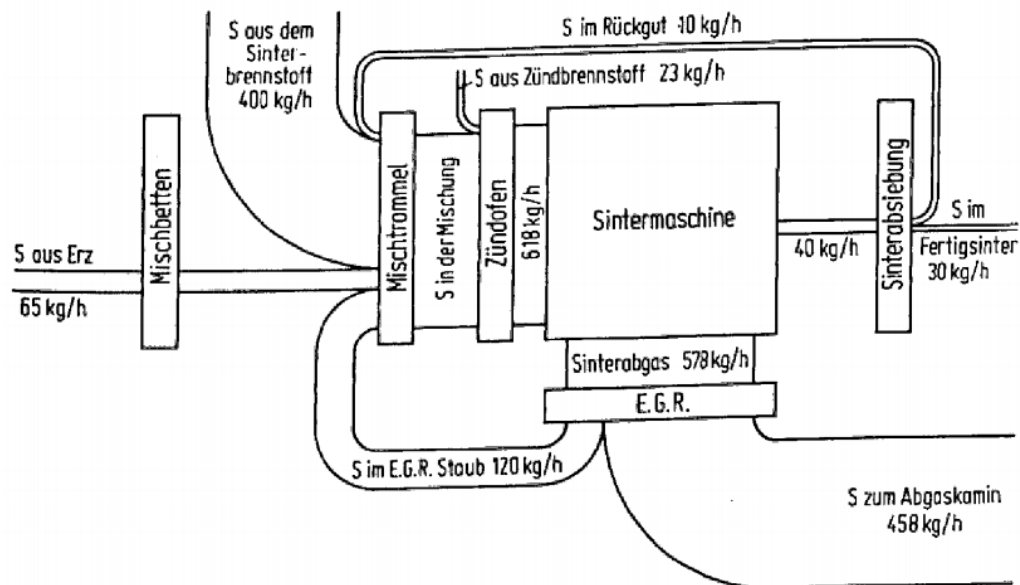


Abbildung 9: Schwefelbilanz einer Sinteranlage mit einer 400 m² großen Maschine und einer Sinterleistung von 40 t/m²d aus Reicherzmischungen [2].

3.4 Brennstoffe im Sinterprozess

Eine Wärmebilanz über das Sinterbett (siehe Abbildung 10) zeigt die tragende Rolle des Brennstoffs (hier als Koksgrus ausgewiesen) im Sinterprozess. Er liefert, neben dem Zündbrenner, mit ca. 90% den überwiegenden Teil der Energie für den Sinterprozess. Diese wird verwendet, um Wasser und CO₂ (Dissoziation der Carbonate) auszutreiben und zur partiellen Bildung einer Schmelzphase, welche im weiteren Verlauf die Agglomeration der Sinterkörner bewirkt. Diese Schmelzwärme ist hier nicht explizit angeführt, weil sie mit dem Übergang des Sinters in die feste Phase wieder freigesetzt wird. Der überwiegende Teil verlässt das Sinterband jedoch als fühlbare Wärme mit dem Abgas und den Sinterprodukten. Des Weiteren führen Abstrahlung und Konvektion an der Sinterbandoberfläche und weitere kleine Wärmesenken zu Verlusten, die ausgeglichen werden müssen.

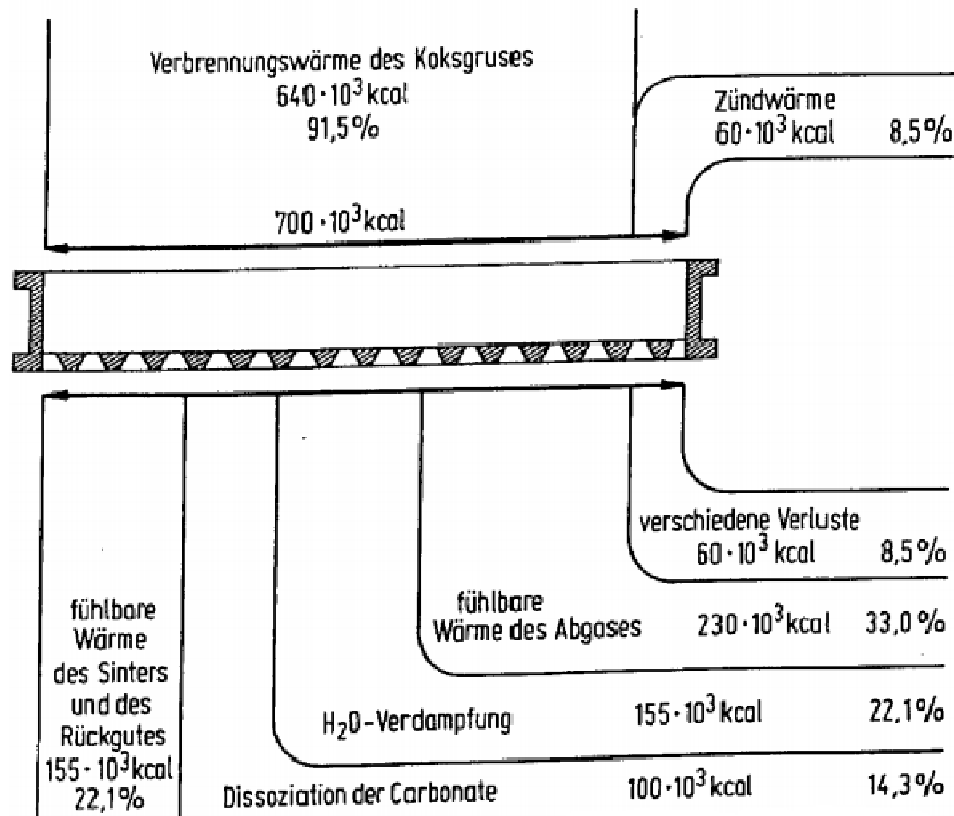


Abbildung 10: Wärmebilanz über das Sinterbett für eine lothringische Minette-Erz Mischung [2].

Koks ist der am häufigsten eingesetzte Brennstoff im Sinterprozess und wird aus möglichst fetten Steinkohlen durch den Verkokungsprozess gewonnen. Die Herstellung von Koks erfolgt durch trockene Destillation in indirekt beheizten Kammeröfen unter Luftabschluss bei bis zu 1100°C . Dadurch werden Wasser und gebundene Gase wie Kohlendioxid, Stickstoff oder Methan, und auch ein Teil des Schwefels ausgetrieben. Das Ausbringen an Koks beträgt je nach Anteil an flüchtigen Bestandteilen etwa 75%. Neben dem gereinigten heizwertreichen Koksofengas (bestehend aus H_2 , CH_4 , N_2 , CO_2 und weiteren Kohlenwasserstoffen) können Nebenprodukte wie Teer, Benzol, Ammoniak und Schwefel bzw. Schwefelsäure gewonnen werden.

Nach etwa 20 Stunden wird der fertige Koks aus den Kammeröfen ausgedrückt und muss, damit er nicht an der Luft verbrennt, mit Wasser oder Luft gelöscht. Anschließend wird der grobkörnige Koks gebrochen und durch mehrere Siebprozesse klassiert. Schließlich unterscheidet man, je nach Korngröße, zwischen folgenden Koksklassen: Hochofenkoks (ca. 20 mm bis 100 mm), Brechkoks aus der Zerkleinerung von grobkörnigem Material (6 mm bis 100 mm) und Koksgrus ($<10 \text{ mm}$). Der Koksgrus ist zu fein, um im Hochofen eingesetzt werden zu können. Doch eignet er sich gut für den Einsatz als Brennstoff im Sinterprozess. Bevorzugt wird wegen der optimalen Reaktivität eine Korngröße zwischen 1 mm und 5 mm.

Problematisch ist der relativ hohe Schwefelgehalt (bis zu 1 Gew%) im Koks. Dieser findet sich zum einem im Abgas der Sinteranlage als Schwefeldioxid und zum anderen gelöst im Roheisen wieder. Beides ist unerwünscht. Des Weiteren ist Koksgrus die Hauptquelle für die Stickoxidemissionen (vgl. Kapitel 3.3.1.2). Somit wird versucht, den Koksgrus durch andere Brennstoffe zu substituieren, welche idealerweise auch noch kostengünstiger verfügbar sein sollten. Als schwefelarme Alternative werden Anthrazit und Grafit teilweise bereits kommerziell eingesetzt. Auch Holzkohlen und eine Vielzahl von anderen auf Biomasse basierender Brennstoffe werden in Versuchen erprobt. Einen Überblick über die hier diskutierten Stoffe soll Tabelle 1 geben:

Tabelle 1: Analysen von Kohlen, Koks, Koksgrus und alternativen Brennstoffen für den Sinterprozess.

Eigenschaft	Brennstoff				
	Kokskohle [29]	Hochofenkoks [29]	Koksgrus [8], [7], [30], [9], [13], [31], [14], [1]	Holzkohle [7], [30], [9], [13], [31]	Anthrazit [8], [13], [14]
<i>Gehalt (bis auf Feuchte) in % der trockenen Substanz</i>					
Feuchte [%]	9,0	3,5	0,3 - 5,5	4,6 - 6,6	n.a.
Asche [%]	6,7	8,5	12,1 - 20,4	2,6 - 22,3	8,9 - 15,3
Flüchtige Bestandteile [%]	n.a.	n.a.	0,8 - 5,8	7,6 - 32,7	3,1 - 5,0
Gebundener Kohlenstoff [%]	n.a.	n.a.	74,1 - 86,6	56,2 - 87,3	79,7 - 85,3
Schwefel [%]	1,07	0,90	0,42 - 1,00	0,02 - 0,06	0,20 – 1,00
Stickstoff [%]	n.a.	n.a.	0,72 - 1,55	0,19 - 0,58	0,56 – 1,09
<i>Weitere Eigenschaften</i>					
Brennwert [kJ/kg]	n.a.	n.a.	24640 - 26840	28340 - 31000	24999

n.a. = nicht angegeben

Wegen des geringeren Schwefel- und Stickstoffgehaltes der Alternativbrennstoffe kann bei einer Substitution des Koksgruses eine Reduktion der Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen erzielt werden. Die höhere Reaktivität und der meist hohe Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der Substitute bewirkt zwar eine Verkürzung der Sinterzeit, aber nicht immer auch eine Steigerung der Produktivität. Denn oft führt eine Substitution auch zu einer Verminderung der Sinterqualität und -festigkeit. Es muss somit zur Erfüllung der Rückgutbilanz verhältnismäßig mehr Brennstoff eingesetzt werden [9], [13], [14], [30], [31]. Des Weiteren ist die Verfügbarkeit von Brennstoffen mit niedrigem Schwefel- und Stickstoffgehalt begrenzt.

3.5 Verfahrenstechnische Einflussgrößen

Das Sintern von Eisenerzen ist ein komplexer Prozess mit mehreren gleichzeitig ablaufenden heterogenen Reaktionen und vielen voneinander abhängigen Einflussgrößen. So führt die Änderung eines Parameters im Betrieb oft dazu, dass andere Prozessgrößen nachjustiert werden müssen. Gemeinsam mit der Basizität beispielsweise muss auch der Brennstoffgehalt der Sintermischung angepasst werden, um weiterhin die Rückgutbilanz erfüllen zu können. In dieser Arbeit soll der Fokus auf vier Einflussgrößen liegen, die im Folgenden näher vorgestellt werden und auch in den begleitenden Sintertopfversuchen untersucht wurden.

3.5.1 Brennstoffgehalt

Die Verbrennung muss mehr als 80% der Wärme für die Trocknung, Kalzinierung, Aufwärmung und Bildung der Schmelze bereitstellen (vgl. Kapitel 3.4). Gleichzeitig macht der Brennstoffgehalt nur ungefähr 4 % bis allerhöchstens 10 % der Gesamtmischung aus. Das macht ihn zu einem empfindlichen und entscheidenden Parameter für die Regelung des Sinterprozesses. Zusätzlich ist er auch der größte Faktor bei den Betriebskosten einer Sinteranlage.

Oft wird der Brennstoffgehalt als eine von den übrigen Bedingungen abhängige Variable aufgefasst. Das bedeutet, dass wenn ein anderer Prozessparameter geändert wird, die Menge an Brennstoff so angepasst wird, um einen hinsichtlich Produktivität, Rückgutbilanz, Sinterqualität, etc. möglichst optimal ablaufenden Sinterprozess zu ermöglichen. Wegen seiner zentralen Rolle wird der Brennstoffgehalt oft als spezifischer Massenanteil angegeben, bezogen auf die Erzmischung (kg Brennstoff/ kg Erz). Dieser Wert ist dem Verbrauch an Brennstoff je Gewichtseinheit neu erzeugten Sinters proportional, was hinsichtlich Prozessregelung eine bessere Übersicht verschafft. In der vorliegenden Arbeit wird der Brennstoffgehalt jedoch, sofern nicht explizit anders dargestellt, als Massenanteil an der gesamten Sintermischung angegeben.

Eine größere Brennstoffmenge führt allgemein zu einem höheren Wärmeeintrag in den Sinterprozess. Mit der damit einhergehenden gesteigerten Vorwärmung des Materials nehmen daher Dicke und Temperatur der Verbrennungs- und Schmelzzone zu. Dies führt dazu, dass die Sintermischung stärker aufgeschmolzen wird und Produktivität und Sinterfestigkeit erhöht werden. Da jedoch die Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr den limitierenden Faktor für die Verbrennung darstellt, bleibt die Flammenfrontgeschwindigkeit gleich, womit mehr Zeit zum Umsatz des Brennstoffs bleibt. Das erklärt auch die erhöhten CO₂- und die entsprechend niedrigeren O₂-Gehalte im Abgas [8], [32].

Ein zu hoher Koksgrusgehalt führt zu negativen Effekten. Die Schmelzwirkung wird zu stark, was nicht nur die Anbackgefahr an den Roststäben und den Druckverlust über das Sinterbett erhöht sondern auch zu einer geringen Porosität des Fertigsinters führt. Damit steht im Hochofen zu wenig aktive Oberfläche zur Verfügung und es muss deutlich mehr Energie für die Reduktion zugeführt werden. Die Inhomogenität bei der Verbrennung nimmt zu und

neben Hotspots bilden sich im Sinterbett auch vermehrt Nester, in denen keine Agglomeration stattfindet. Auch die Rückgutbilanz ist unausgeglichen und verschiebt sich in Richtung niedrigerer Werte < 1 . Zu beachten ist auch, dass die Sinterproduktionskosten proportional zum Brennstoffgehalt ansteigen.

Ein zu niedriger Brennstoffgehalt hingegen führt zu einer verminderten Schmelzphasenbildung. Es verbleibt vor allem im oberen Bereich des Bettes viel ungesintertes Material zurück. Im Allgemeinen sinkt die Festigkeit und damit wird die Rückgutbilanz unausgeglichen und verschiebt sich in Richtung höherer Werte > 1 .

Es existiert eine eindeutige Korrelation zwischen Koksgrusgehalt in der Sintermischung und den Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen. Dafür sind zwei Effekte verantwortlich. Auf der einen Seite stellt der Brennstoff die größte Quelle für Schwefel und organischen Stickstoff im Sinterprozess dar. Wird also sein Anteil in der Sintermischung erhöht, steigt entsprechend auch der Schwefel- und Stickstoffinput. Auf der anderen Seite sind mit der bereits erwähnten breiteren Hochtemperaturzone bei höherem Brennstoffeinsatz die Schwefel- und Stickstoffkomponenten für längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt. Damit laufen die Schadstoffbildungskinetiken vollständiger ab und es treten höhere SO_2 - und NO_x -Konzentrationen im Abgas auf.

Deswegen wird oft auch eine Verringerung des Schwefel- bzw. Stickstoffgehaltes im Brennstoff angestrebt, um eine Reduktion der Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen zu erzielen. Dies kann beispielsweise durch die Verwendung von Alternativen zum Koksgrus als Energieträger geschehen (vgl. Kapitel 3.4). Auch die Korngrößenverteilung hat Einfluss auf die Schwefelfreisetzung. So kann die Verwendung von grobkörnigem Koksgrus (6 mm Korngröße anstelle 1 mm großer Körner) zu einer Senkung der Schwefeldioxidkonzentration im Abgas um bis zu 40 % führen. Die dadurch einhergehende herabgesetzte Produktivität und die entsprechend notwendige Anpassung des Brennstoffgehaltes könnten jedoch diesen positiven Effekt eliminieren [1].

3.5.2 Basizität

Die Basizität im Sinterprozess wird meist als Massenverhältnis B2 in der rohen Sintermischung angegeben:

$$B2 = \frac{\text{CaO}[\%]}{\text{SiO}_2[\%]} \quad 3-26$$

Sind auch Magnesium und Aluminium in höheren Mengen vorhanden, verwendet man üblicherweise das Verhältnis B4:

$$B4 = \frac{\text{CaO}[\%] + \text{MgO}[\%]}{\text{SiO}_2[\%] + \text{Al}_2\text{O}_3[\%]} \quad 3-27$$

Die Basizität beeinflusst den Sinterprozess vor allem durch den Gehalt an Calcium. Zusammen mit dem Eisen aus den Erzen bildet es niedrigschmelzende Calciumferritphasen ($\text{CaO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit $T_m = 1205^\circ\text{C}$ und $\text{CaO} \times \text{FeO}$ mit $T_m = 1120^\circ\text{C}$). Die damit einhergehende Senkung der Schmelztemperatur begrenzt die Maximaltemperatur im Sinterbett. Deswegen senkt ein höherer Calciumoxidgehalt (CaO) die Sintertemperatur und somit auch den Brennstoffverbrauch. Auch eine verkürzte Sinterzeit wird beobachtet [24]. Wird die Basizität durch das Einbringen von Kalkstein erhöht, tritt zusätzlich eine Wärmesenke durch die Kalzinierungsreaktion auf.

Die Calciumferritphase wirkt auch als Katalysator für die Reduktion von Stickoxiden zum molekularen Stickstoff. Es wird festgestellt, dass eine niedrige Oxidationsstufe des Eisens zu stärkeren katalytischen Eigenschaften führt. Ein niedriger lokaler Sauerstoffpartialdruck und eine hohe lokale CO-Konzentration führen zu einer Reduktion der Eisenoxide. Wirksam ist das Calciumferrit damit im Sinterbett besonders in der schmelzflüssigen Phase und in der Nähe von Brennstoffpartikel. In Sintertopfversuchen und während experimenteller Kampagnen direkt am Sinterband, in denen Kalkstein und Eisenerz teilweise durch Calciumferritpellets oder durch feineren Kalkstein substituiert wurden, konnte die Wirksamkeit dieses Mechanismus bestätigt werden [33]. Bei einer einfachen Erhöhung der Basizität durch eine erhöhte Kalkzugabe konnte kein signifikanter Einfluss auf die NO_x -Emissionen festgestellt werden (siehe Abbildung 11) [14].

Die Basizität hat einen entscheidenden Einfluss auf die SO_2 -Freisetzung in das Abgas. Eine höhere Basizität führt dazu, dass mehr Schwefel im Sinter gebunden wird (siehe Abbildung 11). Zwei Mechanismen sind dafür verantwortlich. Auf der einen Seite wird, wie bereits erwähnt, die Sintertemperatur wegen des niedrigeren Schmelzpunktes herabgesetzt. Dies führt zu einer geringeren thermischen Zersetzung von CaSO_4 , wodurch mehr Schwefel im Sinter gebunden wird. Andererseits steht auch mehr Calcium als Reaktionspartner zur Bildung von Calciumsulfat zur Verfügung. Daraus folgt, dass eine verstärkte Einbindung des Schwefels in den Sinter als Folge einer Erhöhung der Basizität ausschließlich durch CaCO_3 und nicht durch MgCO_3 möglich ist [2], [14], [34]. Statistiken von Sinteranlagenbetreibern aus Deutschland zeigen, dass die Erhöhung der Basizität von durchschnittlich 1,3 auf 1,8 seit dem Jahr 2000 zu einer Verringerung der SO_2 -Emissionen geführt hat [1].

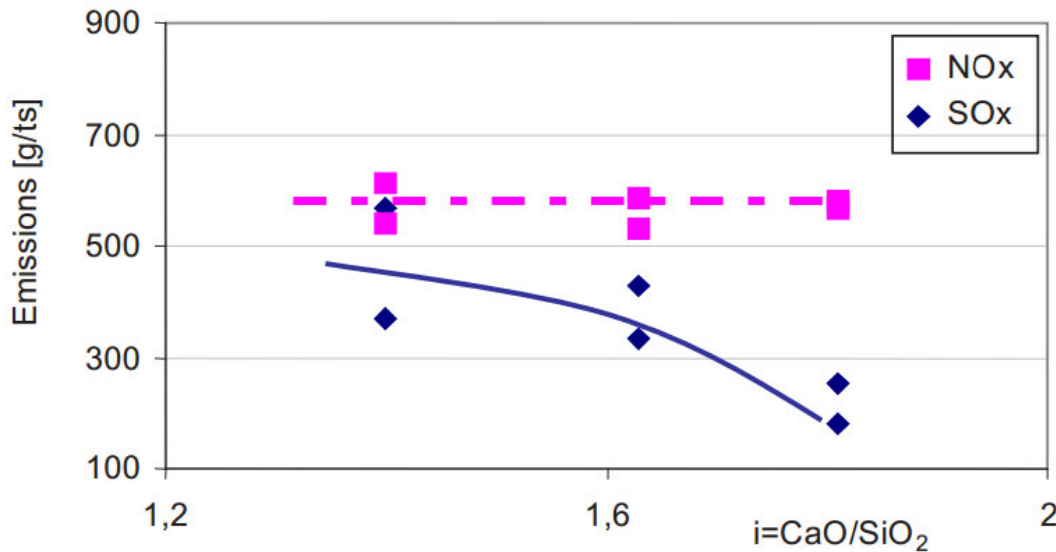


Abbildung 11: Spezifische Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen pro Tonne produziertem Sinter in Abhängigkeit des Massenverhältnisses i (= Basizität B2) [14].

Eine zu hohe Basizität der Sintermischung kann zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstandes der Flugstaubpartikel führen. Damit geht in der Regel eine Senkung der Abscheideleistung im Elektrofilter einher. Zusätzlich muss bezüglich der Basizität der Ausgangsmischung berücksichtigt werden, dass der Einsatz des fertigen Sinters im Hochofen eine gewisse Basizität verlangt. Der Schwefelgehalt des gesinterten Materials selbst kann problematisch werden, wenn Roheisen mit einem niedrigen Schwefelgehalt erzeugt werden soll. Damit sind der Regelung der Basizität beim Sinterprozess gewisse Grenzen gesetzt.

3.5.3 Unterdruck

Der Unterdruck, der durch das Abgasgebläse erzeugt wird, ist die treibende Kraft für die Gasströmung durch das Sinterbett. Noch vor der Zündung sorgt dieser für eine gewisse Verdichtung der Sintermischung, womit bereits die Kaltpermeabilität sinkt. Während des Sinterprozesses kommt es zusätzlich zu einer Erwärmung und Abkühlung der Gase und infolge der ablaufenden Sintervorgänge zu einer Änderung der Durchgasbarkeit bzw. Porosität des Sinterbettes. Deswegen steigt mit zunehmendem Unterdruck die spezifisch angesaugte Luftmenge langsamer an als das beim ungesinterten Grünbett der Fall ist. Die Abgasmenge ist durch Verdunstung von Wasser, Kalzinierungs- und Verbrennungsreaktionen und vor allem wegen angesaugter Falschluff am Bettrand ungleich höher.

Steigert man den Unterdruck, wird mit der dadurch höheren Gasgeschwindigkeit mehr Sauerstoff für die Verbrennung geliefert, und die Flammenfrontgeschwindigkeit nimmt zu. Dies führt zu einer entsprechenden Steigerung der Produktivität bei annähernd gleicher

Sinterqualität. Problematisch in dieser Hinsicht ist jedoch der obere Bereich des Sinterbettes. Nach der Zündung ist die im oberen Bereich befindliche Hochtemperaturzone noch recht dünn ausgeprägt. Zusätzlich fehlt die Vorwärmung der angesaugten Luft im Sinterbett. Bei höherem Unterdruck trifft nun ein höherer Luftstrom mit niedrigerer Temperatur auf die schwach ausgeprägte Schmelzzone. Insgesamt steht somit eine geringere Wärmemenge für den Schmelzvorgang zur Verfügung und es wird auch weniger Material aufgeschmolzen. Somit bildet sich in den oberen Schichten ein schwächer agglomerierter Sinter mit verminderter Festigkeit, was wiederum die Produktivitätssteigerung des gesamten Prozesses mindert [8], [32].

In Simulationsberechnungen wurde versucht, die Menge an gebildeter Schmelze bei gleichzeitiger Steigerung des Unterdrucks konstant zu halten. Dies wurde durch Erhöhung des Brennstoffgehaltes erreicht. Mit dem dadurch verbundenen höheren Eintrag von Schwefel und Stickstoff in den Prozess stiegen auch die NO_x und SO_2 -Emissionen. Bilanzen zeigten jedoch, dass die Schwefelbindung im Sinter gleichbleibend war und die Umwandlungsrate von im Brennstoff gebundenem Stickstoff zu NO_x sank. Erklärt wird das mittels einer geringeren Verweilzeit in der Hochtemperaturzone. Somit hatten die Reaktanten weniger Zeit zur Umwandlung zur Verfügung und die Schadstoffbildungsreaktionen (beispielsweise die Zersetzung von CaSO_4) liefen unvollständiger ab [14].

Ein zu hoher Unterdruck führt dazu, dass das Bett derart durch die angesaugte Luft gekühlt wird, dass die Zündtemperatur des Brennstoffes nicht mehr erreicht werden kann. Die Flamme erlischt und der Sintervorgang kommt zum Erliegen. Beachtet werden sollte ebenfalls, dass ein hoher Unterdruck natürlich mit einem hohem Energieverbrauch des Abgasgebläses verbunden ist. Gleichzeitig nimmt auch das spezifische Abgasvolumen zu, was die nachfolgende Abgasbehandlung zusätzlich belastet.

3.5.4 Luftfeuchtigkeit

Das Einbringen von Wasserdampf in die angesaugte Verbrennungsluft führt dazu, dass die Verbrennung von Koksgrus vollständiger abläuft. Die leicht exotherme Wassergas-Shift-Reaktion 3-10 bewirkt dabei, neben der Einbringung von zusätzlicher Wärme in das Sinterbett, auch eine verstärkte Oxidation von CO zu CO_2 . Die Konzentration im Abgas verschiebt sich dementsprechend hin zu höheren CO_2 -Werten. In Sintertopfversuchen und bei Beobachtungen am Sinterband konnte eine Reduktion der Kohlenmonoxid- und NO_x -Emissionen (bis zu 12%) festgestellt werden. Auch eine Brennstoffeinsparung von bis zu 2,5 kg/t Sinter war dadurch möglich. Gleichzeitig sanken jedoch auch die Produktivität und die mechanische Festigkeit des Sinters geringfügig ab. Bei konstantem Brennstoffgehalt der Sintermischung wurde im Fall einer Zugabe von Wasserdampf in die angesaugte Luft eine Erhöhung der Schwefeldioxidemissionen festgestellt [14].

Ähnliche Ergebnisse lieferte auch ein Vergleich der jahrzeitlichen Schwankungen der Luftfeuchtigkeit mit der Schadstoffkonzentration im Abgas des Sinterbandes im Werk der voestalpine Stahl Donawitz GmbH (VASD). So konnte eine Korrelation zwischen der

Luftfeuchtigkeit und der CO-Konzentration gefunden werden. Auch ein Anstieg der Schwefeldioxidemissionen mit dem Wassergehalt der Luft wurde festgestellt (siehe Abbildung 12). Dieser Zusammenhang ist nicht eindeutig und eine Überlagerung mit der Regelung des Sinterprozesses ist möglich, weswegen eine Überprüfung der Mechanismen als notwendig erachtet wird [35].

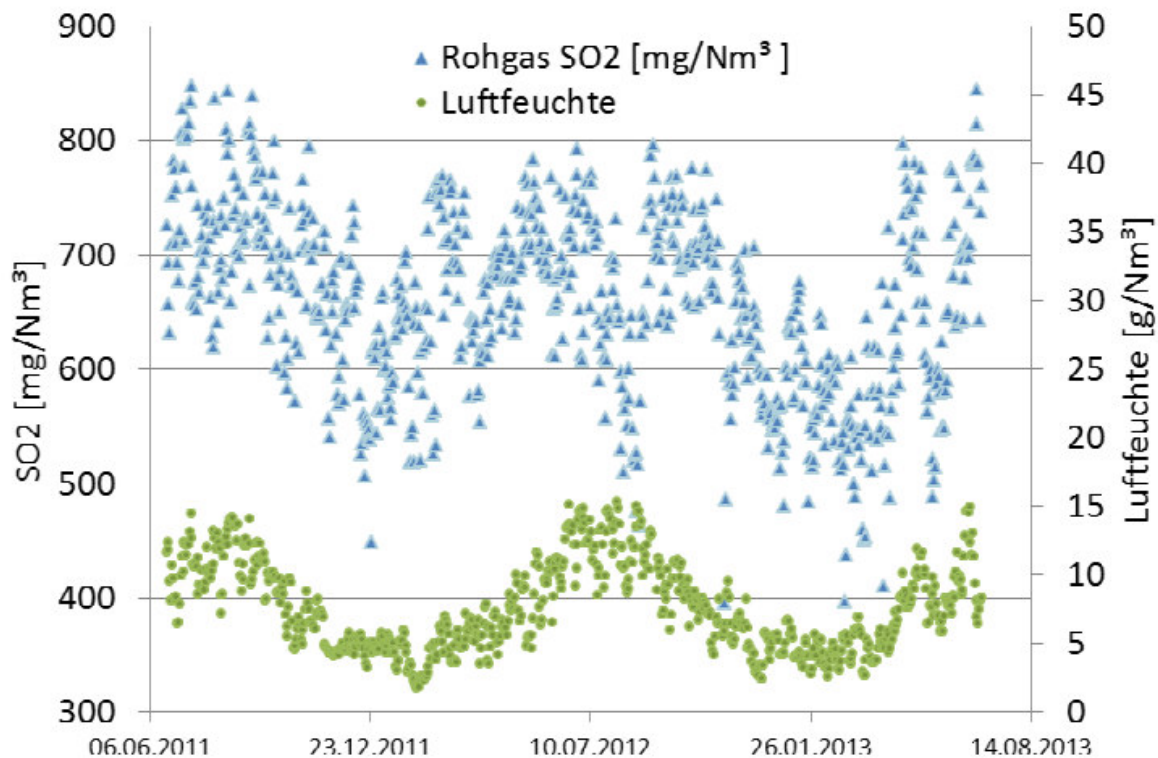


Abbildung 12: SO_2 im Rohgas und Luftfeuchtigkeit innerhalb einer annähernden Zweijahresperiode (zwischen Sommer 2011 und Sommer 2013), gemessen am Sinterband der VASD [35].

Die höhere isochore Wärmekapazität von Wasserdampf ($c_v = 0.740 \text{ kJ/m}^3$ bei 600 K) im Vergleich zu trockener Luft ($c_v = 0.620 \text{ kJ/m}^3$ bei 600 K) führt zu einer verbesserten konvektiven Wärmeübertragung und des Weiteren zu einem rascherem Fortschreiten der Wärme front im Sinterbett. Damit einher geht eine erhöhte Flammen frontgeschwindigkeit (vgl. Kapitel 3.2), was zu einer verkürzten Sinterdauer führt [6]. Auch dieser theoretisch abgeleitete Zusammenhang bedarf einer empirischen Überprüfung.

4 Sinterversuche

Um einige der vorangegangenen Überlegungen zu validieren, wurden Versuche an zwei verschiedenen Testständen mit unterschiedlichen Dimensionen durchgeführt. Diese sind im Folgenden genauer beschreiben. Die Einsatzstoffe wurden von der VASD zur Verfügung gestellt und, mit einigen ausgewiesenen Ausnahmen, immer im selben Verhältnis gemischt. Dies dient der Vergleichbarkeit der Ergebnisse, jedoch müssen die Ergebnisse immer in diesem Kontext betrachtet werden.

4.1 Sintertopfversuche im Technikum der voestalpine Stahl GmbH

Im Technikum der voestalpine Stahl GmbH (VAS) wird mit einem klassischen Sintertopf gearbeitet, der bereits in zahlreichen Forschungsprojekten eingesetzt wurde und sich bewährt hat. Zusammen mit einer definierten Vorbehandlung und einem nach ISO-Norm zertifizierten Kalttrommeltest können Sinterkennwerte generiert werden, die für die betriebliche Praxis gängig und für einen Vergleich mit Erfahrungen aus der Literatur geeignet sind. Das bearbeitete und in Zusammenarbeit mit der VASD erstellte Versuchsprogramm soll klären, wie sich die wichtigsten Prozessparameter (Brennstoffgehalt, Basizität, ...) auf das Verhalten der Schadstoffemission auswirken.

4.1.1 Versuchsaufbau

Für die Herstellung der Sinterausgangsmischung werden ein Mischer der Firma Eirich sowie eine Pelletiertrommel verwendet. Zur Nachbehandlung des fertigen Sinters stehen eine Falltrommel zur Simulation der Belastung bei Transportvorgängen vom Sinterband bis zum Hochofen und ein Rüttelsieb zur Korngrößenanalyse bereit. Das Hauptaggregat, der Sintertopf, inklusive Brenner und Abgasleitung mit Gasanalyse, ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt.

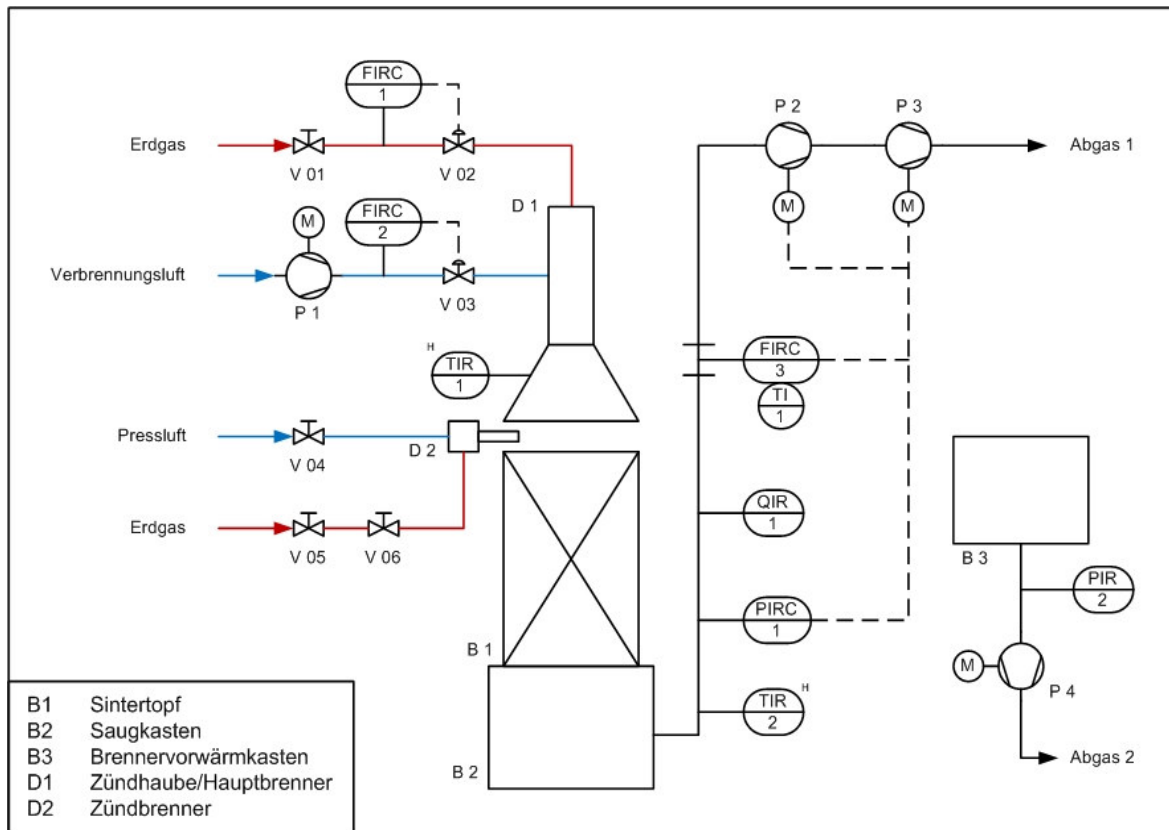


Abbildung 13: Versuchsaufbau der Sintertopfanlage im Technikum der VAS.

Die Verbrennung im Topf wird, ähnlich wie am Sinterband, über eine Zündhaube D1 gestartet. Die darin verbauten Haupt- und Hilfsbrenner werden gezündet und über die Volumenströme an Erdgas und Luft (Volumenstromregler FIRC1 und FIRC2) und mittels der entsprechenden Ventile (V02 und V03) geregelt. Für die notwendige Vorwärmung steht hier ein Saugkasten B3 mit eigener Absaugung P4 und eigener Ableitung der Abgase zur Verfügung.

Der aus Stahl gefertigte Sintertopf B1 mit einem Durchmesser von 450 mm steht auf einem gemauerten Saugkasten B2, abgetrennt durch ein Gitter und einen Rost (die genauen Dimensionen können aus dem Anhang entnommen werden). In der Abgasleitung finden sich der Reihe nach eine Temperaturmessung TIR2, eine Druckmessung PIRC1, eine Absaugleitung zur Gasanalyse QIR1 und eine Messblende FIRC3 mit Temperaturmessung TI1. Für den notwendigen Unterdruck sorgen zwei große Gebläse (P2 und P3), die je nach Versuchsvorgaben differenzdruckgesteuert oder volumenstromgesteuert betrieben werden können.

Für einige Versuche der gegenständlichen Arbeit wird mit einem geänderten Versuchsaufbau (siehe Abbildung 14) gearbeitet, um den Wasserdampfgehalt der angesaugten Verbrennungsluft variieren zu können. Dazu wird Wasser dem Durchlaufverdampfer B4 zugeführt, wobei der Wasserstrom manuell über das Ventil V07 und

entsprechend der lokalen Temperaturanzeige TI1 im Verdampfer geregelt wird. Der entstehende Wasserdampf wird zusammen mit der Verbrennungsluft angesaugt. Auf den Sintertopf wird eine Haube R1 aufgesetzt. Darin sind mehrere Umlenkbleche montiert, welche die eingebrachten Gase durchmischen. In diesem statischen Mischer werden die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur kontrolliert (QI1). Der restliche Aufbau bleibt unverändert.

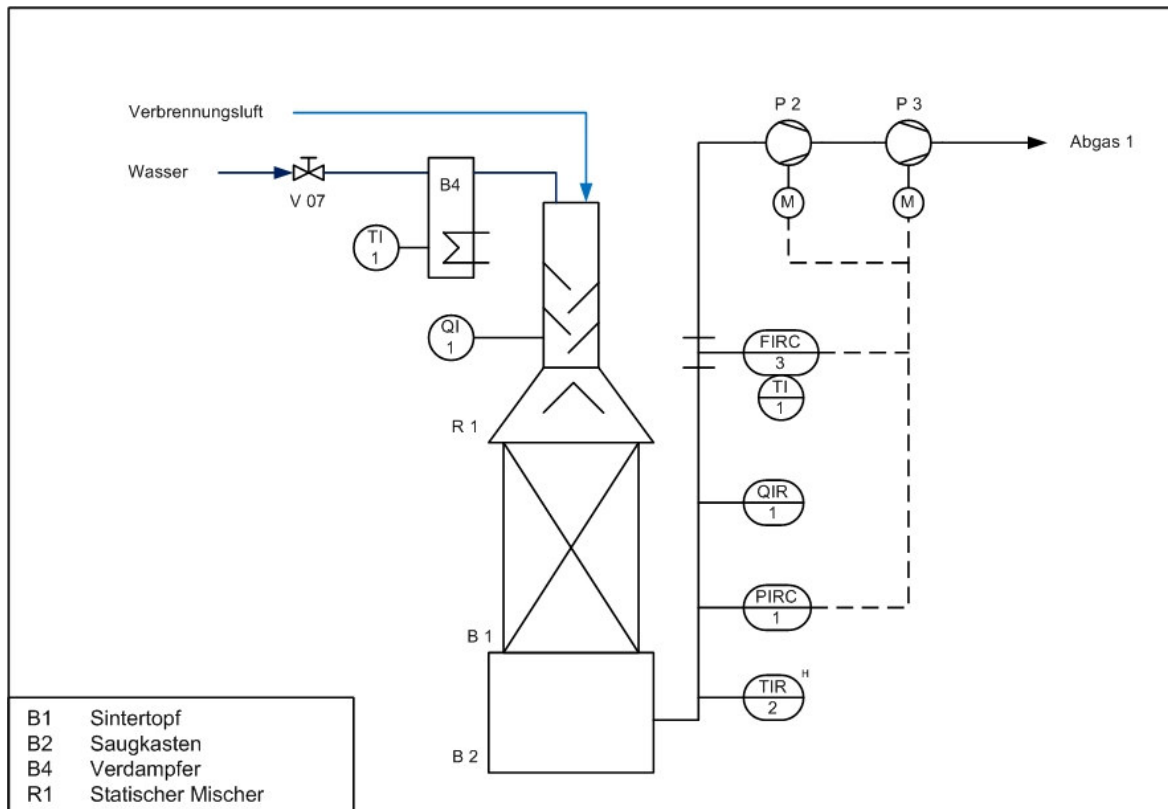


Abbildung 14: Geänderter Versuchsaufbau an der Sintertopfanlage im Technikum der VAS mit Aufbau für das Einbringen von Wasserdampf in die Verbrennungsluft.

4.1.2 Versuchsablauf

Die Einsatzstoffe werden, je nach vorgegebenem Rezept, im Eirich-Mischer bei 60 U/min für eine Minute gemischt. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden drei Proben gezogen, um mittels nachfolgender Wasserzugabe den vorgegebenen Feuchtegehalt einstellen zu können. Zur Kompensation von Verdunstungsverlusten bis zur Zündung werden zusätzlich 800 ml Wasser hinzugefügt. Nach erneutem Mischen im Eirich-Mischer wird das Gut in der Pelletiertrommel eine Minute lang agglomeriert. Am Ende dieser Vorbehandlung werden erneut drei Proben zur Kontrolle des Feuchtigkeitsgehaltes gezogen. Details zum Rezept können den jeweiligen Excel-Dateien entnommen werden.

Der Sintertopf B1 wird auf den Saugkasten B2 aufgesetzt und mit einer speziellen Feuerfestmasse abgedichtet. Zum Schutz des Rostes wird eine Schicht Rückgut auf den Boden des Sintertopfes aufgebracht. Danach wird die Sintermischung eingefüllt und überschüssiges Material eben abgestreift, rückverwogen und für eine chemische Analyse zur Erstellung der Bilanzen verwendet. Es folgt die Vermessung der Permeabilität der rohen Sintermischung.

Ist der Brenner auf 1200°C vorgewärmt, wird die Haube D1 über den Sintertopf gefahren und die Mischung 110 Sekunden lang bei konstantem Volumenstrom gezündet. Danach wird das Brennergestell D1 wieder entfernt. Nach der Zündung regelt die Anlage den Volumenstrom so, dass ein konstanter Unterdruck an der Messstelle PIRC 1 herrscht. Durch partielles Aufschmelzen der Mischung und das Austreiben flüchtiger Bestandteile kommt es zu einer Schrumpfung des Materials. Dadurch entsteht eine Lücke zwischen dem gesinterten Material und der Wand des Sintertopfes, die nach etwa 15 Minuten Versuchsdauer mit Rückgut gefüllt wird, um dem Bypass-Effekt entgegenzuwirken. Der Versuch wird gestoppt, nachdem die Schwefeldioxidkonzentration im Abgas unter 40 ppm gesunken ist. Zu diesem Zeitpunkt ist die Konzentration der anderen Schadstoffkomponenten praktisch 0. Abschließend wird die Schrumpfung des Materials in der Mitte des Topfes gemessen.

Nach Versuchsende wird der Sintertopf ausgeleert und mit einem Hammer große Sinterbrocken zerkleinert. Nach einer Abkühlzeit von etwa zwei Stunden wird der Sinter verwogen. Es folgt eine Simulation der Behandlungs- und Umlagerungsvorgänge zwischen Sinterband und Hochofen in der ISO-Trommel bei ca. 105 U/min für eine Dauer von 90 Sekunden.

Die Korngrößenanalyse erfolgt in einem Morgenser-Sizer-Rüttelsieb, wobei die Fraktion mit einem Lochdurchmesser > 40 mm nochmals im Backenbrecher zerkleinert und erneut gesiebt wird. Material, das jetzt eine Korngröße > 4 mm besitzt, wird dem Sinterprodukt zugerechnet, der Rest dem Rückgut. Materialverluste, die während dieser Schritte entstehen, werden ebenfalls der Feinfraktion zugerechnet. Zusätzlich wird eine Probe aus der Kornfraktion 10 mm bis 40 mm für die Bestimmung des Tumbler Index (kurz TI) und des Abrasion Index (kurz AI) nach Behandlung in der ISO-Trommel verwendet. Der TI gibt den Anteil der Kornfraktion > 6,3 mm wieder und ist ein Maß für die Sinterqualität bzw. -festigkeit, während der AI mit der Kornfraktion < 0,5 mm die Widerstandsfähigkeit gegen Abrasion wiedergibt.

Mit diesem Ablauf wird ein Versuchsprogramm abgearbeitet, um festzustellen, ob die Erkenntnisse aus der Literatur zur Schadstofffreisetzung (insbesondere SO₂ und NO_x) auch auf den Betrieb des Sinterbandes der VASD übertragbar sind.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Sintertopfversuche und welcher Versuchsparameter Gegenstand der Untersuchung war. Jeder Versuch wird zweimal ausgeführt. Als Standardmischung wird eine für den Betrieb des VASD-Sinterbandes typische Zusammensetzung gewählt. Heimisches Mischerz kommt dabei mit Erzen der Sorte Kumba und Carajas im gerundeten Verhältnis 5:2:1 zum Einsatz. Zusätzliche Eisenträger werden in Form von Walzzunder und abgedehntem Staub aus dem Gichtgas unter der Bezeichnung externes Rückgut hinzugefügt. Als internes Rückgut wird im Gegensatz dazu jenes bereits gesinterte Material bezeichnet, das wegen zu geringer Korngröße erneut im Sinterprozess eingesetzt wird. Der spezifische Einsatz $x_{RG,int,spez}$ von internem Rückgut, bezogen auf die trockene Sintermischung inklusive des gesamten Rückguts $x_{Fertigmischgut}$ vermindert um den Glühverlust, wird mit 225 kg/t für alle Versuche konstant gehalten:

$$x_{RG,int,spez} = \frac{x_{RG,int}}{x_{Fertigmischgut} \cdot (1 - x_{Glüverlust})} \cdot 1000 \frac{kg}{t} \quad 4-1$$

Der spezifische Brennstoffgehalt $x_{Bst,spez}$ wird aus dem trockenen Massenanteil des Koksgrus $x_{Koksgrus}$ bezogen auf die Sintermischung ohne Rückgut $x_{Mischgut}$ vermindert um den Glühverlust berechnet:

$$x_{Bst,spez} = \frac{x_{Koksgrus}}{x_{Mischgut} \cdot (1 - x_{Glüverlust})} \cdot 1000 \frac{kg}{t} \quad 4-2$$

Er beträgt bei der Standardmischung 55 kg Koks/t Sinter. Für die Versuche SV 64/14 und SV 65/14 wird er auf 50 kg/t Sinter gesenkt. Das entspricht einer Änderung des absoluten Brennstoffgehaltes von 3,73 Gew% auf 3,46 Gew% bezogen auf die trockenen Einsatzstoffe. Die Justierung der korrekten Basizität B4 von 1,2 für die Standardmischung (wurde aus den Analysen der Einsatzstoffe berechnet) erfolgt durch Hinzufügen von Kalksplit (Kalkstein). Der absolute Kalkeinsatz wird für die Versuche SV 70/14 und SV 71/14 von 0,76 Gew% auf 11,5 Gew% erhöht, um eine Basizität von 1,4 zu erreichen. Für die Experimente SV 21/15 bis SV 25/15 wird eine Sintermischung, die typisch für den Sinterbandbetrieb der VAS ist, verwendet. Genauere Angaben zu den entsprechenden Rezepten finden sich in den Excel-Dateien der jeweiligen Versuche.

Tabelle 2: Versuchsmatrix der Sintertopfversuche im Technikum der VAS

Versuchsnr.	Sintermischung	Versuchsparameter	Kommentar
SV 66/14 und SV 72/14	Standardmischung ¹⁾	Standardbedingungen ²⁾	Standardversuch als Vergleichsbasis
SV 64/14 und SV 65/14	Koksgehalt auf 50 kg/t Sinter gesenkt	Standardbedingungen ²⁾	Überprüfung des Einflusses des Brennstoffgehaltes
SV 68/14 und SV 69/14	Standardmischung ¹⁾	Unterdruck erhöht auf 110 mbar	Überprüfung des Einflusses des Unterdruckes
SV 70/14 und SV 71/14	B4 von 1,2 auf 1.4 erhöht	Standardbedingungen ²⁾	Überprüfung des Einflusses der Basizität
SV 74/14	Standardmischung ¹⁾	Erhöhter Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft	Abschätzung des Einflusses des Wasserdampfgehaltes der angesaugten Luft
SV 21/15 und SV 22/15	Standardmischung 2 ³⁾	Standardbedingungen ²⁾ mit Abgasrückführung	Überprüfung des Einflusses einer Abgasrückführung
SV 24/15 und SV 25/15	Standardmischung 2 ³⁾	Erhöhter Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft	Überprüfung des Einflusses des Wasserdampfgehaltes der angesaugten Luft

1) Erzmischung typisch für den Sinterbandbetrieb der VASD; 55 kg Koks/t Sinter; B4 = 1,2; 225 kg Rückgut/t Sinter; Feuchte = 4,2 Gew%

2) $\Delta p = 90$ mbar; Zünddauer = 110s bei 1200°C; Umgebungsluft angesaugt

3) Erzmischung typisch für den Sinterbandbetrieb der VAS am Standort Linz

Unter Standardbedingungen wurde der Unterdruck nach erfolgter Zündung bei 90 mbar konstant gehalten, während der Sintertopfversuche SV 68/14 und SV 96/14 jedoch höher bei 110 mbar.

Der Einfluss des Wasserdampfgehaltes wurde mit dem geänderten Versuchsaufbau (siehe Abbildung 14) untersucht. Nach erfolgter Zündung wird die Haube R1 aufgesetzt und der angesaugten Luft Wasserdampf beigemischt. Aus der relativen Luftfeuchtigkeit φ und der Temperatur T der Verbrennungsluft lässt sich die absolute Luftfeuchtigkeit berechnen. Dazu wird der Sättigungsdampfdruck näherungsweise durch die Antoine-Gleichung bestimmt:

$$\log(p_s [\text{mmHg}]) = A - \frac{B}{C + T} \quad 4-3$$

mit $A = 8,07131$; $B = 1730,63$; $C = 233,426$ für H_2O von 1 °C bis 100 °C [36].

Mit der Annahme, dass der Umgebungsluftdruck gleich dem Normalluftdruck $p_0 = 1013,25$ mbar ist, lässt sich die absolute Luftfeuchtigkeit a wie folgt berechnen:

$$a \left[\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{Nm}^3} \right] = \frac{MM_{\text{H}_2\text{O}} [\text{g/mol}] \cdot p_s [\text{mbar}] \cdot \varphi [\%]}{R \cdot T_0 [\text{K}]} \quad 4-4$$

mit $MM_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016$ g/mol; $R = 8,3145$ J/mol*K; $T_0 = 273,15$ K.

In Abbildung 15 sind beispielhaft die absolute Feuchtigkeit und der Temperaturverlauf im Verdampfer und für den Sintertopfversuch SV 74/14 dargestellt. Man sieht, dass die

Temperatur im Verdampfer rasch nach dem Aufgeben von Wasser auf die Siedetemperatur von 100 °C sinkt und dort verharrt. Der Wasserdampfgehalt der Luft wird in der Haube R1 gemessen. Dort ist die Durchmischung noch nicht abgeschlossen, wodurch sich die starken Schwankungen der Messdaten erklären lassen. Im Vergleich zur Umgebung ist die absolute Luftfeuchtigkeit im Mittel um 9,2 g H₂O/Nm³ erhöht, für die Versuche SV 24/15 und SV 25/15 entsprechend um 10,3 g H₂O/Nm³ und 8,0 g H₂O/Nm³. Die jahreszeitlichen Schwankungen um die 12 g H₂O/Nm³ aus den Betriebsdaten der VASD (siehe Abbildung 12) sind damit zufriedenstellend abgebildet.

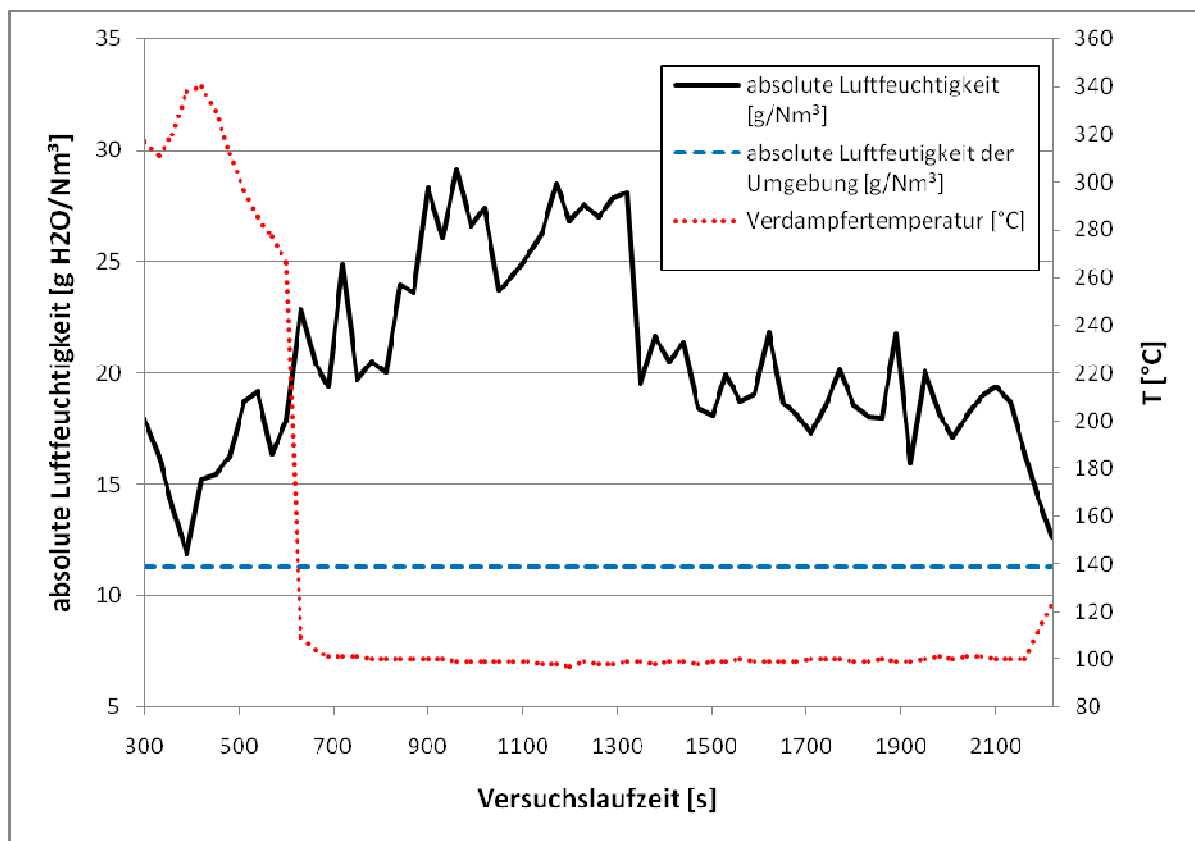


Abbildung 15: Verlauf der Temperatur im Verdampfer und der absoluten Luftfeuchtigkeit in der angesaugten Luft im Vergleich zur absoluten Luftfeuchtigkeit der Umgebung während des Sintertopfversuches SV 74/14.

4.1.3 Luftgeschwindigkeitsmessungen an der Bettoberfläche

Während der Sintertopfversuche SV 64/14 bis 72/14 wird auch die Messung der Geschwindigkeit der angesaugten Luft mittels ultraschallbasierter Anemometrie (System WindSonic der Firma Gill Instruments) erprobt. Das Messinstrument misst mit einer Frequenz von 1 Hz die Gasgeschwindigkeit und den Anströmwinkel.

Die ersten Messungen werden knapp über der Sinterbettfläche in der Mitte des Sintertopfes durchgeführt. Abbildung 16 zeigt den Vergleich zwischen gemessenem Luftvolumenstrom (als 5-Sekunden-Mittelwerte) und dem aus dem Abgasstrom berechnetem (genaue Berechnung siehe Anhang 7.1.1) für den SV 68/14. Beide sinken kurz nach erfolgter Zündung ab und bleiben danach längere Zeit konstant. Nach dem Erreichen des Durchbrennpunktes, markiert durch den Anstieg der Abgastemperatur, steigen sie stetig. Damit bilden beide den typischen Verlauf für den Sintertopfversuch ab. Deutlich sichtbar ist jedoch die systematische Abweichung zwischen gemessener und berechneter Kurve. Die Aufgabe von Rückgut auf die Sinteroberfläche am Rand des Sintertopfes ergibt nur eine geringe zwischenzeitliche Verbesserung durch Kompensation des Bypass-Effektes. Außerdem ergab sich eine sehr starke Streuung des gemessenen Anströmwinkels.

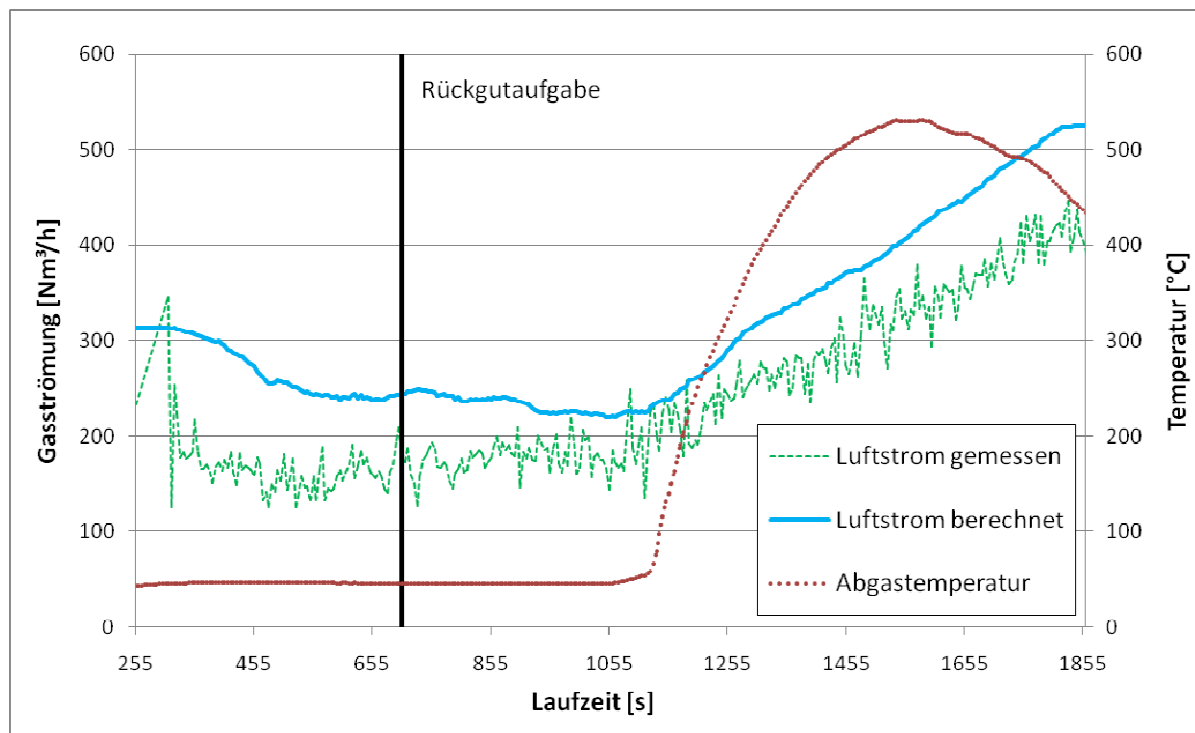


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf des gemessenen und des berechneten angesaugten Luftvolumenstroms sowie der Abgastemperatur während des Sintertopfversuches SV 68/14; der Zeitpunkt der Rückgutaufgabe zur Kompensation des Bypass-Effektes ist markiert.

Um belastbarere Messergebnisse zu erhalten wird versucht, mit einer Strömungsführung rund um die Geschwindigkeitsmessung die Strömungsbeeinflussung durch die Umwelt gering zu halten. Dazu wird von einem Kunststoffbehälter, der einen Durchmesser von ca. 200 mm besitzt, der Boden entfernt und ein Loch für die Signalleitung auf mittlerer Höhe geschnitten. Diese Strömungsführung wird auf das Sinterbett aufgesetzt und die Gasgeschwindigkeit in der Mitte gemessen. Die konische Geometrie und das Geschwindigkeitsprofil werden bei der Auswertung (siehe Anhang) mit der Einführung von Korrekturfaktoren berücksichtigt.

Abbildung 17 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für den Sintertopfversuch SV 70/14, bei dem mit Strömungsführung gemessen wurde. Im Vergleich zum Versuch SV 68/14 wurde die mittlere prozentuelle Abweichung der gemessenen Werte von den berechneten Werten von 24 % auf 12 % halbiert. Auch die Standardabweichung des Anströmwinkels konnte von 24° auf 13° reduziert werden. Die Verwendung einer Strömungsführung für weiterführende Versuche wird daher empfohlen. Die Fluktuationen der Geschwindigkeitsmessung konnten durch die Strömungsführung jedoch nicht reduziert werden.

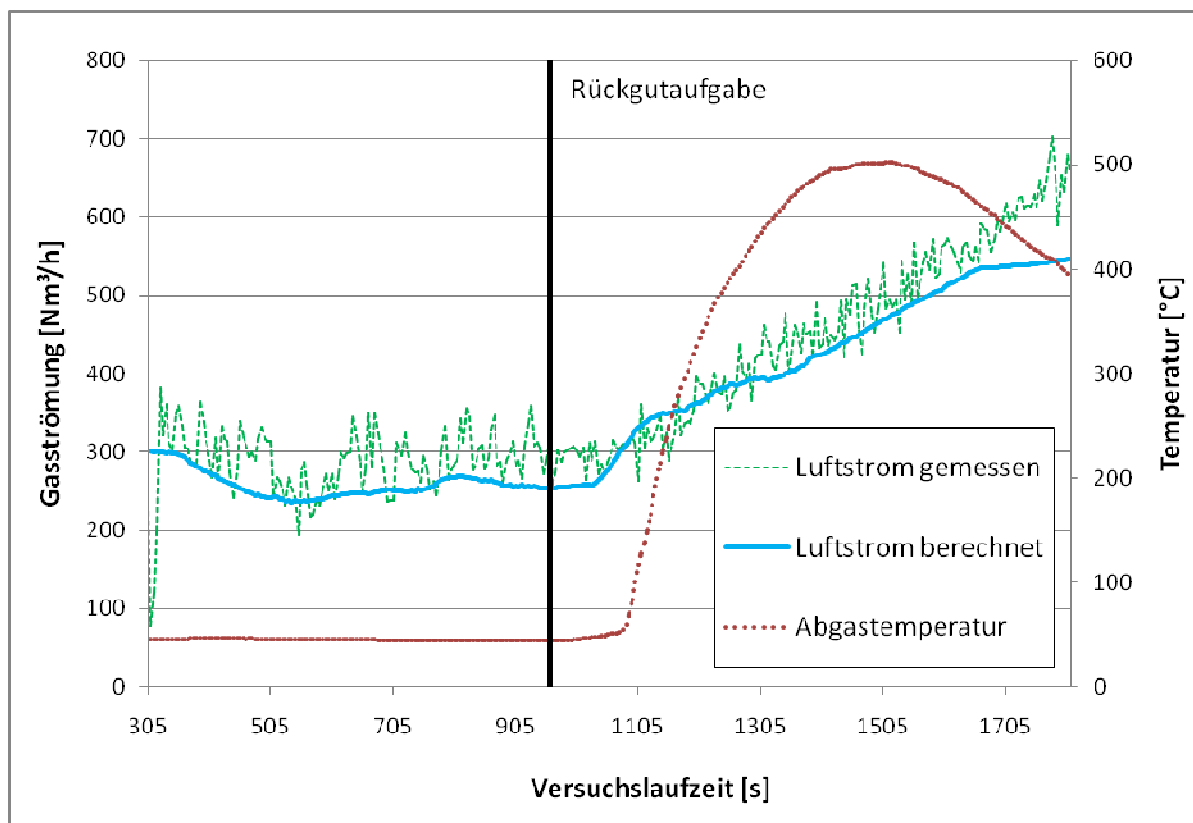


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf des mit Strömungsführung gemessenen und des berechneten angesaugten Luftvolumenstroms sowie der Abgastemperatur während des Sintertopfversuches SV 70/14; der Zeitpunkt der Rückgutaufgabe zur Kompensation des Bypass-Effektes ist markiert.

Es ergeben sich aber auch mit Strömungsführung noch Abweichungen von den berechneten Werten, die sich auf unterschiedliche Fehlerquellen zurückführen lassen. Ein ungestörtes Geschwindigkeitsprofil bei turbulenten Rohrströmungen bildet sich erst nach einer Einlaulänge von etwa dem 50-fachen des Durchmessers, die hier bei weitem nicht gegeben ist. Trotzdem wird mit einem voll ausgebildeten Profil gerechnet. Des Weiteren werden die Temperatur und der Druck der Luft für die Auswertung nur aufgrund der Umgebungsbedingungen geschätzt und nicht gemessen.

Inwieweit der Bypass-Effekt Einfluss auf die Geschwindigkeitsmessung hat ist nicht exakt festzustellen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass in der Mitte der Sinterbettoberfläche eine niedrigere Geschwindigkeit gemessen wird als nahe an der Sintertopfwand. Die systematisch erhöhten Werte bei der Messung im Vergleich zu den berechneten Werten lassen sich dadurch also nicht erklären.

4.1.4 Auswertung der Ergebnisse

Abbildung 18 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Prozesskenngrößen des Sinterversuchs SV 66/14. Die Charakteristika eines Sintertopfversuches (vergleiche Abbildung 2) sind gut sichtbar. Der Abgasvolumenstrom steigt mit der Differenzdruckerhöhung nach erfolgter Zündung steil an und sinkt mit der Ausbildung der Temperaturzonen auf einen konstanten Wert, bevor er zeitgleich mit der Abgastemperatur am Durchbrennpunkt ansteigt. Die Konzentration der Stickoxide erhöht sich, nach einer kurzen Spitze von thermisch gebildetem NO_x während der Zündung, auf ein konstantes Niveau. Die Schwefeldioxidkonzentration im Abgas bildet einen ausgeprägten Peak, dessen Maximum in etwa mit dem Durchbrennpunkt zusammenfällt.

Entscheidend für die Ergebnisse ist, bis zu welchem Zeitpunkt die Auswertung der Emissionen erfolgt. Im Vergleich mit dem Betrieb am Sinterband lassen sich anhand des Temperaturverlaufs im Abgas markante Zeiten charakterisieren. Der Durchbrennpunkt $t_{200^\circ\text{C}}$ wird mit dem erstmaligen Anstieg über 200°C festgelegt. Am Sinterband erfolgt die Justierung der Bandgeschwindigkeit meist so, dass die Produktivität möglichst hoch ist. Damit fällt der Abwurf am Ende des Sinterbandes zeitlich meist mit dem Maximum der Abgastemperatur t_{Tmax} zusammen. Im Technikum der VAS hat sich für den Zeitpunkt, entsprechend dem Abwurf am Sinterband t_{Abwurf} , folgende Berechnung etabliert. Die Addition von 7 Minuten und 20 Sekunden ist dabei ein Erfahrungswert aus zahlreichen Sintertopfversuchen der VAS zur SO_2 -Freisetzung.

$$t_{\text{Abwurf}} = t_{200^\circ\text{C}} + 7 \text{ min } 20 \text{ s} \quad 4-5$$

Abbildung 18 zeigt, dass zum Zeitpunkt t_{Abwurf} noch eine geringe Konzentration von Schwefeldioxiden und Stickstoffoxiden vorliegt während der Abgasvolumenstrom weiter ansteigt. Das bedeutet, dass auch danach noch eine nicht zu vernachlässigende Menge an Schadstoffen freigesetzt wird. Konkret für die Sintertopfversuche bedeutet dies, dass während des Abkühlens des heißen Sinters Stickstoff- und besonders Schwefelverluste auftreten, die in der Bilanz nicht erfasst werden können.

In einer Sinteranlage entstehen diese Emissionen im Sinterkühler nach dem Abwurf vom Sinterband. Das Abgas des Sinterkühlers wird in den seltensten Fällen erfasst und wird daher den diffusen Emissionen zugeordnet, die in dieser Arbeit nicht behandelt werden. Des Weiteren zeigte eine Berechnung bis zum Ende des Sintertopfversuches t_{Ende} , dass zwar die Menge der Emissionen dadurch höher ist, jedoch die gleichen Trends bei geänderten Betriebsbedingungen wie bei der Berechnung bis zum Zeitpunkt t_{Abwurf} nachgewiesen werden. Deshalb erfolgt die Betrachtung der Sintertopfversuche in der Auswertung nur bis t_{Abwurf} .

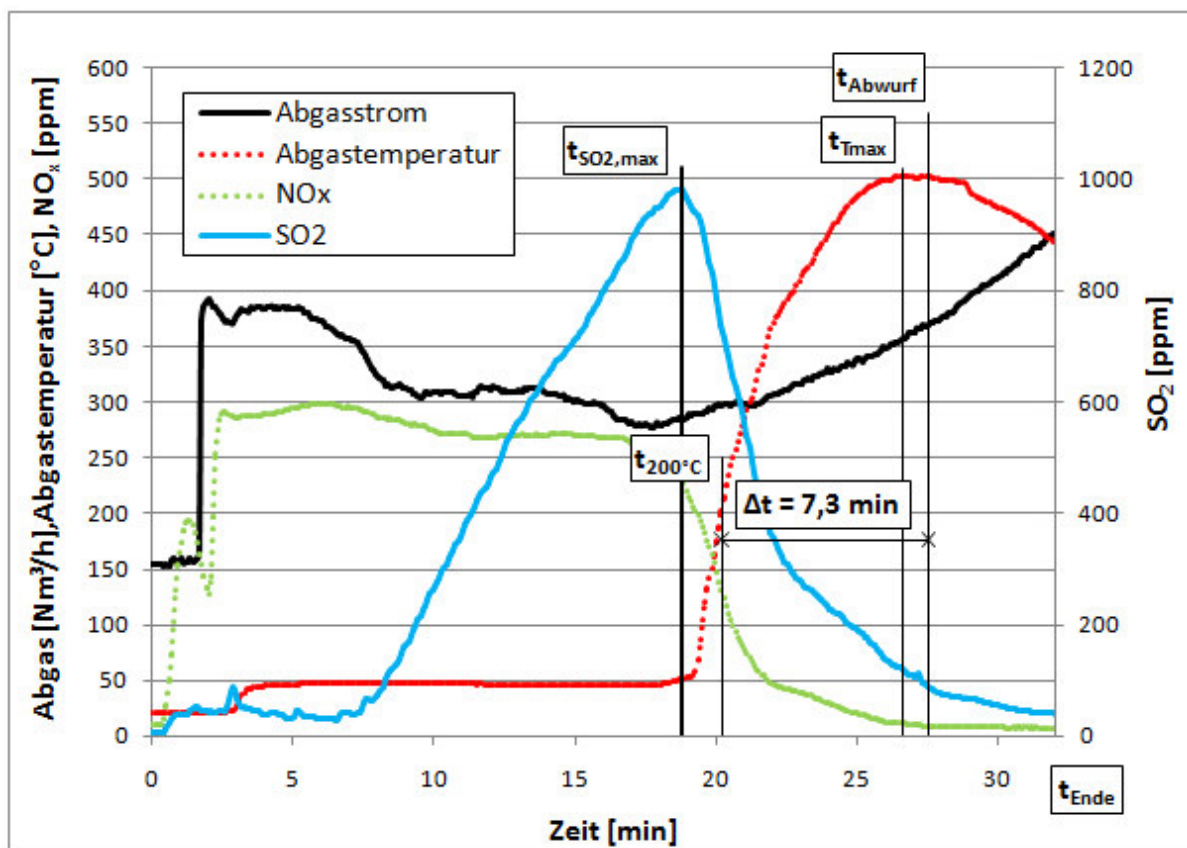


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Abgasstromes und der Abgastemperatur sowie der Schwefel- und Stickstoffemissionen während des Sintertopfversuches SV 66/14; charakteristische Zeitpunkte sind beschriftet.

Im Protokoll des Technikums Linz (siehe Tabelle 3) findet sich eine Reihe von Parametern, die für die Bewertung des Sinterprozesses verwendet werden. Diese für die Bewertung der Emissionen relevanten Werte und Bezeichnungen werden im Folgenden ausführlicher beschrieben.

Die Erzmischung bezeichnet die Mischung von Erzen und anderen eisenhaltigen Materialien (auch internes Rückgut genannt), wie Walzzunder, LD-Schlacke, Staub und vieles mehr. Das Mischerz ist Teil der Sinterausgangsmischung, welche alle Materialien beinhaltet, die in

den Sintertopf gefüllt werden mit Ausnahme der Rückgutauflage. Die Ausgangsmischung besteht demnach aus der Erzmischung, den Zusatzstoffen (ZS), Koksgrus oder anderen festen Brennstoffen (Bst), dem Rückgut und dem zusätzlich hinzugefügten Wasser. Das Rückgut (RG) ist das gesinterte Feingut (hier < 4 mm), welches vom Sinterkuchen mittels Siebung nach der Sinternachbehandlung abgetrennt wird. Entsprechend ist das Sinterprodukt, jene Fraktion mit akzeptabler Korngröße (hier > 4 mm). Zieht man davon die Masse der Rückgutauflage ab, so erhält man das Gewicht des Hochofensinters (auch Fertigsinter oder kurz Sinter genannt).

Für die Sintertopfversuche wird Material aus der Produktion der VASD eingesetzt. Die stoffliche Zusammensetzung des Rückgutes entspricht somit dem Betriebszustand am Sinterband bei der Materialentnahme. Wird nun am Sintertopf unter anderen Bedingungen gesintert, entspricht das eingesetzte Rückgut nicht dem aus dem Versuch erhaltenen Rückgut. Um hier ein Gleichgewicht zu erreichen müssten mehrere Versuche durchgeführt werden und als Rückgut jeweils das des vorangegangenen Versuchs eingesetzt werden. Um diesen erheblichen Mehraufwand zu vermeiden, wurde die aus diesem Sachverhalt folgende Abweichung von den realen Bedingungen am Sinterband bewusst in Kauf genommen.

Die Produktivität P setzt die Masse des Hochofensinters ins Verhältnis zu der Sinterfläche und der Zeit (siehe Formel 3-2). Der Brennstoffverbrauch (in kg/t) zeigt an, wie viel trockener Brennstoff pro Masseneinheit des Sinters verbraucht wird. Wichtig ist hier die Abgrenzung zum spezifischen Brennstoffverbrauch, der vor dem Sintertopfversuch berechnet wird, um das Rezept für die Sintermischung zu erstellen (vgl. Kapitel 4.1.2). Das Ausbringen Y bezeichnet das Verhältnis (in %) der Masse des Hochofensinters zu der des Mischgutes.

Die Abgasmenge V_{Abg} , die bis zum theoretischen Abwurf am Sinterband emittiert wird, ist auch theoretisch jene Menge, die vom Abgassystem am Sinterband erfasst wird. Sie wird folgendermaßen aus den Sintertopfversuchen berechnet:

$$V_{Abg} = \int_{t=0[s]}^{t=t_{Abwurf}} \dot{V}_{Abg}(t) \cdot dt \approx \sum_{t=5[s]}^{t=t_{Abwurf}} \dot{V}_{Abg}(t) \cdot \Delta t \quad 4-6$$

Das Intervall Δt zwischen den Messungen der Abgasanalyse beträgt für die hier durchgeführten Sintertopfversuche 5 Sekunden. Die Summenberechnung beginnt erst beim zweiten Wert nach 5 Sekunden, da hier der Abgasvolumenstrom noch niedrig ist und damit der Rechenfehler gering gehalten wird.

Um einen Wert für die Konzentration der Komponenten, die sich theoretisch im Abgassystem des Sinterbandes einstellen, zu erhalten wird die mittlere Konzentration \bar{x}_i berechnet. Der Index i steht für die jeweilige Abgasspezies:

$$\bar{x}_i = \frac{\int_{t=0[s]}^{t=t_{Abwurf}} \dot{V}_{Abg}(t) \cdot x_i(t) \cdot dt}{\int_{t=0[s]}^{t=t_{Abwurf}} \dot{V}_{Abg}(t) \cdot dt} \approx \frac{\sum_{t=5[s]}^{t=t_{Abwurf}} \dot{V}_{Abg}(t) \cdot x_i(t)}{\sum_{t=5[s]}^{t=t_{Abwurf}} \dot{V}_{Abg}(t)} \quad 4-7$$

Das Intervall Δt zwischen den Messungen ist für beide Summen gleich 5 Sekunden und kürzt sich deswegen aus der Rechnung heraus. Die Summenberechnung beginnt wie zuvor nach 5 Sekunden. Zu diesem Zeitpunkt sind auch die Konzentrationen der Abgaskomponenten nahezu null und der Rechenfehler gering.

Tabelle 3: Protokoll der Sintertopfversuche

Sinterversuche Donawitz									
Möllerrechnung									
Versuchsvariable	Koks niedrig	Koks niedrig	Basis ¹⁾	110 mbar	110 mbar	B4 erhöht	B4 erhöht	Basis ¹⁾	erhöhte Luftfeuchte
Versuch - Nr.	SV64/14	SV65/14	SV66/14	SV68/14	SV69/14	SV70/14	SV71/14	SV72/14	SV74/14
Sintermischgut [kg]	183,5	184,1	182,1	183,9	187,4	180,2	180,4	184,2	185,2
Brennstoff/Einsatz tr.(Erz+ZS) [-]	4,38	4,38	4,74	4,74	4,74	4,68	4,68	4,74	4,74
Rückgut/Mischgut tr.(Erz+ZS+Bst) [-]	21,45	21,45	21,38	21,38	21,38	21,04	21,04	21,38	21,38
Feuchte [Gew%]	4,17	4,01	4,24	4,22	4,23	4,21	4,28	4,30	4,20
Schüttdichte [g/cm ³]	1,73	1,73	1,71	1,73	1,76	1,70	1,70	1,73	1,74
Versuchsergebnisse									
t _{Abwurf} [min]	27,6	27,0	27,5	27,0	26,7	26,3	26,3	27,4	31,7
Produktivität P [t/m ² d]	36,39	37,26	37,94	38,06	38,92	38,01	37,77	37,51	33,48
T _{Abg,max} [°C]	499	459	504	531	524	503	488	524	530
Ausbringen Y [%]	73,8	73,5	77,3	75,3	74,6	74,5	73,9	75,3	77,6
spezifische Rückgutmenge [kg/t Sinter]	358	353	289	304	307	312	315	307	270
Rückgutbilanz [-]	1,23	1,21	1,05	1,07	1,07	1,10	1,11	1,08	0,98
Brennstoffgehalt [kg/t Sinter]	56,8	57,1	58,6	60,1	60,7	60,0	60,5	60,1	58,3
Fraktion <10mm [%]	30,7	31,1	29,7	30,8	29,9	34,4	34,1	30,9	27,5
D harmon. [mm]	10,8	10,6	10,8	10,5	10,7	10,0	10,1	10,5	11,1
Kaltpermeabilität [m/s]	1,44	1,52	1,61	1,46	1,47	1,61	1,58	1,62	1,19
Abgasmenge V _{Abg} [Nm ³]	142,7	147,6	144,6	150,7	148,6	154,9	155,9	147,4	145,8
spezifische Abgasmenge [Nm ³ /t Sinter]	1335	1380	1303	1380	1347	1459	1478	1348	1285

1) Erzmischung typisch für den Sinterbandbetrieb der VASD: 55 kg Koks/t Sinter; B4 = 1,2; 225 kg Rückgut/t Sinter; Zielfeuchte = 4,2 Gew%; Betriebsbedingungen: $\Delta p = 90$ mbar; Zünddauer = 110s bei 1200°C; Umgebungsluft angesaugt.

Fortsetzung Tabelle 3: Protokoll der Sintertopfversuche

Mittlere Konzentration der Abgaskomponenten im Zeitraum $t = 5s$ bis $t=t_{\text{Abwurf}}$									
Versuchsvariable	Koks niedrig	Koks niedrig	Basis ¹⁾	110 mbar	110 mbar	B4 erhöht	B4 erhöht	Basis ¹⁾	erhöhte Luftfeuchte
Versuch - Nr.	SV64/14	SV65/14	SV66/14	SV68/14	SV69/14	SV70/14	SV71/14	SV72/14	SV74/14
O ₂ [%]	10,3	10,6	9,8	10,3	10,1	10,5	10,5	10,0	9,3
CO [%]	2,2	2,1	2,4	2,5	2,6	2,3	2,2	2,5	2,5
CO ₂ [%]	16,3	15,8	16,8	16,1	16,4	15,6	15,6	16,1	17,3
SO ₂ [ppm]	302	310	342	328	347	277	293	349	391
NO [ppm]	203	204	199	203	194	195	186	195	205
Spezifische Schadstoffmenge									
CO [kg/t]	35,9	36,2	38,3	43,1	43,8	41,0	40,6	42,1	40,3
CO ₂ [kg/t]	427	428	429	436	434	447	453	426	437
SO ₂ [g/t]	1151	1223	1274	1293	1337	1155	1238	1345	1437
NO ₂ [g/t]	556	578	532	575	537	584	564	540	541
Bilanzen									
X(S,Verluste) [%]	11	-1	4	-8	2	8	-6	-11	-8
X(N,Verluste) [%]	-331	-170	-78	-47	-81	-77	-32	-24	-21
Y(S) [g S Sinter/g S Abgas]	0,14	0,19	0,15	0,15	0,15	0,19	0,22	0,14	0,10
Y(N) [g N Sinter/g N Abgas]	0,19	0,25	0,20	0,06	0,27	0,12	0,13	0,20	0,13

1) Erzmischung typisch für den Sinterbandbetrieb der VASD: 55 kg Koks/t Sinter; B4 = 1,2; 225 kg Rückgut/t Sinter; Zielfeuchte = 4,2 Gew%; Betriebsbedingungen: $\Delta p = 90$ mbar; Zünddauer = 110s bei 1200°C; Umgebungsluft angesaugt.

Die Menge der emittierten Abgasspezies wird durch das ideale Gasgesetz berechnet. Um Vergleiche mit anderen Sintervorgängen anstellen zu können, wird sie auf Sintermenge m_{Sinter} bezogen. Somit wird die spezifische Schadstoffmenge $m_{i,\text{spez}}$ im Vergleich zur mittleren Konzentration zum Teil auch von der Produktivität des Sinterprozesses und der Sinterqualität beeinflusst.

$$m_{i,\text{spez}} = MM_i \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{V_{\text{Abg}} \cdot \bar{x}_i}{m_{\text{Sinter}}} = k_i \cdot \frac{V_{\text{Abg}} \cdot \bar{x}_i}{m_{\text{Sinter}}} \quad 4-8$$

mit $p_0 = 1013,25 \text{ mbar}$; $R = 8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

Die Sintertopfversuche werden weitergeführt bis die SO_2 -Konzentration im Abgas ungefähr unter 40 ppm abgefallen war. Für Bilanzen von Stickstoff und Schwefel über den gesamten Versuch muss die gesamte emittierte Schadstoffmenge $m_{i,\text{ges}}$ berechnet werden. Die Berechnung ist ähnlich wie bei der spezifischen Schadstoffmenge, nur das bis t_{Ende} integriert wird:

$$m_{i,\text{ges}} = k_i \cdot \int_{t=0[s]}^{t=t_{\text{Ende}}} \dot{V}_{\text{Abg}}(t) \cdot x_i(t) \cdot dt \approx k_i \cdot \sum_{t=5[s]}^{t=t_{\text{Ende}}} \dot{V}_{\text{Abg}}(t) \cdot x_i(t) \cdot \Delta t \quad 4-9$$

Sintermischgut (aus Protokoll), Fertigsinter und Rückgut (aus Korngrößenanalyse 4 mm) wurden hinsichtlich ihres Schwefel- und Stickstoffgehalts analysiert. Zusammen mit dem entsprechenden eingesetzten und erzeugten Mengen lässt sich die Bilanz schließen. Der Stickstoff in der angesaugten Luft sowie der Gehalt an molekularem Stickstoff im Abgas werden in Anlehnung an die Erkenntnisse aus der Literatur als inert angenommen und somit nicht berücksichtigt. Der Tagesmittelwert der SO_2 - und der NO_x -Konzentration in der Umgebungsluft liegt nach Messungen des Umweltbundesamtes am Standort Linz Neue Welt im ppt-Bereich (siehe Anhang 7.1.2). Daher kann er vernachlässigt werden und daher wird die angesaugte Luft in der Bilanz nicht berücksichtigt.

Die Differenz zwischen Input ($m_{i,\text{Mischgut}}$) und Output ($m_{i,\text{Sinter}} + m_{i,\text{Rückgut}} + m_{i,\text{ges}}$) der Komponente i wird als Verlust zusammengefasst. Bezogen auf die eingesetzte Menge dient sie zur Beurteilung, wie gut die Stickstoff- und Schwefelströme im Sintertopfversuch durch die Bilanz erfasst werden.

$$X_{i,\text{Verluste}} = \frac{m_{i,\text{Mischgut}} - m_{i,\text{Sinter}} - m_{i,\text{Rückgut}} - m_{i,\text{ges}}}{m_{i,\text{Mischgut}}} \cdot 100\% = \frac{m_{i,\text{Verluste}}}{m_{i,\text{Mischgut}}} \cdot 100\% \quad 4-10$$

Interessant für die Schadstoffrückhaltung im Sinterbett sind auch die Verteilungskoeffizienten Y_j von Schwefel und Stickstoff zwischen Fertigsinter und Abgas:

$$Y_j = \frac{m_{j,\text{Sinter}}}{m_{j,\text{Abgas}}} \quad 4-11$$

Details zur weiteren Bilanzrechnung finden sich in den entsprechenden Excel-Dateien.

4.1.5 Diskussion der Ergebnisse

Damit ein einfacher Vergleich mit dem Basisversuch möglich ist, erfolgt die Diskussion der Ergebnisse getrennt für jede Abgasspezies. Das Gesamtbild für die geänderten Versuchsbedingungen (Koksgehalt, Basizität, Unterdruck, ...) ergibt sich in Summe daraus.

Für die Sintertopfexperimente SV21/15 bis SV 25/15 wurde eine stark abweichende Sintermischung verwendet. Das beeinflusst die Ergebnisse so stark, dass diese nicht aussagekräftig sind und in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden. Für die Erhebung des Einflusses eines erhöhten Wasserdampfgehalts in der angesaugten Verbrennungsluft liegt deshalb auch nur ein Versuchsergebnis (SV 74/14) vor. Deswegen konnten in diesem Zusammenhang leider keine statistischen Größen ermittelt werden und es sind nur Aussagen über Trends hinsichtlich der Auswertung möglich.

4.1.5.1 Schwefeldioxid

Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse zur spezifischen SO_2 -Menge $m_{i,\text{spez}}$ die während der Sintertopfversuche emittiert wurde. Die größte Quelle für Schwefel im Sinterprozess ist wie bereits erwähnt der Brennstoff. Somit ist es auch gut nachvollziehbar, dass bei einem niedrigeren Koksgehalt der Sintermischung die SO_2 -Emissionen signifikant geringer ausfallen. Der Koksgehalt hat keinen signifikanten Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten Y_s (siehe Abbildung 20). Die Verteilung des Schwefels zwischen Sinter und Abgas ist also vergleichbar mit der bei den Basisversuchen. Das schließt auf andere Weise wirksame Effekte bei geändertem Brennstoffgehalt weitgehend aus.

Die Ergebnisse zu den Versuchen mit erhöhtem Unterdruck (110 mbar statt 90 mbar) sind vergleichbar mit denen des Basisversuches. Die theoretische Sinterzeit t_{Abwurf} ist im Mittel zwar um 48 Sekunden kürzer, doch ein höherer Abgasvolumenstrom (höhere Abgasmenge von gemittelt $2,1 \text{ Nm}^3$) kompensiert diesen Effekt. In Summe wird in etwa die gleiche Menge SO_2 emittiert wie im Basisversuch. Der Unterdruck hat somit keinen wesentlichen Einfluss auf die Schwefelfreisetzung und im Allgemeinen in dieser Variationsbreite auf den gesamten Sintervorgang.

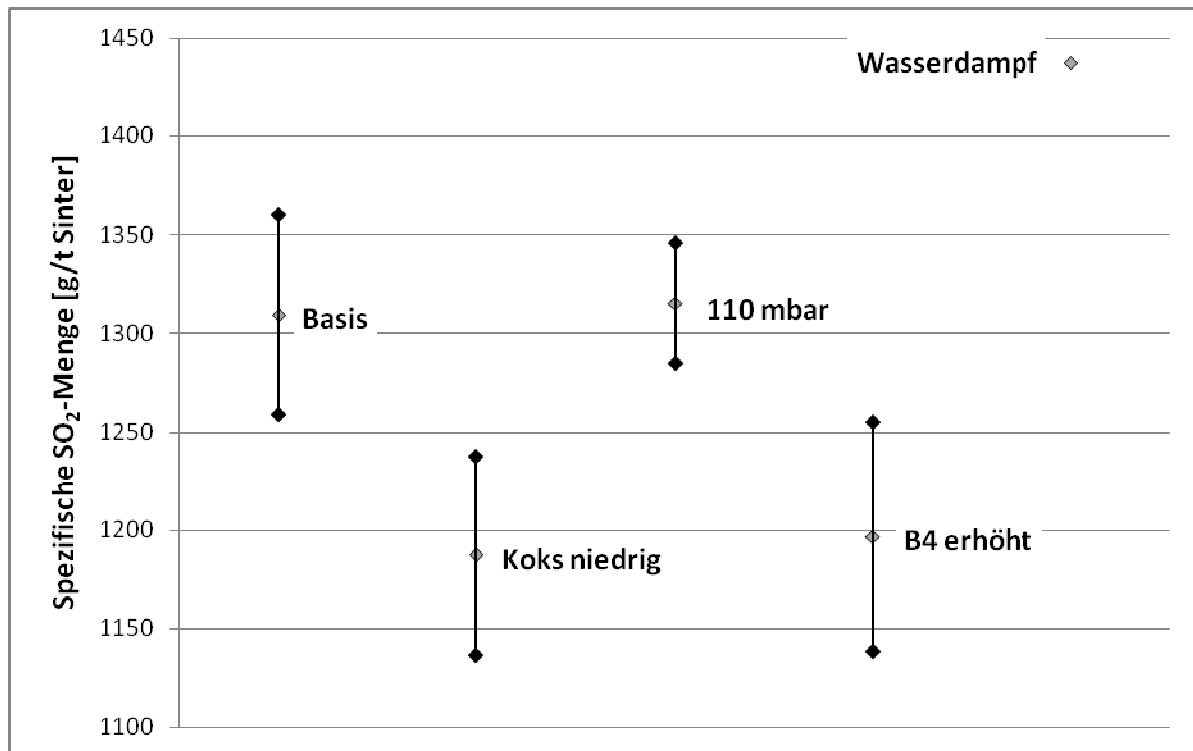


Abbildung 19: Spezifische emittierte SO₂-Menge $m_{\text{SO}_2,\text{spez}}$ im Basisversuch im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

Die Versuche mit erhöhter Basizität der Sintermischung zeigen einen flacheren SO₂-Peak als die Basisversuche (Maximum der SO₂-Konzentration im Abgas gemittelt um 200 ppm geringer). Trotz einer größeren Abgasmenge (im Mittel 7,9 Nm³ mehr) fallen so die SO₂-Emissionen signifikant geringer aus. Diese Ergebnisse bestätigen den weitgehend bekannten Effekt der Basizität (vgl. Kapitel 3.3.2.1). Deutlich erkennbar ist dieser auch in den Ergebnissen zum Verteilungskoeffizient Y_s (siehe Abbildung 20). Der Schwefel ist bei höherer Basizität vermehrt im Sinter wiederzufinden, was auf die vermehrte Abbindung als CaSO₄ hindeutet.

Ein erhöhter Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft führt zu höheren spezifischen SO₂-Emissionen im Vergleich zu den Basisversuchen. Der Peak der SO₂-Konzentration im Abgas ist dann stärker ausgeprägt mit einem um ca. 100 ppm höheren Maximum. Der Verteilungskoeffizient Y_s (siehe Abbildung 20) ist ebenfalls wesentlich geringer, was auf eine erhöhte Schwefelfreisetzung aus der Sintermischung hindeutet. Interessant ist auch, dass die Sinterzeit t_{Abwurf} entgegen den Erwartungen (vgl. Kapitel 3.5.4) in etwa 4 Minuten länger dauert als im Basisversuch. Das deutet auf eine verringerte Durchgasbarkeit hin. Loo et al. machen die Hochtemperaturzone für den größten Teil des Strömungswiderstandes verantwortlich [10]. Somit ist diese wohl stärker ausgeprägt, was auch ein höheres Maximum der Abgastemperatur vermuten lässt.

All diese Ergebnisse stützen die aufgestellte Hypothese, dass der erhöhte Energieeintrag durch die Wassergas-Shift-Reaktion bei erhöhtem Wasserdampfgehalt der Verbrennungsluft zu einer verstärkten S-Freisetzung und höheren SO_2 -Emissionen führt. Der vermutete Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt der Luft und der SO_2 -Konzentration im Abgas aus den Betriebsdaten des Sinterbands der VASD lässt sich damit ebenfalls gut erklären. Der Quereinfluss von anderen Betriebsparametern (wie Produktivität, Umgebungstemperatur, ...), die ebenfalls mehr oder weniger mit der Jahreszeit zusammenhängen, bleibt jedoch schwer abschätzbar. Des Weiteren scheinen die CO -Emissionen entgegen der Erwartungen durch den Wasserdampfgehalt nicht signifikant beeinflusst zu werden. Der CO_2 -Gehalt des Abgases ist erhöht während der O_2 -Gehalt niedriger als im Basisversuch ist. (detaillierte Diagramme siehe Anhang 7.1.3).

Ergebnisse zur mittleren Konzentration von SO_2 im Abgas \bar{x}_{SO_2} liefern vergleichbare Ergebnisse (siehe Anhang 7.1.3).

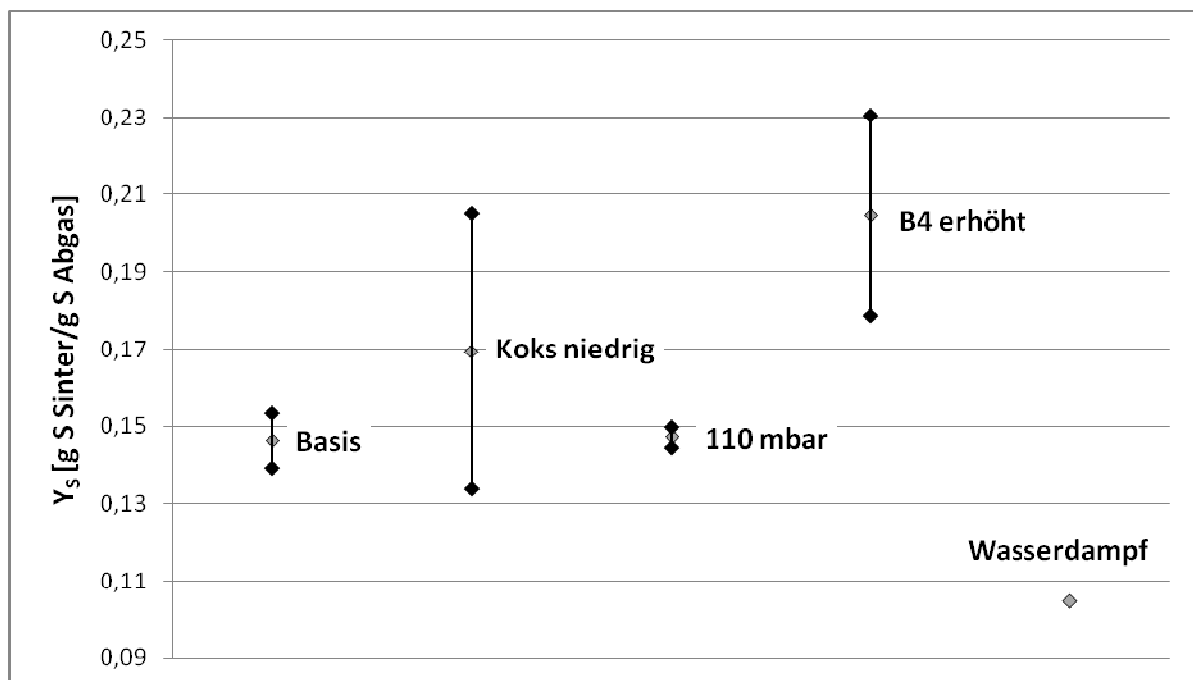


Abbildung 20: Verteilungskoeffizient des Schwefels Y_S zwischen Fertigsinter und Abgas ermittelt aus den Bilanzen für den Basisversuch im Vergleich zu den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität ($B4 = 1,6$) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

Der Anteil der Schwefelverluste am Schwefeleintrag ist für alle durchgeführten Versuche im Mittel -0,9 % (bei einer Standardabweichung von 7,8 %) Damit ist die S-Bilanz zufriedenstellend geschlossen und die daraus abgeleiteten Ergebnisse belastbar. Beachtet

werden sollte, dass der Sintertopfversuch bei einem Gehalt von ca. 40 ppm SO_2 im Abgas gestoppt wird. Der Fehler durch die Schwefelverluste während des Abkühlvorgangs des Sinters dürfte wegen teilweise negativer Verluste jedoch gering sein. Aufgrund der geringen Schwefelmenge in den Proben ist der Fehler der chemischen Analyse von Sintermischung, Fertigsinter und Rückgut stärker ausgeprägt und beeinflusst stark die Bilanzrechnung.

Die ermittelten Werte des Verteilungskoeffizienten Y_S für die Verteilung des Schwefels zwischen Sinter und Abgas bestätigen die Überlegungen zu den spezifischen Schadstoffmengen. Der Unterdruck und der Koksgehalt hatten keinen signifikanten Einfluss auf Y_S . Das deutet, wie zuvor beschrieben, darauf hin, dass der Schwefeleintrag durch den Koks und nicht die Verteilung zwischen Sinter und Abgas entscheidend für die erhöhten Schwefelemissionen ist.

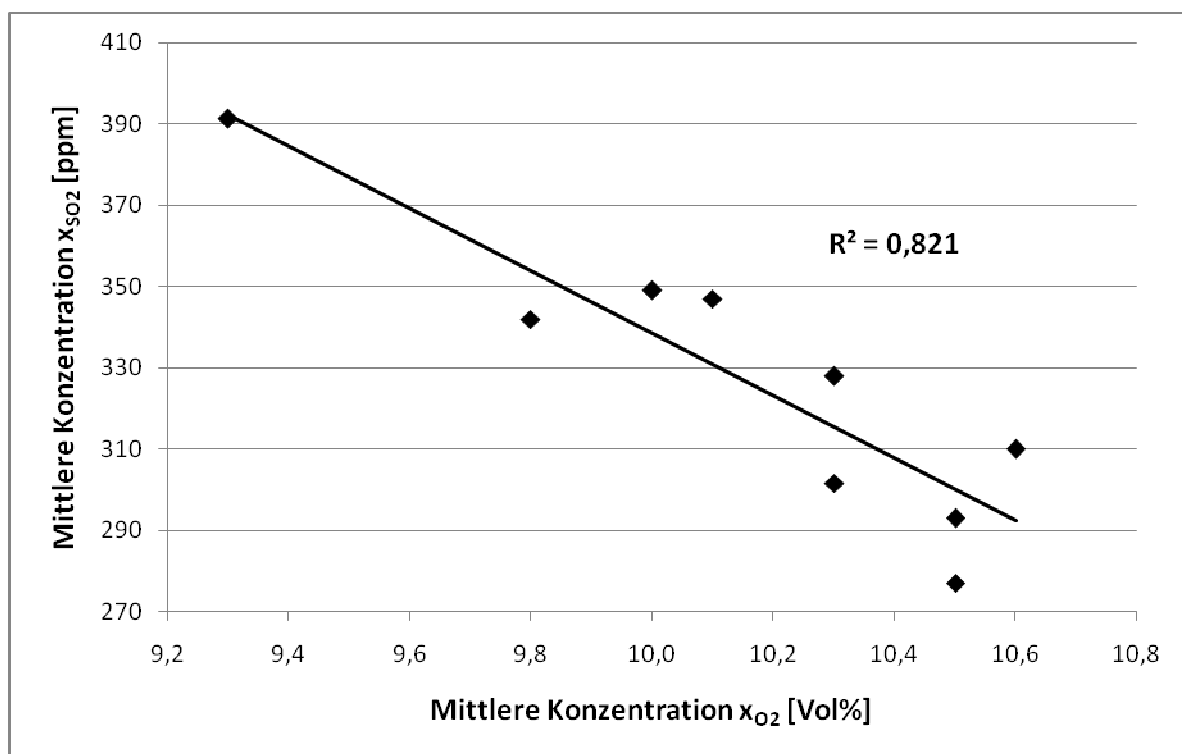


Abbildung 21: Linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Konzentration von O_2 \bar{x}_{O_2} im Abgas und der mittleren Konzentration von SO_2 \bar{x}_{SO_2} im Abgas.

Nicht unerwähnt sollte der starke lineare Zusammenhang ($R^2 = 0,821$) zwischen der mittleren Konzentration \bar{x}_{O_2} von O_2 und der mittleren Konzentration \bar{x}_{SO_2} von SO_2 im Abgas bleiben. Je höher der Sauerstoffgehalt ist desto niedriger ist der Schwefeldioxidgehalt. Erklärt werden kann das durch zwei Effekte. Auf der einen Seite unterstützt nach dem Prinzip von Le Chatelier ein hoher Sauerstoffpartialdruck die Bildung von CaSO_4 nach Gleichung 3-25 bzw. wirkt er seiner Zersetzung entgegen. Auf der anderen Seite deutet ein geringerer

Restsauerstoffgehalt im Abgas auf eine vollständiger ablaufende Verbrennung hin. Diese ist assoziiert mit höheren Temperaturen im Sinterbett und damit einhergehender verstärkter Freisetzung von Schwefel aus dem Sintermischgut. Interessant ist auch, dass diese Beziehung relativ unabhängig von den variierten Sinterbedingungen (Koksgehalt, Basizität, ...) ist.

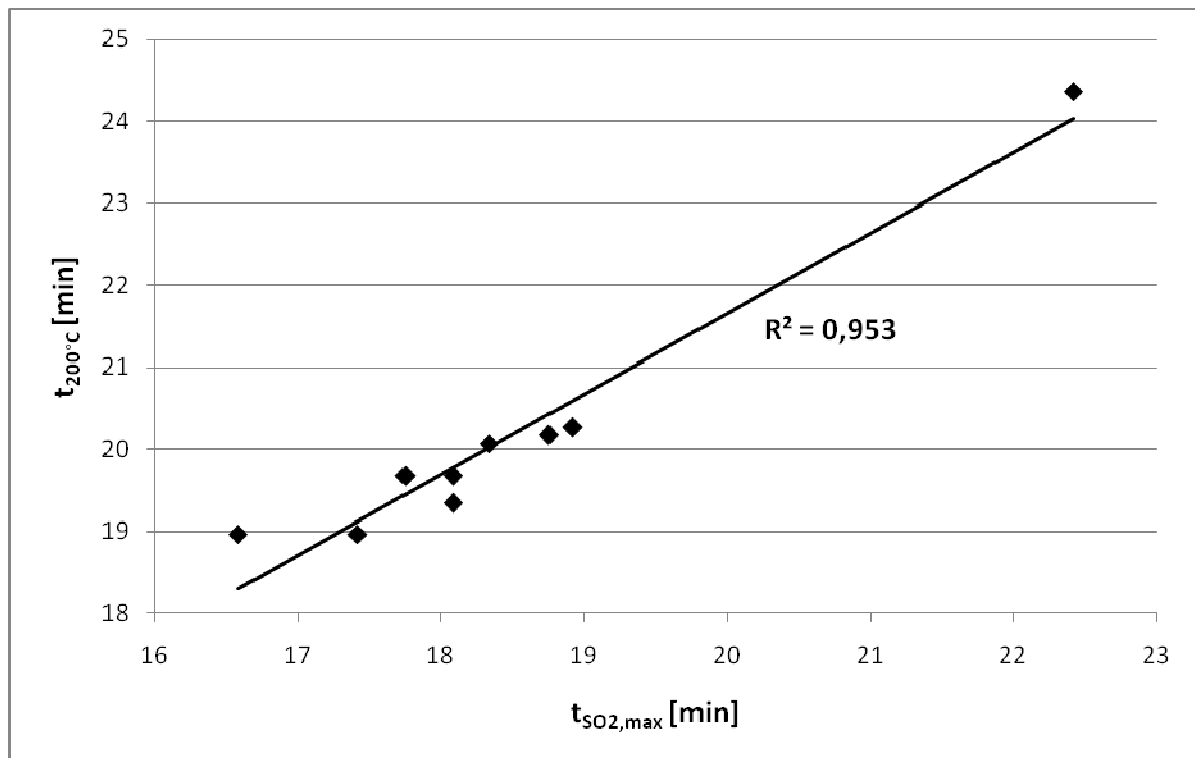


Abbildung 22: Linearer Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt des SO_2 -Peaks $t_{\text{SO}_2, \text{max}}$ und dem Zeitpunkt des Temperaturanstiegs im Abgas über 200°C $t_{200^\circ\text{C}}$.

Zudem ist bemerkenswert, dass der Zeitpunkt, zu welchem das Maximum der SO_2 -Emissionen auftritt, bei variablen Sinterbedingungen unterschiedlich ist. Es existiert jedoch ein sehr starker zeitlicher Zusammenhang ($R^2 = 0,953$) mit dem Auftreten des Temperaturanstiegs über 200°C im Abgas bei den durchgeführten Sintertopfversuchen (siehe Abbildung 22). Das Emissionsmaximum tritt im Mittel 1,7 Minuten davor auf und liegt damit kurz vor dem Anstieg der Abgastemperatur nach der SSWGT-Phase. Entscheidend für das Auftreten des Peaks dürfte also das Verschwinden der kühleren Zonen insbesondere der Nasszone sein. Erklärt werden kann diese Tatsache durch die in Kapitel 3.3.2.1 erwähnte Schwefelakkumulation in den unteren Zonen des Sinterbettes.

4.1.5.2 Stickoxide

In Abbildung 23 ist klar ersichtlich, dass die emittierte NO_x -Menge $m_{\text{NO}_x, \text{spez}}$ bei vermindertem Koksgrusgehalt der Ausgangsmischung signifikant größer ist im Vergleich zum Basisversuch. Die Form des zeitlichen Verlaufs der NO_x -Konzentration im Abgas bleibt gleich während er sich zu höheren Werten verschiebt. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, weil mit dem niedrigeren Brennstoffgehalt auch der N-Eintrag im Mittel um 53% geringer ausfällt, was auf niedrigere Stickoxidemissionen im Abgas schließen lässt. Ebenfalls verblüffend ist, dass auch die Verteilung des Stickstoffes zwischen Sinter und Abgas Y_N (siehe Abbildung 24) ähnlich der im Basisversuch ist. Der N-Gehalt des Fertigsinters ist also proportional zum NO_x -Anteil im Abgas ebenfalls höher. Einem verminderten Stickstoffeintrag steht also ein gesteigerter Stickstoffaustrag im Fertigsinter und im Abgas gegenüber. Ein Widerspruch, den es zu klären gilt.

Eine erste Erklärung könnte der hohe O_2 -Gehalt (gemittelt 5,6% mehr O_2) zusammen mit einem geringeren CO-Gehalt (gemittelt 12,4% weniger CO) des Abgases im Vergleich zum Basisversuch liefern. Die Gase, die unterhalb der Verbrennungszone zur Verfügung stehen, bieten somit stärker oxidierende Bedingungen für die Ausgangsverbindung HCN und stabilisieren die gebildeten Stickoxide. Im Gegensatz dazu ist bei höheren Koksgrusgehalten in der Sintermischung (Basisversuch) das CO/O_2 -Verhältnis deutlich größer. Das könnte zu einer vermehrten Reduktion von NO_x zu N_2 , welcher in den Rechnungen nicht erfasst wird, führen. Es wäre also eine zusätzliche N-Senke vorhanden. Der Einfluss eines solchen Mechanismus auf die NO_x -Emissionen müsste sehr groß sein. Des Weiteren ergibt sich, betrachtet man alle Versuchsergebnisse, keine allgemeine Korrelation zwischen dem CO/O_2 -Verhältnis und dem NO_x -Gehalt im Abgas ($R^2=0,018$).

Plausibler erscheint die Erklärung, dass neben dem Brennstoff eine zusätzliche NO_x -Quelle bei niedrigeren Koksgrusgehalten entscheidend wird. Diese Quelle könnte der molekulare Stickstoff in der angesaugten Luft sein. Eine Oxidation mit O_2 könnte die erhöhten NO_x -Emissionen erklären. Interessant ist die Frage, welcher Bildungsmechanismus (vgl. Kapitel 3.3.1.1) dafür verantwortlich ist. Das im Mittel um 37°C niedrigere Maximum der Abgastemperatur spricht gegen den thermischen und für den prompten Bildungsmechanismus. Letzterer würde das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffradikalen voraussetzen, was für den Sintervorgang zumindest nicht ausgeschlossen werden kann. Schließlich werden auch ölhaltige Reststoffe wie Walzzunder zu der Sintermischung hinzugefügt. Diese Radikale könnten bei den geringeren Temperaturen im Sinterbett auch beständiger sein. Die moderaten thermischen Verhältnisse erklären auch, warum so viel Stickstoff im Fertigsinter verbleibt und nicht freigesetzt wird.

Die spezifischen NO_x -Emissionen $m_{\text{NO}_x, \text{spez}}$ sind beim Sintertopfversuch mit 110 mbar Unterdruck im Vergleich zum Basisversuch leicht erhöht. Das kann auf eine vermehrte N-Freisetzung (siehe Abbildung 24) durch höhere Temperaturen im Sinterbett hindeuten. Die hohe Schwankungsbreite der Ergebnisse lässt jedoch vermuten, dass hier andere

Einflussfaktoren tragend werden. Auch im Allgemeinen hat der Unterdruck in dieser Variationsbreite wenig Einfluss auf den Sintervorgang.

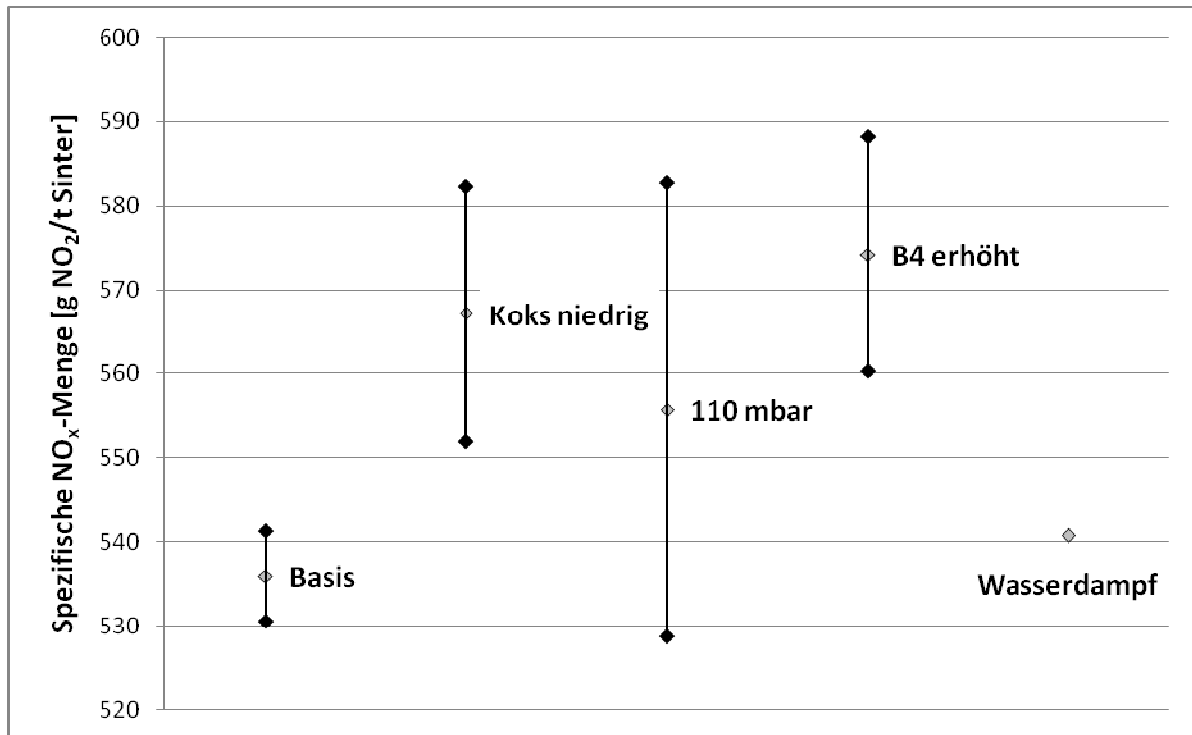


Abbildung 23: Spezifische emittierte NO_x-Menge $m_{\text{NO}_x, \text{spez}}$ im Basisversuch im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

Bei erhöhter Basizität werden deutlich erhöhte spezifische NO_x-Emissionen im Vergleich zum Basisversuch festgestellt. Die mittlere Konzentration \bar{x}_{NO_x} zeigt jedoch einen gegenteiligen Trend (näheres siehe Anhang 7.1.3). Das scheint zunächst einen Widerspruch darzustellen, bietet jedoch bei näherer Betrachtung der Berechnung von $m_{\text{NO}_x, \text{spez}}$ (nach Gleichung 4-8) einen tieferen Einblick. So ist einerseits die Menge des erzeugten Fertigsinters m_{Sinter} bei höherer Basizität geringer (4,5% weniger als im Basisversuch). Das hat vor allem mit der schlechteren Festigkeit des Sinters zu tun. Andererseits fällt das Abgasvolumen V_{Abg} durch die bessere Durchgasbarkeit deutlich höher aus (5,3% mehr als im Basisversuch). Beide Tatsachen führen trotz des geringeren NO_x-Levels zu den höheren spezifischen Emissionen. Dieser indirekte Einfluss der Basizität sorgt auch dafür, dass der Verteilungskoeffizient Y_{N} zugunsten der N-Freisetzung in das Abgas ausfällt.

Konträr zu den theoretischen Betrachtungen (vgl. Kapitel 3.5.4) sind die spezifischen NO_x-Emissionen bei mit Wasserdampf angereicherter Verbrennungsluft leicht erhöht im Vergleich

zum Basisversuch. Auch die mittlere Konzentration \bar{x}_{NO_x} im Abgas ist deutlich erhöht. Eine mögliche Erklärung liefert – ähnlich wie bei den SO_2 -Emissionen – der erhöhte Energieeintrag durch die Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Gleichung 3-10), der zu der erhöhten N-Freisetzung in das Abgas führt (siehe Y_N in Abbildung 24). Zu beachten ist in diesem Kontext, dass nur ein auswertbarer Versuch zum erhöhten Wasserdampfgehalt der Verbrennungsluft vorliegt. Deshalb kann die Schwankungsbreite der Ergebnisse, die für die NO_x -Werte durchaus innerhalb der des Basisversuchs liegen könnten, nicht geschätzt werden.

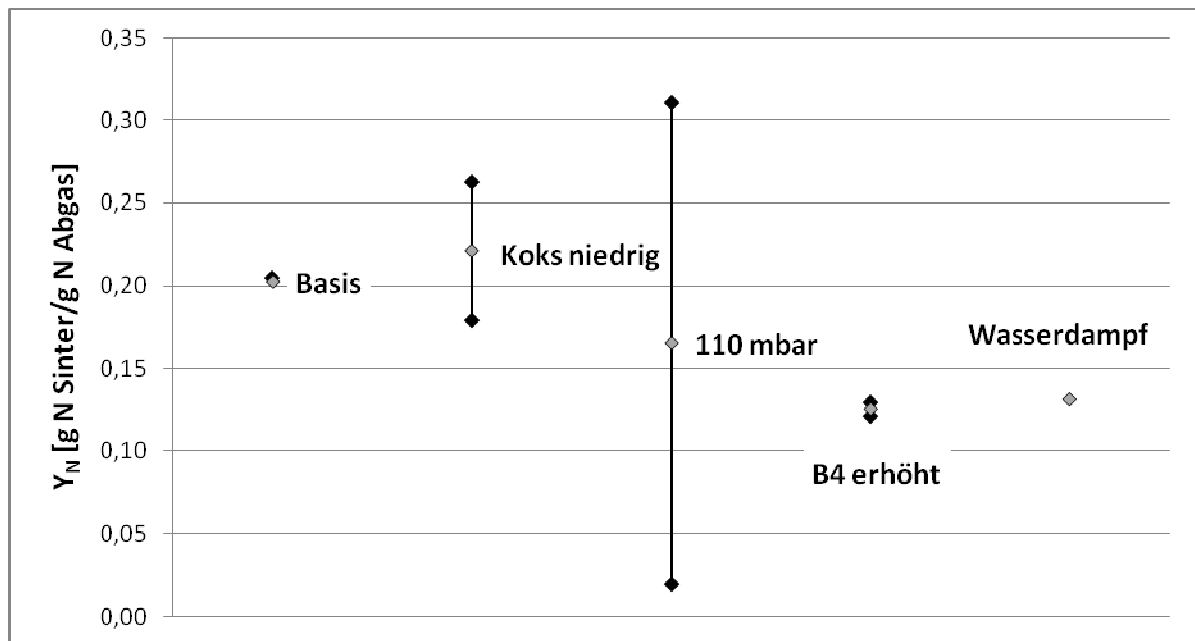


Abbildung 24: Verteilungskoeffizient des Stickstoffs Y_N zwischen Fertigsinter und Abgas ermittelt aus den Bilanzen für den Basisversuch im Vergleich zu den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität ($B4 = 1,6$) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

Abbildung 25 zeigt Anteil der N-Verluste am N-Eintrag $X_{N,Verluste}$. Er liegt für alle durchgeführten Sintertopfversuche im Mittel bei -96 % (bei einer Standardabweichung von 99%). Die hohe Streuung ist vermutlich auf die erschwerte chemische Analyse bei den sehr niedrig vorliegenden N-Konzentrationen zurückzuführen. Die Bilanz kann jedoch auch nicht durch Mittelwertbildung zufriedenstellend geschlossen werden. Die deutliche systematische Abweichung in Richtung negativer Verluste bedeutet, dass nach dieser Berechnung mehr Stickstoff aus dem System austritt als am Eintritt erfasst wurde. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass die Stickstoffgehalte der Feststoffe sehr gering sind und daher eine Gehaltsanalyse bereits mit einem entsprechenden Messfehler behaftet ist.

Wie bereits erwähnt wird N_2 in der angesaugten Luft und im Abgas nicht in die Berechnung einbezogen. Der Widerspruch zum Massenerhaltungssatz ließe sich also durch eine zusätzliche NO_x -Bildung aus dem molekularen Stickstoff klären. Die moderaten Temperaturen im Sinterbett sprechen gegen thermisch gebildete Stickoxide, weshalb der prompte Mechanismus am plausibelsten erscheint. Besonders deutlich zeigen das die vergleichsweise hohen negativen Verluste bei den Versuchen mit niedrigem Koksgehalt, bei denen schon zuvor ein großer Einfluss des prompten Bildungsweges vermutet wurde.

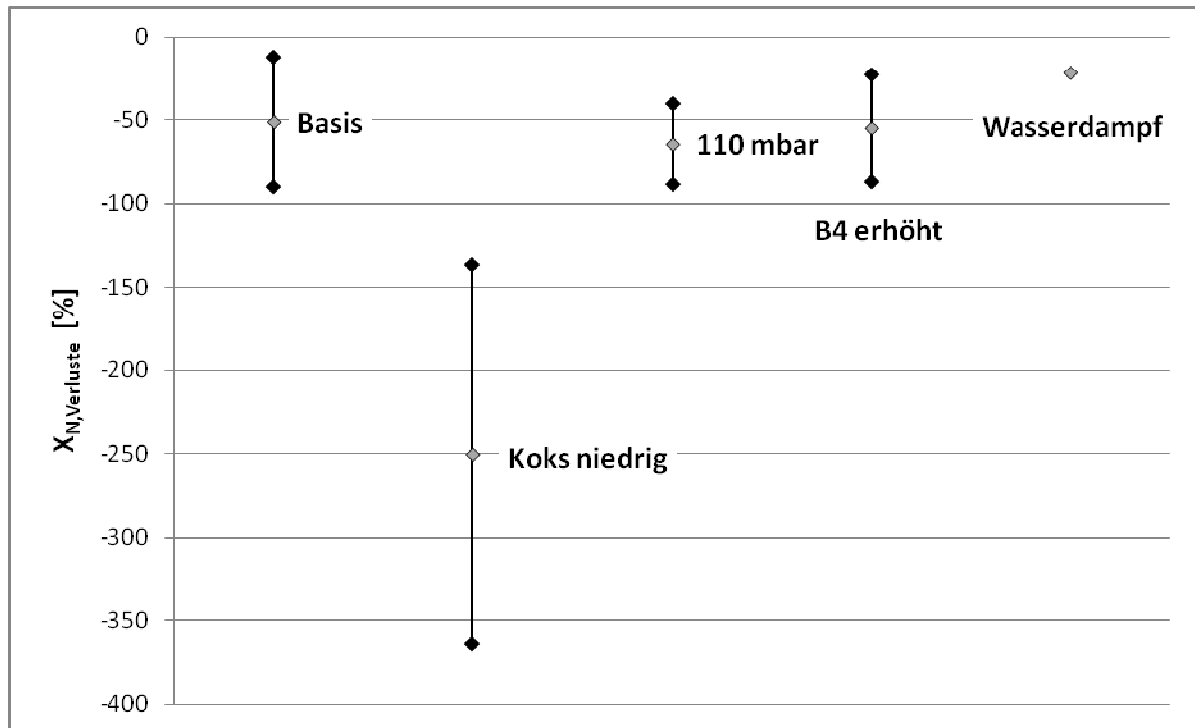


Abbildung 25: Anteil der N-Verluste am N-Eintrag $X_{N,Verluste}$ im Basisversuch im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität ($B4 = 1,6$) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

4.2 Versuchsstand am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes

Einige Versuche wurden an der Montanuniversität im Technikum des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes (VTIU) durchgeführt. Für diesen Zweck wurde ein Versuchsstand im Labormaßstab errichtet, der den großen Vorteil einer kurzen Versuchsdauer mit geringer Probengröße mit sich bringt. Die Versuche am VTIU zielten einerseits auf die Überprüfung der Tauglichkeit der Anlage und andererseits auf die grundlegende Erforschung der Stickstoffchemie während des Sintervorganges ab.

4.2.1 Versuchsaufbau

Folgende Abbildung 27 zeigt den Versuchsaufbau im R&I-Schema. Herzstück des Versuchsstandes ist der Sinterreaktor oder auch Sinterkerze genannt C1 (siehe Abbildung 26). Diese besteht aus einer nach oben hin offenen Quarzglasröhre mit einem Innendurchmesser von 73 mm und einer Höhe von 390 mm. Das untere Ende mündet in einen Flansch, der mit der Rohrleitung für das Abgas verbunden ist. Abgedichtet wird die Röhre mit feuerfestem Filz und Aluminiumklebeband. Um ein Eindringen der Sintermischung in das Rohrsystem zu verhindern, steht der Reaktor auf einem Lochblech, auf dem ebenfalls feuerfester Filz aufgebracht ist.



Abbildung 26: Sinterkerze während des Sintervorganges.

In der Abgasleitung direkt nach dem Reaktor werden die Temperatur (TR 1) und der Druck (PR 1) gemessen. Hinter dem mit Silicagel gefüllten Trockenturm T1 wird des Weiteren der Volumenstrom des Abgases mit einem Hitzdrahtanemometer (FIR 1) bestimmt. Für den nötigen Unterdruck im System sorgt eine Vakuumpumpe P1 und aus deren Abgasleitung wird schließlich ein Teilstrom zur Analytik (QIR 1) befördert, zur Messung der Konzentration von CO, CO₂, O₂ und NO_x.

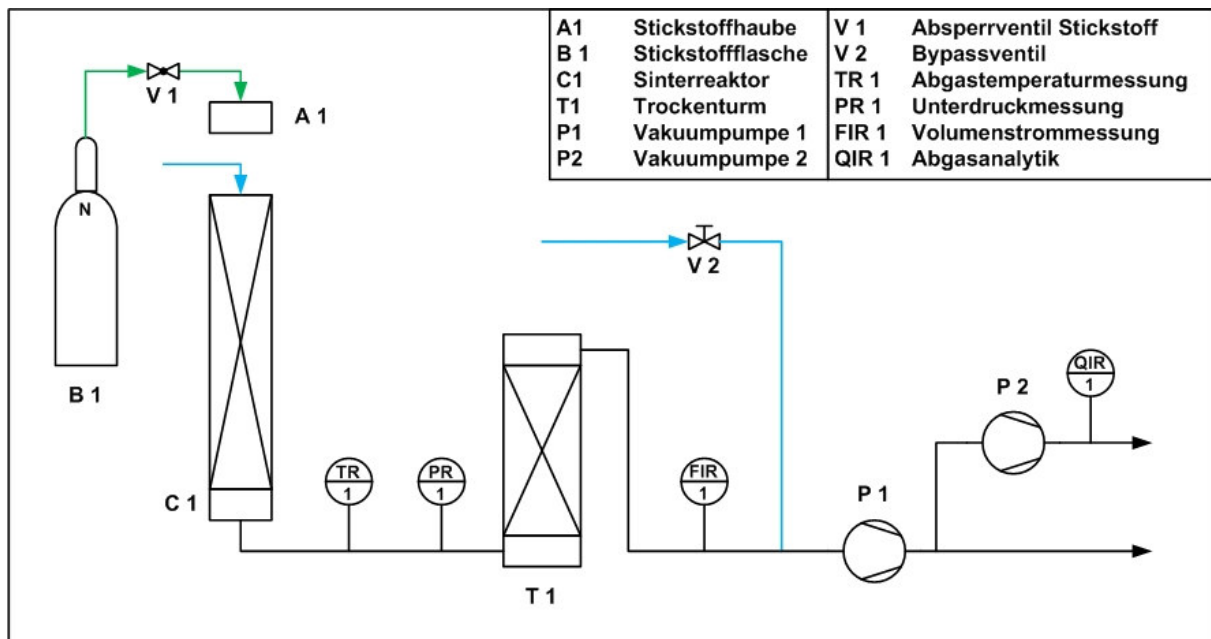


Abbildung 27: R&I-Schema des Aufbaus des VTIU-Versuchstandes.

Über das Niederschraubventil V2 auf der Saugseite der Vakuumpumpe P1 wird Umgebungsluft zur Bypassregelung des Volumenstroms geleitet. Damit lässt sich die Saugwirkung der Pumpe steuern. Dies ist notwendig, um während der Zündung die Durchströmung des Reaktors gering zu halten (vgl. Kap. 4.2.2). Während des restlichen Versuchs bleibt das Ventil V2 geschlossen, um eine Verdünnung des Abgases vor der Analyse zu verhindern.

Die Stickstoffhaube A1 ist schwenkbar ausgeführt, sodass sie über den Reaktor gestülpt werden kann. Somit lässt sich der Versuch mit einem Quenchvorgang abbrechen. Versorgt wird die Haube A1 von einer Stickstoffdruckflasche B1. Zum Ein- und Ausschalten dient ein Kugelhahnventil V1.

4.2.2 Versuchsablauf

Vor jedem Versuch wird der Trockenturm gewogen. Das Gewicht der verwendeten Sintermischung m_{SF} wird ebenfalls bestimmt bevor sie mithilfe eines Trichters in die Quarzglasröhre gefüllt wird. Für die Realisierung einer definierten Sinterbetthöhe h_{Bett} und um eine gute Zündung zu ermöglichen, wird der Reaktor bis zum oberen Rand aufgefüllt.

Nun wird die Grünbettdurchströmung vermessen. Dazu wird das Bypassventil V2 komplett geschlossen und die Pumpe P1 eingeschaltet. Nach dem Erreichen eines konstanten Unterdrucks werden Druckverlust und Volumenstrom dokumentiert. Danach wird die Pumpe wieder ausgeschaltet.

Die Zündung erfolgt mithilfe eines Acetylenbrenners, dessen Flamme auf die Oberfläche des Sinterbettes gerichtet wird. Während der Zündung muss die durch die Schüttung gesaugte Gasströmung möglichst gering gehalten werden, damit sich eine stabile Flammenfront bilden kann. Dies geschieht durch Öffnen des Ventils V2 bzw. periodischem Aus- und wieder Einschalten der Pumpe P1. Nach erfolgter Zündung wird der Schweißbrenner entfernt und das Bypassventil V2 komplett geschlossen.

Da der Trockenturm und auch die Volumenstrommessung keine hohen Abgastemperaturen vertragen, wird der Versuch nicht bis zum Durchbrennpunkt ausgeführt. Stattdessen wird die Flammenfront, nachdem sie etwa die Hälfte des Sinterbettes erreicht hat, mit Stickstoff gelöscht. Dazu wird die Haube A1 über dem offenen Ende des Reaktors positioniert und Stickstoff durch das Ventil V1 in die Quarzglasröhre geleitet. Nachdem die Flammenfront erloschen ist wobei die Kontrolle optisch und mittels der Gasanalytik (Verschwinden von CO im Abgas) erfolgt, werden die Pumpe P1 und der Stickstoffstrom ausgeschaltet. Es erfolgt die Bestimmung des Flammenfrontfortschritts δ_{FF} , d.h. es wird die Strecke gemessen, welche die in Abbildung 26 ersichtliche hell glühende Zone im Sinterbett nach unten gewandert ist. Ebenfalls wird die Absenkung des Bettes im Reaktor bestimmt und als Schrumpfung dokumentiert.

Nun wird die Quarzglassäule aus der Halterung entfernt und der Inhalt wird der Länge nach auf eine ebene Fläche ausgeleert. Der gesinterte Inhalt kann so bildlich dokumentiert werden, um die Sinterqualität näherungsweise zu bestimmen. Abschließend wird die Säule gereinigt und wieder eingebaut sowie der Trockenturm nochmals gewogen und das darin enthaltene Silicagel im Trockenschrank regeneriert.

Nach diesem Grundschemata wurden 17 Versuche unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt (Überblick siehe Tabelle 4). Die Versuchsnummer hält die Chronologie der Ereignisse fest. Als erstes wurde das Sinterkerzensystem mit der Sintermischung 1 erprobt (V1 bis V4), wobei vergleichsweise hohe Druckverluste gemessen wurden. Deswegen wurde in Versuch V5 ein Teil der Sintermischung gesiebt (Sieblochdurchmesser = 5 mm) und mit der groben Kornfraktion (> 5 mm) wurde der untere Teil der Quarzsäule bis auf eine Höhe von 650 mm aufgefüllt. Den Rest des Sinterbettes bildete eine unveränderte Sintermischung 2. Schnell stellte sich jedoch heraus, dass die Feuchte der Sintermischung den entscheidenden Faktor für den Druckverlust und einen guten Abbrand darstellt. Daraufhin wurde die Probenlagerung verbessert indem die Probenbehälter so dicht geschlossen wurden, dass die Sollfeuchte erhalten bleibt.

Tabelle 4: Versuchsmatrix der Sinterkerzenversuche im Technikum am VTIU

Versuchsnr.	Sintermischung	Versuchsparameter	Kommentar
V1 - V4	Sintermischung 1 ^{I)}	Standardbedingungen ^{V)}	Erprobung des Sinterkerzensystems
V5	Sintermischung 2 ^{II)} teilweise gesiebt	Standardbedingungen ^{V)}	Prüfung des Einflusses der Korngrößenverteilung auf den Druckverlust
V6 und V10	Sintermischung 2 ^{II)}	Standardbedingungen ^{V)}	Standardversuch als Vergleichsbasis für V7, V8 und V9
V7	Sintermischung 2 ^{II)}	Standardbedingungen ^{V)} mit zusätzlichem tropfenweisen Auftragen von Ammoniakwasser auf die Sinterbettoberfläche	Prüfung des Einflusses von Ammoniakwasser auf die Stickoxidemissionen
V8	Sintermischung 2 ^{II)} mit zusätzlich aufgesprüheter Harnstofflösung	Standardbedingungen ^{V)}	Prüfung des Einflusses der Harnstofflösung auf die Stickoxidemissionen
V9	Sintermischung 2 ^{II)} mit zusätzlich eingebrachtem Ammoniumcarbonat	Standardbedingungen ^{V)}	Prüfung des Einflusses des Ammoniumcarbonats auf die Stickoxidemissionen
V11, V12 und V13	Sintermischung 3 ^{III)}	Standardbedingungen ^{V)}	Standardversuch als Vergleichsbasis für V14 und V15
V14 und V15	Sintermischung 3 ^{III)} mit zusätzlich aufgesprühtem Ammoniakwasser	Standardbedingungen ^{V)}	Prüfung des Einflusses von Ammoniakwasser in der Sintermischung auf die Stickoxidemissionen
V16	Sintermischung 4 ^{IV)}	Standardbedingungen ^{V)}	Standardversuch als Vergleichsbasis für V17
V17	Sintermischung 4 ^{IV)} ohne Walzzunder	Standardbedingungen ^{V)}	Prüfung des Einflusses von Walzzunder in der Sintermischung auf die Stickoxidemissionen

I) Probe vom Sinterbandbetrieb der VASD; Jänner 2014; geringer Feuchtegehalt

II) Probe vom Sinterbandbetrieb der VASD; Jänner 2014; ungefähr Sollfeuchtegehalt

III) Probe vom Sinterbandbetrieb der VASD; Februar 2015; Sollfeuchtegehalt dokumentiert

IV) Mittels Eirich-Mischer hergestellte Sintermischung nach dem Rezept der VASD vom 25.02.2015; genaue Einstellung des Sollfeuchtegehaltes

V) Bypassventil V2 geschlossen; Umgebungsluft angesaugt; Zündung mit Acetylenbrenner ca. 5 Minuten

Die folgenden Versuche sollen Aufschluss über das Verhalten von Stickstoffverbindungen und die Bildung von Stickstoffoxiden im Sinterprozess geben. Insbesondere soll die Prüfung der Idee einer in-situ-SNCR (vgl. Kapitel 3.3.1.3) stattfinden, bei der das gebildete NO_x durch eine Stickstoffquelle (kurz N-Quelle) zu molekularem Stickstoff reduziert wird. Es werden unterschiedliche Stickstoffverbindungen und Methoden erprobt, mit denen sie in das Sinterbett eingebracht werden.

Die Sinterkerzenversuche V6 und V10 dienen als Vergleichsbasis für die weiteren Durchläufe mit der Standardmischung 2. Im Verlauf des Tests V7 wurde zweimal

Ammoniakwasser auf die Sinterbettoberfläche getropft. Es wurde eine Lösung mit 2 Gew% bei einer Förderleistung der Schlauchquetschpumpe von 0,75 ml/min appliziert.

Im Versuch V8 wurde eine Harnstofflösung als N-Quelle verwendet. Dabei galt es eine geringe Menge der Flüssigkeit gleichmäßig in der Sintermischung zu verteilen, um den Feuchtegehalt nicht zu stark zu beeinflussen. Das Sintermaterial wurde zunächst auf ein Blech ausgebreitet (siehe Abbildung 28). Nun wurde die Lösung mit einer Sprühflasche an mehreren gleichmäßig über die Oberfläche verteilten Positionen aufgegeben. Anschließend wurde die behandelte Sintermischung rasch in einen zylindrischen Probehälter gefüllt und 1 Minute lang manuell durchgemischt. Bis zur Aufgabe in die Quarzsäule wurde das Material dicht verschlossen gelagert. Die Arbeiten wurden unter einem Luftabzug durchgeführt, um starke Geruchsemissionen zu vermeiden. Die genaue Berechnung der leicht überstöchiometrischen Dosierung nach Gleichung 3-23 mittels Sprühflasche findet sich im Anhang 7.2.1.



Abbildung 28: Materialvorbereitung für den Sinterkerzenversuch V8; die Pfeile an den Rändern des Blechs markieren die Positionen, an denen Harnstofflösung aufgesprüht wurde.

Für den Versuch V9 wurde Ammoniumcarbonat auf ähnliche Weise in die Sintermischung eingebracht. Das Material wurde wieder auf einem Blech unter dem Laborluftabzug aufgebracht. Anschließend wurden 3,5 g des pulvrigen Carbonats abgewogen und durch ein Sieb mit einer Gitterbreite von 355 μm aufgebracht, um eine möglichst feine Verteilung des Stoffes zu erhalten. Danach wurde die Probe wie zuvor 1 Minute lang gemischt. Die Dosierung erfolgte leicht überstöchiometrisch, um Verdampfungsverluste des leicht flüchtigen Ammoniumcarbonats auszugleichen. Die detaillierte Berechnung für die benötigte Ammoniumcarbonatmenge befindet sich im Anhang 7.2.1.

Für die Versuche V11 – V15 wurde eine neue Probe vom Sinterband der VASD vom 25.02.2015 verwendet. Hier wurde zur Kontrolle die Feuchte des Materials vor der Verwendung im Trockenschrank bestimmt. Da die Zusammensetzung der Sintermischung etwas von der zuvor verwendeten abwich, wurde mit den Tests V11, V12 und V13 eine neue Vergleichsbasis geschaffen.

Die Sintermischungen für die Versuche V14 und V15 wurden mit Ammoniakwasser als N-Quelle versetzt. Dafür wurde dieselbe Methode wie in Experiment V8 angewandt. Auf die ausgebreitete Sintermischung wurde die Ammoniaklösung aufgesprüht (Mengenberechnung im Anhang 7.2.1) und das ganze 1 Minute lang durchmischt.

Bereits bei der Auswertung der Sintertopfversuche verlagerte sich die Aufmerksamkeit auf die Bildung von prompten Stickoxiden im Sinterbett (siehe Kapitel 4.1.5.2). Als Voraussetzung für deren Entstehung gilt das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffradikalen (siehe Kapitel 3.3.1.1). Walzzunder wird als Reststoff im Sinterprozess recycelt und kann bis zu 10 Gew% Öl enthalten und somit als Quelle für Radikale fungieren [1]. Daher wurde die Rolle des prompten NO_x -Mechanismus hier quantifiziert.

Es wurden Sintermischungen nach dem Rezept der VASD vom 25.02.2015 (siehe Tabelle 5) mit und ohne Walzzunder unter gleichen Bedingungen hergestellt. Dazu wurden Proben der einzelnen Einsatzstoffe genommen und jeweils deren Feuchtegehalt im Trockenschrank (siehe Abbildung 29) bestimmt. Im Anschluss daran erfolgte die Berechnung der benötigten Mengen für 4 kg schwere Ausgangsmischungen. Für die walzzunderfreie Probe wurde der Koksgehalt so angepasst, dass der spezifische Brennstoffanteil (siehe Gleichung 4-2) unverändert bleibt. Die restlichen Sintermischungsverhältnisse blieben unverändert.

Tabelle 5: Rezept der Sintermischung für die Sinteranlage der VASD vom 25.02.2015

Materialsorte	Anteil ^{I)}	Beschreibung
[-]	[Gew%]	[-]
Carajas Feinerz	7,00	Mischerz
Eisenerzer Erz	72,00	
Sishen Feinerz	21,00	
HO-RG	10,00	Zusatzstoffe bezogen auf Mischerz
Kalksplitt Trippl	2,11	
Walzzunder	1,50	
Koksgrus, trocken ^{II)}	4,85	bezogen auf Gesamtmischung aus Mischerz und Zusatzstoffen
Internes Sinter Rückgut	27,40	

I) Angegeben ist der Gewichtsanteil des feuchten Materials bezogen auf die rechts beschriebene Mischung.

II) Angegeben ist der Gewichtsanteil des trockenen Materials, da die Koksgrusfeuchte starken Schwankungen unterlegen ist.



Abbildung 29: Getrocknete Proben der einzelnen Bestandteile der Sintermischung nach der Feuchtebestimmung im Trockenschrank.

Die Mischung der Einsatzstoffe für V16 und V17 erfolgen jeweils nach demselben Schema. Die einzelnen Materialien werden in einen Eirich-Mischer gefüllt und bei 60 U/min 30 Sekunden lang im Querstrom gemischt. Rührer und Behälter bewegen sich dabei in die gleiche Drehrichtung, führen jedoch eine Relativbewegung zueinander aus, da sich der Behälter nur mit der Hälfte der Geschwindigkeit dreht (hier 30 U/min). Dadurch soll nicht nur eine gründliche Homogenisierung erreicht werden, sondern auch eine Agglomeration der einzelnen Partikel in der Sintermischung begünstigt werden.

Nach dem ersten Durchmischen wird die Feuchtigkeit des Materials im Trockenschrank bestimmt. Anschließend wird entsprechend dem ermittelten Feuchtegehalts so viel Wasser hinzugefügt, dass die Sollfeuchte von 3,8 Gew% (VASD-Sintera Ausgangsmischung besitzt in etwa diesen Feuchtegehalt) erreicht wird. Für Verdunstungsverluste wird zusätzlich ca. 1 g Wasser eingebracht. Danach wird die Sintermischung erneut unter denselben Bedingungen wie zuvor 30 Sekunden lang gerührt. Das Sinterverhalten der erhaltenen Ausgangsmaterialien wird, wie oben beschrieben, in der Sinterkerze untersucht.

4.2.3 Auswertung der Ergebnisse

Abbildung 30 zeigt den typischen zeitlichen Verlauf der Konzentration der Abgasspezies. Nach erfolgter Zündung zum Zeitpunkt $t_{\text{Zündung}}$ sinkt der Sauerstoffgehalt kontinuierlich, während die Anteile von CO und CO₂ wachsen. Besonders stark steigen die NO_x-Emissionen an. Dies ist auf die hohen Temperaturen in der Flamme des Acetylenbrenners zurückzuführen, die eine Bildung von thermischen Stickoxiden zur Folge haben. Um diesen Effekt und die vergleichbar lange Zünddauer von circa 5 Minuten auszublenden, startet die

Auswertung der Abgasdaten erst zu einem Zeitpunkt nach abgeschlossener Zündung t_{stabil} , zu dem die NO_x -Werte auf einen stabilen Level abgefallen sind. Den Beginn der Spülung mit Stickstoff t_{Quench} markiert das rapide Abfallen der Restsauerstoffkonzentration. Bis die Emissionsreaktionen (Kalzinierungsreaktion, Brennstoffstickstofffreisetzung) zum Erliegen kommen, dauert es etwas länger, weswegen der CO_2 -, CO - und NO_x -Anteil im Abgas etwas langsamer absinkt.

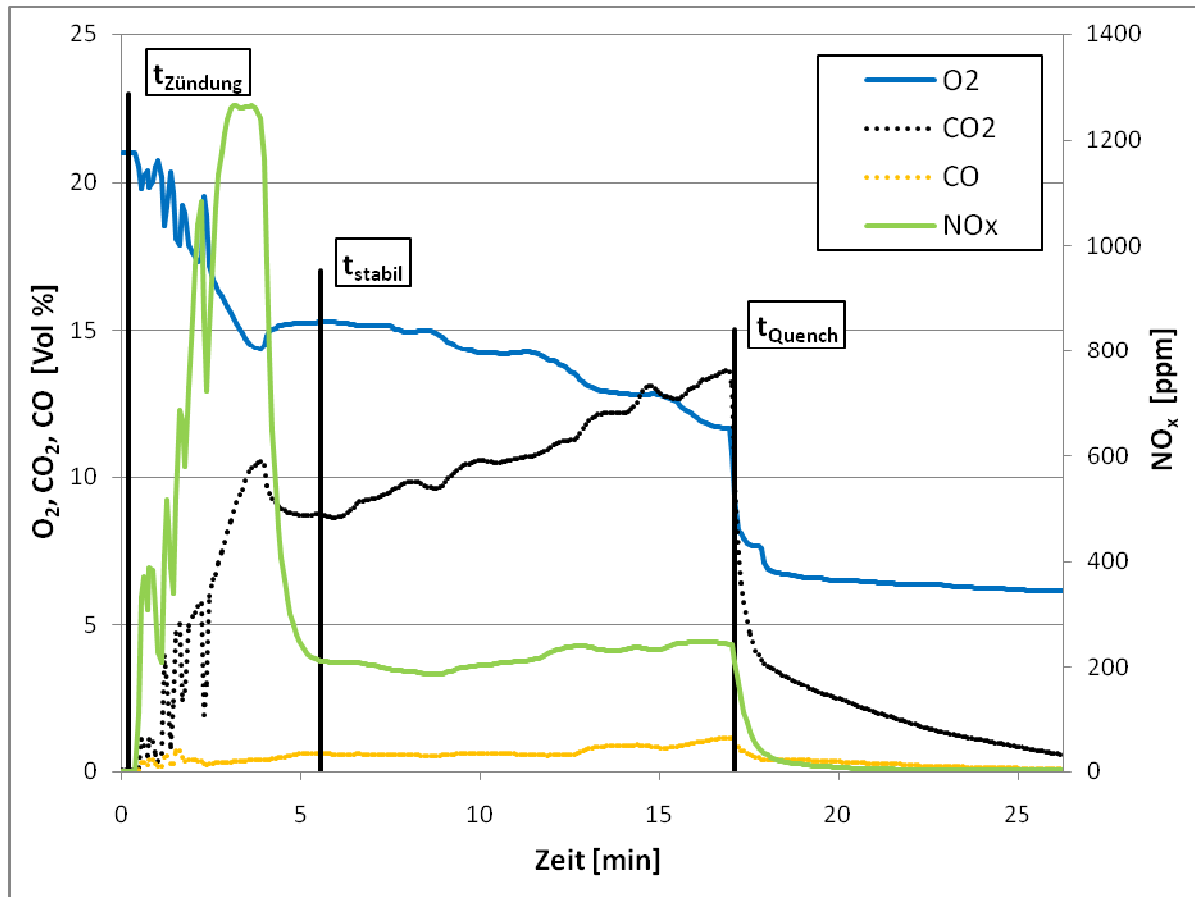


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der Konzentration im Abgas von Sauerstoff, Stickoxid, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid während des Sinterkerzenversuches V6; charakteristische Zeitpunkte sind beschriftet.

Um Parameter für die Beurteilung zu erhalten, werden der Mittel- und der Maximalwert aus den Daten der Abgaskonzentrationen der Komponenten k (NO_x , O_2 , CO und CO_2) gebildet (\bar{y}_k und $y_{k,\text{max}}$). Der relevante Zeitraum $t_{\text{Auswertung}}$ liegt zwischen dem Ende der Zündung t_{stabil} und dem Wert vor Beginn der Stickstoffspülung. Das Messintervall Δt beträgt hier 5 Sekunden, weshalb für $t_{\text{Auswertung}}$ gilt:

$$t_{\text{Auswertung}} = t_{\text{Quench}} - \Delta t - t_{\text{stabil}}$$

4-12

\bar{y}_k und $y_{k,\max}$ sind nicht zu verwechseln mit der mittleren Konzentration \bar{x}_i , die für die Sintertopfversuche ermittelt wurde. Im selben Zeitraum wird auch der Mittelwert des Abgasvolumenstromes $\bar{\dot{V}}$ und des Differenzdruckes $\bar{\Delta p}$ berechnet.

Um das während der Zeitspanne $t_{\text{Auswertung}}$ emittierte Abgasvolumen festzustellen, wird die dafür notwendige Integration durch eine Summenbildung angenähert:

$$V_{\text{Abg}} = \int_{t=t_{\text{stabil}}}^{t=t_{\text{Quench}}} \dot{V}_{\text{Abg}}(t) \cdot dt \approx \sum_{t=t_{\text{stabil}}}^{t=t_{\text{Quench}}-5[s]} \dot{V}_{\text{Abg}}(t) \cdot \Delta t \quad 4-13$$

Um das Volumen V_{Abg} mit anderen Versuchen und Literaturwerten vergleichbar zu machen, wird es auf die Menge an produziertem Sinter m_{Sinter} bezogen:

$$m_{\text{Abg,spez}} = \frac{V_{\text{Abg}}}{m_{\text{Sinter}}} = \frac{V_{\text{Abg}} \cdot h_{\text{Bett}}}{\delta_{\text{FF}} \cdot m_{\text{SM}}} \quad 4-14$$

Die Sintermasse m_{Sinter} wird nur näherungsweise aus der Masse der eingesetzten Sintermischung m_{SM} , der gesamten Betthöhe h_{Bett} und der Stecke δ_{FF} , welche die Flammenfront im Sinterbett nach unten gewandert ist, bestimmt. Massenverluste der ursprünglichen Sintermischung in den Abgasstrom werden nicht berücksichtigt, ebenso wird die Masse des theoretisch anfallenden Rückgutes nicht herausgerechnet. Einen gegensätzlich wirkenden, den Wert von $m_{\text{Abg,spez}}$ senkenden Effekt hat es, dass die Abgasmenge während des Zündvorgangs nicht mit einbezogen wird. Zu beachten ist auch, dass die Messung des Flammenfrontfortschrittes δ_{FF} einen mit der Bestimmungsmethode einhergehenden Messfehler beinhaltet. Insgesamt ist der Wert der spezifischen Abgasmenge nicht mit deren Definition beim Sintertopfversuch vergleichbar und sollte nur als grober Anhaltspunkt dienen.

Ähnliches gilt für die Bestimmung der Flammenfrontgeschwindigkeit v_{FF} , die ebenfalls als Vergleichsparameter gilt:

$$v_{\text{FF}} = \frac{\delta_{\text{FF}}}{t_{\text{Quench}} - t_{\text{Zündung}}} \quad 4-15$$

Es wurden auch noch weitere Kennwerte (Schüttgutdichte ρ_{SBett} , Porosität ϵ , Schrumpfung [%], Leerrohrgeschwindigkeit v_{LR} , Lückenraumgeschwindigkeit $v_{\text{LÜR}}(25^\circ\text{C}, 1200^\circ\text{C})$, und die Spezifische Abgasmenge $m_{k,\text{spez}}$ der Komponenten k berechnet, die als Datengrundlage für weitere Sinterkerzenversuche dienen. In dieser Arbeit werden sie nicht näher diskutiert und die genauen Berechnungsformeln können in den Excel-Versuchsdateien gefunden werden.

4.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Dieser Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich einerseits mit der Funktionsprüfung des Sinterkerzensystems, um die Tauglichkeit für weitere Experimente zur Erforschung des

Sinterprozesses quantifizieren zu können. Die Versuche V1 bis V5 waren einige der ersten, die auf diesem Laborsystem durchgeführt wurden. Deswegen sind sie noch stark von anfänglichen Fehlern in der experimentellen Methodik beeinflusst und es wird auf eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse verzichtet. Der zweite Teil soll einen tieferen Einblick in die Stickstoffchemie bieten. Auch die Möglichkeit einer in-situ-SNCR wird bewertet.

4.2.4.1 Validierung der Sinterkerzenversuche

Bei der Abbildung der Vorgänge am Sinterband in kleineren Dimensionen wird meist nur die horizontale Querschnittsfläche verringert, während die Betthöhe konstant gehalten wird, um realitätsnahe Strömungsbedingungen zu schaffen. Obwohl die Versuchsbehälter in der Regel rund ausgeführt sind, erhöht sich dadurch der Anteil der Sintermischung, die an der Wand aufliegt im Vergleich zur Sinteranlage drastisch. Damit treten Falschluffströme entlang der senkrechten Apparatekonturen vermehrt in den Vordergrund. Um mit diesem Bypass-Effekt umgehen zu können, weisen Sintertopfanlagen typischerweise ein Verhältnis von Höhe zum Durchmesser $h:d$ von 5:3 auf. Auch kleinere Reaktoren aus Stahl ($d = 76$ mm $h = 127$ mm) wurden derart ausgeführt [7]. Im Gegensatz dazu ist die Sinterkerze am VTiU mit einer Relation von $h:d = 20:3$ ausgeführt. Diese Tatsache führt zur Frage, ob der beschriebene Bypass-Effekt hier die Versuchsergebnisse nicht allzu stark verfälscht.

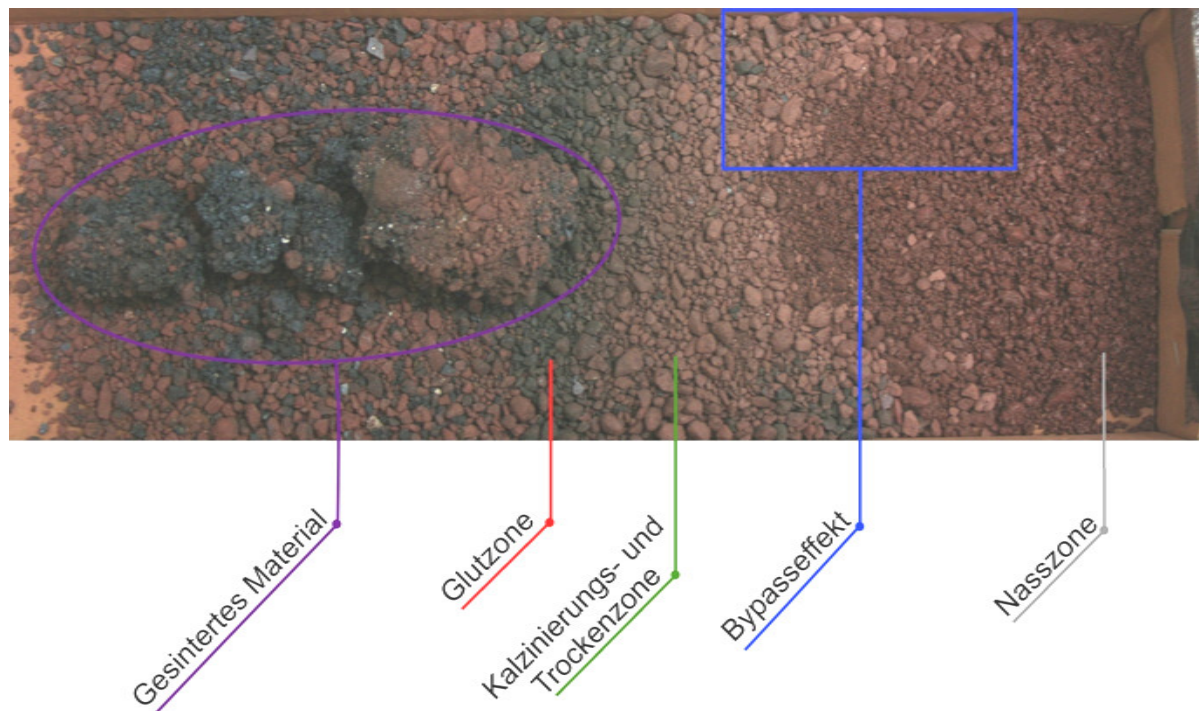


Abbildung 31: Ausgeschüttetes Sintermaterial aus dem gequenchten Sinterkerzenversuch V6; neben gesintertem Material in der Kühl- und Hochtemperaturzone, der Glut- und der Kalzinierungszone, ist im Übergangsbereich zwischen Trocken- und Nasszone auch der Einfluss des Bypass-Effekts zu erkennen.

In Abbildung 31 ist der Bypass-Effekt am Übergang von der Trocken- zur Nasszone sichtbar. Dies ist ein Beweis dafür, dass es wie erwartet zu einem erhöhten Gasvolumenstrom entlang der Quarzsäulenwand kommt. Entscheidend ist wie stark sich dieser und andere Einflüsse der hier betrachteten speziellen Versuchsdimensionen auf die ermittelten Ergebnisse auswirkt. Dazu werden im Folgenden die Ergebnisse aus den Sinterkerzenbasisversuchen am VTiU (V6, V10, V12 und V13) mit Sintertopfbasisversuchen im VAS-Technikum (V66, V72) und in weiterer Folge mit Literaturwerten verglichen. Es soll an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei den VTiU-Experimenten nur der Zeitraum $t_{\text{Auswertung}}$ betrachtet wurde. Darunter leidet auch die Vergleichbarkeit mit anderen Versuchen.

Die Abgasmenge, bezogen auf die Masse an produziertem Sinters, liegt für viele Sintertopfversuche, je nach Erzmischung, zwischen 770 und 880 Nm³/t [6]. Die Ergebnisse bei VAS weisen gemittelt ungefähr 1340 Nm³/t auf und sind damit fast doppelt so hoch. Dies ist auf die große Menge an karbonatischen Erzen in der Sintermischung zurückzuführen, die einen besonders hohen Glühverlust aufweisen. Es entsteht wesentlich mehr CO₂, welches das Abgasvolumen entscheidend vergrößert. Die Werte am Sinterband fallen mit typischerweise 2100 ± 500 Nm³/t noch höher aus [1].

Die Sinterkerzenversuche lieferten Werte von etwa $610 \text{ Nm}^3/\text{t}$. Das vergleichsweise geringe spezifische Abgasvolumen lässt einen verstärkten Bypass-Effekt unwahrscheinlich erscheinen, kann ihn jedoch auch nicht ausschließen, da der Parameter des spezifischen Abgasvolumens fehlerbehaftet ist und des Weiteren die Phase nach dem Durchbrennpunkt nicht erfasst wurde. Bei den Sintertopfversuchen der VAS entstanden um bis zu $1/3$ höhere Abgasvolumenströme. Einen entscheidenden Einfluss dürfte in diesem Zusammenhang auch der Unterdruck über das Sinterbett spielen. Dieser fiel mit etwa 24 hPa [35] im Vergleich zu den Sintertopfversuchen geringer aus. In Anbetracht dieser Umstände scheinen die $610 \text{ Nm}^3/\text{t}$ durchaus plausibel für einen akzeptabel simulierten Sinterprozess.

Die Ergebnisse zur Flammenfrontgeschwindigkeit v_{FF} weisen ein ähnliches Schema auf. Die Literatur liefert, je nach Brennstoffgehalt, Werte zwischen 20 und 27 mm/min [2]. In den Versuchen SV 66, SV 67 und SV 72 lag v_{FF} im Mittel mit 31 mm/min deutlich darüber. Grund dürfte wiederum der hohe Glühverlust der Sintermischung sein, der für einen raschen Abbrand sorgt. In den Basisexperimenten an der Sinterkerze wurden Werte von durchschnittlich 10 mm/min gemessen. Dass v_{FF} hier deutlich geringer ausfällt, lässt sich wie zuvor auf den Abbruch des Versuches vor dem Durchbrennpunkt und den geringeren Unterdruck zurückführen.

In Abbildung 32 wird die Konzentration von CO , CO_2 und O_2 im Abgas der Sinterkerze mit Literaturwerten von Sinteranlagenbetreibern und Versuchen an einer Stahlsinterkerze mit ähnlichen Dimensionen (Betthöhe $h = 127 \text{ mm}$, Durchmesser $d = 67 \text{ mm}$, [7]) verglichen. Ebenfalls dargestellt sind die Ergebnisse der Sintertopfexperimente der VAS. Die CO_2 -Emissionen fallen im Gegensatz zu den Literaturwerten deutlich höher aus. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf den hohen Anteil an karbonatischem Eisenerz in der Sintermischung zurückzuführen. Die CO und O_2 -Konzentrationen sind jedoch in guter Übereinstimmung mit den Daten der Sinterbänder, ein Hinweis dafür, dass die realen Bedingungen in den Versuchen gut nachgebildet werden konnten.

Vergleicht man die Sinterkerzenversuche direkt mit den Experimenten am Sintertopf, so stehen ein verringerter CO - sowie CO_2 -Gehalt einer erhöhten O_2 -Konzentration gegenüber. Dies lässt vermuten, dass in der Kerze mehr Falschluff durch den Bypass-Effekt angesaugt wurde als im Topf. Noch stärker tritt dieses Phänomen bei der Stahlsinterkerze auf, die mit 17 Vol\% einen besonders hohen mittleren Restsauerstoffgehalt aufweist. Es scheint so, als ob das anfangs erwähnte Beibehalten des $h:d$ -Verhältnisses von $5:3$ für Sinterkerzendimensionen den Bypass-Effekt eher verstärkt als einschränkt. Die Abmessungen der Apparatur am VTIU sorgen demnach dafür, dass vergleichsweise weniger Falschluff angesaugt wird.

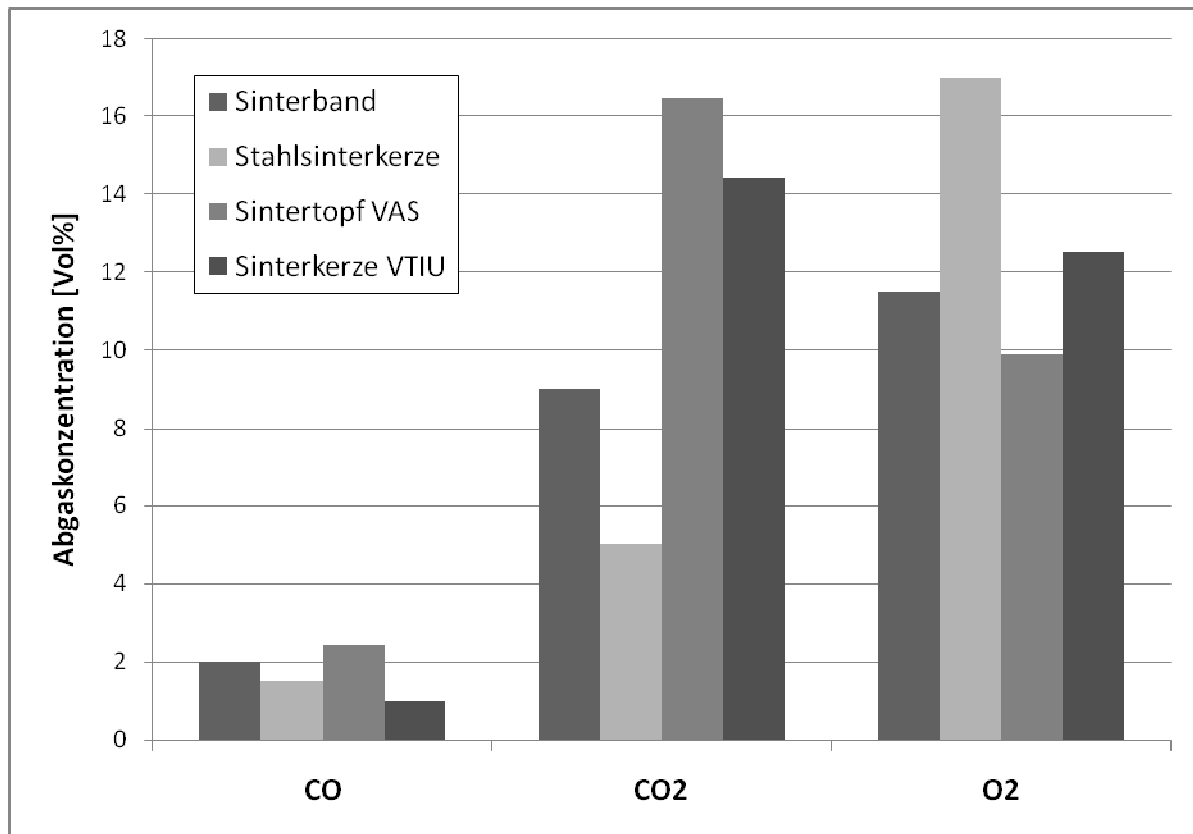


Abbildung 32: Mittelwerte der Abgaskonzentration von CO, CO₂ und O₂; die Daten stammen von Betriebsaufzeichnungen an mehreren Sinterbändern[7], [1], Versuchen an einer Stahlsinterkerze (d = 76 mm h = 127 mm)[7], den Basisversuchen (SV 66, SV 72) am Sintertopf der VAS (\bar{x}_i) und den Basisversuchen (S6, S10, S12, S13) an der Sinterkerze am VTIU (\bar{y}_k).

Ein besonderer Fokus gilt im Zusammenhang mit den Sinterkerzenversuchen den NO_x-Werten. Abbildung 33 soll Aufschluss über die Aussagekraft der erhaltenen Ergebnisse liefern. Im Vergleich mit den Werten, die an mehreren Sinterbändern gemessen wurden, fällt die NO_x-Konzentration bei den Sintertopf- sowie den Sinterkerzenexperimenten im Mittel geringer aus. Sie liegen jedoch in deren Schwankungsbreite, die wegen der Daten von mehreren Sinterbändern mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen, entsprechend groß ist.

Des Weiteren zeigt sich, dass sich die Untersuchungen am Topf im Gegensatz zur jenen an der Kerze wesentlich besser reproduzieren lassen. Das liegt nicht zuletzt an der bestens bewährten Versuchstechnik der VAS. Die Schwankungsbreite der NO_x-Werte der Sinterkerze ist jedoch deshalb so hoch, weil die Vermessung zweier unterschiedlicher Sintermischungsqualitäten (Mischung 2 und 3) als Datengrundlage dient. Beim Mittelwert unterscheiden sich die beiden Experimentalmethoden (Sintertopf bzw. Sinterkerze) hingegen nur um einige ppm NO_x.

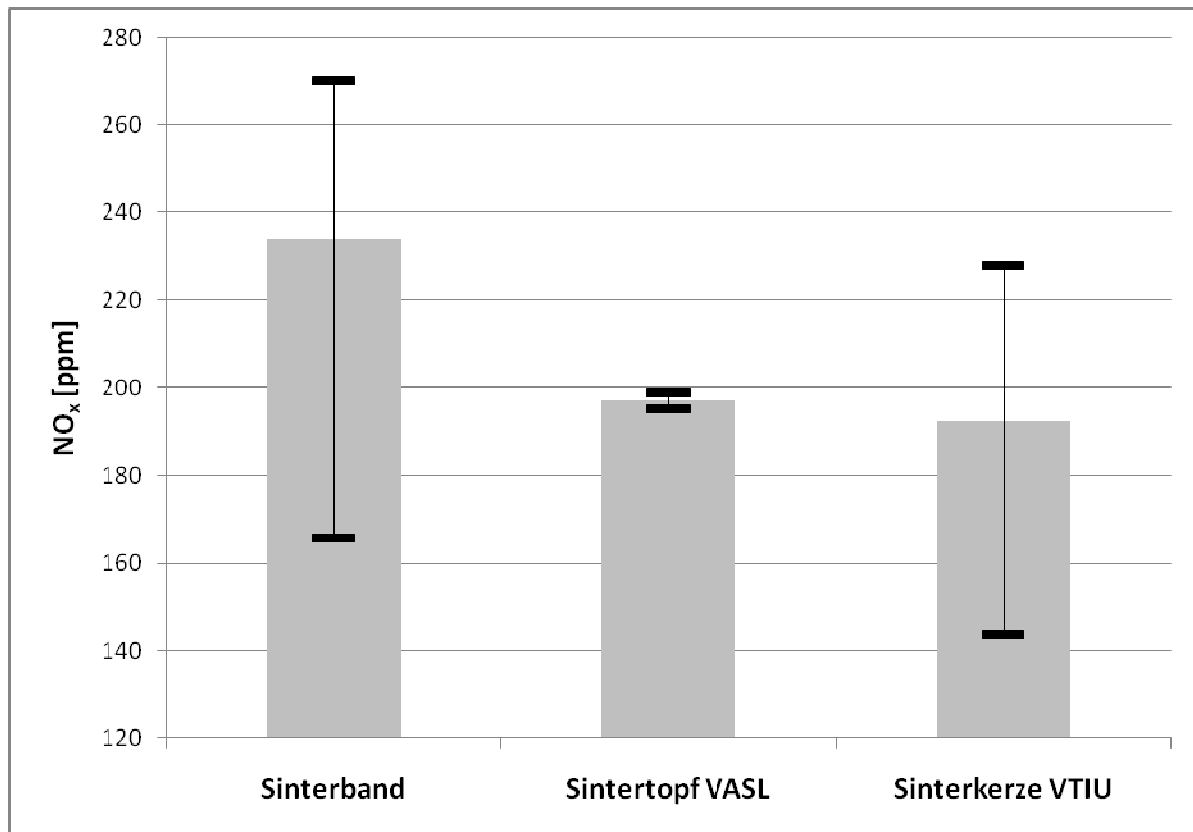


Abbildung 33: Mittelwerte und Schwankungsbreite zwischen kleinstem und größtem Wert der mittleren NO_x-Konzentration im Abgas; die Daten stammen von Betriebsaufzeichnungen an mehreren Sinterbändern [1], [15], [26], den Basisversuchen (SV 66, SV 72) am Sintertopf der VAS (\bar{x}_i) und den Basisversuchen (S6, S10, S12, S13) an der Sinterkerze am VTIU (\bar{y}_k).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Vergleichbarkeit der Sinterkerzenversuche mit dem realen Prozess am Sinterband fragwürdig erscheint, insbesondere, wenn man die stark abweichenden Druckverhältnisse betrachtet. Sie liefern jedoch, mit der Einschränkung durch fluktuierende Sintermischungsqualitäten, aussagekräftige und ausreichend reproduzierbare Ergebnisse. Für die Fragestellungen dieser Arbeit, die nicht zuletzt einen tieferen Einblick in die Einflussparameter auf den Stickstoffchemismus gewähren soll, ist dies ausreichend.

4.2.4.2 Stickstoffchemismus

Abbildung 34 zeigt die NO_x-Konzentration der Sinterkerzenversuche, die mit der Sintermischung 2 durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der Experimente V6 und V10, unter Standardbedingungen, zeigen die gute Reproduzierbarkeit bezüglich \bar{y}_{NO_x} und $y_{NO_x,max}$. Deutlich erhöhte NO_x-Emissionen weist V7 auf, bei dem ein erster Versuch der in-situ-SNCR erprobt und Ammoniakwasser auf das Sinterbett tropfenweise aufgegeben wurde. Es zeigt sich sogar ein deutlicher Zusammenhang zwischen NO_x-Konzentration im Abgas und dem Ein- und Ausschalten der Förderpumpe. Das Ammoniak verdampft nach dem Auftreffen auf das aufgeheizte gesinterte Material rasch und wird durch die noch heißere

Verbrennungszone, in der bis zu 1400°C herrschen können, gesaugt. Dort wird es offensichtlich zu thermischen NO_x oxidiert bevor eine SNCR-Reaktion stattfinden kann.

Im Versuch V8 wurde Harnstofflösung direkt in das Sinterbett eingebracht. Dadurch soll ein Verdampfen der Verbindung gewährleistet werden, bevor sie mit der Hochtemperaturzone in Berührung kommt. Gleichzeitig soll die starke Bindung des N-Atoms im Harnstoffmolekül dafür sorgen, dass es erst in einer Temperaturzone aktiv wird, die dem Temperaturfenster (etwa 900 bis 1100°C) der SNCR (siehe Abbildung 8 in Kapitel 3.3.1.3) entspricht. Doch auch hier scheint das vermeintliche Reduktionsmittel mit zu hohen Temperaturen in Berührung zu kommen, was zu seiner Oxidation und in weiterer Folge zu deutlich erhöhten NO_x-Emissionen (siehe Abbildung 34) führt.

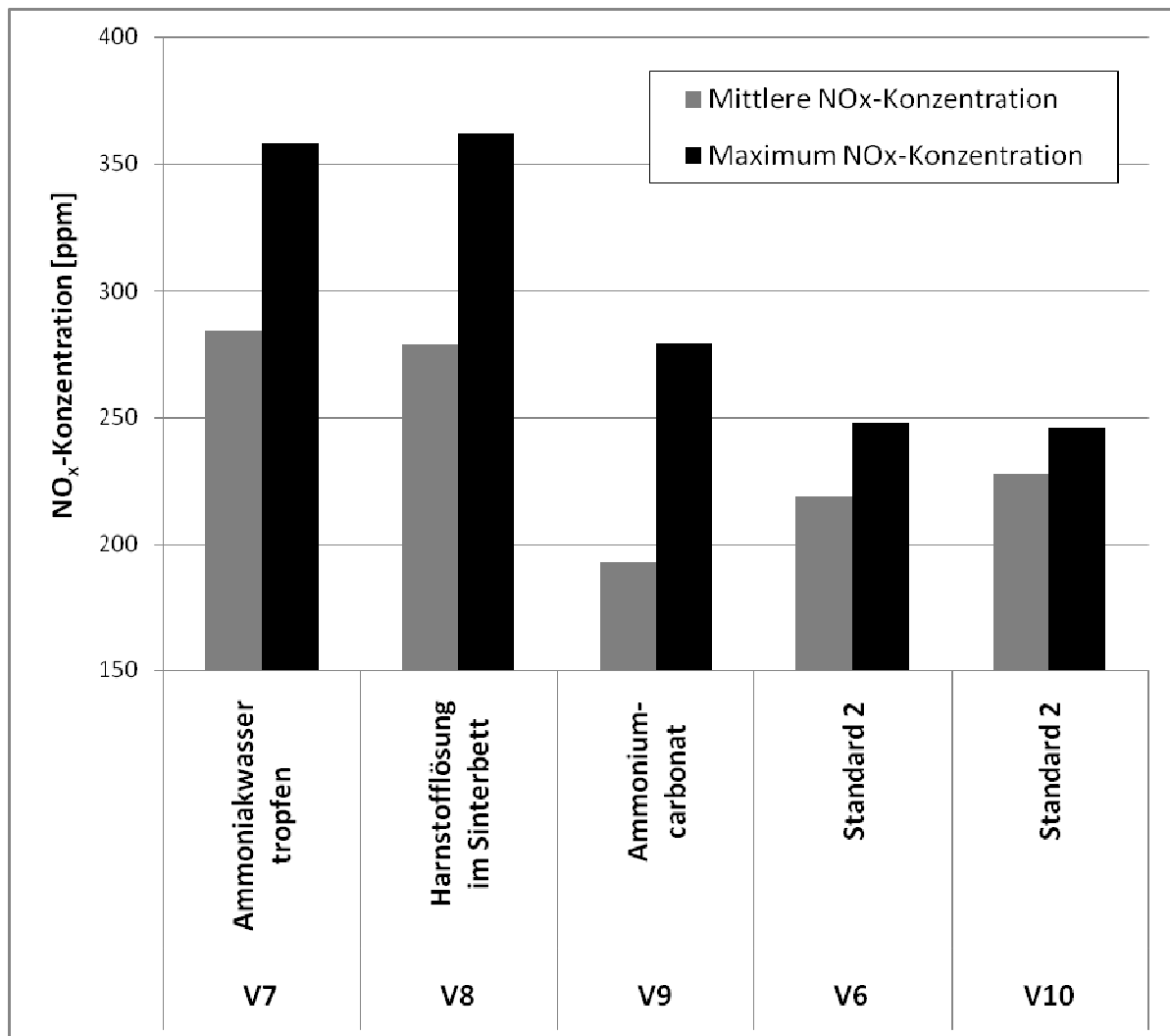


Abbildung 34: Mittlerer- und Maximalwert (\bar{y}_{NO_x} und $y_{NO_x,max}$) der NO_x-Konzentration im Abgas während der Sinterkerzenversuche unter der Verwendung der Sintermischung 2 (V6 bis V10).

Für den Sinterkerzenversuch V9 wurde mit Ammoniumcarbonat (Dampfdruck $p_D \approx 6900$ Pa bei $T = 20^\circ\text{C}$) eine flüchtigere Verbindung als Harnstoff ($p_D \approx 0,2$ Pa bei $T = 75^\circ\text{C}$) gewählt und in die Sintermischung eingebracht. Damit soll erreicht werden, dass die Stickstoffverbindung verdampft bevor sie zu hohen Temperaturen ausgesetzt wird und oxidiert. Im Vergleich zu den Standardexperimenten fiel der \bar{y}_{NO_x} -Wert geringer aus während das NO_x -Maximum deutlich erhöht ist. Dieses auf den ersten Blick widersprüchlich erscheinende Ergebnis erscheint plausibel, wenn man den Verlauf der NO_x -Konzentration im Abgas betrachtet (siehe Abbildung 35). Die Stickoxidemissionen sind nach erfolgter Zündung zunächst vergleichsweise gering. Im weiteren Verlauf deuten sinkende O_2 - und steigende CO_2 -Konzentration auf die Ausbildung einer stärkeren Flammenfront hin. Im gleichen Maße steigen die NO_x -Emissionen an, was zu dem Maximalwert von über 270 ppm führt. Wahrscheinlich führen höhere Temperaturen der ausgebildeten Verbrennungszone im späteren Verlauf wie bei den Versuchen zuvor zu einer Oxidation des Ammoniumcarbonats.

Ob eine Reduktion in der frühen Phase nach der Zündung stattgefunden hat, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, da der vergleichsweise hohe O_2 -Gehalt zu diesem Zeitpunkt auch auf eine sehr dünne Hochtemperaturzone und eine schwache Intensität des Abbrandes hinweist, was die niedrigen NO_x -Emissionen ebenfalls erklären könnte. Es besteht auch die Möglichkeit, dass ein Teil des Ammoniumcarbonats als Schlupf in das Abgas übergetreten ist und aus dem Prozess entfernt wurde.

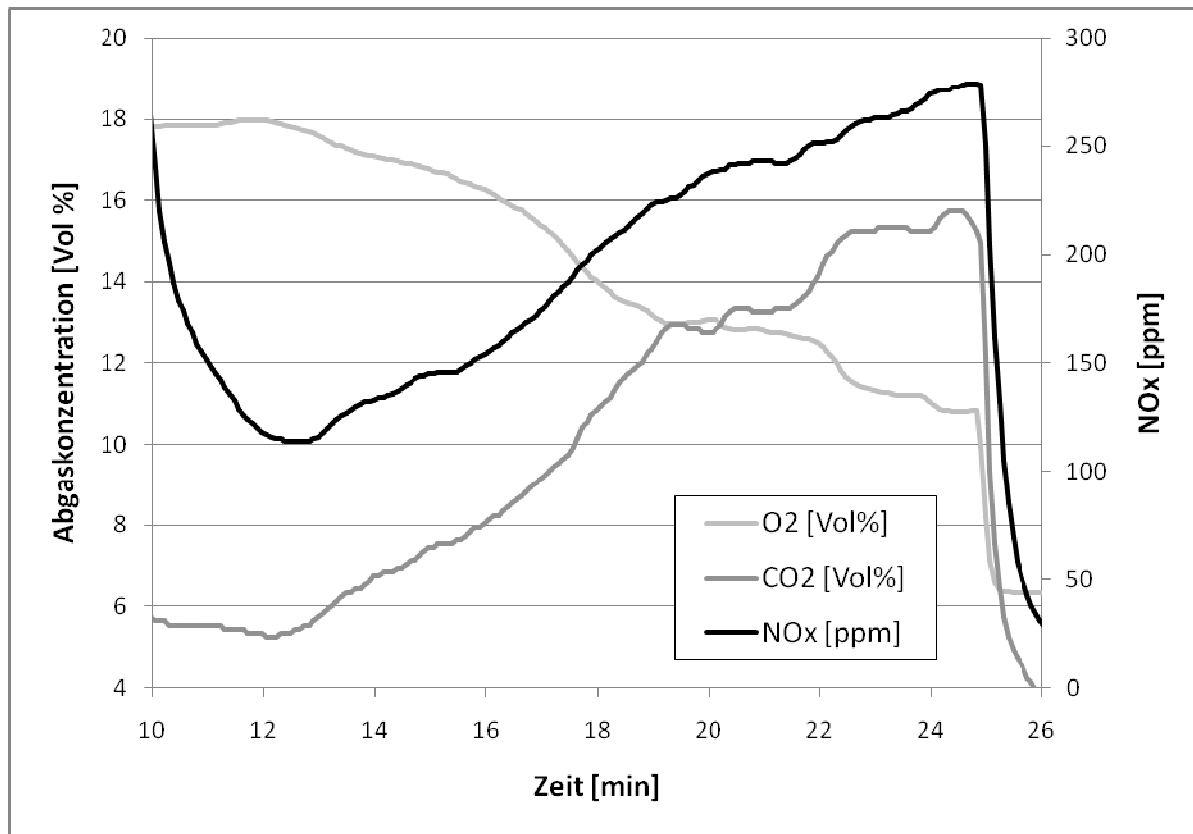


Abbildung 35: Verlauf der O₂, CO₂ und NO_x-Konzentration im Abgas zwischen t_{stabil} und t_{Quench} während des Sinterkerzenversuches V9.

Die Versuche unter Standardbedingungen mit der Sintermischung 3 (V12 und V13) sind hinsichtlich der maximalen NO_x-Konzentration $y_{\text{NO}_x, \text{max}}$ im Abgas gut reproduzierbar (siehe Abbildung 36). Die Ergebnisse zum mittleren Gehalt \bar{y}_{NO_x} weichen jedoch stark voneinander ab. Das liegt daran, dass das Abbrandverhalten während V13 sich ähnlich jenem in V9 verhält. Die Flammenfront scheint erst nach ungefähr 20 min voll entwickelt zu sein. Deshalb ergibt sich für \bar{y}_{NO_x} ein niedrigerer Wert. Als Vergleichsbasis ist die mittlere NO_x-Konzentration während V12 plausibler. Der Versuch V11 lieferte leider keine schlüssigen Daten, die somit nicht Teil dieser Auswertung sind.

Für die Versuche V14 und V15 wurde die Sintermischung 3 vor dem Einsatz in der Sinterkerze mit Ammoniakwasser besprüht. Das stark flüchtige Ammoniak NH₃ ($p_D \approx 857300$ Pa bei $T = 20^\circ\text{C}$) soll, im Gegensatz zum Ammoniumcarbonat, vollständig verdampfen, bevor es mit zu heißen Zonen in Berührung kommt und oxidiert. Die mittlere sowie die maximale NO_x-Konzentration im Abgas von V14 und V15 ist jedoch im Vergleich mit den Standardversuchen leicht erhöht. Ein Teil des Ammoniakwassers dürfte also oxidiert worden sein. Inwiefern ein teilweises Zurückhalten des Ammoniaks in der wässrigen Lösung Einfluss auf die Ergebnisse hat, kann nur vermutet werden. Auch die Hypothese, dass ein großer Teil der Stickstoffverbindung das System mit dem Abgas als NH₃-Schlupf verlässt, kann nicht restlos geklärt werden.

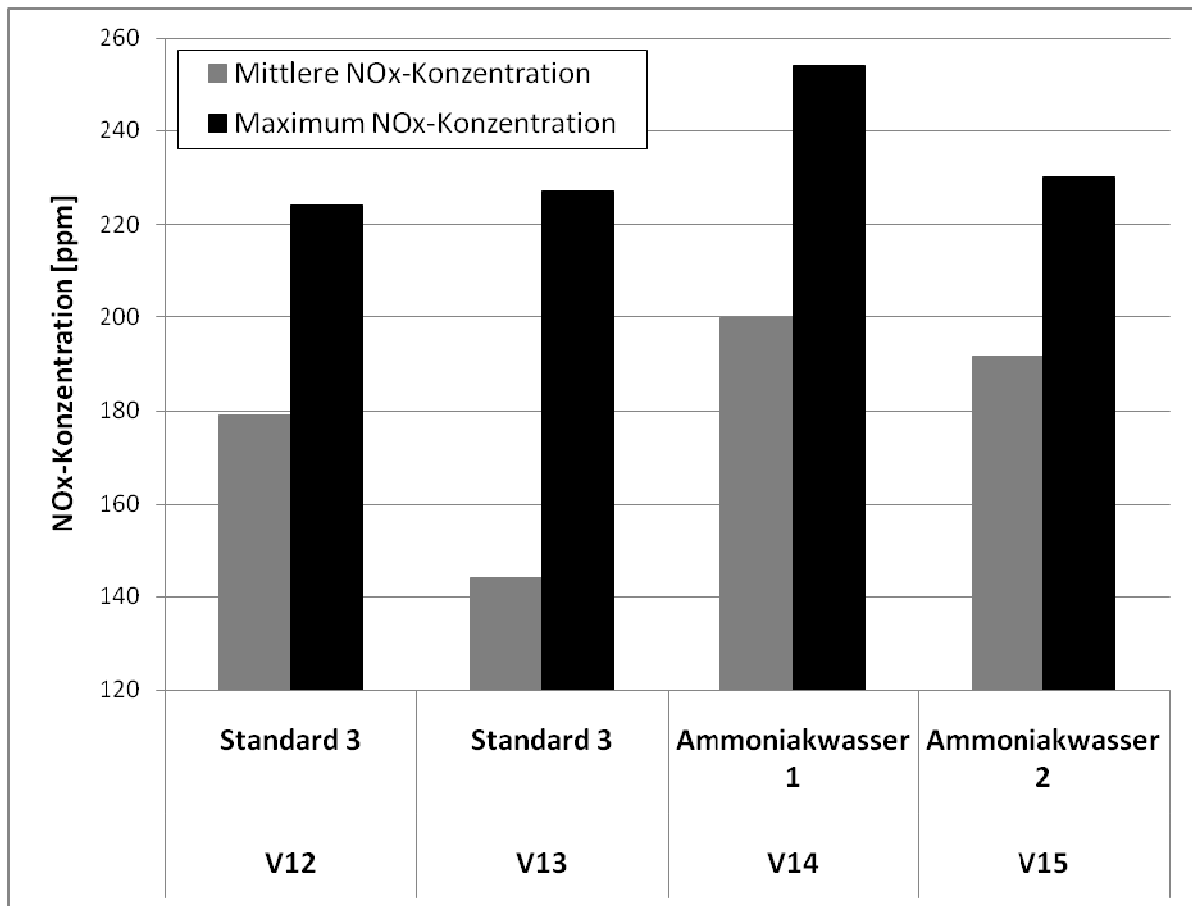


Abbildung 36: Mittlerer- und Maximalwert (\bar{y}_{NO_x} und $y_{NO_x,max}$) der NO_x-Konzentration im Abgas während der Sinterkerzenversuche unter der Verwendung der Sintermischung 3 (V12 bis V15).

Abschließend sollte gesagt werden, dass die selektive nicht katalytische Reduktion (SNCR) von Stickoxiden als End-of-pipe Technologie ein gut verstandener Prozess mit homogenen Gasphasenreaktionen ist. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionen, die im Sinterprozess stattfinden, weitgehend heterogen und im Detail vielleicht gar nicht bekannt. Des Weiteren ist im Vergleich zu reinen Verbrennungsprozessen der Restsauerstoffgehalt beim Sintern höher, was eine Oxidation des Reduktionmittels durch O₂ erleichtert. All das erschwert die Anwendung einer in-situ-SNCR im Sinterbett.

Die Ergebnisse zu den Versuchen bezüglich Walzzunder zeigen ein genauso eindeutiges wie verblüffendes Ergebnis. Sowohl die mittlere als auch die maximale NO_x-Konzentration im Abgas ist im Fall der walzzunderfreien Sintermischung (V17) stark erhöht im Vergleich zur Mischung mit Walzzunder (V16). Das steht im deutlichen Widerspruch zur aufgestellten Hypothese, wonach das in diesem Reststoff enthaltene Öl über die Bildung von Kohlenwasserstoffradikalen zur zusätzlichen Entstehung von promptem NO_x führt. Eine mögliche Erklärung könnte der hohe FeO-Gehalt des Walzzunders liefern. So wird eine katalytische Wirkung dieser Verbindung für die Reduktion von Stickstoffverbindungen

vermutet (vgl. Kapitel 3.3.1.2), was die vergleichsweise geringen NO_x -Emissionen während V16 bedingen könnte.

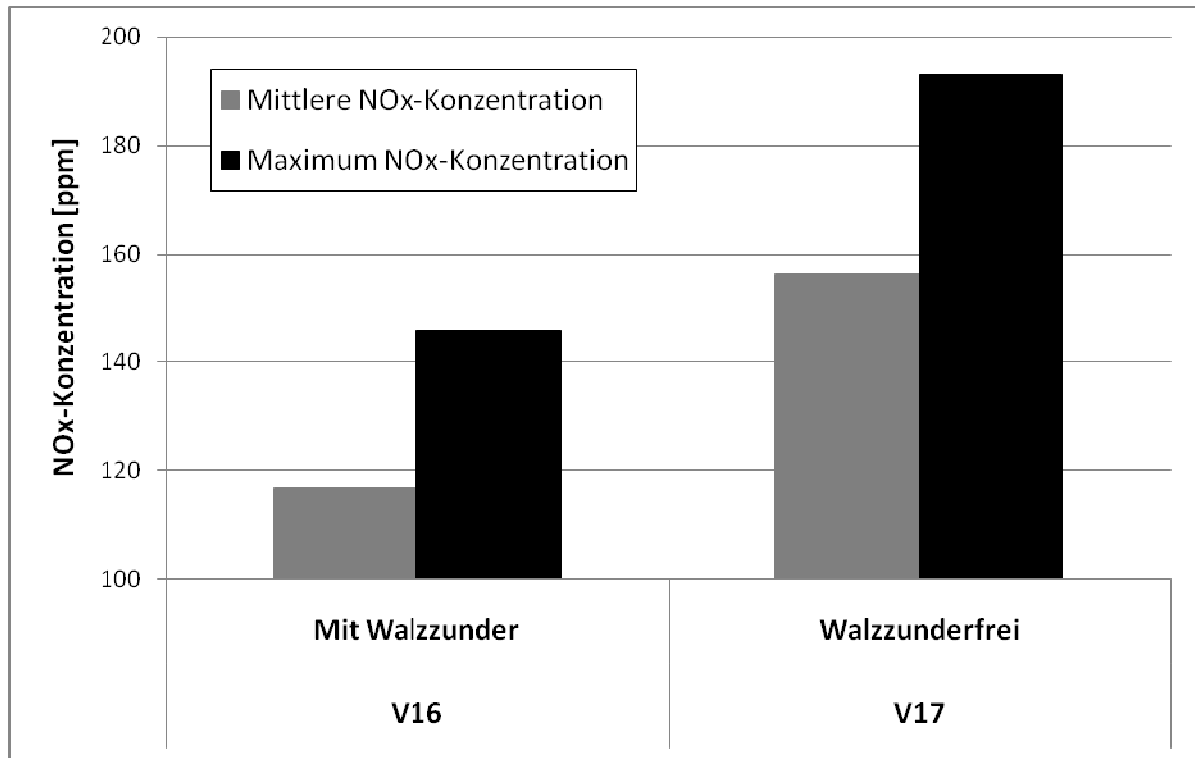


Abbildung 37: Mittlerer- und Maximalwert (\bar{y}_{NO_x} und $y_{\text{NO}_x,\text{max}}$) der NO_x -Konzentration im Abgas während der Sinterkerzenversuche unter der Verwendung der Sintermischung 4 (V16 und V17).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Schadstoffemissionen, die am Sinterband entstehen, näher betrachtet. Der Fokus liegt dabei auf Schwefeldioxid (kurz SO_2) und den Stickoxiden (kurz NO_x). Um herauszufinden, welche Prozessparameter die Freisetzung dieser Schadstoffe beeinflussen, wurden mehrere Sintertopfversuche im Technikum der VAS durchgeführt. Auf die wesentlichen Erkenntnisse aus diesen Experimenten soll hier nochmals eingegangen werden.

Der Brennstoffgehalt der Sintermischung gilt als die größte Quelle für Stickstoff und Schwefel, die sich später als NO_x bzw. SO_2 im Abgas wiederfinden. Wird der Koksgrusgehalt in den Sintertopfversuchen gesenkt, so wird auch weniger SO_2 emittiert. Dieser intuitive Zusammenhang wird auch in der Literatur mehrfach beschrieben (vgl. Kapitel 3.5.1). Ein ähnliches Verhalten würde man auch bezüglich der NO_x -Emissionen erwarten. Diese verhalten sich im Experiment am Sintertopf jedoch genau entgegengesetzt. Bei erniedrigtem Brennstoffgehalt findet sich eine größere Menge NO_x im Abgas wieder. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die allgemein vertretene Hypothese, Stickoxide entstehen während des Sinterprozesses nur aus dem Brennstoffstickstoff, zu hinterfragen ist.

Die Basizität der Sintermischung ist ebenfalls ein wichtiger Prozessparameter. So ist auch ihr Zusammenhang mit der SO_2 -Freisetzung, der mit der Bindung als CaSO_4 im Fertigsinter in Verbindung gebracht wird, in der Literatur dokumentiert (vgl. Kapitel 3.5.2). Bei hoher Basizität wird mehr Schwefel im Sinter gebunden und somit weniger SO_2 in das Abgas abgegeben. Die dazu durchgeführten Sintertopfversuche bestätigen diesen Sachverhalt. Demnach hat die Erhöhung des Kennwertes B4 nicht nur geringere SO_2 -Emissionen zur Folge, sondern sie beeinflusst auch den zeitlichen Verlauf der Schadstoffkonzentration im Abgas. Das berechnete Mengenverhältnis von Schwefel im Fertigsinter zu jenem im Abgas Y_S deutet ebenfalls auf eine vermehrte Abbindung des Elements im Sinter hin.

Die Literatur beschreibt keinen Einfluss der Basizität auf die NO_x -Emissionen. In den Sintertopfexperimenten zeigt sich jedoch eine Steigerung der spezifischen NO_x -Menge im Abgas bei erhöhter Basizität. Gleichzeitig ist die Konzentration dieser Schadstoffe während des Versuchsverlaufs vergleichsweise gering. Dieser Widerspruch kann mit einem höheren Abgasvolumen und geringerer Sinterqualität bei größeren Werten von B4 gut erklärt werden. In Summe beeinflusst die Basizität zwar die Abgascharakteristik, jedoch nicht die NO_x -Emissionen, so wie es auch in der Literatur beschrieben wird.

Der Differenzdruck über das Sinterbett ist zwar eine wichtige Prozessgröße für den Sinterbandbetrieb, weist jedoch innerhalb der untersuchten Variationsweite keinen direkten Einfluss auf das Emissionsverhalten der betrachteten Komponenten auf. Im Sintertopfversuch zeigt sich, dass der emissionsvermindernde Effekt einer kürzeren Sinterzeit t_{Abwurf} bei erhöhtem Unterdruck durch einen größeren Abgasvolumenstrom kompensiert wird.

Über mehrere Jahre aufgenommene Daten aus dem Betrieb der Sinterbandanlage der VASD führen zu der Vermutung, dass ein Zusammenhang zwischen Feuchtegehalt der

angesaugten Umgebungsluft und der SO_2 -Freisetzung besteht. Vermutet wird, dass ein Mehrangebot von H_2O als Reaktionspartner zu einem höheren Wärmeeintrag durch die Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Gleichung 3-10) führt und in weiterer Folge zu mehr SO_2 -Emissionen. Diese Hypothese konnte durch ein Experiment am Sintertopf bestätigt werden. Es wurde ebenfalls eine vermehrte NO_x -Freisetzung festgestellt. Zur genaueren Klärung dieses Sachverhaltes sind jedoch weitere experimentelle Erfahrungen notwendig.

Während der Sintertopfversuche wurde auch eine Messung der Luftgeschwindigkeit an der Sinterbettoberfläche mit einem Ultraschallanemometer erprobt. Dabei hat sich die Verwendung einer Strömungsführung als notwendig erwiesen, um plausible Daten zu erhalten. Ein Vergleich mit einer aus den Abgaswerten errechneten theoretischen Geschwindigkeit fiel zufriedenstellend aus. Die Strömungsführung birgt noch Verbesserungspotential. So könnten Druck und Temperatur genauer bestimmt werden. Auch eine Anpassung der Geometrie zur Ausbildung eines definierten Strömungsprofils könnte Messfehler weiter reduzieren.

Für die durchgeführten Sintertopfexperimente wurde die Schwefel- sowie die Stickstoffmenge bilanziert. Grundlage dafür ist jeweils eine chemische Analyse der Sintermischung, des Fertigsinters und des Rückgutes und die Abgasmessungen. Die Schwefelbilanz konnte schlüssig geschlossen werden mit einem akzeptablen Fehler und lieferte, wie bereits beschrieben, auch wichtige Hinweise zur SO_2 -Freisetzung.

Bei Betrachtung der Bilanz findet sich jedoch wesentlich mehr Stickstoff in den austretenden Strömen, allen voran im Abgas, als in den eintretenden Strömen. Besonders stark tritt dieser Effekt bei den Versuchen mit erniedrigtem Brennstoffgehalt auf. Könnte man dies zu einem gewissen Anteil dem Messfehler der chemischen Analyse zuschreiben, die angesichts der geringen N-Mengen an ihre Grenzen stößt, so liegt eher die bereits zuvor angestellte Vermutung nahe, dass der prompte bzw. der thermische NO_x -Bildungsmechanismus einen stärkeren Einfluss auf die Emissionen im Sinterprozess hat als vermutet. Für die Bildung von promptem Stickoxid sprechen die vergleichsweise moderaten Temperaturen im Sinterbett und das Vorhandensein einer Quelle für Kohlenwasserstoffradikale in Form von ölhaltigen Reststoffen.

Die Auswertung der Daten zeigte auch weitere interessante Zusammenhänge auf. So konnte für alle Sintertopfversuche gezeigt werden, dass, je höher die mittlere Konzentration von O_2 im Abgas ist, desto niedriger wird die SO_2 Abgaskonzentration ($R^2 = 0,821$). Dies kann wiederum gut mit der Bildung bzw. der Zersetzung von CaSO_4 erklärt werden. Des Weiteren zeigte sich, dass das Maximum der SO_2 -Konzentration im Abgas zeitlich gesehen eng mit dem Temperaturanstieg nach dem Durchbrennpunkt verbunden ist ($R^2 = 0,953$).

Im Technikum des VTIU wurde ein Versuchssystem mit kleineren Abmessungen zur Abbildung des Sinterbandprozesses erprobt. Herzstück dieses Aufbaus ist eine Quarzglasröhre, als Sinterkerze bezeichnet, mit einem Innendurchmesser von 73 mm und einer Höhe von 390 mm. Bei kleineren Dimensionen des Versuchsreaktors tritt der so genannte „Bypass-Effekt“ stärker in den Vordergrund. Das heißt, es wird vermehrt Luft entlang der Behälterwand gesaugt.

Um abschätzen zu können, wie aussagekräftig die Ergebnisse aus den Sinterkerzenversuchen sind, werden diese mit Werten aus der Literatur und aus den Sintertopfversuchen der VAS verglichen. Die spezifische Abgasmenge, die Flammenfrontgeschwindigkeit und die Konzentration der Abgaskomponenten (CO , CO_2 und O_2) zeigen, dass der Bypass-Effekt etwas stärker wirkt als beim Sintertopf. Die Sinterkerze liefert jedoch eine wesentlich bessere Performance als ein ähnliches System, das in der Literatur beschrieben wird. Des Weiteren generiert das erprobte Versuchssystem, besonders in Hinsicht auf die weiter untersuchten NO_x -Emissionen, plausible und gut reproduzierbare Ergebnisse.

Aus den ersten Erfahrungen mit dem Versuchsstand am VTIU lassen sich auch einige Verbesserungsvorschläge ableiten. So könnte mit einer Temperaturmessung im Sinterbett nicht nur der Prozess besser beobachtet werden, sondern auch eine weitere Validierung des Systems durchgeführt werden. Zur Kompensation des Bypass-Effektes könnte überlegt werden, ähnlich wie bei den Sintertopfversuchen, feines Rückgut nach der Zündung auf die Bettoberfläche am Rand der Sinterkerze aufzutragen. Die Zündung könnte beispielsweise mit einem Gasbrenner automatisiert erfolgen, um definierte, reproduzierbarere Bedingungen zu schaffen. Damit auch die Phase am und nach dem Durchbrennpunkt vermessen werden kann, müsste eine leistungsfähige Kühlung des Abgases für den nötigen Schutz der temperaturempfindlichen Instrumente sorgen. Des Weiteren würde eine genauere Erfassung der Sinterqualität einen verbesserten Überblick über den gesamten Sinteranlagenprozess schaffen.

An der Sinterkerze wurde auch die Möglichkeit einer NO_x -Reduktion mittels einer in-situ-SNCR erprobt. Dazu wurden mehrere verschiedene Substanzen mit jeweils unterschiedlicher Flüchtigkeit (Ammoniakwasser, Ammoniumcarbonat und Harnstoff) als Reduktionsmittel getestet. Entscheidend für den Erfolg dieser SNCR ist den Ergebnissen zufolge, dass die Freisetzung des Reaktionsmittels so erfolgt, dass es im richtigen Temperaturfenster (etwa 900°C – 1100°C , siehe Abbildung 8) aktiv wird. In den durchgeführten Experimenten dürfte das Reduktionsmittel jedoch immer mit der Hochtemperaturzone in Berührung gekommen sein, sodass es oxidiert wurde. Nachdem die verwendeten Substanzen eine Stickstoffquelle enthalten, führten die gegenständlich durchgeführten Versuche zu erhöhten NO_x -Emissionen.

Die erhaltenen Ergebnisse schließen jedoch ein Funktionieren einer in-situ-SNCR nicht gänzlich aus. So könnte die Verwendung alternativer Verbindungen als Reduktionsmittel zum Erfolg führen. Auch eine Variation des Lösungsmittels für den eingebrachten Stoff ist denkbar. All das sollte das Ziel verfolgen, schließlich im geeigneten Temperaturfenster für

die SNCR zu operieren. Um Klarheit über den Reduktionmittelschlupf zu erlangen, könnte im Bedarfsfall die Konzentration des unreaktierten Stoffes im Abgas bestimmt werden.

Die Ergebnisse der Sintertopfversuche weisen vermehrt darauf hin, dass neben der Freisetzung von Stickstoff aus dem Brennstoff, auch die Bildung von promptem NO_x zu den Emissionen im Sinterprozess beitragen könnte. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffradikalen. Als mögliche Quelle dafür wird Walzzunder gehandelt, der als Reststoff in den Sinterprozess rückgeführt wird und bis zu 10 Gew% Öl enthalten kann.

Um die Rolle des Walzzunders bei der NO_x -Bildung zu klären, wurde jeweils eine Sintermischung mit und eine ohne Zunder hergestellt. Der spezifische Brennstoffgehalt und das restliche Rezept blieben in beiden Fällen unverändert. Anschließend wurden die Mischungen in der Sinterkerze vermessen. Entgegen den Vermutungen zeigte der Walzzunder eine reduzierende Wirkung auf die NO_x -Emissionen. Das schließt die Unterstützung der Bildung von promptem NO_x auf diesem Weg aus.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass dem Sinterprozess zwar ein simples Konzept zugrunde liegt, die genauen chemischen Vorgänge im Sinterbett sich jedoch äußerst komplex gestalten. Während der Sintervorgang und die Veränderung, die die Stoffe darin erfahren, im großen Maßstab sehr gut beschrieben und verstanden sind, sind die chemischen Reaktionen im Detail noch nicht vollständig geklärt [28]. Besonders trifft das auf die Bildung der Schadstoffe im Sinterbett zu. Diese Arbeit kann zwar in einigen Punkten zu einem besseren Verständnis beitragen, jedoch ist noch einiges an Forschung notwendig, um eine vollständige Theorie der Schadstoffentstehung beim Sintern von Eisenerzen zu entwickeln.

So erscheint die weitere Erforschung der Rolle des Walzzunders und eventuell auftretender katalytischer Effekte durch weitere Versuche lohnenswert. Mit dem Einsatz von ölbeaufschlagtem Mischgut könnte gleichzeitig der Einfluss von promptem Stickoxid auf die Gesamtemissionen näher betrachtet werden. In diesem Zusammenhang scheint auch eine kritische Prüfung und Wiederholung des von Suzuki et al. beschriebenen Sinterexperiments mit synthetischer Luft, die Argon statt Stickstoff enthält [22], unter geänderten Sinterbedingungen (beispielsweise durch Verwenden einer anderen Sintermischung) sinnvoll.

6 Verzeichnisse

6.1 Literatur

- [1] **Remus R., Monsonet M. A., Roudier S., Sancho L. D. (2013):** *Best Available Techniques, Reference Document for Iron and Steel Production*. European Union, Luxemburg, ISBN 978-92-79-26476-4.
- [2] **Cappel F., Wendeborn H. (1973):** *Sintern von Eisenerzen*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf.
- [3] **Degner M. (2007):** *Stahlfibel*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, ISBN 978-3-514-00741-3.
- [4] **Loo C. E., Aboutanios J. (2000):** Changes in water distribution when sintering porous goethitic iron ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 109, S. C23-C35.
- [5] **Zhao J. P., Loo C. E., Dukino R. D. (2015):** Modelling fuel combustion in iron ore sintering. *Combustion and Flame*, 162, S. 1019-1034.
- [6] **Loo C. E. (2000):** Changes in heat transfer when sintering porous goethitic iron ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 109, S. C23-35.
- [7] **Ooi T. C., Thompson D., Anderson D. R., Fisher R., Fray T., Zandi M. (2011):** The effect of Charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants. *Combustion and Flame*, 158, S. 979-987.
- [8] **Yang W., Choi S., Choi S. E., Ri D. W., Kim S. (2006):** Combustion characteristics in an iron ore sintering bed - evaluation of fuel substitution. *Combustion and Flame*, 145, S. 447-463.
- [9] **Lu L., Adam M., Kilburn M., Hapugoda S., Somerville M., Jahanshahi S., Mathieson J. G. (2013):** Substitution of Charcoal for Coke Breeze in Iron Ore Sintering. *ISIJ International*, 53, S. 1607-1616.
- [10] **Loo C. E., Leaney J. C. M. (2002):** Characterizing the contribution of the high-temperature zone to iron ore sinter bed permeability. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 111, S. 11-17.
- [11] **Zhou H., Zhao J. P., Loo C. E., Ellis B. G., Cen K. F. (2012):** Numerical Modeling of the Iron Ore Sintering Process. *ISIJ International*, 52, S. 1550-1558.
- [12] **Zhou H., Cheng M., Zhou M. (2016):** Influence of sintering parameters of different sintering layers on NO_x emission in the iron ore sintering process. *Applied Thermal Engineering*, 94, S. 786-798.
- [13] **Guilherme C. A., de Carvalho Jr. J. A., Correa da Silva B. E., Pedrini R. H. (2015):** Operational and environmental assesment on the use of charcoal in iron ore sinter production. *Journal of Cleaner Production*, 101, S. 387-394.

- [14] **Vanderheyden B., Loo F. V., Ojeda C., Mathy C., Steyls D. (2007):** *Modelling pollutants' formation and behaviour during sintering of iron ore*. European Commission, Brüssel, EUR 24221 EN.
- [15] **Mo C., Teo C., Hamilton I., Morrison J. (1997):** Admixing Hydrocarbons in Raw Mix to Reduce NO_x Emission in Iron Ore Sintering Process. *ISIJ International*, 37, S. 350-357.
- [16] **Baumbach G. (1994):** *Luftreinhaltung*. Springer, Berlin.
- [17] **Hill S. C., Smoot L. D. (2000):** Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, S. 417-458.
- [18] **Glassmann I., Yetter R. A. (2008):** *Combustion*. Elsevier, London, ISBN: 978-0-12-088573-2.
- [19] **Molina A, Eddings E. G., Pershing D. W., Sarofim A. F. (2000):** Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, S. 507-531.
- [20] **Glarborg P. (2003):** Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, S. 89-113.
- [21] **Fenimore C. P. (1976):** Reactions of Fuel-Nitrogen in Rich Flame Gases. *Combustion and Flame*, 19, S. 289-296.
- [22] **Suzuki S., Ando R., Yoshikoshi H., Yamaoka Y., Nagaoka K. (1975):** A study of the reduction of NO_x in the waste gas from sinter plant. *Tetsu to Hagané*, 61, S. 2775-2783.
- [23] **Richards D. C., Edmundson J. T. (1998):** *Iron ore sintering process with reduced emissions of toxic gases*. EP0875587A1, Chemie, Hüttenwesen.
- [24] **Vanderheyden B., Marlière M., Zwaan F., Neuschütz D. (2002):** *Control of pollutants during sintering operation*. European Communities, Luxemburg, ISBN 92-894-3934-3.
- [25] **Łechtańska P., Wielgosiński G. (2014):** The use of ammonium sulfate as an inhibitor of dioxin synthesis in iron ore sintering process. *Ecological Chemistry and Engineering*, 21, S. 59-70.
- [26] **Chen Y., Guo Z., Feng G. (2011):** NO_x reduction by coupling combustion with recycling flue gas in iron ore sintering process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18, S. 390-397.
- [27] **Mo C. L., Lee C. S. (2001):** In-Plant Reduction of NO_x and SO_x Emission in Iron Ore Sintering Process. *China Steel Technical Report (Taiwan)*, 15, S. 31-36.

- [28] **Fisher R., Carcedo E. G., Alvarez E. A., Pietruck R. (2005):** *Influence of sinter mix materials on the environmental impact of high productivity iron ore sintering.* European Communities, Luxemburg, ISBN 92-894-9751-3.
- [29] **Verein Deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf (Hrsg.) (1971):** *Gemeinfassliche Darstellung des Eisenhüttenwesens.* Verlag Stahleisen, Düsseldorf.
- [30] **Gan M., Fan X., Chen X., Ji Z., Lu W., Wang Y., Yu Z., Jiang T. (2012):** Reduction of Pollutant Emission in Iron Ore Sintering Process by Applying Biomass Fuels. *ISIJ International*, 52, S. 1574-1578.
- [31] **Cheng Z., Yang J., Zhou L., Lui Y., Guo Z., Wang Q. (2016):** Experimental study of commercial charcoal as alternative fuel for coke breeze in iron ore sintering process. *Energy Conversion and Management*, 125, S. 254-263.
- [32] **Pahlevaninezhad M., Emami M. D., Panjepour M. (2014):** The effects of kinetic parameters on combustion characteristics in a sintering bed. *Energy*, 73, S. 160-176.
- [33] **Morioka K., Inaba S., Shimizu M., Ano K., Sugiyama T. (2000):** Primary Application of the "In-Bed-deNOx" Process Using Ca-Fe Oxides in Iron Ore Sintering Machines. *ISIJ International*, 40, S. 280-285.
- [34] **Reidetschläger J. (2012):** Selective waste gas recirculation system for sintering plants. *Stahleisen communications*, 132, S. 25-30.
- [35] **Weiß C., Rieder J., Read M., Löschenbrand C. (2014):** *Schadstoffentstehung am Sinterband.* VTiU, Leoben.
- [36] **U.S. Secretary of Commerce:** NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov>, Online abgerufen am 5. Januar 2017.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
SSWGT	Steady state waste gas temperature
VASD	voestalpine Stahl Donawitz GmbH
VAS	voestalpine Stahl GmbH (Standort Linz)
Gew%	Gewichtsprozent, Massenprozent
a	Jahr
d	Tag
t	Tonne
VTIU	Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes
SNCR	selektive nicht katalytische Reduktion
<	kleiner als
>	größer als
etc.	et cetera
bzw.	beziehungsweise
vgl.	vergleiche
d.h.	das heißt
KW	Kohlenwasserstoff
ca.	circa

6.3 Tabellen

Tabelle 1: Analysen von Kohlen, Koks, Koksgrus und alternativen Brennstoffen für den Sinterprozess.	26
Tabelle 2: Versuchsmatrix der Sintertopfversuche im Technikum der VAS.....	38
Tabelle 3: Protokoll der Sintertopfversuche	46
Tabelle 4: Versuchsmatrix der Sinterkerzenversuche im Technikum am VTIU	61
Tabelle 5: Rezept der Sintermischung für die Sinteranlage der VASD vom 25.02.2015	63

6.4 Abbildungen

Abbildung 1: Fließschema einer Sinteranlage [3].....	7
Abbildung 2: Betriebsdaten eines typischen Sintertopfversuches zeigen die Abgastemperatur (Waste Gas Temperature), den Differenzdruck über das Bett (Suction Across Bed) und den Volumenstrom des Abgases (Volumetric Flow Rate) [4].	9
Abbildung 3: Schematisches Zonenmodell des Sintervorgangs [3].....	10

Abbildung 4: Änderung des Druckgradienten (Pressure Gradient, oben dargestellt) und der Gastemperatur (Gas Temperature, unten dargestellt) im Sinterbett mit der Zeit bzw. der Position der Flammenfront im Sinterbett (Distance Down Bed) [11].	13
Abbildung 5: Typische gewichtsmäßige Verteilung der Stickoxidemissionen auf die Anlagenteile eines integrierten Stahlwerks [14].	15
Abbildung 6: Homogener HCN-Reaktionsmechanismus. Die dicken Pfeile deuten den Hauptreaktionsweg an [19].	17
Abbildung 7: Gleichgewichtskonzentrationen von NO _x beim Überleiten eines NO/Ar/O ₂ -Gasgemisches und NH ₃ über eine 200g Probe von gesintertem Eisenerz [26].	20
Abbildung 8: Temperaturfenster der selektiven nicht katalytischen Reduktion von Stickoxiden.	22
Abbildung 9: Schwefelbilanz einer Sinteranlage mit einer 400 m ² großen Maschine und einer Sinterleistung von 40 t/m ² d aus Reicherzmischungen [2].	24
Abbildung 10: Wärmebilanz über das Sinterbett für eine lothringische Minette-Erz Mischung [2].	25
Abbildung 11: Spezifische Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen pro Tonne produziertem Sinter in Abhängigkeit des Massenverhältnisses i (= Basizität B2) [14].	30
Abbildung 12: SO ₂ im Rohgas und Luftfeuchtigkeit innerhalb einer annähernden Zweijahresperiode (zwischen Sommer 2011 und Sommer 2013), gemessen am Sinterband der VASD [35].	32
Abbildung 13: Versuchsaufbau der Sintertopfanlage im Technikum der VAS.	34
Abbildung 14: Geänderter Versuchsaufbau an der Sintertopfanlage im Technikum der VAS mit Aufbau für das Einbringen von Wasserdampf in die Verbrennungsluft.	35
Abbildung 15: Verlauf der Temperatur im Verdampfer und der absoluten Luftfeuchtigkeit in der angesaugten Luft im Vergleich zur absoluten Luftfeuchtigkeit der Umgebung während des Sintertopfversuches SV 74/14.	39
Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf des gemessenen und des berechneten angesaugten Luftvolumenstroms sowie der Abgastemperatur während des Sintertopfversuches SV 68/14; der Zeitpunkt der Rückgutaufgabe zur Kompensation des Bypass-Effektes ist markiert.	40
Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf des mit Strömungsführung gemessenen und des berechneten angesaugten Luftvolumenstroms sowie der Abgastemperatur während des Sintertopfversuches SV 70/14; der Zeitpunkt der Rückgutaufgabe zur Kompensation des Bypass-Effektes ist markiert.	41
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Abgasstromes und der Abgastemperatur sowie der Schwefel- und Stickstoffemissionen während des Sintertopfversuches SV 66/14; charakteristische Zeitpunkte sind beschriftet.	43

Abbildung 19: Spezifische emittierte SO ₂ -Menge $m_{\text{SO}_2,\text{spez}}$ im Basisversuch im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	50
Abbildung 20: Verteilungskoeffizient des Schwefels Y_S zwischen Fertigsinter und Abgas ermittelt aus den Bilanzen für den Basisversuch im Vergleich zu den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	51
Abbildung 21: Linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Konzentration von O ₂ x_{O_2} im Abgas und der mittleren Konzentration von SO ₂ x_{SO_2} im Abgas.....	52
Abbildung 22: Linearer Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt des SO ₂ -Peaks $t_{\text{SO}_2,\text{max}}$ und dem Zeitpunkt des Temperaturanstiegs im Abgas über 200°C $t_{200^\circ\text{C}}$	53
Abbildung 23: Spezifische emittierte NO _x -Menge $m_{\text{NO}_x,\text{spez}}$ im Basisversuch im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	55
Abbildung 24: Verteilungskoeffizient des Stickstoffs Y_N zwischen Fertigsinter und Abgas ermittelt aus den Bilanzen für den Basisversuch im Vergleich zu den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	56
Abbildung 25: Anteil der N-Verluste am N-Eintrag $X_{\text{N,Verluste}}$ im Basisversuch im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	57
Abbildung 26: Sinterkerze während des Sintervorganges.....	58
Abbildung 27: R&I-Schema des Aufbaus des VTIU-Versuchstandes.....	59
Abbildung 28: Materialvorbereitung für den Sinterkerzenversuch V8; die Pfeile an den Rändern des Blechs markieren die Positionen, an denen Harnstofflösung aufgesprüht wurde.....	62
Abbildung 29: Getrocknete Proben der einzelnen Bestandteile der Sintermischung nach der Feuchtebestimmung im Trockenschrank.....	64
Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der Konzentration im Abgas von Sauerstoff, Stickoxid, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid während des Sinterkerzenversuches V6; charakteristische Zeitpunkte sind beschriftet.....	65

- Abbildung 31: Ausgeschüttetes Sintermaterial aus dem gequenchten Sinterkerzenversuch V6; neben gesintertem Material in der Kühl- und Hochtemperaturzone, der Glut- und der Kalzinierungszone, ist im Übergangsbereich zwischen Trocken- und Nasszone auch der Einfluss des Bypass-Effekts zu erkennen.....68
- Abbildung 32: Mittelwerte der Abgaskonzentration von CO, CO₂ und O₂; die Daten stammen von Betriebsaufzeichnungen an mehreren Sinterbändern[7], [1], Versuchen an einer Stahlsinterkerze (d = 76 mm h = 127 mm)[7], den Basisversuchen (SV 66, SV 72) am Sintertopf der VAS (x_i) und den Basisversuchen (S6, S10, S12, S13) an der Sinterkerze am VTiU (y_k).70
- Abbildung 33: Mittelwerte und Schwankungsbreite zwischen kleinstem und größtem Wert der mittleren NO_x-Konzentration im Abgas; die Daten stammen von Betriebsaufzeichnungen an mehreren Sinterbändern [1], [15], [26], den Basisversuchen (SV 66, SV 72) am Sintertopf der VAS (x_i) und den Basisversuchen (S6, S10, S12, S13) an der Sinterkerze am VTiU (y_k).71
- Abbildung 34: Mittlerer- und Maximalwert (yNO_x und $yNO_{x,max}$) der NO_x-Konzentration im Abgas während der Sinterkerzenversuche unter der Verwendung der Sintermischung 2 (V6 bis V10).72
- Abbildung 35: Verlauf der O₂, CO₂ und NO_x-Konzentration im Abgas zwischen t_{stabil} und t_{Quench} während des Sinterkerzenversuches V9.....74
- Abbildung 36: Mittlerer- und Maximalwert (yNO_x und $yNO_{x,max}$) der NO_x-Konzentration im Abgas während der Sinterkerzenversuche unter der Verwendung der Sintermischung 3 (V12 bis V15).....75
- Abbildung 37: Mittlerer- und Maximalwert (yNO_x und $yNO_{x,max}$) der NO_x-Konzentration im Abgas während der Sinterkerzenversuche unter der Verwendung der Sintermischung 4 (V16 und V17).....76
- Abbildung 38: Dimensionen des Sintertopfes der VAS. II
- Abbildung 39: Schwefeldioxidkonzentration der Umgebungsluft gemessen in der Zeit der Sintertopfversuchskampagne der VAS an der Messstation Linz Neue Welt. V
- Abbildung 40: Stickstoffmonoxidkonzentration der Umgebungsluft gemessen in der Zeit der Sintertopfversuchskampagne der VAS an der Messstation Linz Neue Welt. VI
- Abbildung 41: Mittlere SO₂-Konzentration xSO_2 im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite. VII
- Abbildung 42: Mittlere NO_x-Konzentration xNO_x im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten

Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	VIII
Abbildung 43: Mittlere CO-Konzentration x_{CO} im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität ($B_4 = 1,6$) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	IX
Abbildung 44: Mittlere CO ₂ -Konzentration x_{CO_2} im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität ($B_4 = 1,6$) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	X
Abbildung 45: Mittlere O ₂ -Konzentration x_{O_2} im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität ($B_4 = 1,6$) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.....	XI

7 Anhang

In diesem Anhang finden sich zusätzliche Informationen, Berechnungen und Diagramme, die den Lesefluss des Hauptteils unterbrechen würden, jedoch der Vollständigkeit halber nicht unerwähnt bleiben sollen. Dieser Abschnitt ist in zwei Teile gegliedert. Der Erste beschäftigt sich mit den Sintertopfversuchen der VAS und der Zweite mit den Sinterkerzenversuchen am VTiU.

7.1 Sintertopfversuche

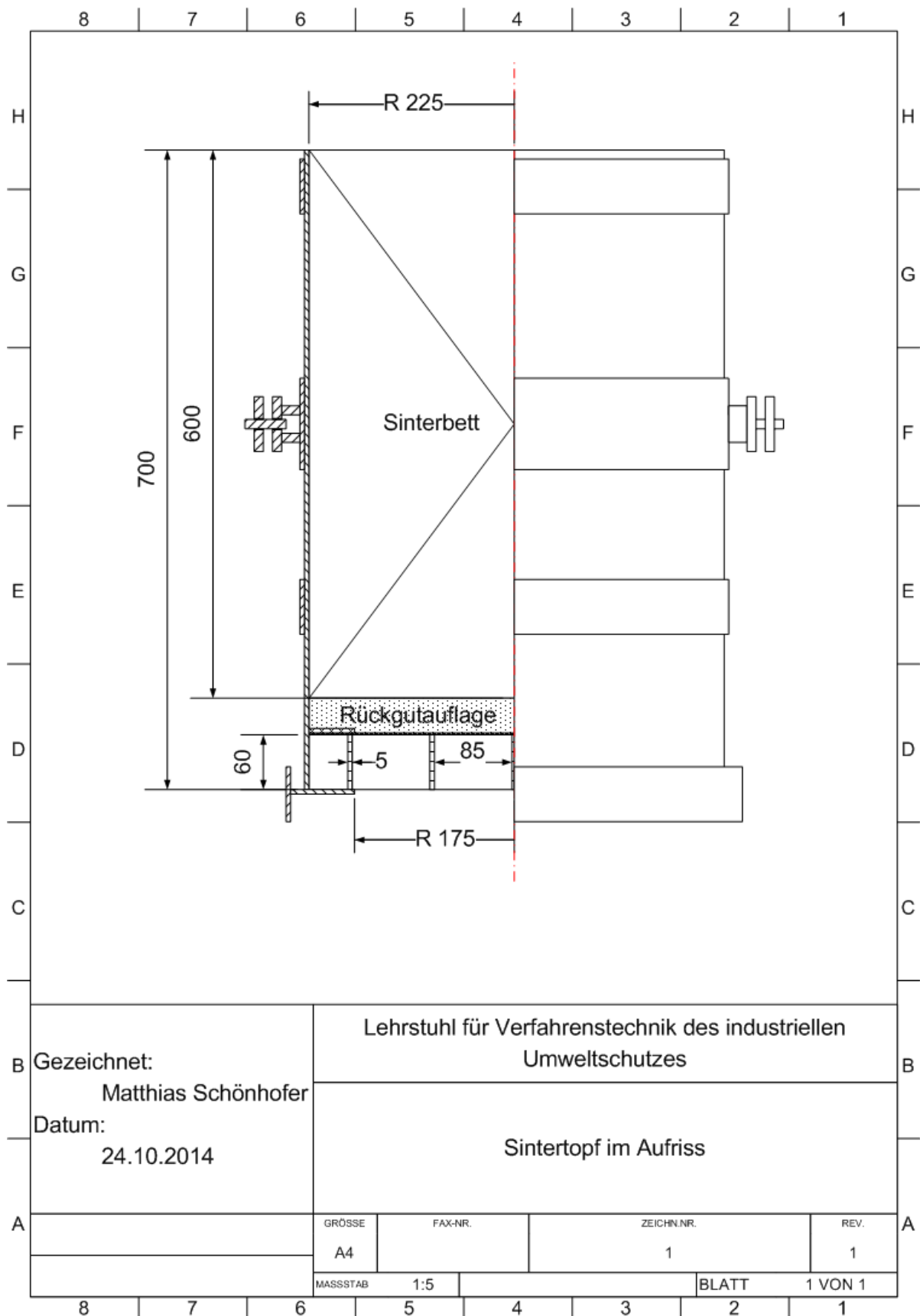


Abbildung 38: Dimensionen des Sintertopfes der VAS.

7.1.1 Berechnung der Luftgeschwindigkeit

Die Reynolds-Zahl Re berechnet sich aus dem Mittelwert der gemessenen Luftgeschwindigkeitswerte \bar{u} , dem Durchmesser d_3 der Messebene in der Strömungsführung und der kinematischen Viskosität der Luft (bei 25 °C) $\nu = 15,58 \cdot 10^{-6}$ Pa*s:

$$Re = \frac{d_3 \cdot \bar{u}}{\nu} \approx 10^5 > Re_{krit} = 2000 \quad 7-1$$

Für die Sintertopfversuche SV 70/14 bis SV 72/14 liegt die Reynolds-Zahl im Bereich von 10^5 . Es liegt also eine turbulente Strömung vor. Für das Geschwindigkeitsprofil ist damit die Potenzformel für turbulente Rohrströmungen gültig:

$$\frac{u}{u_{max}} = \left(\frac{y}{r_0} \right)^x \quad \text{mit } x = \frac{1}{7} \text{ für } Re = 10^5 \quad 7-2$$

Eine Integration liefert den Wert für die mittlere Geschwindigkeit u_m und einen Korrekturfaktor für das Geschwindigkeitsprofil k_{GP} :

$$u_m = \frac{7}{8} \cdot u_{max} = k_{GP} \cdot u_{max} \quad 7-3$$

Da die Strömungsführung konisch ist, ist ein Korrekturfaktor für die Geometrie k_{geo} notwendig. Unter der Annahme eines inkompressiblen Fluids errechnet sich dieser aus dem Verhältnis der effektiven Fläche der Strömungsführung am Sintertopf A_1 zur Fläche der Messebene A_3 :

$$k_{geo} = \frac{A_3}{A_1} = \frac{d_3^2}{d_1^2} \quad 7-4$$

Der aktuelle Luftvolumenstrom \dot{V}_1 [Bm³/h] wird aus der aktuellen gemessenen Luftgeschwindigkeit u und der Querschnittsfläche des Sintertopfes berechnet:

$$\dot{V}_1 = u \cdot A_{ST} \cdot 3600 \frac{[s]}{[h]} = u \cdot \frac{1}{4} \cdot d_{ST}^2 \cdot \pi \cdot 3600 \frac{[s]}{[h]} \quad 7-5$$

Der Luftvolumenstrom wird anschließend noch auf Normbedingungen ($p_0 = 1013,25$ mbar; $T_0 = 273,15$ K) bezogen:

$$\dot{V}_0 = \frac{T_0}{T_U} \cdot \frac{p_U}{p_0} \cdot \dot{V}_1 \quad 7-6$$

Die Umgebungstemperatur T_U wird aus mehreren Messungen bestimmt und der Umgebungsdruck p_U aus der internationalen Höhenformel berechnet:

$$p_U = p_0 \cdot \left(1 - 0,0065 \cdot \frac{[K]}{[m]} \cdot \frac{h}{288,15[K]} \right)^{5,225} \quad 7-7$$

Der tatsächliche Luftvolumenstrom \dot{V} [Nm³/h] ergibt sich nach der Einrechnung der Korrekturfaktoren:

$$\dot{V} = k_{geo} \cdot k_{GP} \cdot \dot{V}_0 \quad 7-8$$

Um einen Vergleichswert für die Luftgeschwindigkeitsmessung zu erlangen wird der Luftvolumenstrom aus dem Abgasvolumenstrom berechnet. Der feuchte Abgasvolumenstrom \dot{V}_{ft} in Nm³/h ist bekannt. Für die Zeit, in welcher die Abgastemperatur konstant ist, wird angenommen, dass das Abgas mit Wasser gesättigt ist. Der Sättigungsdampfdruck p_s wird mittels der Gleichung 4-3 aus der Abgastemperatur bestimmt. Daraus kann zusammen mit dem gemessenen Differenzdruck Δp der Wassergehalt x_{H_2O} berechnet werden:

$$x_{H_2O} [Vol\%] = \frac{p_s}{p_U - \Delta p} \cdot 100 [Vol\%] \quad 7-9$$

Ist die Abgastemperatur höher als 100 °C wird $x_{H_2O} = 0$ gesetzt, da die Nasszone zu diesem Zeitpunkt nicht mehr existiert. Dazwischen wird linear interpoliert.

Der Gehalt des Abgases an inerten Gasen x_{inert} wird folgendermaßen bestimmt:

$$x_{inert} [Vol\%] = 100 [Vol\%] - x_{H_2O} - x_{O_2} - x_{CO} - x_{CO_2} - \frac{x_{SO_2} + x_{NO_x}}{10000 [ppm / Vol\%]} \quad 7-10$$

Dieser inerte Anteil wird als Gehalt an Stickstoff und Argon der angesaugten Luft interpretiert. Damit lässt sich der trockene Luftvolumenstrom $\dot{V}_{ber,tr}$ berechnen:

$$\dot{V}_{ber,tr} = \dot{V}_{ft} \cdot \frac{x_{inert}}{x_{N_2} + x_{Ar}} = \dot{V}_{ft} \cdot \frac{x_{inert}}{(78,084 + 0,934) [Vol\%]} \quad 7-11$$

Die gemessene relative Feuchte φ wird verwendet, um schließlich den feuchten Volumenstrom der angesaugten Luft $\dot{V}_{ber,ft}$ zu bestimmen, der als Vergleichswert für den gemessenen Luftvolumenstrom \dot{V} dient:

$$\dot{V}_{ber,ft} = \dot{V}_{ber,tr} \cdot \left(1 + \frac{\varphi \cdot p_s(T_U)}{100[\%] \cdot \left(p_U - \frac{\varphi \cdot p_s(T_U)}{100[\%]} \right)} \right)^{-1} \quad 7-12$$

7.1.2 Wetterdaten Linz

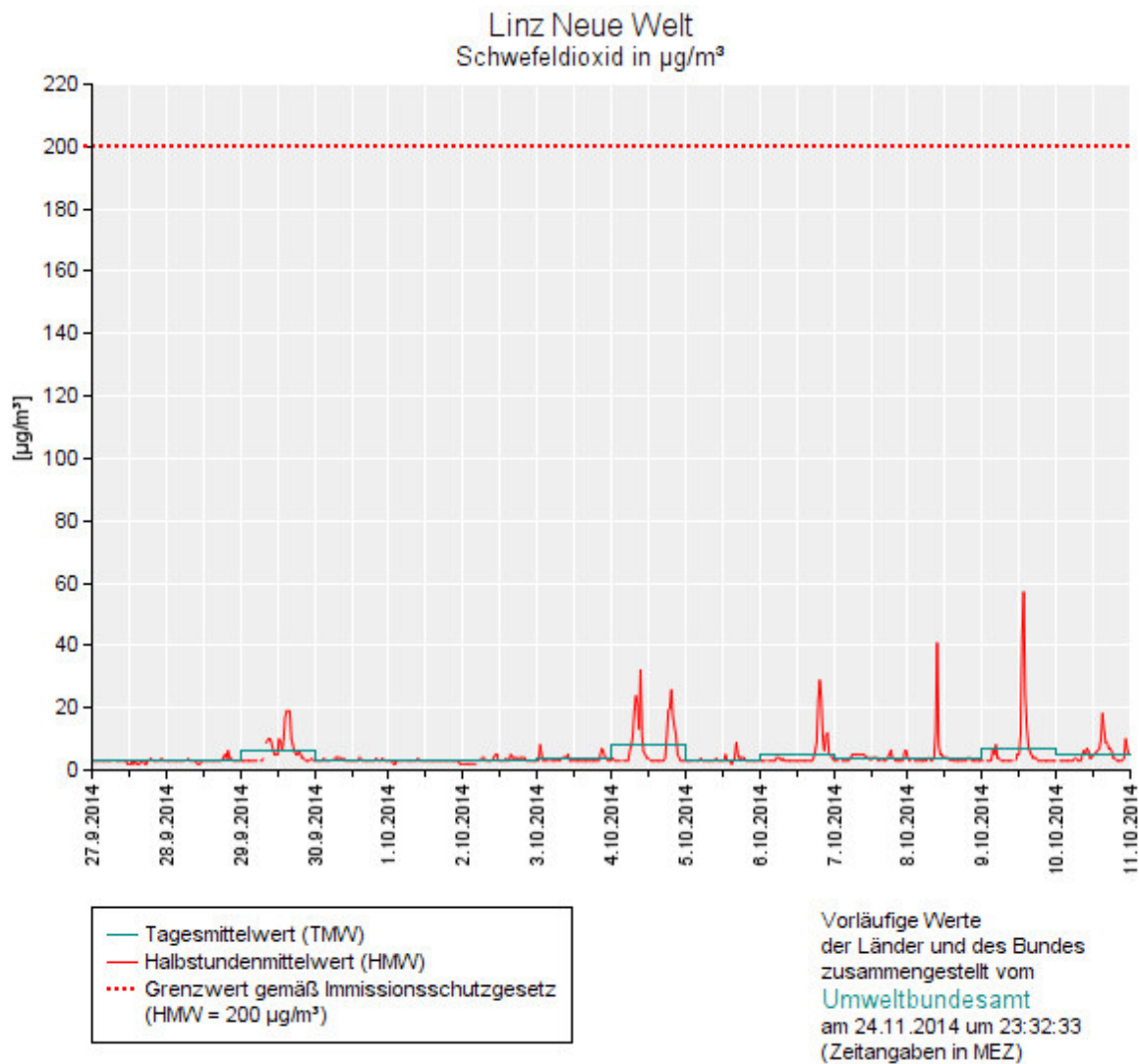


Abbildung 39: Schwefeldioxidkonzentration der Umgebungsluft gemessen in der Zeit der Sintertopfversuchskampagne der VAS an der Messstation Linz Neue Welt.

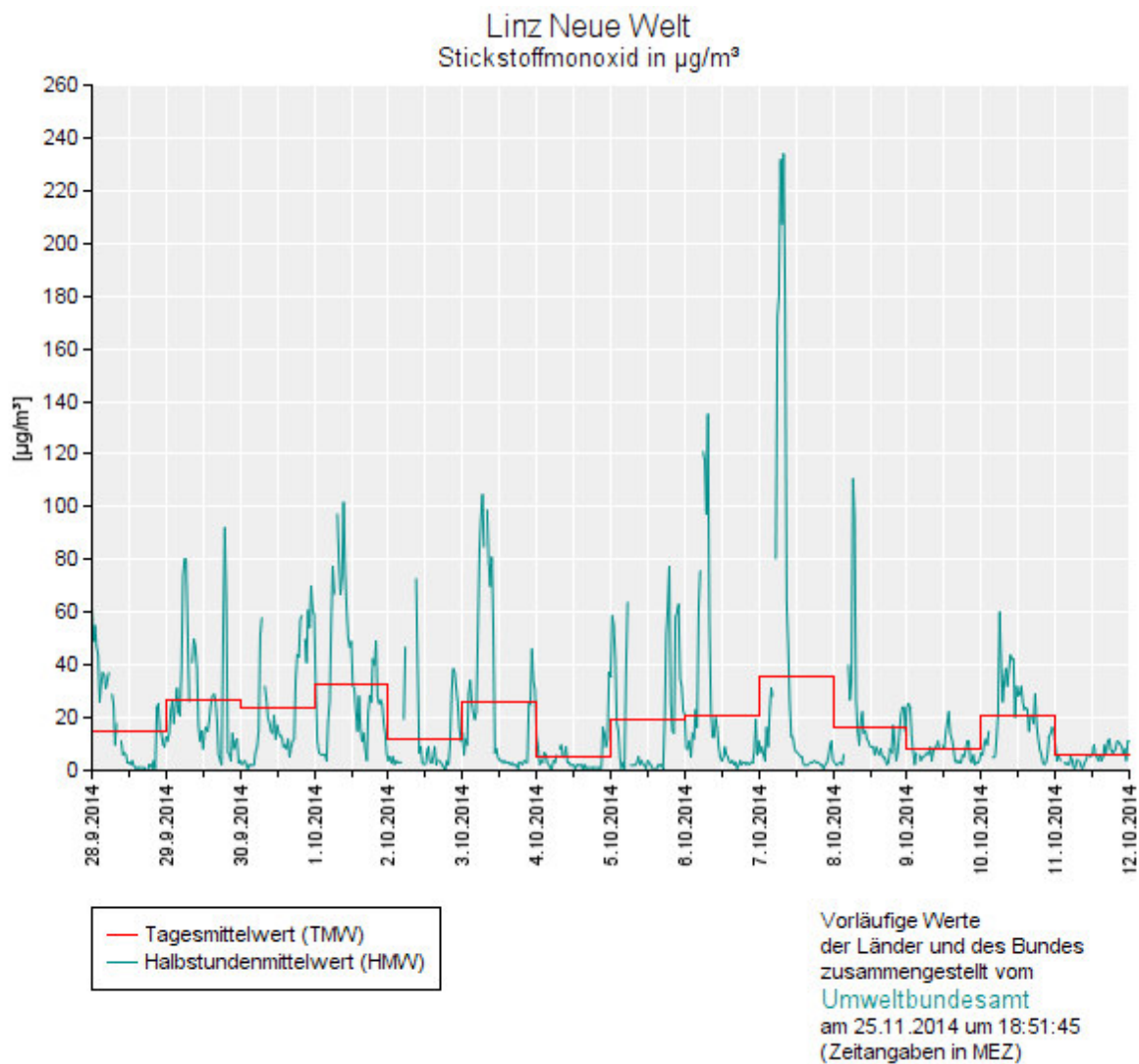


Abbildung 40: Stickstoffmonoxidkonzentration der Umgebungsluft gemessen in der Zeit der Sintertopfversuchskampagne der VAS an der Messstation Linz Neue Welt.

7.1.3 Zusätzliche Diagramme

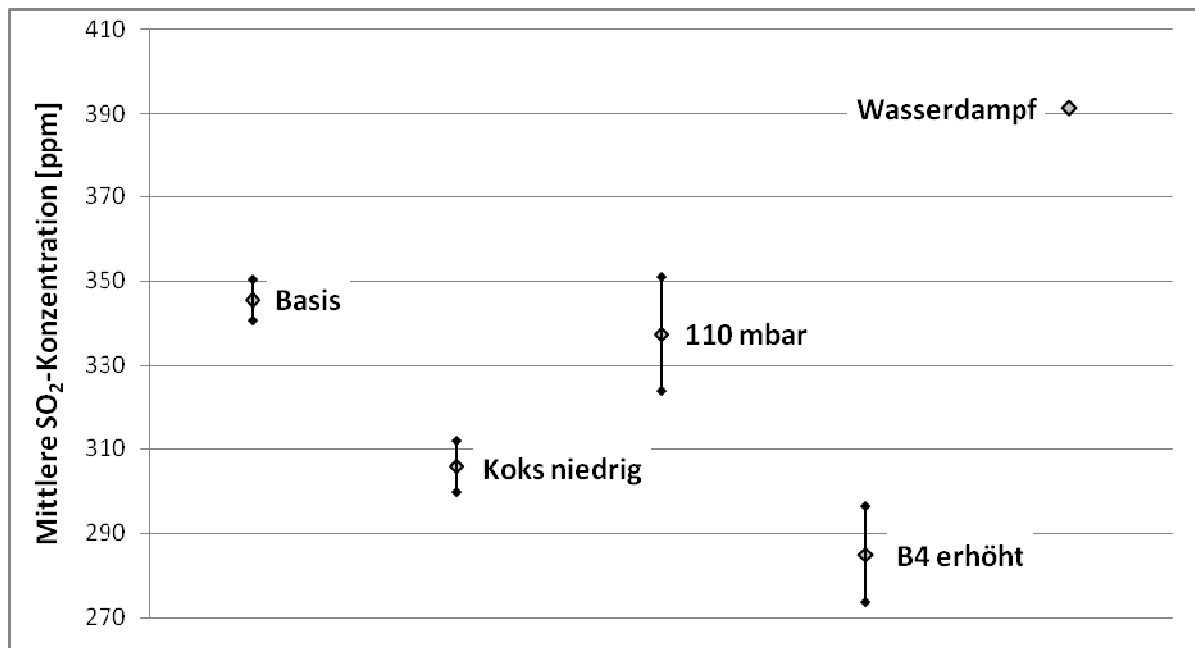


Abbildung 41: Mittlere SO₂-Konzentration \bar{x}_{SO_2} im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

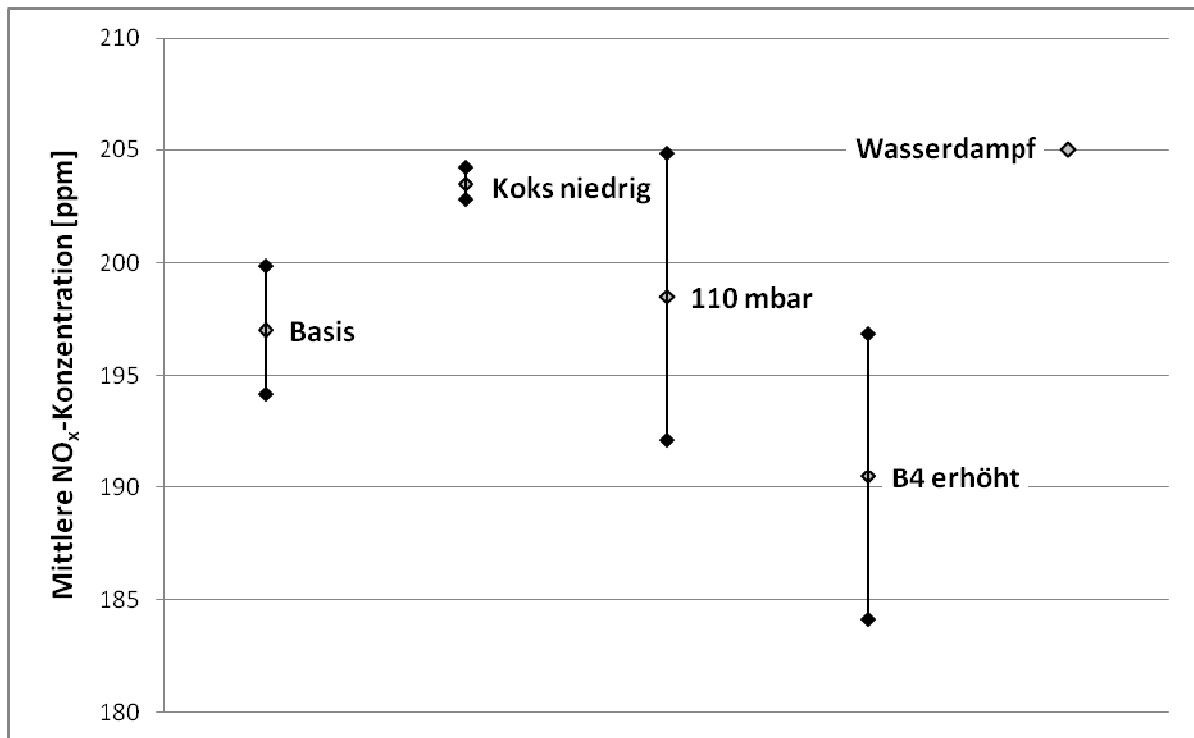


Abbildung 42: Mittlere NO_x -Konzentration \bar{x}_{NO_x} im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität ($B_4 = 1,6$) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

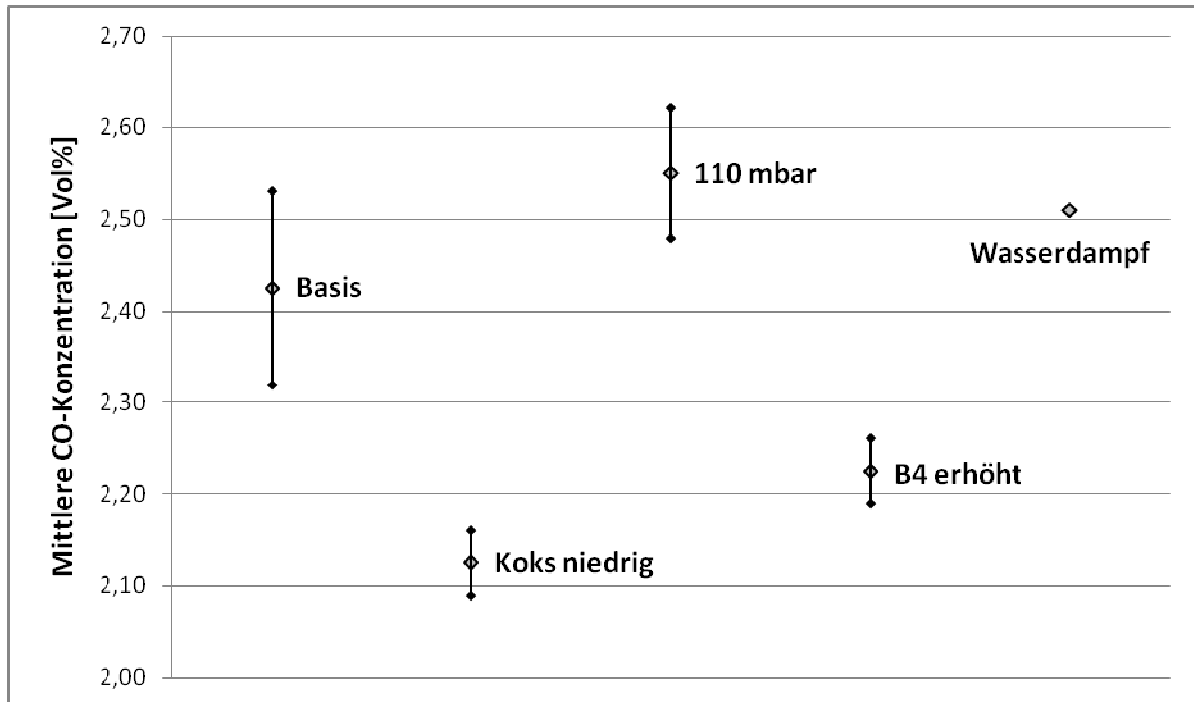


Abbildung 43: Mittlere CO-Konzentration \bar{x}_{CO} im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität ($B4 = 1,6$) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

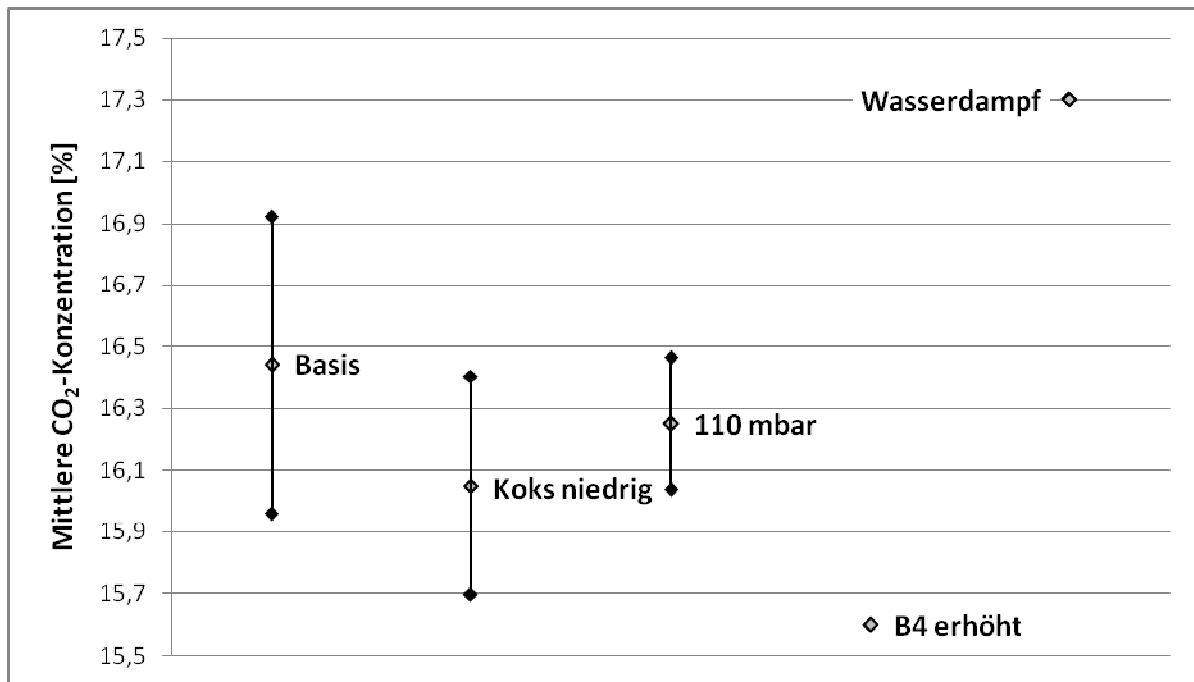


Abbildung 44: Mittlere CO₂-Konzentration \bar{x}_{CO_2} im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

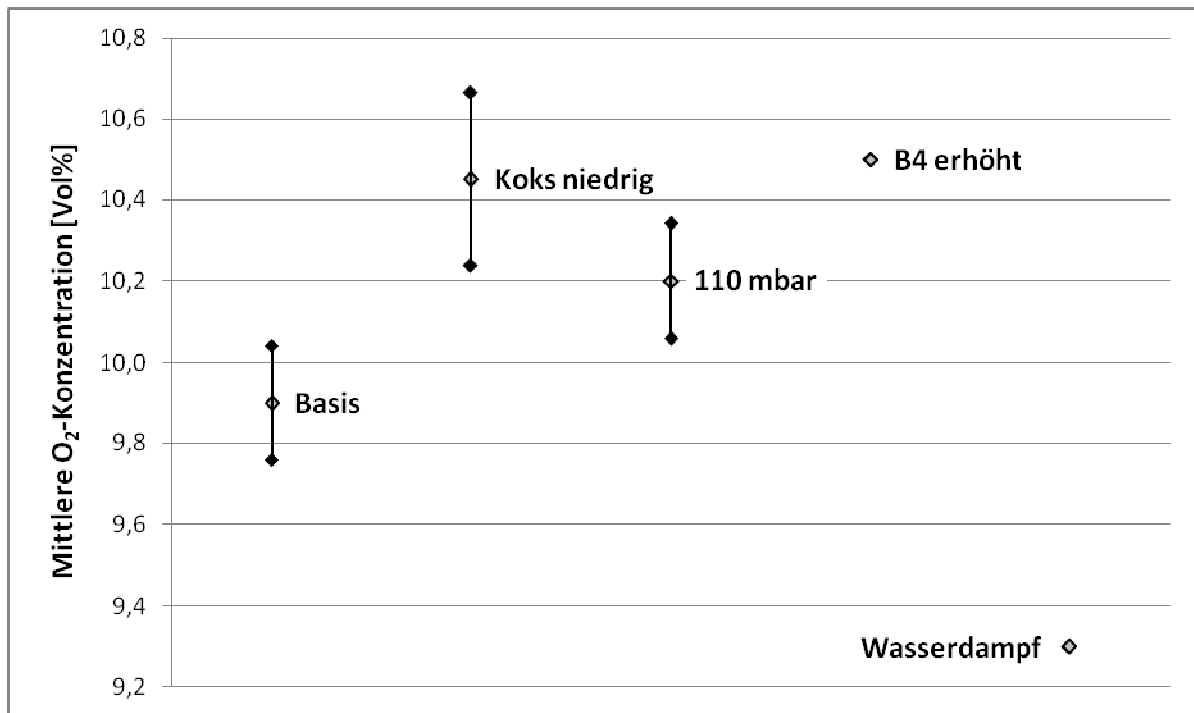


Abbildung 45: Mittlere O₂-Konzentration \bar{x}_{O_2} im Abgas des Basisversuches im Vergleich mit den Versuchen mit niedriger Koksmenge (50 kg/t Sinter), erhöhtem Unterdruck (110 mbar), erhöhter Basizität (B4 = 1,6) und erhöhtem Wasserdampfgehalt der angesaugten Luft; dargestellt sind der Mittelwert und die doppelte Standardabweichung als Schwankungsbreite.

7.2 Sinterkerzenversuche

Vor der Auswertung der Daten zu den Sinterkerzenversuchen am VTIU wurde zunächst eine Offsetberechnung durchgeführt. Durch nicht exakte Kalibrierung der Messinstrumente und einer allgemeinen Hintergrundbelastung der Umgebungsluft zeigt sich zu Beginn der Experimente meist ein geringer Offset der gemessenen Werte bei der Spülung mit Umgebungsluft. Abhilfe soll hier eine Mittelwertbildung der Differenz der Werte $y_k(t)$, die von Start der Datenerfassung bis zum Beginn der Zündung $t_{\text{Zündung}}$ gemessen werden, von deren Sollwerten in Luft $y_{k,Luftl}$ schaffen. Den Abschluss dieser rechnerischen Kalibrierung bildet der Abzug des Offsetwertes $y_{k,0}$ von allen aufgenommen Messdaten des Versuches:

$$y_{k,0} = \frac{\sum_{t_i=0s}^{t_i=t_{\text{Zündung}}} [y_k(t=t_i) - y_{k,Luftl}]}{N} \quad 7-13$$

Mit $y_{NO_x,Luft} = 0$ ppm, $y_{O_2,Luft} = 21$ Vol%, $y_{CO,Luft} = 0$ Vol%, $y_{CO_2,Luft} = 0,04$ Vol% und der Anzahl N der Messpunkte zwischen $t = 0s$ und $t = t_{\text{Zündung}}$. Für den Sollwert des Abgasvolumenstroms $\dot{V}_{Abg,soll} = 0$ Ndm³/min wird eine ähnliche Berechnung durchgeführt.

7.2.1 Berechnungen zur NO_x-Reduktion

Um in den Sinterkerzenversuchen V8, V9, V14 und V15 die richtige Menge an Reduktionsmittel dosieren zu können, ist eine Reihe von Berechnungen notwendig. Ausgangspunkt für diese Rechnungen ist jeweils die Menge an Stickoxiden m_{NO_x} , die in zuvor durchgeführten Versuchen emittiert wurde. Im Fall eines Experiments am Sintertopf wird dazu zunächst das Volumen an NO_x $V_{NO_x}^{ST}$ errechnet:

$$V_{NO_x}^{ST} [Nm^3] = V_{Abg}^{ST} \cdot \bar{x}_{NO_x}^{ST} \quad 7-14$$

Die Masse der Sintermischung m_{SM}^{ST} ist im Protokoll des Technikum der VAS dokumentiert (siehe Tabelle 3). Im Fall eines Sinterkerzenversuches gestalten sich die Berechnungen etwas anders:

$$V_{NO_x}^{SK} [Nm^3] = \int_{t=t_{\text{stabil}}}^{t=t_{\text{Quench}}} \dot{V}_{Abg}^{SK}(t) \cdot x_{NO_x}^{SK}(t) \cdot dt \approx \sum_{t=t_{\text{stabil}}}^{t=t_{\text{Quench}}-5[s]} \dot{V}_{Abg}^{SK}(t) \cdot x_{NO_x}^{SK}(t) \cdot \Delta t \quad 7-15$$

Die Masse der tatsächlich gesinterten Mischung m_{SM}^{SK} , die im Folgenden relevant ist, ergibt sich zu:

$$m_{SM}^{SK} = m_{SM,ges}^{SK} \cdot \frac{\delta_{FF}}{h_{Bett}} \quad 7-16$$

mit δ_{FF} = die Strecke, welche die Flammenfront im Sinterbett zurückgelegt hat.

Die weiteren Rechnungen gestalten sich für Sintertopf- und Sinterkerzenversuche, die hier beide als Datengrundlage dienen, gleichermaßen. Die Masse an emittiertem NO_x m_{NO_x} folgt aus dem Volumen V_{NO_x} :

$$m_{\text{NO}_x} = V_{\text{NO}_x} \cdot \frac{MM_{\text{NO}} \cdot p_0}{R \cdot T_0} \quad 7-17$$

Mit $MM_{\text{NO}} = 30,01 \text{ g/mol}$; $p_0 = 101325 \text{ Pa}$, $R = 8,3145$ und $T_0 = 273,15 \text{ K}$. Dieser Wert wird anschließend noch auf die Masse der jeweils verwendeten Sintermischung bezogen:

$$m_{\text{NO}_x, \text{SM}} = \frac{m_{\text{NO}_x}}{m_{\text{SM}}} \quad 7-18$$

Daraus lässt sich bereits die stöchiometrisch benötigte Menge an Reduktionsmittel m_{R} berechnen:

$$m_{\text{R}} = m_{\text{NO}_x, \text{SM}} \cdot m_{\text{SM}}(\text{SX}) \cdot \frac{v_{\text{R}}}{v_{\text{NO}}} \cdot \frac{MM_{\text{R}}}{MM_{\text{NO}}} \quad 7-19$$

$m_{\text{SM}}(\text{SX})$ bezeichnet hier die Masse der Sintermischung, die im Versuch SX mit dem Reduktionsmittel R versetzt wird. v_{R} und v_{NO} stehen für die stöchiometrischen Koeffizienten des Reduktionsmittels R und von NO in der jeweiligen Redoxreaktion. Diese Reaktion entspricht für den Versuch V8 Gleichung 3-23 und für die Versuche V14 und V15 Gleichung 3-21. Beim Sinterkerzenexperiment V9 kommt folgende Redoxreaktion zur Anwendung:



Somit ist in diesem Fall $v_{\text{R}} = -2$ und $v_{\text{NO}} = -4$. Um die stöchiometrische Menge an Reduktionsmittel mittels einer Lösung in die Sintermischung einzubringen, muss zunächst die notwendige Anzahl an Betätigungen der damit gefüllten Sprühflasche $n_{\text{Sprüh}}$ berechnet werden. Diese ergibt sich aus dem Massenanteil w_{R} der Lösung und dem empirisch ermittelten Verhältnis $X_{\text{Sprüh}}$ von Menge Lösungsmittel pro Betätigung der Sprühflasche:

$$n_{\text{Sprüh}} = \frac{m_{\text{R}}}{w_{\text{R}} \cdot X_{\text{Sprüh}}} \quad 7-21$$

Damit die Dosierung leicht überstöchiometrisch erfolgt, wird in dem letzten Berechnungsschritt auf eine ganze Zahl aufgerundet. Mit diesen Werten kann nun die Vorbereitung der Sintermischung wie in Kapitel 4.2.2 beschreiben durchgeführt werden.