

Masterarbeit

**Maßnahmen zur Vermeidung und
Verminderung des
Schadstoffausstoßes aus der
Erzeugung gebrannter
Feuerfestprodukte**

Vorgelegt von:

Bachinger Stephan 0735315

Betreuer/Gutachter:

Dipl.-Ing. Franz Maier
Dr. Markus Lehner

Leoben, Juni 2014

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.

Kurzfassung

Diese Masterarbeit behandelt Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung des Schadstoffausstoßes aus der Erzeugung gebrannter Feuerfestprodukte aus Tunnelöfen, wobei die Entstehung der Emissionen von Staub, Stickoxiden, Schwefeloxiden, Kohlenmonoxiden, Organische Stoffe und Fluorwasserstoff untersucht wurden. Es werden ebenfalls der aktuelle Stand der rechtlichen Rahmenbedingungen und die Grenzwerte für Tunnelöfen in der Feuerfestindustrie betrachtet. Ein kleiner Überblick über die gebräuchlichen Emissionsmessungen wird gegeben. Den Hauptteil übernehmen die Maßnahmen für Reduzierung von Staub, Stickstoffoxide, Schwefeloxide und VOCs, sowie Abgaskonditionierungsmaßnahmen. Als Abrundung wird ein Vergleich von drei Produktionsstätten der RHI AG in Bezug auf die Abgasreinigungsanlagen mit einer Detailbetrachtung der Filter- und Nachverbrennungsanlagen. In der Zusammenfassung dienen Entscheidungsstammbäume für die einzelnen Emissionen als Hilfe für die Auswahl der am besten geeigneten Abgasreinigungsanlage.

Abstract

This master thesis deals with measures to prevent and reduce pollutant emissions from the production of fired refractory products from tunnel kilns, with the emergence of the emissions of dust, nitrogen oxides, sulfur oxides, carbon monoxide, organic substances and hydrogen fluoride were studied. The current status of the legal framework and the limit values for tunnel kilns in the refractory industry are also considered. A brief overview of the common emission measurements is given. The main part adopts the measures for reduction of dust, nitrogen oxides, sulfur oxides and VOCs, as well as exhaust gas conditioning measures. To round it off, a comparison of three production sites of RHI AG with respect to the emission control systems with a detailed consideration of the filter and thermal incineration. In summary decision pedigrees for each emission serve as a guide for selecting the most appropriate exhaust gas purification system.

Danksagung

Ein großes Dankeschön an André Schmickl, DI Franz Maier und DI Reinhard Baumgartner für die Möglichkeit der Verfassung dieser Masterarbeit, sowie für die aufmunternden Worte, die inspirierenden Gespräche und Diskussionen und die konsequente Unterstützung. Natürlich möchte ich auch meinem Prof. Dr. techn. Markus Lehner für die Art und Weise der Betreuung danken. Weiter möchte ich Reinhold Holger von der Fa. Scheuch GmbH für seine ausführlichen Antworten bedanken und Herrn Dr. Neuböck, sowie DI Thomas Mayr für ihre Zeit. Auch der Frau Judith Hafner, die mich immer angespornt hat möchte ich mich herzlichst bedanken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	11
1.1 Problemstellung	11
1.2 Zielsetzung	11
2 DIE WICHTIGSTEN ROHSTOFFE IN DER FEUERFESTINDUSTRIE	12
2.1 Hauptkomponenten der Rohstoffe	12
2.2 Einteilung der Produkte.....	13
2.3 Bindemittel	14
2.3.1 Schwefelhaltige Bindemittel:	14
2.3.2 Stickstoffhaltige Bindsysteme:.....	14
2.3.3 Organische Bindemittel:	15
2.4 Brennstoffe	15
2.4.1 Erdgas	15
2.4.2 Heizöl.....	16
2.4.3 LPG	16
2.4.4 CNG	17
3 THERMISCHE VERFAHRENSCHRITTE IN DER HERSTELLUNG GEBRANNTER FEUERFESTPRODUKTE.....	18
3.1 Allgemeines	18
3.2 Trocknung.....	18
3.2.1 Trocknertypen.....	18
3.3 Brand im Tunnelofen.....	19
3.3.1 Funktion des Tunnelofens.....	19
3.3.2 Vergleich verschiedener Tunnelöfen.....	21
3.3.3 Emissionen aus dem Tunnelofen	22
4 SCHADSTOFFE, EMISSIONEN UND RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN	24
4.1 Schadstoffe beim Brennen und ihre Entstehungsmechanismen.....	24
4.1.1 Allgemeines	24
4.1.2 Staub	24
4.1.2.1 Allgemeines	24
4.1.2.2 Entstehungsmechanismen von Staub	25
4.1.2.3 Staubanalyse	26

4.1.3	Stickoxide	27
4.1.3.1	Allgemeines	27
4.1.3.2	Entstehungsmechanismen	27
4.1.4	Schwefelemissionen	29
4.1.4.1	Allgemeines	29
4.1.4.2	Einfluss von Rohmaterialien und Brennstoffe	29
4.1.4.3	Entstehung von Schwefel-Emissionen	30
4.1.5	Kohlenmonoxide	31
4.1.5.1	Allgemeines	31
4.1.5.2	Entstehung von CO-Emissionen	31
4.1.6	Organische Stoffe VOCs	32
4.1.6.1	Allgemeines	32
4.1.6.2	Entstehungsmechanismen von VOCs	32
4.1.7	Fluorwasserstoff	33
4.1.7.1	Allgemeines	33
4.1.7.2	Entstehungsmechanismen von HF-Emissionen	33
4.1.8	Geruchsemissionen	34
4.2	Nationale Rechtliche Rahmenbedingungen und Grenzwerte	35
4.2.1	Allgemeines	35
4.2.2	Gewerbeordnung	35
4.2.3	E-PRTR / EPER	35
4.2.4	IE-Richtlinie / IPPC-Richtlinie	36
4.2.5	TA-Luft 2002	37
4.2.6	Immissionsschutzgesetz IG-L	39
4.2.7	Grenzwerte für Anlagen zur Herstellung von Feuerfestprodukten	39
4.3	Emissionsmessungen	39
4.3.1	Verwendete Messverfahren	40
4.3.2	Staub	40
4.3.3	Sauerstoff	40
4.3.4	NDIR für alle Gase	41
4.3.5	FID für brennbare Gase	41
4.3.6	Probenahme für Gase	42
4.3.6.1	Stickoxide	42
4.3.6.2	Kohlenmonoxid	42
4.3.6.3	Schwefeldioxid	42
4.3.6.4	VOC	43
4.3.6.5	HF	43

4.3.7	RHI – Messequipment	43
4.4	Schadstoffbilanzierungen.....	43
4.4.1	Allgemeines	43
4.4.2	Schadstoffbilanz bei der Erzeugung gebrannter Feuerfesteine im Tunnelofen.....	44
5	MAßNAHMEN ZUR MINIMIERUNG UND VERMEIDUNG VON SCHADSTOFFEN.....	46
5.1	Allgemeines	46
5.2	Staub	47
5.2.1	Überblick über Staub-Minderungsmaßnahmen	47
5.2.2	Schwerkraftabscheider	49
5.2.3	Filtrationsabscheider.....	50
5.2.3.1	Gewebefilter.....	50
5.2.3.2	Schüttschichtfilter.....	55
5.2.4	Elektrofilter.....	56
5.2.5	Zentrifugalkraftabscheider.....	58
5.2.5.1	Zyklon	58
5.2.5.2	Wirbelrohrstaubabscheider	59
5.2.6	Nassabscheider	59
5.2.7	Heißgasfiltration.....	59
5.2.8	Kostenanalyse	60
5.2.8.1	Investitionskosten	61
5.2.8.2	Betriebskosten	63
5.3	Stickstoffoxide.....	65
5.3.1	Überblick über NO _x -Minderungsmaßnahmen	65
5.3.2	Low NO _x Brenner.....	69
5.3.3	Flammenkühlung	70
5.3.4	Rauchgasrückführung.....	71
5.3.5	Gestufte Verbrennung.....	71
5.3.6	Verringerung des Luftüberschusses/ Geringes Luft-/Brennstoffverhältnis	73
5.3.7	Verminderung der volumenspezifischen Brennraumbelastung /Bauliche Maßnahmen.....	75
5.3.8	SCR.....	75
5.3.8.1	Allgemein	75
5.3.9	SNCR	76
5.3.9.1	Allgemein	76
5.3.9.2	Reduktionsmittel	77
5.3.9.3	Düsen	77

5.3.9.4	Chemie des SNCR-Prozesses	77
5.3.9.5	Ammoniak-Schlupf	78
5.3.9.6	Deconox-Verfahren	79
5.3.10	Sonstige Verfahren	79
5.3.10.1	Elektronenstrahlverfahren	79
5.3.10.2	Aktivkoksverfahren	80
5.3.11	Kostenanalyse der NO _x -Maßnahmen	80
5.4	Schwefel	81
5.4.1	Überblick über SO _x -Minderungsmaßnahmen	81
5.4.2	Substitution von schwefelhaltigen Brennstoffen und Bindemittel	83
5.4.3	Trockene Entschwefelungsverfahren	84
5.4.3.1	Flugstromreaktoren	85
5.4.3.2	Schüttschichtfilter	91
5.4.3.3	Aktivkohle- oder Aktivkoks-Filter	91
5.4.4	Halbtrockene Entschwefelungsverfahren	92
5.4.4.1	Sprüh-Trocken-Absorber	92
5.4.4.2	Wirbelschichtverfahren	92
5.4.5	Nasse Entschwefelungsverfahren	93
5.4.6	Sonstige Entschwefelungsverfahren	93
5.4.7	Kostenanalyse der Schwefelmaßnahmen	94
5.5	Kohlenmonoxid	95
5.5.1	Abbaumechanismen	95
5.5.1.1	Einfluss der Temperatur auf den CO-Abbau	96
5.5.2	Überblick über CO-Minderungsmaßnahmen	98
5.6	VOCs	98
5.6.1	Überblick über VOC-Minderungsmaßnahmen	98
5.6.2	Thermische Oxidation	101
5.6.2.1	Thermische rekuperative Nachverbrennung	102
5.6.2.2	Thermisch regenerative Nachverbrennung	103
5.6.2.3	Katalytische Oxidation	105
5.6.2.4	Einsatzkriterien für TNV, RNV und Adsorptionsrad	106
5.6.2.5	Ofeninterne Nachverbrennung / Rauchgasrückführung	107
5.6.2.6	Brenntechnische Maßnahmen im Ofen	109
5.6.3	Aktivkohlefilter	109
5.6.4	Kondensierer / Quench	110
5.6.5	Biologische Filter	110
5.6.6	Kostenanalyse der VOC-Maßnahmen	111

5.6.6.1	Investitionskostenanalyse:	112
5.7	Abgaskonditionierung	115
5.7.1	Abgaskühlung	115
5.7.2	Dosierung von Feststoffen, Flüssigkeiten oder Gasen	116
5.7.2.1	Precoatieren (Schutzschichtbildung)	116
5.7.2.2	Wassereinspeisung	116
5.7.2.3	Dosierung von Gasen	117
5.7.3	Aufkonzentrierung der Schadstoffe	117
5.8	Verfahrensvarianten	118
6	VERGLEICH EINZELNER MAßNAHMEN ZWISCHEN RADENTHEIN, MAINZLAR UND TRIEBEN	120
6.1.1	Abgasreinigung in Radenthein	120
6.1.2	Abgasreinigung in Trieben	122
6.1.3	Abgasreinigung in Mainzlar	125
6.1.4	Vergleich der Entstaubungsanlagen	126
6.1.5	Vergleich der thermischen Nachverbrennungsanlagen	129
6.1.5.1	Betriebskostenanalyse:	130
7	ZUSAMMENFASSUNG	134
7.1	Conclusio Emissionsminderungsmaßnahmen	134
7.2	Entscheidungsstammbäume	135
8	VERZEICHNISSE	139
8.1	Literaturverzeichnis	139
8.2	Abkürzungsverzeichnis	144
8.3	Nomenklatur	144
8.3.1	Symbole	144
8.4	Tabellen	144
8.5	Abbildungen	146
9	ANHANG	150

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

In drei zu untersuchenden Standorten der RHI AG, Trieben, Radenthein und Mainzlar befinden sich Abgasreinigungsanlagen derzeit in Betrieb bzw. im Aufbau. Es stellt sich die Frage ob die richtige bzw. geeignetste Auswahl an Verfahren zur Reinigung des Abgases aus Tunnelöfen getroffen wurde. Zur Auswahl eines geeigneten Abgasreinigungsverfahrens für gebrannte Feuerfeststeine erweist sich dem Laien eine unüberschaubare Anzahl an Literatur, sowie zahlreiche Angebote von Herstellern und Lieferanten, die sehr unterschiedlich ausfallen können. Was ist die beste Verfahrenskombination zur Emissionsreduzierung um den Anforderungen eines Abgases aus Tunnelöfen der Feuerfestindustrie gerecht zu werden in Hinblick auf die Erreichung der vorgeschriebenen Grenzwerte sowie Adaptierung der Anlagen wenn die Grenzwerte weiter gesenkt werden. Es werden nur Tunnelöfen zum Brennen von Feuerfestprodukten untersucht, Tunnelöfen zum Trocknen oder Tempnern von Kohlenstoffsteinen sind nicht Bestandteil dieser Arbeit.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit soll ein möglichst einfach überschaubarer Maßnahmenkatalog zur Schadstoffminimierung aus Tunnelöfen von gebrannten Steinen in der Feuerfestindustrie sein. Das Hauptaugenmerk dabei soll auf der Schadstoffentstehung und –vermeidung liegen. Zum allgemeinen Verständnis sollen die Grundlagen der Schadstoffentstehung und Prozessführung in der Feuerfestindustrie in die Arbeit eingebaut werden. Die Arbeit soll als Entscheidungshilfe für zukünftige Investitionen im Bereich Abgasreinigung und -reinigung dienen. Als Abschluss der Arbeit soll ein Entscheidungsbaum für die Entscheidungsfindung einer neuen Abgasreinigungsanlage dienen. Firmeninterne Forschungsergebnisse, sowie vorhandene Emissionsmessungen aus den Werken sollen eingebaut werden. Weiter soll einschlägige Fachliteratur zu diversen Themen gefunden werden. Einerseits soll dies ein Übersichtsdokument sein, andererseits wiederum wichtige Details auffassen. Diese Gradwanderung soll perfekt gemeistert werden um die Seitenanzahl nicht zu sprengen und um nicht in einer banalen Aneinanderreihung von verschiedenen Emissionsaspekten zu enden.

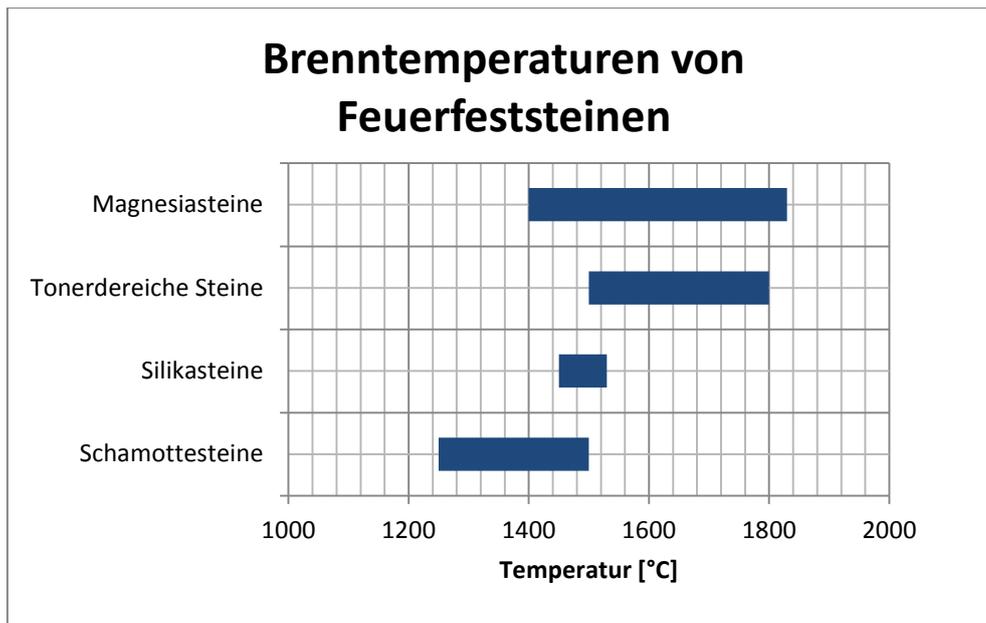


Abb. 2.2 Temperaturbereiche der verschiedenen Feuerfestprodukte nach [2]

2.2 Einteilung der Produkte

Die Einteilung der Produkte erfolgt nach deren Zusammensetzung, der basischen, sauren oder neutralen Bestandteile, deren Verwendung oder deren Brandtemperaturen.

Basische Steine:

Dazu zählen die Steine auf MgO-Basis, wie Magnesiasteine, Magnesiachromitsteine, Magnesiaspinellsteine, Magnesiaherzynith/Magnesiagalaxitsteine und Magnesiazirconiasteine. Weiters gibt es noch die gebrannten kohlenstoffhaltigen Magnesiasteine, die im Tunnelofen gebrannt werden, dann aber bei 150 – 200 °C mit Pech getränkt werden. Kohlenstoffgebundene Magnesiasteine und Magnesiacarbonsteine werden nicht im Tunnelofen gebrannt, sondern in eigenen Temperöfen zwischen 100 und 350 °C getempert. Picrochromitsteine, Doloma- und Magnesiadolomasteine zählen auch dazu. (Skriptum Feuerfeste Baustoffe im Hüttenwesen)

Nicht-Basische Steine:

Dazu zählen die Silikasteine, Schamotte- und aluminareiche Steine, Kohlenstoff- und Graphitsteine, Zirkonoxidwerkstoffe und schmelzgegossene Steine.

Weiter kann man die Steine nach Niederbrand und Hochbrand einteilen.

2.3 Bindemittel

2.3.1 Schwefelhaltige Bindemittel:

Als wichtigstes schwefelhaltiges Bindemittel für die Formlinge dient das Ligninsulfonat mit 5,85% [3] elementarem Schwefelanteil, andere schwefelhaltige Bindemittel sind Aluminiumsulfat, Pech, Teer und Kunstharze. [4]

Das Ligninsulfonat kommt aus der Zellstofferzeugung und fällt beim Sulfit-Prozess, wobei Holz mit schwefeliger Säure behandelt wird, an. Dieses ist wasserlöslich, wird mit Kalkmilch oder Magnesiumkauster versetzt und dann als Bindemittel eingesetzt. Es wird auch Binderit genannt. Für die Dichte wird die veraltete Einheit „Baumé“ verwendet, da diese in der Zellstoffindustrie nach wie vor Gebrauch findet. Ligninsulfonat fällt üblicherweise mit 30-32 Baumé an, dies entspricht etwa $1,3 \text{ g/cm}^3$ und hat einen Feststoffanteil von ungefähr 50 %. Der Schwefelanteil an elementarem Schwefel beträgt immer rund 6%. Durch die hohe Basizität von Ligninsulfonat eignet es sich nicht für Nicht-Basische Steine.

Nachfolgend eine Tabelle mit der Zusammensetzung einer Sulfitablauge, dessen Zusammensetzung abhängig vom verwendeten Holz sehr schwanken kann.

Bestandteile Sulfitablauge		
Bestandteile	Weichholz	Hartholz
	[m.-%]	[m.-%]
Ligninsulfonat	55	42
Hexose-Zucker	14	5
Pentose-Zucker	6	20
Ameisen- und Essigsäure	4	9
Harze	2	1
Asche	10	10
Andere	9	13
Summe	100	100

Tab. 2.1 Bestandteile Sulfitablauge [5]

Die Ligninsulfonate werden als Hauptemittent für Schwefeloxide im Abgas beim Brand von Feuerfestprodukte angesehen.

2.3.2 Stickstoffhaltige Bindesysteme:

Stickstoffhaltige Bindephasen sind Si_2ON_2 (Siliziumaluminiumoxinitrid), Si_3N_4 (Siliziumnitrid) oder Sialon (Siliziumaluminiumoxinitrid). Presslinge aus SiC-Korn, Silizium-Metallpulver oder gegebenenfalls Al_2O_3 werden in weitgehend sauerstofffreier Ofenatmosphäre bei ca. 1450°C gebrannt. Die dabei in situ entstehende Nitridphase bewirkt große Festigkeit auch bei hohen Temperaturen, sowie auch gute Korrosionsbeständigkeit. [4] Diese Bindung spielt im Zusammenhang mit NO_x -Emissionen keine Rolle.

2.3.3 Organische Bindemittel:

Zu organische Bindemittel zählen Stärken, wie auch das Dextrin, das als niedermolekulare Stärke bezeichnet wird. Dieses kann aus Maisstärke, Kartoffelstärke oder Reisstärke bestehen. Die genaue Zusammensetzung bei solchen Stärken hängt dann auch von der Ernte ab. Als groben Anhaltspunkt kann man sagen, dass Dextrin weniger Pyrolyseprodukte produziert als Ligninsulfonat [5]. Es wurden Anstrengungen unternommen Ligninsulfonat durch Stärken zu ersetzen. Folgende vier Bindemittel werden eingesetzt:

Dextrin ($C_6H_{10}O_5$): in Reinform weißes kristallines Pulver. Zersetzungstemperatur ab 200°C.

Paraffin (C_nH_{2n+2}): n zwischen 18 und 32. Schmelztemperatur ca. 60°C

Zitronensäure ($C_6H_8O_7$): Schmelztemperatur 153°C (wasserfrei) oder 100°C (Monohydrat).

Äpfelsäure ($C_4H_6O_5$): Schmelztemperatur 100 – 133 °C

Weiter sei noch **Optapix** zu erwähnen, das eine Marke von einem rein organischen Bindemittel von der Fa. Zschimmer & Schwarz ist. Dieses wird für Auslaufdüsen und nur in ganz geringen Mengen verwendet, sodass es keine Bedeutung für die Emissionen hat.

Magnotec ist ein Bindemittel das eigentlich nicht mehr verwendet wird. Es ist eine organische Suspension, die mit Cr_2O_3 vermischt wird.

2.4 Brennstoffe

Als Brennstoff wird in erster Linie Erdgas eingesetzt. Heizöl, Schweres Heizöl und Kohle werden zum Vergleich der Emissionen hier angeführt. LPG und CNG könnten in Zukunft eine größere Rolle als Energieträger spielen und werden deswegen zusätzlich angeführt.

Emissionen mit unterschiedlichen Brennstoffen					
Komponente	Einheit	Erdgas	Heizöl	Schweres Heizöl	Kohle
Staub	mg/m ³	1-20	1-30	5-50	30-150
NO _x	mg/m ³	20-200	20-200	20-200	20-200
SO _x	mg/m ³	10-300	10-300	30-500	30-500
HF	mg/m ³	1-20	1-20	1-20	1-20
HCl	mg/m ³	1-120	1-120	1-120	1-120

Tab. 2.2 Emissionen abhängig vom Brennstoff [2]

Vorliegende Tabelle zeigt, dass Erdgas bezogen auf Staub und Schwefel, die geringsten Emissionen hat. Im Kapitel 4.1.4.2 Schwefelemissionen wird noch genauer auf das Thema Schwefel in Brennstoffen eingegangen.

2.4.1 Erdgas

Erdgas ist die Hauptenergiequelle für die Feuerfestproduktion. Je nach Lage des Produktionsstandortes in Europa wird russisches Gas oder Gas aus der Nordsee verwendet. Nachfolgend die Zusammensetzung von russischem Erdgas:

Gasbeschaffenheit Russisches Erdgas H			
Zusammensetzung			
Kohlendioxid	CO ₂	Mol.-%	0,17
Stickstoff	N ₂	Mol.-%	0,82
Sauerstoff	O ₂	Mol.-%	<0,01
Methan	CH ₄	Mol.-%	96,99
Höhere KWs	C ₂ H ₆ +	Mol.-%	1,93

Tab. 2.3 Gasbeschaffenheit Russisches Erdgas H [N-ergie AG]

Nordseegas hat eine abweichende Zusammensetzung. Nordseegas wird zum Beispiel in Mainzlar verwendet.

Verbrennungskennwerte			
Luftbedarf	L ₀	m ³ /m ³	9,68
Abgasvolumen feucht	V	m ³ /m ³	10,64
Abgasvolumen trocken	V	m ³ /m ³	8,68
Abgas-Taupunkt	T	°C	59

Tab. 2.4 Verbrennungskennwerte für Erdgas [N-ergie AG]

Um eine optimale vollständige Verbrennung zu gewährleisten liegt der Luftbedarf bei 9,68 m³/m³. Wegen gesundheitlicher Schäden und Korrosionserscheinungen wird H₂S bereits vor der Gasverteilung größtenteils entfernt [6].

2.4.2 Heizöl

Heizöl hat in der Feuerfestindustrie keine Bedeutung, wird hier aber angeführt um einen Vergleich der Schwefelgehalte herstellen zu können. DIN 51603 unterscheidet vier Heizölqualitäten: extra leicht (EL), leicht (L), mittel (M) und schwer (S). Technische Bedeutung haben vorwiegend die erste und die letzte Gruppe. Heizöl EL ist dem Dieselmotorkraftstoff ähnlich und wird in erster Linie für Kleinf Feuerungen verwendet. Schweröl ist der Destillationsrückstand, lässt sich bei Umgebungstemperatur weder pumpen noch zerstäuben. Heizöl S eignet sich für Großfeuerungen. Wichtigste Eigenschaften sind die Heizwerte und die Zähigkeit. Heizöl extra leicht (HEL) beinhaltet max. 1000 mg Schwefel/kg, schwefelarmes max. 50 mg/kg und schweres Heizöl maximal 2,8 m.-%, das entspricht 2,8 g/kg. (Norm DIN EN 51603) [8]

2.4.3 LPG

Abkürzung für Liquefied Petroleum gas, wird auch NGL (Natural Gas Liquids) genannt und wird durch Kühlung und Kompression verflüssigt. Im Gegensatz zu Erdgas wird LPG nicht mit Pipelines transportiert, sondern über Schiffe und transportierbare Tanks. In Deutschland gilt hierfür die Technische Regel für Flüssiggas. LPG wird bei der Rohölförderung durch Entgasung des Rohöls produziert, oder setzt sich aus dem flüssigen Teil bei der Erdgasförderung zusammen. Die Gase Propan, Butan und deren Gemische bilden die

Hauptbestandteile und lassen sich bei niedrigem Druck und Normaltemperatur verflüssigen. Bei Druckentlastung vergasen sie sofort wieder. Flüssiggase werden nach der DIN 51622 klassifiziert. Sie enthalten max. 1,5 mg/kg Elementarschwefel und max. 50 mg/kg flüchtigen Schwefel, d.h. Schwefelbestandteile die sich leicht verflüchtigen. Die Heizwerte liegen für Propan bei 25,8 kWh/m³ und für Butan bei 33,72 kWh/m³. [9]

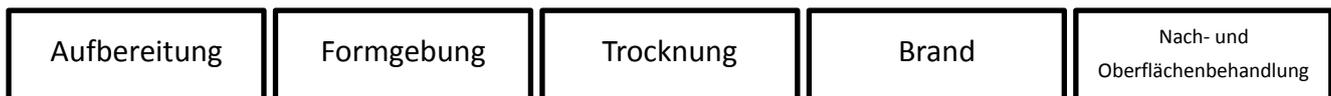
2.4.4 CNG

Abkürzung für Compressed natural gas, wird auf weniger als 1% des Volumens bei Standardbedingungen(0°C, 1,013 bar) komprimiert. Im Unterschied zu LPG wird es bei hohem Druck gespeichert. CNG beinhaltet sehr wenige Schadstoffe.

3 Thermische Verfahrensschritte in der Herstellung gebrannter Feuerfestprodukte

3.1 Allgemeines

Es wird nur auf die Herstellung gebrannter Feuerfestprodukte durch einen Tunnelofen eingegangen. Es soll hier nur angeführt werden, dass noch Spezialöfen wie Schacht- und Kammeröfen existieren. Die anderen Verfahrensschritte sind die Aufbereitung, Formgebung und Oberflächen- und Nachbehandlung. Das Herstellungsverfahren kann grob in folgende 5 Teilbereiche unterteilt werden.



Die Teilschritte Aufbereitung und Formgebung, sowie Nach- und Oberflächenbehandlung sind nicht Bestandteil dieser Arbeit und werden deswegen nicht weiter behandelt. Die nicht thermischen Verfahren sind in Bezug auf Emissionsbildung nicht so relevant wie die Trocknung und der Brand. Als erstes thermisches Verfahren wird die Trocknung beschrieben, danach genauer auf den Brand im Tunnelofen eingegangen.

3.2 Trocknung

3.2.1 Trocknertypen

Die Presslinge, vor allem große Formteile, müssen in den meisten Fällen vorsichtig und möglichst vollständig getrocknet werden um Trockenrisse oder Fehler nach dem Brennen zu vermeiden. Die Trockenzeit beträgt – je nach Steinformat und Trocknungsverhalten – mehrere Tage bis zu Wochen. Die Trocknung erfolgt in **Tunnel- oder Kammertrocknern**. Der Trocknungsprozess kann durch Messung der Luftfeuchtigkeit in der Trocknungsluft überwacht werden. [4]

Ein Spezialfall entsteht in Trieben durch die offene Abwärmenutzung vom Tunnelofen. Die Steine werden einfach oberhalb der Tunnelöfen gelagert bis sie den gewünschten Trocknungsgrad erreicht haben. Ein Nachteil einer offenen Trocknung ist die geringe Trocknungstemperatur. Ein anderer Nachteil ist, dass die Trocknung durch die Abwärme des Tunnelofens bestimmt wird und somit kein direktes Eingreifen in den Trocknungsprozess möglich ist.

Die Trocknung erfolgt in der Regel im Wärmeverbund mit der Kühlluft aus dem Tunnelofen in geschlossenen Heizsystemen. Die Abgasvolumina liegen zwischen 2000 und 5000 m³/h bei Kammer- und Durchlauftrocknern. Wenn Bindemittel eingesetzt werden können organische Bestandteile in der Abluft vorkommen. [10]

3.3 Brand im Tunnelofen

Ein Tunnelofen ist ein kontinuierlicher lang gebauter Ofen, der nur in der Mitte beheizt wird. Vom kühlen Eingang wird die Steinware immer weiter erhitzt bis zum heißesten Teil in der Mitte. Danach wird die Ware wieder abgekühlt bis auf nahezu Raumtemperatur. Ein Tunnelofen ist sehr energieeffizient, da die aufgewärmte Kühlluft zur Vorwärmung der Steinware genommen wird.

3.3.1 Funktion des Tunnelofens

Der Tunnelofen ist als Gegenstromwärmetauscher konzipiert. Die mit Steinen gepackten Wägen rollen in den Ofen während die Ofenluft abgesaugt wird. Ein Tunnelofen besteht aus drei Zonen, der Aufwärm- oder Aufheizzone, der Brennzone und der Kühlzone. Siehe nachfolgende Abbildung:

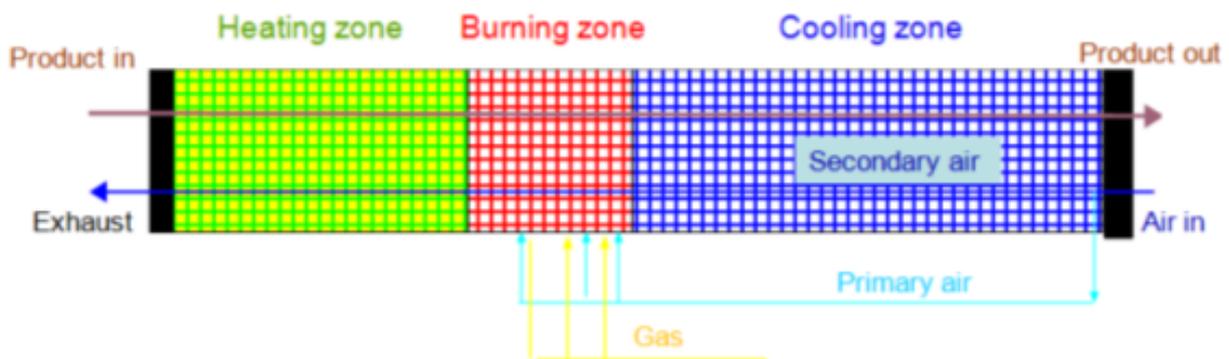


Abb. 3.1 Funktionsprinzip eines Tunnelofens Knowhow Book

Die Brennkurve beschreibt den Temperaturverlauf im Tunnelofen. Die Kurve ist abhängig von der Maximaltemperatur und wird über die Schubzeiten der Wägen sowie die Leistung der Brenner eingestellt. Die Maximaltemperaturen bei RHI Tunnelöfen betragen 1100 bis 1850 °C.

Am Anfang eines Tunnelofens sitzt eine Kammer mit 2 Türen um das Innere eines Tunnelofens vor der Außenluft zu schützen. Das Tunnelofenabgas wird in der Vorwärmzone entnommen. Der Volumenstrom wird automatisch geregelt und der Druck konstant gehalten.

In der Brennzone entsteht durch Umwandlungen, Reaktionen im festen Zustand, Rekristallisation, Schmelzphasenbildung sowie durch Lösungs- und Ausscheidvorgänge das charakteristische Gefüge des feuerfesten Werkstoffs. [4] Die Brennzone beginnt beim ersten und endet beim letzten Brenner. Die Brenner sitzen auf beiden Seiten des Ofens und können sich unten, in der Mitte oder oben befinden. Sie werden einzeln oder in Gruppen gesteuert. Der Tunnelofen wird über Erdgas beheizt. Es gibt verschiedene Brenner: Parallelbrenner, Drallobrenner, Kreuzbrenner und Spezialbrenner. In der Abkühlzone wird der Tunnelofen durch Umgebungsluft gekühlt, die außen am Tunnelofen vorbeigeführt wird.

Diese aufgewärmte Luft kann als Primärverbrennungsluft für den Tunnelofen oder für Trockner verwendet werden.

Nachfolgend eine typische Abbildung für einen mit Steinen besetzten Wagen in einem Tunnelofen. Die Steine sitzen auf feuerfesten Steinen die eine sehr hohe Temperatur, sowie Gewichtsbelastungen aushalten müssen. Damit die heiße Luft nicht nach unten strömt, wird eine Sandversiegelung als Tunnelwagenabdichtung gewählt.

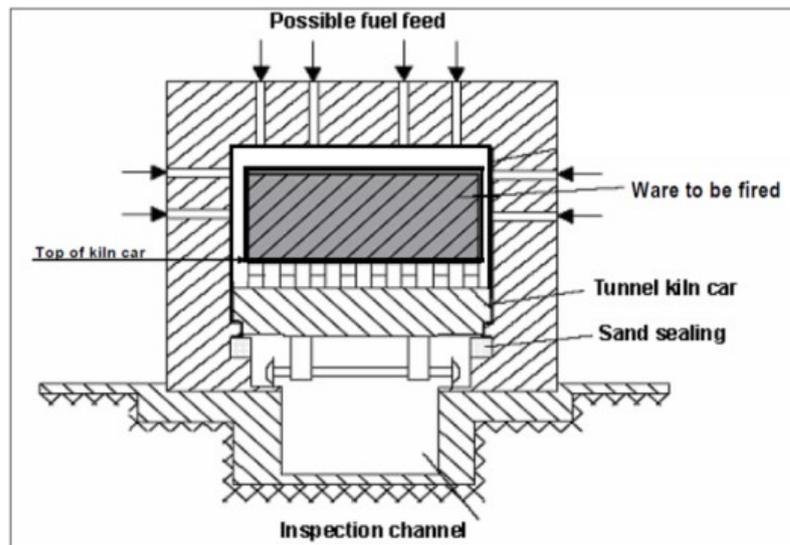


Figure 2.4: Cross-section of a tunnel kiln with a tunnel kiln car

Abb. 3.2 Tunnelofen mit Wagenkonstruktion (BVT)

Nachfolgend eine Tabelle mit den verschiedenen Reaktionen in unterschiedlichen Temperaturbereichen mit Bezug auf Emissionsbildung. Für Reaktionen in Hinblick auf Gefügebildung sei auf einschlägige Literatur verwiesen. Bis 200 °C verringert sich der Wassergehalt der Formlinge, danach bilden sich die ersten Schwelgase und der gebundene Kohlenstoff beginnt zu verbrennen. Ab 300 °C bilden sich die ersten Sulfate, ab 450 °C entweicht auch das chemisch gebundene Wasser. Der emissionsrelevante Temperaturbereich erstreckt sich über die ganze Temperaturspanne von 200 bis 1800°C.

Emissionsrelevante Temperaturfenster der Abgasentstehung	
Reaktionen	Temperaturbereiche
Austreiben der Restfeuchte	bis 200 °C
Bildung von Schwelgasen, Verbrennung von Kohlenstoff	200 - 900 °C
Pyritzeretzung und Bildung von Sulfat, SO ₂ und SO ₃	300 - 600 °C
Entweichen des chemisch gebundenen Wassers der Schichtminerale	ab 450 °C
Fluorfreisetzung von Mineralen	ab 550 °C
Kalzinierung von Karbonate (Calcit, Dolomit)	ab 700 °C
Fluorfreisetzung von CaF ₂	ab 900 °C
Zersetzung der Sulfate	ab 950 °C
Bildung von NO	ab 1300 °C

Abb. 3.3 Abgasrelevante Temperaturfenster der Abgasentstehung [10]

3.3.2 Vergleich verschiedener Tunnelöfen

In dieser Arbeit werden Tunnelöfen der Standorte Trieben, Radenthein und Mainzlar betrachtet. In diesen werden vor allem Magnesiasteine produziert. Bei den Magnesiasteinen sei zu beachten, dass es sehr viele verschiedene Formen von Steinen gibt bei einer sehr variablen Auftragsgröße, sowie sehr hohe Brandtemperaturen was zu hohen Besatzdichteunterschieden, sowie Unterschiede im spezifischen Energieverbrauch und Abgasvolumen führt. Daher erweist sich die Untersuchung und Vergleich in Bezug auf Emissionswerte von Tunnelöfen als schwierig, weil gleiche Ausgangsbedingungen nahezu ausgeschlossen werden können. Diese ergeben sich durch die unterschiedliche geschichtliche Entwicklung und Auftragslage in den jeweiligen Standorten.

In nachfolgender Tabelle befinden sich Betriebsdaten für verschiedene Tunnelöfen der Feuerfestindustrie aus dem BAT-Dokument für die Keramikindustrie.

Betriebsdaten von Tunnelöfen					
Tunnelofen	Einheit	Magnesiasteine	Schamottestein	Bauxitstein	Silikastein
Durchsatz	t/h	2 - 8	4	4	2,1
Tunnellänge	m	150	113	116	180
Querschnittsfläche	m ²	1,3 - 3	2,4	2,2	2,8
Besatzdichte	kg/m ³	1000 - 2500	600 - 1500	600 - 1300	700 - 1000
Brandtemperatur	°C	1760 - 1850	1260	1400	1450
Spezifischer Energieverbrauch (Trocknung + Brand)	kJ/kg	6000 - 9700	3200	4500	9050
Abgasvolumen	m ³ /h	15000 - 25000	10000 - 15000	10000 - 15000	1200
Abgastemperatur	°C	250 - 400	150 - 200	150 - 220	120

Abb. 3.4 Betriebsdaten von Tunnelöfen (BAT-Dokument)

In Trieben und Mainzlar befinden sich Parallelflussbrenner, in Radenthein dagegen Drallbrenner. In Mainzlar werden die Brenner oben angesetzt, in Radenthein und Trieben vertikal in der Mitte. Außerdem wird die Abwärme in den Standorten anders genutzt und teils sehr unterschiedliche Bindemittel verwendet. Abwärmenutzung und Bindemittelverwendung sind ersichtlich in nachfolgender Tabelle.

Abwärmenutzung und Bindemittel Standorte Trieben, Radenthein und Mainzlar			
Werk	Aggregat	Abwärmenutzung	Bindemittel
Triebe	Tunnelofen 1	Tunneltrockner, (Rekuperation außer Funktion)	Dextrin, Ligninsulfonat, Optapix, Magnotec
	Tunnelofen 2	Rekuperator (Eco neu); Tränke	Dextrin, Ligninsulfonat, Optapix, Magnotec
Radenthein	Tunnelofen 1	ORC Anlage	Ligninsulfonat, Dextrin
	Tunnelofen 3	ORC Anlage	Ligninsulfonat, Dextrin
Mainzlar	Tunnelofen 1	Trockner, Verbrennungsluftvorwärmung	Ligninsulfonat
	Tunnelofen 2	Trockner, Verbrennungsluftvorwärmung	Ligninsulfonat

Abb. 3.5 Abwärmenutzung und Bindemittel in den Werken Trieben, Radenthein und Mainzlar

Dextrin und Ligninsulfonat, Optapix und Magnotec wurden bereits im Kapitel 2.3 Bindemittel beschrieben.

3.3.3 Emissionen aus dem Tunnelofen

Im BAT-Dokument für keramische Industrie sind typische Schadstoffkonzentrationsbereiche für verschiedene Produktpaletten für Abgase aus Tunnelofen angegeben. Üblicherweise werden die Staub, CO und VOC-Grenzwerte überschritten. Zu den Grenzwerten mehr im Kapitel 4.2. Der Sauerstoffbezugswert beträgt 18 vol.-%.

Schadstoffkonzentrationen im Abgas des Brennprozesses			
Emissionskomponente	Konzentration [mg/m ³]		
	Magnesia	Alumina	Silika
Produkt			
Staub	8 - 35	5 - 80	10 - 25
NO _x als NO ₂	110 - 470	30 - 250	5 - 100
SO _x als SO ₂	90 - 580	10 - 430	20 - 150
CO	12 - 180	30 - 150	10 - 50
Anorganische Fluorgase als HF	0,5 - 1,5	5 - 50	1 - 3

Tab. 3.1 Schadstoffkonzentration aus Brennprozessen (BAT), 18 vol.-%

Nachfolgend eine Tabelle mit den Schadstoffkonzentrationen bei einer Produktion von Chrom-Magnesia-Steinen. Staub und Stickoxide werden in der Feuerzone geformt, dessen Bildung hängt vom Sauerstoff-Brennstoffkoeffizienten ab. Die Durchschnittskorngröße der Partikel beträgt 0,3 µm, minimal 0,04 µm und maximal 1 µm. [11] Der Staub ist somit sehr fein. Der Sauerstoffbezug ist unbekannt, wird sich aber im Bereich von 16-18 vol.-% bewegen aufgrund des Vergleichs mit dem BAT-Dokument und Abgasmessungen aus dem Standort Trieben.

Schadstoffkonzentration von Chrom-Magnesia		
Staub	110 - 150	mg/Nm ³
davon Cr ₂ O ₃	5 - 7	mg/Nm ³
NO _x	20 - 35	mg/Nm ³
SO ₂	25 - 40	mg/Nm ³
SO ₃	30 - 70	mg/Nm ³
CO	100 - 125	mg/Nm ³

Tab. 3.2 Schadstoffkonzentration von Chrom-Magnesia-Steinen[11], 18 vol.-%

Im Vergleich dazu eine Abgasanalyse der Tunnelöfen vom Standort Trieben aus dem Jahre 2006 durchgeführt vom TÜV Österreich. Die nun strengeren Grenzwerte von Staub, CO und C_{org}(VOC) wurden überschritten und eine Abgasreinigung wurde notwendig. Der Sauerstoffbezugswert beträgt 18 vol.-%. Die Partikelgröße wurde in dieser Messung nicht gemessen, jedoch eine eigene Korngrößenanalyse zeigt, dass 90% des Staubes kleiner als 3 µm sind, und 50% des Staubes kleiner als 0,5 µm. Somit ist dieser Staub auch sehr fein.

Abgasdaten von Trieben		
Abgasvolumen	31200	Nm ³ /h tr.
Abgasvolumen	66000	Bm ³ /h f.
Temperatur	240	°C
O ₂	18	vol.-%
Staub	35	mg/m ³
NO _x	206	mg/m ³
CO	292	mg/m ³
SO ₂	110	mg/m ³
C _{org}	170	mg/m ³

Tab. 3.3 Abgasdaten von Trieben aus 2006

Für eine genauere Analyse der Abgase siehe Kapitel 6 Vergleich einzelner Maßnahmen zwischen Radenthein, Mainzlar und Trieben, worin die Auslegungsgrundlagen für die Abgasreinigungsanlagen beschrieben sind.

4 Schadstoffe, Emissionen und rechtliche Rahmenbedingungen

4.1 Schadstoffe beim Brennen und ihre Entstehungsmechanismen

4.1.1 Allgemeines

Durch das Brennen der Steine im Tunnelofen entstehen viele Emissionen, aber nicht für alle sind Grenzwerte definiert. Die behandelten Schadstoffe in dieser Arbeit sind in folgender Tabelle mit 18 vol.-% Sauerstoffbezug aufgelistet:

Schadstoffübersicht				
Schadstoff	Name	Grenzwert	Einheit	Relevanz
Staub	Staub	20	mg/m ³	+++
NO _x	Stickoxide	500	mg/m ³	+++
SO _x	Schwefeloxide	500	mg/m ³	++
CO	Kohlenstoffmonoxid	100	mg/m ³	+++
VOCs	Volatile Organic Compounds	20	mg/m ³	+++
HF	Fluorwasserstoff	10	mg/m ³	+

Tab. 4.1 Schadstoffübersicht; Relevanz gegenüber Grenzwerteinhaltung (+) wenig relevant, (++) relevant, (+++) sehr relevant; 18 vol.-%

Bis auf Fluorwasserstoff sind alle Emissionen in Bezug auf die Einhaltung der Grenzwerte sehr relevant. Das größte Problem stellen die VOCs dar, da dieser Grenzwert ohne Abgasreinigung überschritten würde.

4.1.2 Staub

4.1.2.1 Allgemeines

Bei Verbrennungen entsteht abhängig von der Brennstoffart entweder mehr oder weniger Staub. Bei Verbrennung von festen Brennstoffen wie Kohle entsteht mehr Staub als bei der Verbrennung von Erdgas. Staubminderungsmaßnahmen waren die ersten industriellen Umweltschutzmaßnahmen die es gab, da man sie mit freiem Auge wahrnimmt und große Gesundheitsschäden verursachen können. Nachfolgend eine Einteilung von unterschiedlichen Stäuben, nach Partikelgröße und nach Staubart:

Einteilung von Staub		
Unterteilung nach Partikelgröße		Unterteilung nach Staubart
Grobstaub	∅ > 10µm	Faserstaub
Inhalierbarer Staub	∅ < 10µm PM10	Gesteinsstaub
Lungengängiger Staub	∅ < 2,5µm PM2,5	
Ultrafeine Partikel	∅ < 0,1µm UP	

Tab. 4.2 Einteilung von Staub

Staub kommt meist in Form von Rauch, Ruß, Aerosolen und Mineralstäuben vor.

Die Zusammensetzung von Staub ist wichtig für das Korrosionsverhalten und weitere Abscheidemechanismen. Zum Beispiel für eine RTO (Regenerative thermische Oxidation) sind Staubkonzentration kleiner 5 mg/m^3 notwendig um den Wabenkörper nicht zu sehr zu verschmutzen. Siehe Kapitel VOC-Abscheidung 5.6.

Eine genaue Analyse des Staubes kann durch Röntgendiffraktionsspektrometrie erfolgen.

4.1.2.2 Entstehungsmechanismen von Staub

4.1.2.2.1 Mechanisch

Im Tunnelofen ist eine **Sandabdichtung** installiert, damit die heiße Luft im Tunnelofen nicht oder nur schwer unter den Ofenwagen wandern kann um so die Energiekosten niedrig zu halten. Die Sandabdichtungen müssen immer wieder mit Sand nachgefüllt werden, da der Sand durch das Labyrinth durchwandert. Durch Reibung der Sandkörner aneinander und mit den umgebenden Materialien entstehen feinere Kornfraktionen, die vom Abgas leichter mitgerissen werden und somit als Staubemissionen gemessen werden können. Der Sand besteht aus MgO-Sinter der 96 – 97 % aus MgO besteht.

Setzersand wird beim händischen Setzen der Steine auf die Ofenwagen verwendet und kann in die Luft gewirbelt werden und sich so auf die Staubemissionen auswirken. Dieser Sand wird aber nur im Werk Trieben verwendet, da in den anderen Werken Roboter das Setzen übernehmen und dabei kein Setzersand mehr gebraucht wird. Diese Art der Staubbildung spielt aber eine nahezu unbedeutende Rolle bezüglich Staubemissionen.

4.1.2.2.2 Chemisch

Bei der Verbrennung entsteht Staub durch chemische Reaktionen. Besonders bei unvollständigen Verbrennungen kommt es zur **Ruß-Bildung**. Durch **Kondensieren** von Verbrennungsprodukten kommt es auch zur Staubbildung. Nicht brennbare Bestandteile des Brennstoffes fallen als **Asche** an. Die sich im Abgas befindende Asche wird als Flugasche bezeichnet. Bei Erdgasverbrennung fallen erfahrungsgemäß wenig nicht brennbare Stoffe an.

Die **Rekristallisation** von niedrigschmelzenden Bestandteilen der Bindemittel kann ebenfalls zu einer erhöhten Staubfracht führen. Um die Frage der Rekristallisation genau beantworten zu können müssen stoffspezifische Daten, wie Schmelzpunkt und Taupunkt und vorherrschende Temperaturen untersucht werden.

Zum Thema **Pyrolyseprodukte** wurde im Jahr 2008 eine Diplomarbeit angefertigt mit dem Titel „Pyrolyseprodukte von Stärken und Ligninsulfonaten“ von Herrn DI Trötzmüller. Diese sagt, dass ca. 70% des Staubes und VOCs aus den Pyrolyseprodukten des Ligninsulfonates stammen. Diese Pyrolyseproduktemissionen hängen sehr stark von der Temperatur,

Verweilzeit und Ofenatmosphäre ab. Die Hauptpyrolyse findet zwischen 200°C und 850 °C statt[5]. Durch die große Anzahl an verschiedenen Pyrolyseprodukten und Zersetzungstemperaturen kann keine genaue Aussage darüber getroffen werden welche Produkte als Staub abgeschieden werden können. Für die VOCs siehe Kapitel 4.1.6 Organische Stoffe.

4.1.2.3 Staubanalyse

Nachfolgend befindet sich eine Staubanalyse des Abgases von Trieben und Radenthein. Der Staub wurde dem Abgas entnommen und mittels eines Röntgendiffraktionsspektrometers analysiert. SO₃ macht in beiden Abgasen den größten Massenanteil aus, das aus dem SO₂ gebildet wird. Der MgO-Anteil ergibt sich wahrscheinlich aus dem Abrieb der Sandabdichtung. Die anderen Oxide der Feuerfestgrundstoffe wie Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃ ergeben sich aus den Rohstoffen sowie Fe₂O₃ als Verunreinigung der Rohstoffe. Na₂O wird wahrscheinlich wegen dem Bindemittel Ligninsulfonat gefunden, da sich Na₂O, sowie K₂O, P₂O₅, V₂O₅ und ZnO in Biomasse anreichern und dann bei der Verbrennung wieder freigesetzt werden.

Staubanalysen		
	Trieben	Radenthein
Parameter	Anteil in %	Anteil in %
MgO	8,58	0,5
Al ₂ O ₃	0,71	<0,1
SiO ₂	0,88	0,1
CaO	1,65	0,3
Cr ₂ O ₃	8,03	4
Fe ₂ O ₃	2,82	2
ZrO ₂	0,09	<0,1
F		<0,5
Na ₂ O	23,37	5
P ₂ O ₅	0,36	2
SO ₃	36,47	56
Cl	0,98	0,1
K ₂ O	8,23	20
MnO		<0,1
As ₂ O ₃		0,3
CuO	0,21	0,3
MoO ₃	0,04	
NiO	0,05	
PbO	0,16	1,2
V ₂ O ₅	0,12	0,1
ZnO	7,27	7,3
TiO ₂		<0,1
Summe	100	100

Tab. 4.3 Staubanalyse im Abgas

Zur Korngrößenverteilung des Staubes: 90% des Staubes haben die Korngröße kleiner als 3 µm, und 50% des Staubes sind kleiner als 0,5 µm.

4.1.3 Stickoxide

4.1.3.1 Allgemeines

Im diesem Kapitel geht es vor allem um Stickstoffoxidbildung bei einer Verbrennung mit Erdgas. Stickstoffoxide entstehen bei Verbrennungsprozessen durch Oxidation des Stickstoffs mit Sauerstoff.

NO ist mit 95% der überwiegende Anteil der NO_x -Emissionen. Nach einigen Stunden wird NO an der Atmosphäre bei ausreichend vorhandenem Sauerstoff zu NO_2 oxidiert, wobei besonders Ozon als Oxidationsmittel dient. Deshalb werden NO_x -Werte umgerechnet als NO_2 angegeben. Es muss bei der Emissionsminderung in feuerungstechnische Primärmaßnahmen und prozessnachgeschaltete Sekundärmaßnahmen unterschieden werden. [12] Die NO-Bildung ist endotherm.

In Erdgas kann auch gasförmiger Stickstoff in einer Konzentration von 0,5 – 20 m.-% vorliegen. [13] Es wird aber davon ausgegangen, dass der Brennstoff-Stickstoff durch die hohen Temperaturen im Brennraum im Gegensatz zum thermischen Bildungsmechanismus eine geringe Bedeutung an der NO_x -Bildung hat.

Die Konzentration der Stickstoffatome steigt mit der Temperatur. Nachfolgendes Diagramm zeigt die relative Wichtigkeit der NO_x -Emission in Abhängigkeit der Temperatur.

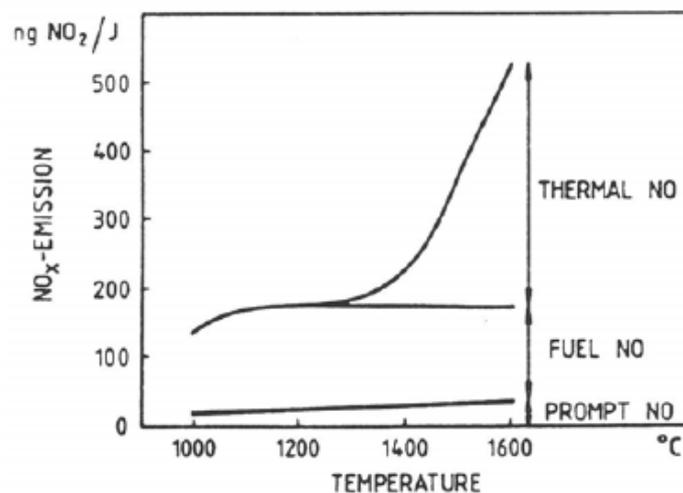


Abb. 4.1 Einfluss der Temperatur auf thermisches, Brennstoff und promptes NO_x aus [13] nach [Hupa et al., 1989, Bild von Kilpinen, 1990]

4.1.3.2 Entstehungsmechanismen

Man unterscheidet drei Mechanismen, die von den jeweiligen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen, der Verweilzeit und der Brennstoffart abhängen: Das Brennstoff-NO, das thermische NO und das prompte NO. Bei dem Brennstoff-NO werden die Stickstoffanteile aus dem Brennstoff zu NO oxidiert. Die Oxidation erfolgt ab etwa 600°C. Das thermische NO wird bei hohen Temperaturen ab 1300°C aus den Stick- und

Sauerstoffanteilen der Verbrennungsluft gebildet. Das prompte NO entsteht durch kurzlebige Radikale, die sich bei der Verbrennung bilden. Dieser Bildungsmechanismus ist praktisch ohne Bedeutung. [12]

Es wird nur auf das thermische NO eingegangen, da die Bildung von prompten, sowie Brennstoff-NO durch die Verwendung von Erdgas eine sehr geringe Rolle spielt.

4.1.3.2.1 Thermisches NO (Zeldovich-NO)

Bei diesem Mechanismus wird das N₂-Molekül in N-Atome aufgebrochen, aber eine direkte Oxidation ist zu langsam um in einer Verbrennung stattzufinden.



Deshalb erfolgt eine Kettenreaktion, die durch ein Sauerstoffatom beginnt. Diese zwei Reaktionen nennt man den Zeldovich-Mechanismus.



Mit weniger Sauerstoff, also unterstöchiometrischen Bedingungen spielt der Sauerstoff als Oxidationsmittel eine geringere Rolle. Das Stickstoffatom wird mehrheitlich durch das Hydroxid-Radikal oxidiert.



Unter diesen drei Reaktionen ((4.2), (4.3), (4.4)) versteht man den erweiterten Zeldovich-Mechanismus.

Nachfolgend ein vereinfachter Zusammenhang für NO-Bildung, für die Annahme, dass die Anzahl der Stickstoffatome quasistationär bleibt.

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2 * k_1 * [O] * [N_2]$$

Eine Minimierung des NO wird demnach durch die Verringerung

- des Geschwindigkeitskoeffizienten k₁ (d.h. Verringerung der Temperatur),
- der [O] Radikale oder
- der [N₂] Moleküle

erzielt. Speziell ab 1600 °C wird die Bildung von NO beschleunigt. [8]

Bei industriellen Gasfeuerungen wird NO_x als NO₂ zwischen 100 und 800 mg/m³ freigesetzt, das entspricht 0,4 bis 3,4 g/kg Brennstoff oder 85 bis 700 mg/kWh Feuerungsleistung [6]. Während einer Verbrennung entstehen üblicherweise mehrere hundert mg/Nm³ NO.

4.1.4 Schwefelemissionen

4.1.4.1 Allgemeines

Allgemein gesehen sind schwefelhaltige Brennstoffe die größte Quelle für Schwefelemissionen. Durch die Verwendung von entschwefeltem Erdgas, wie dies in der Feuerfestindustrie der Fall ist tritt das Bindemittel Ligninsulfonat als größter Schwefelemittent hervor. Bei Pyrolyse (unter reduzierenden Bedingungen) entsteht H_2S , in oxidierender Atmosphäre SO_2 . Es gibt einige Schwefelsenken, z.B. als molekularen Schwefel, Schwefelsäure oder Rauchgasentschwefelungsprodukte wie Gips, teilweise auch in Flug- oder Bodenasche. Schwefelemissionen müssen vermieden werden, um sauren Regen und gesundheitliche Schäden zu vermeiden [13].

Sekundärmaßnahmen lassen sich in trockene, halbtrockene und nasse Entschwefelungsarten einteilen, mit regenerierbaren und nicht regenerierbaren Sorbentien. H_2S -Emissionen spielen in der Feuerfestindustrie eine geringe Rolle, weil die in der reduzierenden Ofenatmosphäre entstehenden H_2S -Emissionen auf dem Weg durch die Abgasrohrsysteme zu SO_2 oxidieren [13]. Es verbrennt an Luft zu SO_2 . Die Zündtemperatur liegt bei 270 °C. Schwefeltrioxidemissionen treten nur in sehr kleinen Konzentrationen im Abgas auf, sodass man sie meist vernachlässigen kann [14].

4.1.4.2 Einfluss von Rohmaterialien und Brennstoffe

In festen Brennstoffen liegt Schwefel z.B. als Pyritischer Schwefel (FeS_2), Sulfate (Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $FeSO_4$) und organischer Schwefel vor. Organischer Schwefel ist in diesen Brennstoffen als Sulfide, Merkaptane, Bisulfide, Thiophene und Thiopyrone, etc., gebunden. [13] In natürlich und synthetisch geformten gasförmigen Brennstoffen (Erdgas und z.B. Kokereigas) liegt Schwefel generell als H_2S und in sehr geringem Anteil auch an COS vor. [6] Nachfolgend ein Überblick über den Schwefelgehalt verschiedener Brennstoffe:

Schwefelgehalt Brennstoffe		
Kohle	0,2-5	m.-%,tr.
Erdöl	1-4	m.-%,tr.
Erdgas	0,0005-0,02 ^a	m.-%,tr.
Leichtes Heizöl	<0,5	m.-%,tr.
Schweres Heizöl	<5	m.-%,tr.
LPG	n.n.	m.-%,tr.
CNG	n.n.	m.-%,tr.

Tab. 4.4 Schwefelgehalte Brennstoffe [6], [13]^a, n.n. steht für nicht nachweisbar

Auch wenn H_2S auf Emissionen haben, führen sie sehr wohl bei geringen Konzentrationen zu Geruchsbelästigungen. Siehe Kapitel 4.1.8 Gerüche

4.1.4.3 Entstehung von Schwefel-Emissionen

Nachfolgend die wichtigsten Reaktionen für Schwefelemissionen. Die Reaktionen lassen sich in vier Phasen einteilen. In die Entgasung, die Verbrennung, die Gasphasenreaktionen und die Schwefeltrioxid bzw. Schwefelsäurebildung. Die Schwefeloxide entstehen hauptsächlich im oberen Temperaturbereich bei ca. 950°C durch die Zersetzung von Sulfaten [10].

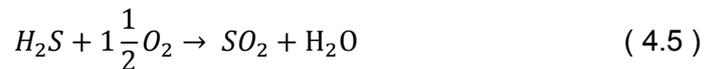
Entgasung/Pyrolyse:



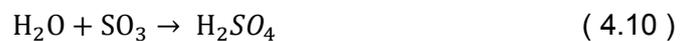
Verbrennungsreaktionen:



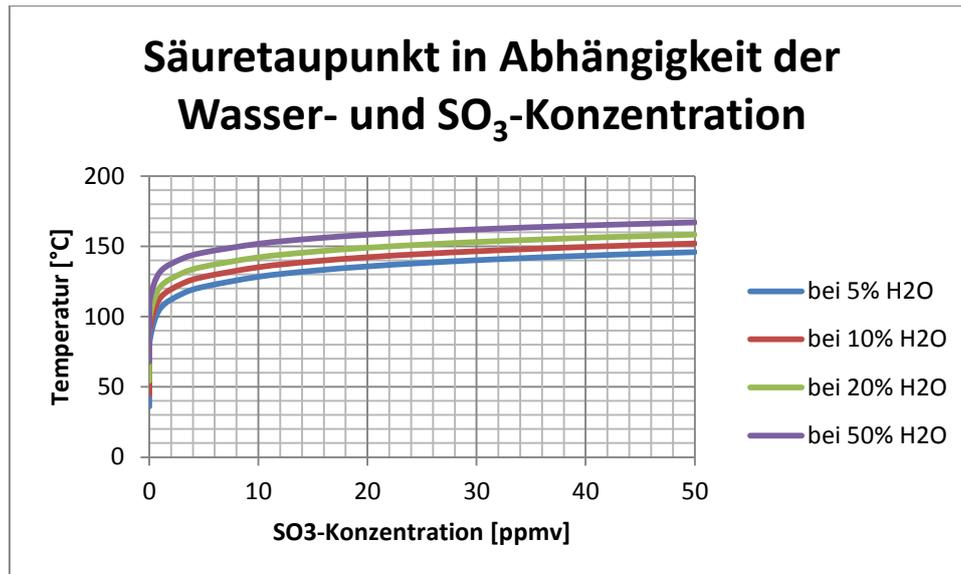
Gasphasenreaktionen:



Schwefeltrioxid- und Schwefelsäurebildung:



Die Oxidation von SO_2 zu SO_3 ist eine sehr langsame Reaktion, die mehr als 1100°C benötigt. Bei der Anwesenheit von Katalysatoren wie die Oxide von Vanadium, Nickel und Eisen beginnt die Reaktion schon bei 500°C. Bei nachfolgender Kühlung verbindet sich das SO_3 mit Wasser zu H_2SO_4 . Der Taupunkt von Schwefelsäure hängt von der SO_3 - und Wasserkonzentration im Gas ab. [13] Die Schwefelsäure führt dann zu Korrosion in den Abgaskanälen. Schon wenige ppm SO_3 im Rauchgas erhöhen den Taupunkt weit über 100°C, typischerweise um die 130°C bis 155°C. Eine einfache Näherungsformel zur Abschätzung des Schwefelsäuretaupunktes bietet die Gleichung nach Pierce. Vanadium hat Katalysatorwirkung bei der Bildung von SO_3 .

Tab. 4.5 Säuretaupunkt in Abhängigkeit der Wasser- und SO₃-Konzentration, Formel nach Pierce

4.1.5 Kohlenmonoxide

4.1.5.1 Allgemeines

Kohlenmonoxid gehört zu den Produkten einer unvollständigen Verbrennung so wie VOCs und PAHs in Folge von Sauerstoffmangel. CO ist ein Zwischenprodukt für die CO₂-Bildung. Schlechte Vermischung von Brennstoff mit Luft, zu geringe Verbrennungstemperatur, zu geringe Verweilzeit in der Flamme oder Luftmangel sind die wichtigsten Parameter für CO im Abgas. Die Mindestluftmenge für eine vollständige Verbrennung hängt von der Vermischung zwischen Brennstoff und Luft ab.[6]

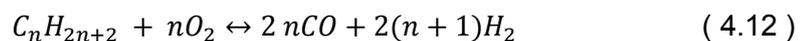
4.1.5.2 Entstehung von CO-Emissionen

Aus folgenden Reaktionen lässt sich die CO-Entstehung ableiten.

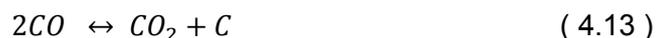
Hauptreaktion ist die endotherme heterogene Wassergasreaktion:



Partielle Oxidation aus Kohlenwasserstoffen:



Das Boudouard-Gleichgewicht:



Homogene Wassergasreaktion:



Aus Methan und Wasserdampf:



CO entsteht aus dem organischen Anteil des Erdgases. Der CO-Abbau erfolgt dann in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch ein Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den CO-Abbau in Abhängigkeit vom Temperaturbereich ist gegeben. Im Tunnelofen entsteht aufgrund prozesstechnischer Notwendigkeit CO, da eine reduzierende Atmosphäre im Tunnelofen gewährleistet werden muss. Minimale NO_x-Emissionen sind nur erreichbar zu Lasten der CO-Emission.

Der Kohlenstoffwhisker, auch bekannt unter dem Namen Boudouard-Gleichgewicht beschreibt den CO-Zerfall bei Temperaturen kleiner 900°C. ($2 \text{ CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) Bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf der CO-Seite. [4]

Bei 1820°C kommt es zu einer Redoxreaktion zwischen Magnesia und Kohlenstoff vor allem in Magnesiakohlenstoffsteinen, bei der CO entsteht. ($\text{MgO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Mg} + \text{CO}$) [4]

4.1.6 Organische Stoffe VOCs

4.1.6.1 Allgemeines

Als VOCs (Volatile Organic Compounds, sprich Flüchtige Organische Verbindungen) werden hauptsächlich niedere Kohlenwasserstoffe bezeichnet (C₁ ~ C₄), wie Paraffine (z.B. Alkane, C_nH_{2n+2}), Olefine (z.B. Alkene, C_nH_{2n}), Aldehyde (z.B. Formaldehyd), Ketone (z.B. Azeton) und Aromate (z.B. Benzen, Toluol, Benzaldehyd, Phenol). VOCs lassen sich von PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons, sprich Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) abgrenzen, die sich vor allem im Teer befinden. PAHs können sich wiederum zu VOCs oder Ruß bilden. CO, Methan und halogenierte Kohlenwasserstoffe zählen nicht zu den VOCs. CO wird eigens im Kapitel Kohlenmonoxide behandelt. Die Konzentrationen von VOCs im Abgas betragen allgemein weniger als 1 %-vol. und beinhalten einen Cocktail an verschiedensten Verbindungen. Wichtige Parameter sind der untere und obere Flammpunkt des VOC/Luft-Gemisches. Gasgemische unter dem unteren Flammpunkt können entweder durch VOC-Verbrennung, -Kondensation oder -Adsorption gereinigt werden[13].

Hier sei wiederum, wie schon im Kapitel Staub, die Diplomarbeit von Herrn DI Troitzmüller erwähnt, die eine genaue Untersuchung der Pyrolyseprodukte aus den Bindemittel und der Bildung von VOCs zeigt.

Benzol, Formaldehyd, Acetaldehyd und Phenol wurden in Abgasen gefunden, aber auch zum Teil andere Substanzen wie Ameisen- und Essigsäure, Toluol und Aceton im Spurenbereich [10].

4.1.6.2 Entstehungsmechanismen von VOCs

Nachfolgend ein Thermogravimetrie-Diagramm mit Gewichtsverlust gegen Temperatur aufgezeichnet. Nahezu 100 % des Ligninsulfonates werden zu Pyrolyseprodukten umgesetzt, die sich dann als VOC im Abgas messen lassen. Die obere Linie beschreibt die

Abdampftrate (Gewichtsverlustrate) und die untere Linie den Gewichtsverlust in Prozent. Ab 100 °C verdampft das Wasser, danach nach und nach die anderen Bestandteile. Ab 800 °C gibt es keinen nennenswerten Gewichtsverlust mehr. Neben Wasser, CO₂, CO und weiteren bei Raumtemperatur gasförmigen Stoffen (z.B. NO_x, SO₂) und Stäuben, entstehen bei den hohen Temperaturen im Ofen aus den organischen Bindemitteln eine komplexe Mischung an organischen Pyrolyseprodukten [5].

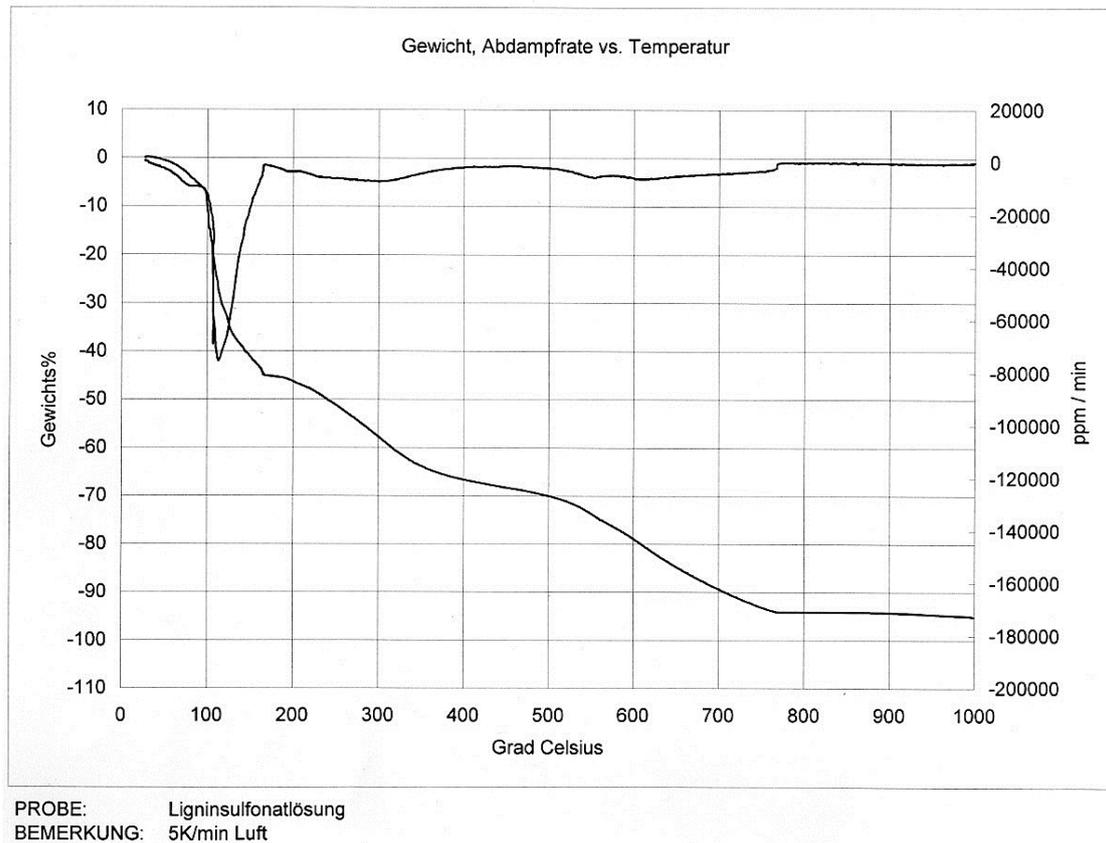


Abb. 4.2 Thermogravimetrie-Diagramm einer Ligninsulfonatlösung [5]

4.1.7 Fluorwasserstoff

4.1.7.1 Allgemeines

Flussspat auch bekannt unter Fluorit(CaF₂) oder Kryolith (Na₃[AlF₆]) befindet sich in ganz geringen Spuren in den natürlichen Rohstoffen. Die Fluoremission hängt von der mineralogischen Zusammensetzung des Rohstoffes ab, der maximalen Brenntemperatur, sowie der gewählten Brennkurve ab. Kann bei der Schamotteherstellung entstehen oder auch wenn Kohle als Brennstoff verwendet wird. [10]

4.1.7.2 Entstehungsmechanismen von HF-Emissionen

Entsteht vor allem beim Brennen von Ton. Zwischen 550°C und 1020°C wird Fluor als gasförmiger Fluorwasserstoff freigesetzt. Calcit (CaCO₃) verzögert die Freisetzung durch Bildung von Kalziumfluorid. Oberhalb von 900°C wird Kalziumfluorid oxidiert, dadurch

entsteht auch Fluorwasserstoff. Man spricht im Tunnelofen auch von einem Fluorkreislauf da die Adsorption bei niedrigen Temperaturen und Desorption bei hohen Temperaturen erfolgt. [10] Nachfolgende Skizze soll den Freisetzungskreislauf von Fluor darstellen.

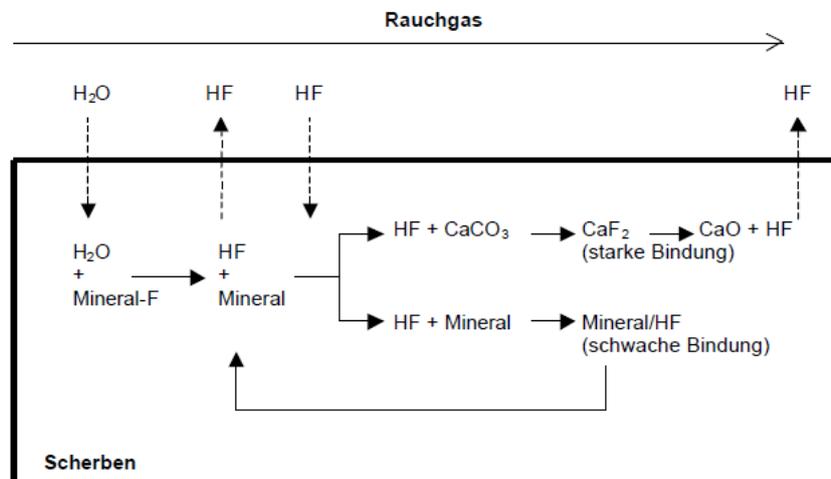


Abb.10 Schematische Darstellung des Mechanismus der Fluoridemission (mod. nach DENISSEN et al., 1998)

Abb. 4.3 Mechanismus der Fluoridemission (nach Denissen et al., 1998) [10]

4.1.8 Geruchsemissionen

Hinsichtlich Emissionen sind auch Gerüche von Interesse, da sie von Nachbarn als Gefahr wahrgenommen werden können. Gerüche können mit dem Wind relativ viele Menschen belästigen. Das Problem ist, dass schon zahlreiche Gerüche bei sehr geringen Schwellenwertkonzentrationen feststellbar sind. Die unangenehmsten Gerüche stammen von Stoffen, die Schwefel und Stickstoff enthalten. Diese heißen Merkaptane oder Amine. Man unterscheidet zwischen Wahrnehmungsschwellen und Erkennungsschwellen. Folgende Tabelle enthält drei wichtige Geruchsemittenten und dessen Wahrnehmungsschwellen.

Geruchwahrnehmungsschwellen				
Bezeichnung	Formel	Wert	Einheit	Geruch
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	0,02	ppm	Fauler Ei
Methylmerkaptan, Methanthiol	CH ₃ SH	0,002	ppm	Verdorbenes Kohlen
Ammoniak	NH ₃	5 ^a	ppm	Charakteristisch stechend

Tab. 4.6 Wahrnehmungsschwellen für Geruchsstoffe [15], ^a[16]

Als Vergleichswert für Schwefelwasserstoff ist der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration): 7,1 mg/Nm³, dies entspricht ca. 5 ppm und ist ein 8-Stunden-Mittelwert.

4.2 Nationale Rechtliche Rahmenbedingungen und Grenzwerte

4.2.1 Allgemeines

Emissionen sind nach dem Stand der Technik zu begrenzen. Für eine Reihe von Branchen sind konkrete Grenzwerte festgelegt. Für die Feuerfestindustrie in Österreich gilt eigentlich die Gewerbeordnung, da die Tunnelöfen nicht unter Großfeuerungsanlagen fallen. Für Schachtöfen gelten andere Bestimmungen als für Tunnelöfen.

4.2.2 Gewerbeordnung

Gewerbetreibende dürfen Maschinen, Geräte, Ausrüstungen oder deren Teile oder Zubehör in Verkehr bringen, wenn keine Gefahren für das Leben oder die Gesundheit von Personen herbeigeführt werden können.

Die in den BVT-Merkblättern enthaltenen BVT-Schlussfolgerungen sind als Referenzdokumente für die Genehmigung, die wesentliche Änderung und die Anpassung von IPPC-Anlagen anzuwenden. Der Stand der Technik (beste verfügbare Techniken – BVT) ist der auf den einschlägigen wissenschaftlichen Erkenntnissen beruhende Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen, Bau- oder Betriebsweisen, deren Funktionstüchtigkeit erprobt und erwiesen ist.

Feuerfestproduktionsanlagen mit einer bestimmten Kapazität sind eine IPPC-Anlage nach Gewerbeordnung, Anlage 3:

3.5	Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse, insbesondere von Dachziegeln, Ziegelsteinen, feuerfesten Steinen, Fliesen, Steinzeug oder Porzellan mit einer Produktionskapazität von mehr als	75 t/d und einer Ofenkapazität von über 4 m ³ und einer Besatzdichte von mehr als 300 kg/m ³ pro Ofen
-----	--	---

Tab. 4.7 Kriterium für IPPC-Anlage [17]

4.2.3 E-PRTR / EPER

Abkürzung für European Pollutant Release and Transfer Register. Ein europaweites Register, das Informationen über umweltrelevante Daten zu industriellen Anlagen bereitstellt. Seit 2007 werden für jede Anlage die emittierten Schadstoffe dargestellt. Die emittierten Schadstoffe müssen für jedes Jahr von den Betreibern großer Industriebetriebe an dieses Register weitergeleitet werden. Genauer in der EG-PRTR-Verordnung (166/2006/EG). Die Daten werden von den zuständigen Behörden gesammelt und geprüft und vom Umweltbundesamt an die Europäische Kommission übermittelt. 2011 zum Beispiel hat die Veitsch Radex GmbH&Co OG in Trieben laut E-PRTR-Webseite 166 t NO_x freigesetzt. EPER (European Pollutant Emission Register) ist die Vorgängerberichtspflicht für E-PRTR. [18]

4.2.4 IE-Richtlinie / IPPC-Richtlinie

Die IE-Richtlinie (Industrieemissions-Richtlinie) hat im Jahr 2010 die IPPC-Richtlinie (Integrated Pollution Prevention and Control) abgelöst. Die IPPC-Richtlinie (IVU-Richtlinie) wurde in die IE-Richtlinie integriert. Diese IE-Richtlinie bringt die IPPC-Richtlinie und sechs andere unter einen Hut. 33 ausführliche Referenzdokumente (BREF (Best Available Technique Reference Document oder BVT(Beste Verfügbare Technik-Merkblatt) sind verfügbar, darunter auch das für die keramische Industrie. Eine Genehmigung nach der IPPC-RL beinhaltet zur Umsetzung dieses Zieles jedenfalls nachstehende Kriterien (Artikel 9):

- Emissionsgrenzwerte für Schadstoffe die von der Anlage in relevanten Mengen in Luft oder Wasser emittiert werden (demonstrative Liste der Parameter in Anhang III)
- erforderlichenfalls Auflagen zum Schutz des Bodens und des Grundwassers
- Maßnahmen zur Behandlung von Abfällen
- Anforderungen an die Überwachung der Emissionen hinsichtlich der Messmethodik, der Messhäufigkeit und des Bewertungsverfahrens sowie eine Verpflichtung der Datenübermittlung an die Behörde
- Maßnahmen für andere als normale Betriebsbedingungen (An- und Abfahren, Störungen, endgültige Stilllegung des Betriebes)

Der derzeitige Sauerstoffbezug liegt bei 18%, aber ein Sauerstofflevel von 17% soll angedacht werden. Das würde zu einer Grenzwertverschärfung führen, berechnet nach Formel (4.16). Teilweise auf Deutsch übersetzte BVT-Merkblätter sind hier zu finden: <http://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/beste-verfuegbare-techniken/sevilla-prozess/bvt-download-bereich>

Nachfolgende Tabelle beinhaltet die Grenzwertbestimmungen des BVT-Merkblattes:

Emissionsbegrenzende Bestimmungen der BVT		
Parameter	Einheit	BVT
Sauerstoffbezug	[Vol. % O2]	18
Gesamtstaub	[mg/m3]	20
Gesamtstaub: Bei Kaskaden Schüttschichtfilter	[mg/m3]	50
Schwefeloxide als SO2 bei Rohstoffschwefelgehalt <0,25%	[mg/m3]	500
Stickstoffoxide als NO2	[mg/m3]	500
Fluorid, angegeben als HF	[mg/m3]	10
Chlorid, angegeben als HCl	[mg/m3]	30
Organische Stoffe als Gesamtkohlenstoff (VOC)	[mg/m3]	20
CO-Emissionen	[mg/m3]	n/a

Tab. 4.8 Emissionsbegrenzende Bestimmungen des BVT-Merkblattes für keramische Industrie

Im Anhang V Teil2 befindet sich die Formel zur Berechnung der Emissionskonzentration der Sauerstoffkonzentration. Tiefgestelltes B steht für Emissionsbezug, z.B. bezogen auf 18 vol.-% Sauerstoff und tiefgestelltes M steht für den Sauerstoffgehalt oder die Schadstoffemission bei der Messung.

$$E_B = \frac{21 - O_B}{21 - O_M} * E_M \quad (4.16)$$

Für NO_x gelten für unter 1300°C 250 mg/Nm³ als Stand der Technik, darüber 500 mg/Nm³. Laut BAT-Dokument ist bei VOCs für geringe Volumenströme ein Aktivkohlefilter und größere Volumenströme thermische Nachverbrennung ohne Spezifizierung welche Art Stand der Technik. Dabei liegt der Reingaswert bei 5 – 20 mg/Nm³. Für Staub gilt einerseits bei der Installierung eines Gewebefilters ein Reingaswert von kleiner 20 mg/Nm³. Für die Installierung eines Kaskadenschütttschichtfilters (cascade-type packed bed adsorbers) gilt aber 50 mg/Nm³.

4.2.5 TA-Luft 2002

Obwohl die TA-Luft eine Anleitung aus Deutschland ist, ist diese genau als Stand der Technik anzusehen und hat somit auch Auswirkungen auf Anlagengenehmigungen in Österreich. Die TA-Luft kann in Verbindung mit den BVT-Merkblättern angewendet werden. Diese Technische Anleitung dient dem Schutz der Allgemeinheit und der Nachbarschaft vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen und der Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, um ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu erreichen. Folgende Tabelle beinhaltet die Grenzwerte, sowie den maximalen Massenstrom für Feuerfestindustrieanlagen:

Emissionsbegrenzende Bestimmungen der TA Luft 2002		
Parameter	Massenstrom	Massenkonzentration
	[g/h]	[mg/m ³]
Allgemeine Anforderungen		
Gesamtstaub	200 wenn <200	20 150
Fluorwasserstoff, Schwefelwasserstoff	15	3
Ammoniak, HCl	150	30
Schwefeloxide, Stickoxide Mit thermischer oder katalytischer Nachverbrennung	1800	350 100
Kohlenmonoxide mit thermischer oder katalytischer Nachverbrennung		100
Organische Stoffe	500	50
Organische Stoffe nach Anhang 4 Klasse I	100	20
Anforderungen für Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse O₂-Bezug 17 vol.-%		
Gesamtstaub mit Schütttschichtfilter		40
Fluorwasserstoff	30	10
Stickoxide, Schwefeloxide		500
Organische Stoffe (VOC) mit externer Nachverbrennung		20

Tab. 4.9 Emissionsbegrenzende Bestimmungen der TA-Luft 2002 für Tunnelöfen in der Feuerfestindustrie [19]

Die Grenzwerte sind auf Tagesmittelwerte zu sehen. Die Halbstundenmittelwerte dürfen maximal das Doppelte des Grenzwertes erreichen. Die TA-Luft teilt Schadstoffe in mehrere Klassen ein, die in den allgemeinen Anforderungen genannt werden. Entweder ist Emission der Anlage nach dem Massenstrom oder nach der Massenkonzentration zu begrenzen, in Ausnahmefällen sind beide zu begrenzen. Wichtig ist zu erwähnen, dass die Kohlenmonoxidbegrenzung auf 100 mg/m³ erfolgt, wenn eine externe Nachverbrennung an der Anlage installiert wird. Weiter sei zu erwähnen, dass für Brennen keramischer Erzeugnisse die Grenzwerte von Stickoxiden und Schwefeloxiden weitaus höher liegen als bei den allgemeinen Anforderungen an Verbrennungseinrichtungen.

In der TA-Luft sind Massenstromschwellen definiert, ab denen kontinuierliche Messungen vorgeschrieben sind um die Funktionsfähigkeit der Abgasreinigungsanlage und die festgelegte Emissionsbegrenzung zu überwachen. Die Überwachung kann auch über die Wirksamkeit der Abgasreinigungsanlage erfolgen, z.B. beim Gewebefilter durch Filterdifferenzdruck und bei einer regenerativen Nachverbrennung durch die Brennkammertemperatur.

Massenstromschwellen für kontinuierliche Überwachung	
Parameter	Massenschwelle [kg/h]
Gesamtstaub	ab 1 bis 3 qualitative Messung
	ab 3 quantitative Messung
Schwefeldioxid	30
Stickstoffoxide	30
Kohlenmonoxid	100
Fluorwasserstoff	0,3
Chlorwasserstoff	1,5
Chlor	0,3
Schwefelwasserstoff	0,3
Organischer Kohlenstoff	1

Tab. 4.10 Massenstromschwellen für kontinuierliche Messungen [19]

Zur Darstellung was diese Massenschwellen bedeutet auf die Messeinrichtung bedeuten soll ein Berechnungsbeispiel bezüglich der Staubbelastung in Trieben dienen:

Der Reingasstaubwert multipliziert mit der ungefähren Abgasmenge im Normzustand ergibt den Massenstrom (Abgasmessung siehe Tab. 3.3 Abgasdaten von Trieben aus 2006):

$$20 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} * 32000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 0,64 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

In diesem Fall ist keine kontinuierliche qualitative Messung vorgeschrieben, die z.B. in Form einer Filterdifferenzdruckmessung erfolgen kann. Es besteht auch die Möglichkeit die Abgasmenge zu senken und so die kontinuierliche Messung zu vermeiden.

4.2.6 Immissionsschutzgesetz IG-L

Hat keine direkten Auswirkungen auf die Feuerfestindustrie, da es sich um Grenzwerte für die Immission in umliegende Gebiete handelt. Die Emissionen aus den thermischen Prozessen in der Feuerfestindustrie werden in anderen rechtlichen Werken behandelt. Werden aber durch zu hohe Schadstoffemissionen z.B. in einem großen Industriegebiet, die Grenzwert überschritten, könnte dies zu einer Verschärfung der Grenzwerte für neu zu bauende oder bestehende Anlagen bedeuten.

Konzentrationsgrenzwerte IG-L					
Luftschadstoff	Einheit	HMW	MW8	TMW	JMW
Schwefeldioxid	µg/m ³	200		120	
Kohlenstoffmonoxid	mg/m ³		10		
Stickstoffdioxid	µg/m ³	200			30
PM10	µg/m ³			50	40
Blei in PM10	µg/m ³				0,5
Benzol	µg/m ³				5

Tab. 4.11 Konzentrationsgrenzwerte aus dem IG-L [20]

4.2.7 Grenzwerte für Anlagen zur Herstellung von Feuerfestprodukten

Folgende Tabelle soll alle grenzwertrelevanten Schriften zusammenfassen, die als Stand der Technik zu sehen sind, unabhängig davon welche Abgasreinigungsanlage nun installiert ist. Der Sauerstoffbezug beträgt 18 vol.-%. In Zukunft könnten einerseits der Sauerstoffbezug nach unten korrigiert werden, sowie einzelne Grenzwerte herabgesetzt werden, wie z.B. die Staubkonzentration.

Emissionsbegrenzende Bestimmungen		
Parameter	Einheit	Annahme
Sauerstoffbezug	[Vol. % O ₂]	18
Gesamtstaub	[mg/m ³]	20
Schwefeloxide als SO ₂	[mg/m ³]	500
Stickstoffoxide als NO ₂	[mg/m ³]	500
Organische Stoffe als Gesamtkohlenstoff	[mg/m ³]	20
CO-Emissionen	[mg/m ³]	100

Tab. 4.12 Angenommene emissionsbegrenzende Bestimmungen für die Zukunft [21]

4.3 Emissionsmessungen

Emissionsmessungen lassen sich einteilen in In-Situ-Analysen, extraktive Probenahmen und Remote-Sensing (Fernerkundung), wobei die extraktive Probenahme noch weiter unterteilt werden kann in kumulative Langzeitmessungen, Stichprobenmessungen und Monitoring (kontinuierliche Messungen). Die Analysen können Vor-Ort oder in einem Labor erfolgen. Die Analyse extraktiver Probenahmen erfolgt nicht unmittelbar an der Quelle.

Laut Industrieemissionsrichtlinie müssen Emissionsüberwachungen nach CEN-Normen erfolgen. EN-Normen müssen also angewendet werden.

Man unterscheidet kontinuierliche und nichtkontinuierliche Messmethoden. Kontinuierliche Methoden werden vor allem bei Verdacht auf kurzzeitig hohe Konzentrationsspitzen genutzt. Diskontinuierliche Methoden sind meist Laboranalysen. Stoffe bestimmbar, die mit kontinuierlichen Methoden nicht bestimmbar sind oder sehr geringe Konzentrationen. Messergebnis erst nach einer bestimmten Zeit. Physikalische Methoden eignen sich für kontinuierliche Messungen und chemische meist für diskontinuierliche. [22]

Es werden nur die gebräuchlichsten, sowie die Standardreferenz-Messverfahren vorgestellt.

4.3.1 Verwendete Messverfahren

4.3.2 Staub

Man unterscheidet zwischen Gravimetrischer, optischer und elektrischer Messmethode. Staub kann fraktionierend gemessen werden z.B. mit einem Kaskadenimpaktor. Ein Röntgendiffraktionsspektrometer kann für die Bestimmung der Zusammensetzung des Staubes benutzt werden. Das Standardmessverfahren ist die Staubmessung mit gravimetrischer Auswertung des Filters.

Gravimetrische Methode: Bei der gravimetrischen Methode wird ein staubbelasteter Teilluftstrom aus dem Abgas isokinetisch entnommen und abgewogen. Isokinetisch heißt, dass die Strömungsrichtung und – geschwindigkeit von der Abgassonde und dem Abgaskanal gleich sind. Die Probe muss zuerst getrocknet werden. Normen dazu: VDI 2066 Bl.1 und EN 13284-1.

Optische Methode: Eine automatische Methode, die z.B. direkt im Schornstein angebracht wird. Ein Lichtstrahl mit bestimmter Wellenlänge und Intensität wird vom Sender zum Empfänger gesendet, die Abschwächung des Lichts ist dann proportional zur Staubkonzentration. Dieses Verfahren ist nicht geeignet für Grenzwertmessungen, da zu ungenau. Es handelt sich um eine In-Situ Analyse, die auch Streulichtmessung genannt wird.

Elektrische Methode: Genauer gesagt elektrodynamische oder triboelektrische Methode. Bei der Wechselwirkung von Partikeln mit dem Sensorstab kommt es zur Ladungsübertragung von den Partikeln auf den Sensorstab. Der entstehende geringe Strom wird von der Elektronik analysiert. [23]

4.3.3 Sauerstoff

Die Sauerstoffkonzentration im Tunnelofen ist sehr heterogen verteilt. Es gibt verschiedene Methoden um die Sauerstoffkonzentration zu messen. Die zwei wichtigsten seien hier erläutert.

Paramagnetische Methode: Der Paramagnetismus des Sauerstoffmoleküls wird ausgenutzt. Das Abgas strömt durch 2 parallele Röhren, eins davon liegt im Magnetfeld. Die Sauerstoffmoleküle werden durch das Magnetfeld angezogen. Die Druckdifferenz wird gemessen und ist proportional zur Konzentration. Standardreferenzverfahren nach EN 14789-1.

Zirkonia-Sensor: In der Messzelle trennt eine Zirkonoxidmembran das Referenzgas vom Proben gas. Aufgrund des Unterschiedes in der Sauerstoffkonzentration beginnen die Sauerstoffionen zu wandern und es stellt sich ein Sauerstoffionengradient ein der zu einer messbaren Spannung führt. [24] Dieser Sensor wird auch Lambdasonde genannt.

4.3.4 NDIR für alle Gase

NDIR ist die Abkürzung für Nichtdispersiver Infrarotanalysator. Dabei absorbieren Gase Infrarotstrahlung mit bestimmter Wellenlänge. Die Strahlungsabsorption der zu messenden Gaskomponente kann über Druck gemessen werden. Das Gas wird durch die Strahlung angeregt und ändert dadurch seinen Druck. Die Strahlungsabsorption erfolgt im infraroten Bereich. Kann aber auch im ultravioletten oder sichtbaren Bereich erfolgen, der infrarote Bereich ist aber der häufigste, da er für die meisten Gase einsetzbar ist. CO, CO₂, SO₂, NO, NH₃, H₂O, CH₄ und andere Kohlenwasserstoffe können problemlos gemessen werden. Dieses Verfahren ist auch bekannt unter dem Namen IR-Fotometer oder IR-Spektroskopie. NDIR-Geräte werden mit Einrichtungen zur extraktiven Probenahme und zur Probengaskonditionierung kombiniert.

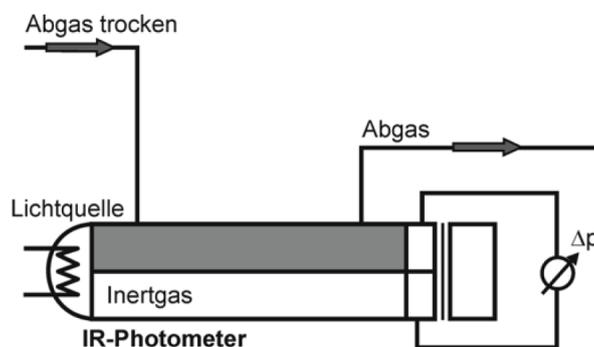


Abb. 4.4 Nachweis mit IR-Absorption [8]

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) misst mehrere Gaskomponenten gleichzeitig, indem die IR-Intensität mittels Fouriertransformation für jede Frequenz ermittelt wird. [8]

4.3.5 FID für brennbare Gase

FID ist die Abkürzung für Flammenionisationsdetektor. Das Messprinzip des FID beruht auf der Ionisation organisch gebundener Kohlenstoffatome in einer Wasserstoffflamme. Der vom FID gemessene Ionisationsstrom hängt von der Anzahl der Kohlenstoffatome der in der Brenngasflamme verbrannten organischen Verbindungen, der Form der Bindung (gerade

oder verzweigte Kette) und den Bindungspartnern ab. Ansprechverhalten auf anorganische Abgaskomponenten (z. B. CO, CO₂, NO, H₂O) können vernachlässigt werden kann. (Norm DIN EN 12619)

4.3.6 Probenahme für Gase

Bei den Probenahmen eines Gases erfolgt immer die Bestimmung von Druck (Manometer), Temperatur (Thermometer) und Volumen (Gasuhr). Die Grenzwerte sind immer auf trockenes Abgas bezogen, daher muss immer die Feuchte bestimmt werden oder das Gas durch einen Trockenturm laufen. Es gibt viele verschiedene Arten der Probenahme von Gasen: Für nicht-reaktive Gase werden meist Gasmäuse genommen. [22]

4.3.6.1 Stickoxide

Ionenchromatographie: Über eine Probenahmeapparatur wird ein definiertes Volumen des Abgases in ein evakuiertes Gassammelgefäß gesaugt. In einem nachfolgenden Oxidationsschritt werden die Stickstoffoxide (außer N₂O) durch Reaktion mit Ozon und Lösung in Wasser bzw. mit einer 3%-Wasserstoffperoxid-Lösung quantitativ in Salpetersäure überführt. Die analytische Bestimmung (Messung der Nitratkonzentration) erfolgt ionenchromatographisch. Standardreferenzverfahren nach VDI 2456.

Chemilumineszenzanalysator: Chemische Reaktion von NO mit Ozon. Das Ozon wird mit einem Ozongenerator erzeugt. Es entsteht kurzzeitig ein NO₂-Radikal das beim Zurückfallen in den energetisch günstigeren Zustand Licht aussendet, das gemessen werden kann. Standardreferenzverfahren nach EN 14792-1.

4.3.6.2 Kohlenmonoxid

Infrarotstrahlungsabsorption: (NDIR) Siehe Kapitel 4.3.4 NDIR für alle Gase. Standardreferenzverfahren nach EN 15058 oder VDI 2459 Bl.6.

Flammenionisationsdetektor: (FID) Proben des Abgases werden in Gassammelbehältern genommen und im Labor analysiert. Dazu wird ein Teil der Messgasprobe aus dem Gassammelbehälter in die Probengasschleife eines Gaschromatographen überführt. Das Kohlendioxid (CO₂) und organische Komponenten werden vom Kohlenmonoxid (CO) abgetrennt. In Anwesenheit von Wasserstoff wird CO zu Methan (CH₄) reduziert. Das CH₄ wird mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert. Standardreferenzmethode nach VDI 2459.

4.3.6.3 Schwefeldioxid

UV-Fluoreszenz: Atom nimmt Energie auf und gibt sie durch Strahlung wieder ab. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist unabhängig von der absorbierten Strahlung. Jedes Atom hat seine typische Wellenlänge.

Nasschemisch: Eine repräsentative Gasprobe wird über eine temperaturgeregelte, geheizte Sonde entnommen. Die Probe wird filtriert und während einer festgelegten Zeit bei geregelterm Volumenstrom durch eine Absorptionslösung von Wasserstoffperoxid geleitet. Das Schwefeldioxid in der Gasprobe wird absorbiert und zu Sulfat oxidiert. Anschließend wird die Massenkonzentration an Sulfat in der Absorptionslösung bestimmt, entweder ionenchromatographisch oder durch Titrieren mit einer Bariumperchloratlösung mit Thorin als Indikator. SO_3 wird ebenfalls absorbiert und in Sulfat umgewandelt und ist deshalb eine Störsubstanz. Standardreferenzmethode nach EN 14791

Infrarotstrahlungsabsorption: Siehe Kapitel 4.3.4 NDIR für alle Gase. Standardreferenzmethode nach VDI 2462 Bl.4.

4.3.6.4 VOC

Infrarotstrahlungsabsorption: Siehe Kapitel 4.3.4 NDIR für alle Gase. Standardreferenzmethode nach VDI 2460 Bl.1.

Flammenionisationsdetektor: Siehe 4.3.5 FID für alle Gase. Standardreferenzmethode nach EN 12619.

Gaschromatografie: Zur Einzelbestimmung der Gaskomponenten von unbekanntem Komponenten aus VOC.

4.3.6.5 HF

Funktioniert auch mit Strahlungsabsorption, also NDIR mittels eines Diodenlasers.

4.3.7 RHI – Messequipment

Es stehen zwei tragbare Gasanalysegeräte (Testo 350M und MRU MGA 5), sowie ein nicht tragbares Gasanalysegerät (Emerson NGA 2000 MLT4) zur Verfügung. Zusätzlich steht ein Container (Emerson NGA2000) für Langzeitanalysen (>3 Monate) und ein Bus für kurzzeitige Online-Überwachungen (ca. 1 Woche) zur Verfügung. Das Messequipment wird nur für die Prozessoptimierung verwendet und kann nicht für behördlich akkreditierte Messungen verwendet werden. Alle Messgeräte basieren alle Infrarotabsorption bis auf die Sauerstoffmessung, die auf den Paramagnetismus des Sauerstoffs basiert.

4.4 Schadstoffbilanzierungen

4.4.1 Allgemeines

Die allgemeine Bilanzgleichung für ein beliebiges Kontrollvolumen lautet:

Zufuhr – Abfuhr = Speicherung + Umwandlung

Die Bilanzgleichung für mehrere ein- und austretende Ströme durch ein Kontrollvolumen lautet:

$$\sum \dot{M}_{aus} - \sum \dot{M}_{ein} = \frac{dM_{KV}}{dt} \quad (4.17)$$

Für eine stationäre Bilanz ändert sich die Masse pro Zeit nicht, daher vereinfacht sich die Massenbilanz zu: $\sum M_{aus} - \sum M_{ein} = 0$ Die Summe der eintretenden Massen ist gleich der Summe der austretenden Massen.

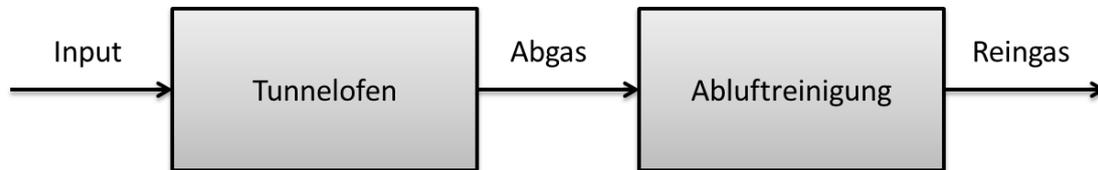


Abb. 4.5 Grundfließbild für die Stoffbilanzen

Die Bilanzierungen sollen Input in den Tunnelofen, die im Abgas enthaltenen Schadstoffe und die Abscheidung durch die Abluftreinigung beschreiben. Als Grundlage für die Schadstoffmengen werden einerseits Messwerte vom TÜV Österreich und andererseits von einer RHI-internen Messung genommen. Die Schadstoffe werden als Fracht betrachtet, da der Volumenstrom des Abgases im Vergleich zu den Schadstoffen sehr groß ist.

Genauere Bilanzierungen sind aus Kosten-Nutzen Gründen nicht möglich, da nicht für jede Abluftreinigungsanlage oder Tunnelofenzone Messwerte vorhanden sind.

Für CO und O₂ gibt es eine eigene Online-Messstelle nach der Brennzone im Tunnelofen z.B. in Radenthein. Diese dienen zur Sicherstellung der gewünschten reduzierenden oder oxidierenden Brennatmosfera.

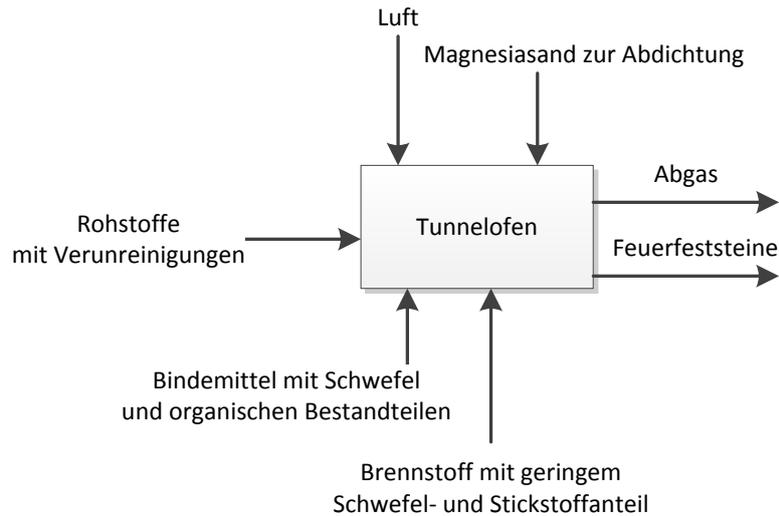
Die Ermittlung des Emissionsmassenstroms Q ergibt sich bei Feuerungsprozessen aus:

$$Q = \text{Brennstoffmenge} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] * \frac{\text{Schwefelgehalt}[\%]}{100} * 2$$

Der Faktor 2 ergibt sich aus der stöchiometrischen Umwandlung von Schwefel (32 g/mol) zu SO₂ (64 g/mol). [12] Aus einem Gramm gebundenen Schwefel entstehen so zwei Gramm SO₂.

4.4.2 Schadstoffbilanz bei der Erzeugung gebrannter Feuerfesteine im Tunnelofen

Fünf Stoffströme gehen in den Tunnelöfen, die Rohstoffe, Sand für die Abdichtung gegen Außenluft, Brennstoff, die Verbrennungsluft und die Bindemittel und kommen als gebrannte Feuerfeststeine und Abluft heraus. Der größte Schadstoffträger sind die Bindemittel.



Tab. 4.13 Schadstoffblockdiagramm für einen Tunnelofen

Rohe Steine mit Verunreinigungen werden auf einem Wagen in den Tunnelofen geschoben. Mögliche Schadstoffe aus dem Brennstoff Erdgas kommen dazu. Durch die Wärmeeinwirkung im Tunnelofen laufen verschiedene Reaktionen im Ofen ab. Die Schadstoffe kommen zuerst in die Aufwärmphase, dann Brennphase, Abkühlzone, Absaugung, Abgasreinigung und zu guter Letzt in den Kamin.

Nachfolgend eine Abbildung zur Veranschaulichung der Temperaturbereiche für die Schadstoffentwicklung im Tunnelofen.

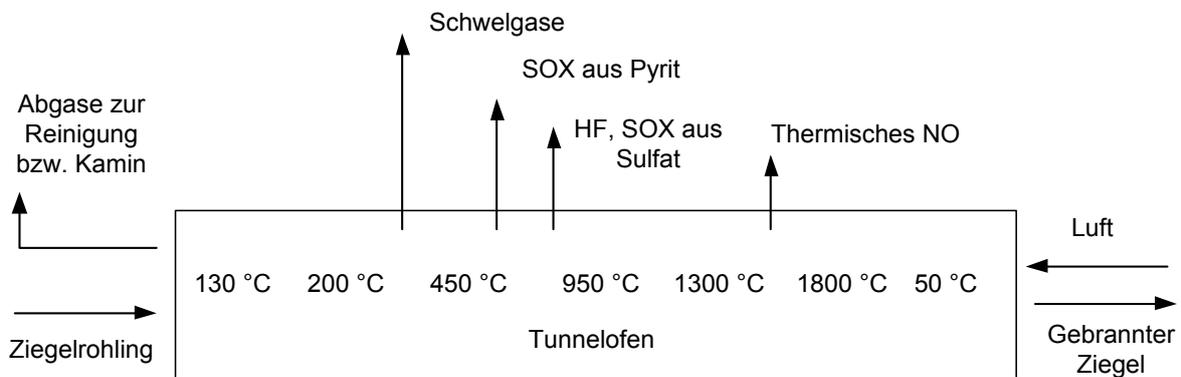


Abb. 4.6 Abgasrelevante Temperaturabhängigkeit der Freisetzung säurebildender Schadgase in Anlehnung an [10]

Die maximale Austreibung von SO_x erfolgt bei $430^\circ C$ und $1030^\circ C$, von HF bei $1050^\circ C$, von HCl bei $500^\circ C$, die maximale Bildung des thermischen NO bei $1800^\circ C$. [26]

5 Maßnahmen zur Minimierung und Vermeidung von Schadstoffen

5.1 Allgemeines

Um den Überblick zu wahren, werden Primär - und Sekundärmaßnahmen in einem Kapitel zusammengefasst. Die Maßnahmen werden nach den abzuscheidenden Schadstoffen angeführt. Spezielle Techniken werden in einem eigenen Kapitel angeführt. Als zusätzliche Literatur sei auf Basiswissen Umwelttechnik [12] verwiesen.

Staubemissionen: Zur Minderung von diffusen und gefassten Staubemissionen werden Techniken und Maßnahmen beschrieben, welche einzeln oder in Kombination angewendet werden können. Diese Maßnahmen sind Abtrenn- und Filtersysteme.

Gasförmige Verbindungen: Zur Minderung von Emissionen gasförmiger Luftschadstoffe (insbesondere SO_x , NO_x , HF, HCl und VOC) werden primäre und sekundäre Maßnahmen/Techniken beschrieben, die einzeln oder in Kombination angewendet werden können. Diese Techniken und Maßnahmen sind:

- Verminderung des Einbringens von Vorläufersubstanzen
- Zugabe von kalziumhaltigen Additiven
- Prozessoptimierung
- Sorptionsanlagen (Adsorption, Absorption)
- Nachverbrennung [2]

Folgende **Kriterien sind für Verfahrensauswahl** von Bedeutung: Gasdurchsatz, Konzentration der abzuscheidenden Komponente, Stoffumsatz, ob eine Regeneration erwünscht ist, Konzentrationsschwankungen, Gasbelastungsschwankungen, Verschmutzungsgefahr, Entwicklungsstand und Kosten [14]

Typische **Abgascharakterisierung** in der Feuerfestindustrie für Verfahrensauswahl: Der Gasdurchsatz ist hoch, aber im Vergleich zu Kraftwerken oder Zementindustrie dann wieder niedrig: 40 000 bis 70 000 Bm^3/h bei 250°C , Abgastemperaturen von $200 - 450^\circ\text{C}$, Die Schadstoffkonzentrationen sind sehr niedrig, eine Regeneration ist eigentlich nicht erwünscht. Gasbelastungsschwankungen sind hoch, da verschiedene Produkte produziert werden. Die Verschmutzungsgefahr von Rohrleitungen und Abreinigungsaggregaten ist allgemein hoch durch den Staub, sowie SO_3 -Gehalt und damit hohen Taupunkt. Eine trockene Abscheidung ist bevorzugt, da keine Abwasserreinigung vorhanden. Die Staubpartikel sind sehr fein.

Kosten für Emissionsminderung setzen sich aus folgenden Positionen zusammen: Rückzahlung für die Investition, zum Durchsatz proportionale Betriebskosten (Chemikalienbedarf, Entsorgung der Rückstände, Energiekosten), Kosten für Wartung, Instandhaltung und Reinvestitionen und Personalkosten.

5.2 Staub

5.2.1 Überblick über Staub-Minderungsmaßnahmen

Die Entstaubung lässt sich grob in die trockene und die nasse Entstaubung einteilen. Die nasse Entstaubung ist mit einer Verfrachtung der Schadstoffe in die wässrige Phase verbunden und wird deshalb nicht in dieser Arbeit behandelt. Nachfolgend ein Organigramm zur Übersicht einzelner Maßnahmen. Ein durchgehend schwarz umrandetes Rechteck ist für die Feuerfestindustrie geeignet. Die Maßnahmen mit einem schwarz strichlierten Rechteck sind nur unter bestimmten Bedingungen einsetzbar.

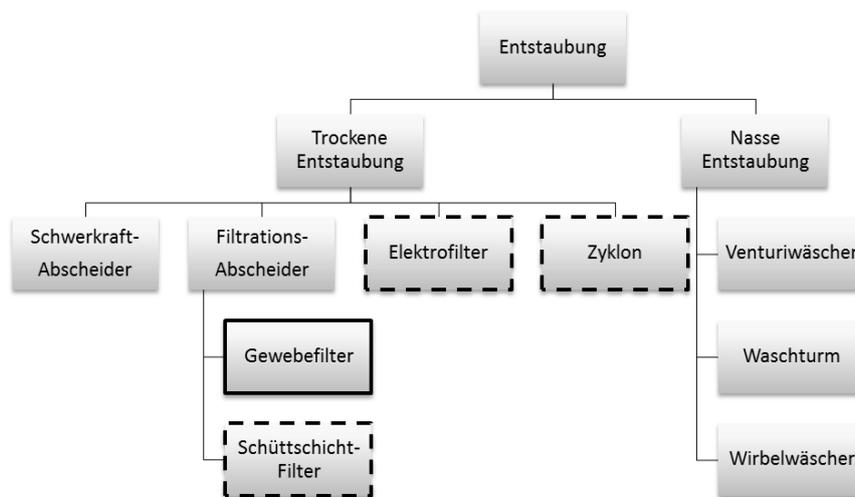


Abb. 5.1 Einteilung der Entstaubungsmaßnahmen

Nachfolgend ein Diagramm mit einem groben Überblick über verschiedene Staubabscheidungstechniken mit dem Abscheidungsgrad gegen die Korngröße des Staubes aufgetragen:

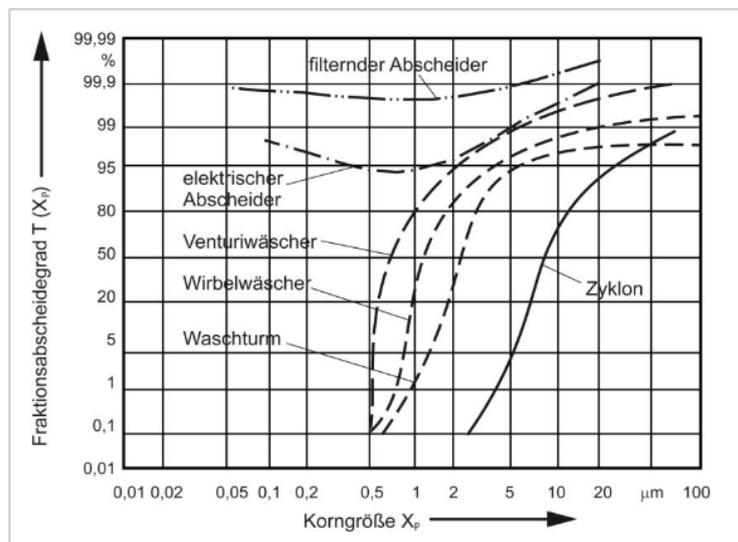


Abb. 5.2 Abscheidungsgrad unterschiedlicher Staubabscheider [12]

Im Diagramm ist gut zu erkennen, dass Zyklone sich eher für die Abscheidung größerer Staubpartikel eignet. Filternde und Elektrische Abscheider eignen sich auch für kleinere Korngrößen. Die Wäscher werden in dieser Arbeit nicht behandelt, da eine nasse Entstaubung zu Verfrachtung der Schadstoffe in Abwässer führt. Eine Abwasserreinigungsanlage ist in Feuerfestproduktionswerken nicht vorhanden und Abwässer führen zu einer zusätzlichen Umweltbelastung. Das Minimieren der Abgasmengen bei der Staubabscheidung spielt eine große Rolle, da die Investitionskosten mit der Abgasmenge steigen. Wirbelrohrabscheider sind eine Spezialart der Staubabscheidung, die aus Übersichtsgründen in diesem Kapitel angeführt wird.

Es gibt folgende zwei erfolgreiche Austragungsarten für den abgeschiedenen Staub: Die Zellradschleuse und die Austragungsschnecke. Die Austragungsschnecke eignet sich auch für klebrige Stäube als die Zellradschleuse.

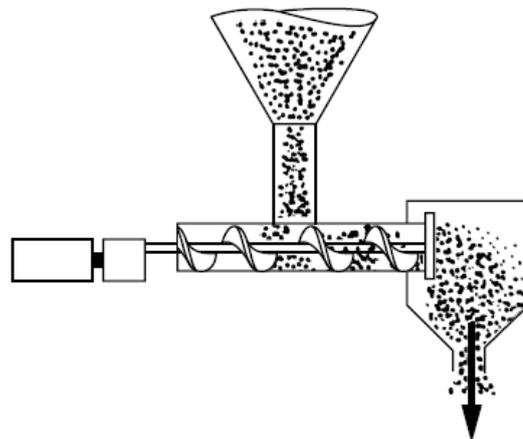
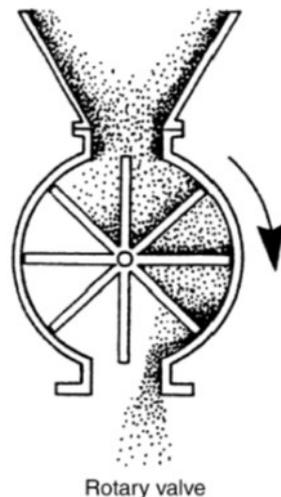


Abb. 5.3 Zellradschleuse

Abb. 5.4 Austragungsschnecke [27]

Zu den Primärmaßnahmen zählt die geeignete Brennstoffauswahl, wobei der Brennstoff mit dem geringsten Staubanteil zu nehmen ist. Die Verwendung von Erdgas ist in diesem Fall die günstigste Wahl. Bei Öl- und Kohlefeuerungen ist mit einem erhöhten Staubanfall aus dem Brennvorgang zu rechnen. Weiter zählt zu den Primärmaßnahmen die Verminderung von Dichtungssand, Setzersand und der Bindemittel, die durch Pyrolyse einen Anteil an der Staubbildung tragen.

Nachfolgend eine Tabelle mit einer Auswahl an Staubminderungsmaßnahmen und bestimmten Eigenschaften, die für die Auswahl der geeigneten Maßnahme wichtig sind. Angeführt sind die Staubkonzentration, der Volumenstrom, Abscheid Korngrößen, Druckabfall, Abscheidegrad, die maximale Abgastemperatur, die Vor- und Nachteile. Durch einen hohen Abscheidegrad, sogar bei sehr feinen Partikel zeichnen sich Elektrofilter und Gewebefilter aus. Für hohe Temperaturen ist der Zyklon geeignet, der aber nur für größere Partikel. Der Schüttfilter ist ein Spezialfilter, der besonders in Verbindung mit sauren Gasen und der Abscheidung von HF, HCl angewendet werden kann.

Auswahl von Staub Minderungsmaßnahmen								
Verfahrensprinzip	Staub-Konzentration	Volumenstrom	Hohe Abscheidegrade Korngrößen	Druckabfall	Abscheidegrade	Abgas temperatur	Vorteile	Nachteile
	[mg/Nm ³]	[Nm ³ /h]	[µm]	[Pa]	[%]	[°C]	-	-
Schwerkraft-Abscheider	bis 2000	mittel	> 40	10 - 200	1- 20	bis 500	Geringer Druckabfall, Einfache Konstruktion	Großer Platzbedarf, Turbulenz schlecht für Effizienz, Anpackungen, Korrosion
Zyklon	bis 5000	3000 - 200 000	> 5	500 - 3000	60 - 99	bis 1000	einfache Konstruktion, kostengünstig, kompakte Bauform, hoher Gasdurchsatz	hoher Druckverlust, bescheidene Abscheideleistung, schlecht unter 5 µm
Wirbelrohr		5 - 200 000	> 5	200 - 800	95 - 99,8	bis 700	einfache Konstruktion, kostengünstig, geringer Druckverlust	Nachreinigung notwendig für Feinstaub, Nur Aufteilung des Gasstromes
Elektrofilter	bis 3000	10 000 - 3 000 000	> 1 und < 0,01	30 - 500	bis 99,9	bis 600	hoher Effizienz bei Submikroteilchen, geringe Unterhaltskosten, geringer Druckverlust, große Volumenströme machbar, unter hohen Drücken und Vakuum betreibbar, bei korrosiven Teilchen, hohe Abgastemperaturen	hohe Kapitalkosten, Sensitiv zu Gasstrombedingungen, bestimmte Partikel schlecht abzuschneiden aufgrund der Resistivität, relativ großer Platzbedarf, Explosionsgefahr, Schulung wegen Hochspannung, Ozon wird produziert, relativ komplexer Betrieb
Gewebefilter	mittel	1000 - 100 000	> 0,01	600 - 2000	bis 99,99	bis 280	bessere Staubabscheidung als Elektrofilter, Zugabe von Sorbentien möglich zur Abscheidung gasförmiger Schadstoffe, niedrigere Investitionskosten	Begrenzte Lebensdauer der Filterschläuche, Hohe Temperaturempfindlichkeit, Abgaskühlung notwendig wenn zu hohe Temperatur
Schütttschichtfilter	Bis 20 000	50 000 – 500 000	> 1	800 - 1800	90	bis 500	für chemisch aggressive Abgase, bei Funkenflug	Abscheideleistung schlechter,

Daten von Air Pollution equipment calculations, Zevenhoven, Kilpinen 2001, Luftreinhaltung und Abgasreinigung, Wikipedia, Alternative zu Zyklon, Reinigung von Abgasen, Basis Umwelttechnik

Tab. 5.1 Auswahl an Entstaubungsmaßnahmen

5.2.2 Schwerkraftabscheider

Als eine einfache, aber in den meisten Fällen als unbrauchbare Lösung, empfiehlt sich eine Abscheidung aufgrund der Schwerkraft.

Ein Schwerkraftabscheider ist nur für große Partikel von 50 µm bis 1mm geeignet. Mehrere Bauformen z.B. mit inneren Leitblechen sind bekannt, die aber die grundsätzlichen Probleme der unvollständigen Abscheidung nicht ändern können.

Vorteile: Einfach zu konstruieren, geringer Druckabfall

Nachteile: Große Bauweise, Korrosion bei Staubsammeltrichter

Kommt nicht in Frage für die Feuerfestindustrie, weil nur große Partikel abgeschieden werden können und andere Nachteile wie Baugröße, Korrosion und Anpackungen hinzukommen [13] [27].

5.2.3 Filtrationsabscheider

Es wird zwischen Schlauchfilter, Patronenfilter, Lamellenfilter, Kassettenfilter oder Starrkörperfilter unterschieden. Nachfolgend die Parameter, die für die Auswahl und Auslegung eines Filtrationsabscheiders wichtig sind.

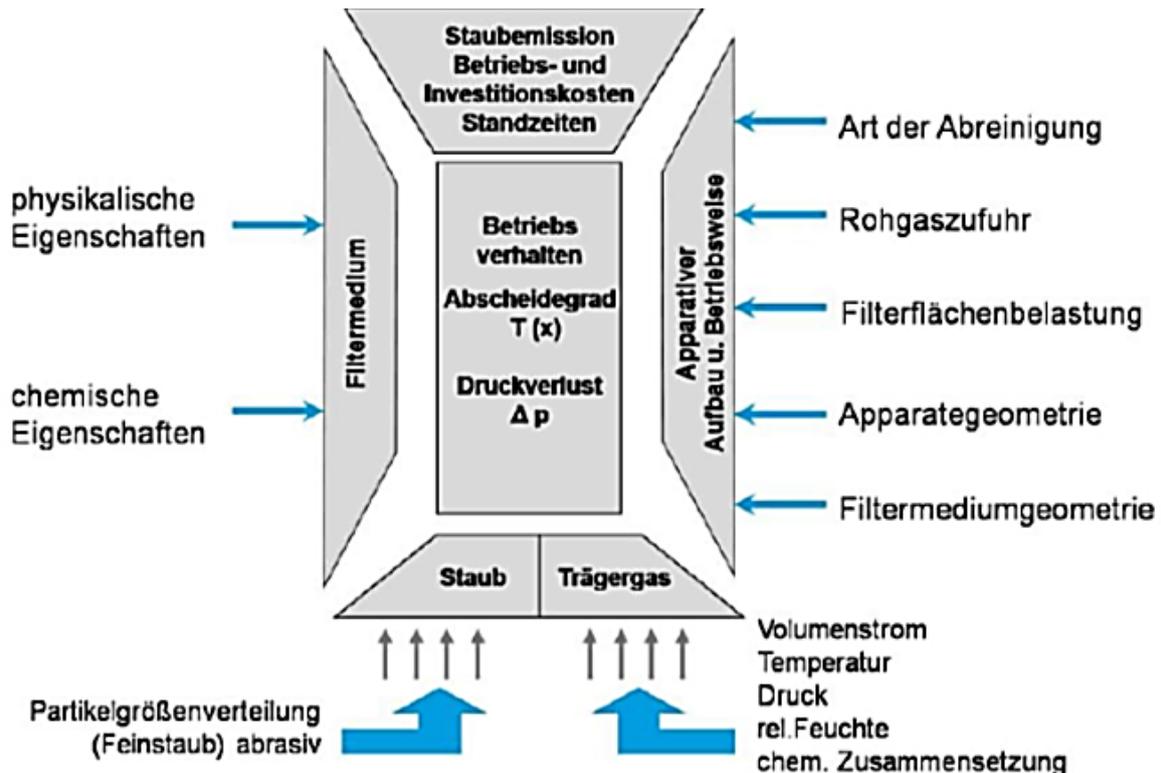


Abb. 5.5 Einflussgrößen auf das Betriebsverhalten von Filtrationsabscheidern in Anlehnung an [28] aus [29]

5.2.3.1 Gewebefilter

Typisch für einen Gewebefilter sind Abscheidegrade über 99% und über einen großen Korngrößenbereich. Die meisten arbeiten bei einer Temperatur von 120 – 200 °C. Hunderte bis tausende zylindrische Taschenfilter werden für eine problemlose Staubabscheidung zusammengesetzt. Zusätzlich gibt es noch die Möglichkeit starrer Kerzenfilter aus Keramik. Es gibt 2 Betriebsarten abhängig von der Ablufführung: Von außen nach innen oder von innen nach außen. Unterschiedliche Reinigungsmethoden wie Rückluft, Pulsjet oder Abklopfen. Taschenfilter haben eine typische Länge von 5 – 10m mit einem Durchmesser von 0,2 – 0,3 m. Das ergibt eine durchschnittliche Oberfläche von 3 – 10 m²[13]

Für Partikel kleiner als 0,1 µm und sogar kleiner als 0,01 µm. Wenn die Teilchen an den Fasern abgeschieden werden, erhöht sich der Druckverlust. Wenn die Anzahl der

Filtertaschen hoch ist, wird der Gewebefiltercontainer üblicherweise in mehrere Kompartimente aufgeteilt, damit man sie leicht abwechselnd reinigen und austauschen kann. Es gibt viele verschiedene Filtermedien, die stark voneinander abweichen. Die Unterschiede können folgendermaßen eingeteilt werden: Fasertyp, Reinigungsmechanismus, Geometrie, Arbeitsbedingungen.

Vorteile: praktisch unabhängig von Betriebszuständen bzw. An- und Abfahrbedingungen der Anlage, niedrigere Emissionsgrenzwerte ermöglichen, hohe Abscheideeffizienz, Wiederverwendung des Staubes möglich

Nachteile: höherer Druckverlust, ca. 15-20 mbar, geringere Gasgeschwindigkeit, geringere Temperaturen nötig, nicht geeignet für nasse und klebrige Partikel, mögliche elektrostatische Aufladungen, Explosionsgefahr, großer Platzbedarf

Typische Oberflächengeschwindigkeit: 0,5 – 5 cm/s

Funktionsprinzip: Die Partikel wandern durch die Stofffaser oder den keramischen Filter. Teilchen, die nicht durch das Filtermedium hindurchwandern scheiden sich als Filterkuchen ab. Dieser Filterkuchen ist wichtig für die eigentliche Abscheidung. Es gibt verschiedene physikalische Mechanismen um Partikel abzuscheiden. Schwerkraft, Aufprall auf der Faser, Stromlinienverengung, Diffusion auf Grund der Brown'schen Bewegung, elektrostatische Kräfte [13].

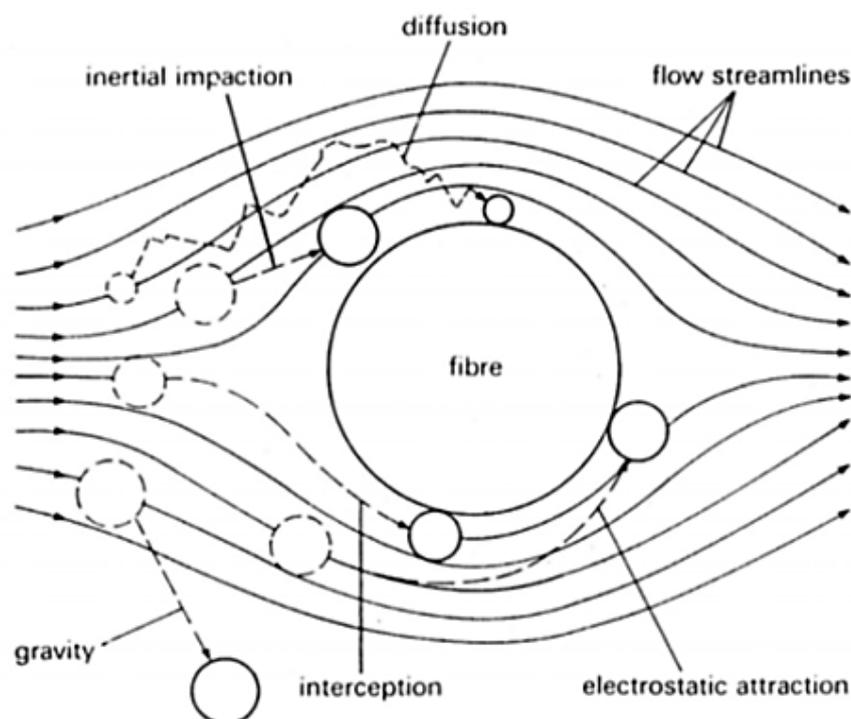


Abb. 5.6 Partikelabscheidemechanismus für Gewebefilter [13]

Filtermaterial: Form- und chemische Beständigkeit, sowie eine möglichst hohe Temperaturbeständigkeit, Biege- und Zugfestigkeit, damit keine Schädigung während der

mechanischen Bewegung auftritt. Optimale Luftdurchlässigkeit bei hohem Rückhaltevermögen für feinsten Staub. Es gibt Gewebefilter aus Kunstfasern, natürlichen Fasern, Metallfasern. Glasfasern und gesinterte Filterelemente wie Sinterkunststoff, keramische und metallische Elemente. Das Filtermedium übernimmt die physikalische Aufgabe der Gas-Feststoff-Trennung. Die Faserfeinheit ist ein wichtiges Kriterium für den Abscheideeffekt. Nachfolgend ein Diagramm zur Filtermaterialauswahl.

Filtermaterialauswahldiagramm						
Faserart	Temperatur [°C]	Säure-Beständigkeit	Fluor Beständigkeit	Alkali-Beständigkeit	Biegeermüdungs-festigkeit	Preis [€/m²]
Baumwolle	75-80	Schlecht	Schlecht	Gut	Sehr Gut	<5
Polypropylen	80-90	Exzellent	Schlecht	Sehr Gut	Sehr Gut	5
Polyester	130-140	Gut	Schlecht bis OK	Gut	Sehr Gut	10-12
Nomex	180-200	Schlecht bis OK	Gut	Sehr Gut	Sehr Gut	25
Teflon	200-280	Sehr Gut	Schlecht bis OK	Sehr Gut	OK	100-120
Glasfaser	220-260	OK bis Gut	Schlecht	OK bis Gut	OK	k.A.
Metall	450	Sehr Gut	k.A.	Sehr Gut	OK	k.A.
Keramik	1150	Sehr Gut	k.A.	Gut	OK	k.A.

Daten von Air Pollution equipment calculations, Preise von BVT Keramikindustrie, Klingspor und Vernon

Abb. 5.7 Filtermaterialauswahldiagramm für Gewebefilter [27]

Polytetrafluorethylen (Teflon) eignet sich für die Staubabscheidung nach dem Tunnelofen aufgrund der teilweise hohen Temperaturbelastung. Glasfaser wäre auch möglich, aber aufgrund der ungeeigneten Säurebeständigkeit zu gefährlich.

Filterflächenbelastung: Wesentliche Kenngröße, üblicherweise zwischen 0,5 und 2,5 m³/m³ min. Übliche Druckdifferenzen zwischen 400 und 1500 Pa. Wird bestimmt durch das Filtermedium, die Standzeit, Investitions- und Betriebskosten, Platzbedarf, betriebliche Zuverlässigkeit und Reingasstaubgehalt. Nachfolgend eine Tabelle, die den Einfluss der einzelnen Parameter aufzeigt.

Spezifische Filterflächenbelastung		
	hoch	niedrig
Filterfläche	klein	groß
Druckverlust	größer	kleiner
Abscheidegrad	schlechter	besser
Verschleiß	hoch	niedrig
Anströmung	ungünstig	günstig
Platzbedarf	klein	groß
Investition	preiswert	teuer
Betrieb/Wartung	teuer	günstig

Abb. 5.8 Spezifische Filterflächenbelastung [29]

Standardmäßig liegt die Filterflächenbelastung zwischen 0,5 und 1,5 m²/m³ min.

Luftdurchlässigkeit: Die Luftdurchlässigkeit ist ein Parameter für den Druckabfall, die Faserdichte und somit die Partikelgröße, die durch die Faser durchgehen. Die Luftdurchlässigkeit wird in $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ angegeben und beträgt $480 - 1200 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ für Polytetrafluorethylen (Teflon) bei 200 Pa.

Abreinigungsmechanismen: Jetpuls-Filter haben sich gegenüber Klopf- und Rüttelfiltern durchgesetzt. Grundsätzlich wird ein Jet-Pulse-Filter (Bild 3) in Kammern für das Rohgas und Reingas aufgeteilt. Das Rohgas strömt mit Eintrittsgeschwindigkeiten von über 10 m/s in das Einlaufgehäuse ein und wird durch spezielle Einbauten gleichmäßig in Längs- und Querrichtung mit Geschwindigkeiten von 1–1,2 m/s auf die Filterschläuche verteilt. Diese haben Standardlängen von 6–8 m und werden von außen nach innen durchströmt. Die Standardlänge verlängert sich laufend. Die Strömung in den Filterschläuchen beträgt nur etwa 0,02 m/s. Nach der Durchströmung der Filterschläuche verlässt das Reingas das Filter am Kopf, von wo auch ein Filterschlauchwechsel erfolgt. Die Staubpartikel sedimentieren in den Sammeltrichter, das Material wird von dort zumeist über Förderschnecken abtransportiert. Die differenzdruck- oder zeitgesteuerte Abreinigung der Filtermedien erfolgt durch eine Impulsabreinigung. [30]

Abklopfen: Unterbrechung des Filtrationsbetriebes, Klopfschläge

Online: Die Online-Ablösung des Staubes vom Schlauch erfolgt ohne Wegschalten einer Teilkammer des Gewebefilters. Bei sehr feinen Teilchen mit schlechtem Agglomerationsverhalten kann dies dazu führen, dass sich der Staub gleich wieder an den Schlauch anlegt. Filterdifferenzdruck bleibt stabil aber auf höherem Niveau als bei der Offline-Abreinigung [31].

Offline: Eine Teilkammer im Gewebefilter wird vom Durchfluss weggeschaltet und dann mit einem Pulse Jet abgereinigt. In der beruhigten Luftzone hat der Staub genug Zeit um sich abzusetzen. Deutlich geringerer Differenzdruck als Online-Abreinigung und längere Standzeiten der Schläuche. Jedoch starke Schwankungen des Filterdifferenzdruckes durch Absperren und Öffnen von Kammern oder einzelner Module [31].

Pulse Jet: Luftstoß von ca. 4 - 8 bar mit 0,03 bis 0,1 Sekunden und Rückspülung einer Reihe von Filterschläuchen. Der Luftstoß wird durch eine Venturidüse erzeugt.

EMC: Energy Minimizing Concept von Scheuch. Partielles Absperren des Reingasstromes, kein Gegenstrom muss überwunden werden, Doppelstrahldüse, geringer Speicherdruck und geringes Arbeitsvolumen, nur ein einzelnes Modul, 2 – 5% der Filterfläche, die Kammerbauweise verliert ihre Bedeutung, Abschaltung des nächsten Moduls bei einem bestimmten Differenzdruckwert oder vorgegebenen Zeitintervall. Geringerer Platzbedarf, höhere Schlauchstandzeit, Senkung der Energiekosten bis zu 30% beim Ventilator und bis zu 80% bei Druckluft. Gilt als Beste verfügbare Technik. 8 Meter Schläuche sind Standard. Vereint die Vorteile der Off- und Online Abreinigung. Durch gegengleiche Steuerung der

Absperrorgane einzelner Module bleibt die Filterfläche und somit der Filterdifferenzdruck konstant. [31]

Reinigungsmethoden von Schlauchfiltern:

- a) Ultraschallreinigung
- b) Schwingen
- c) Schütteln
- d) Druckstoß mit Luftdüse und Luftblase

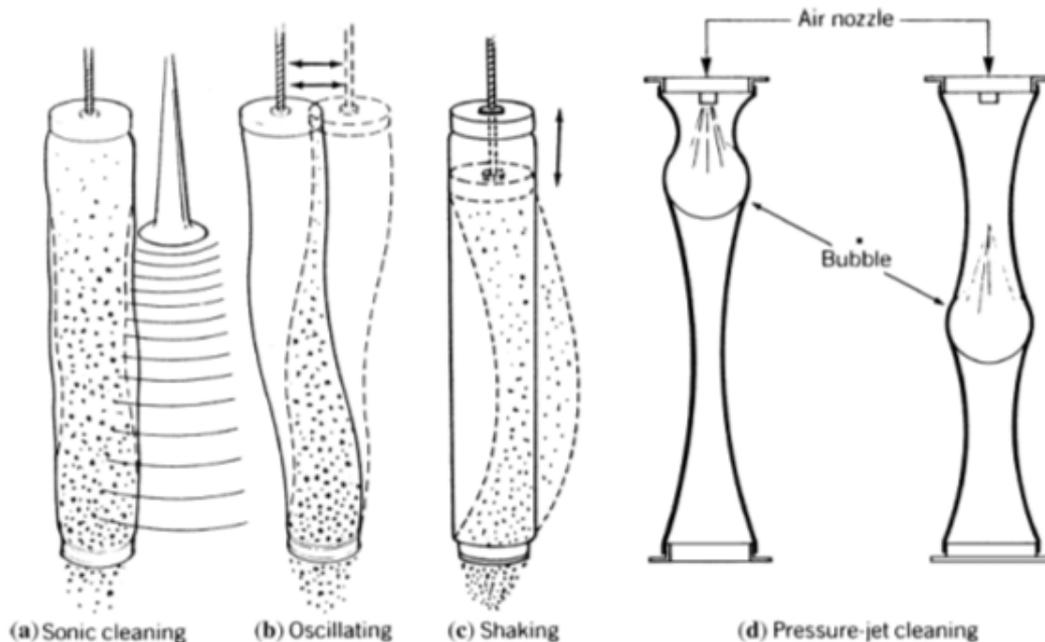


Abb. 5.9 Reinigungsmethoden von Taschenfiltern [27]

Zur Heißgasfiltration seien für den Gewebefilter keramische und metallische Filtermaterialien angeführt. Mehr siehe Kapitel 5.2.7 Heißgasfiltration.

Keramikfilter: Bei keramischen Filtermedien, handelt es sich um poröse luftdurchlässige Materialien. Sehr teuer, dafür aber auch bei sehr hohen Temperaturen einsetzbar. Abpackungen lassen sich bei keramischen Filtern nur sehr schwer ablösen.

Metallfilter: Bei metallischen Filtermedien kann es sich um zu einer Platte zusammen gesinterte Metallkörner oder Lochplatten handeln. Diese sind ebenfalls sehr teuer.

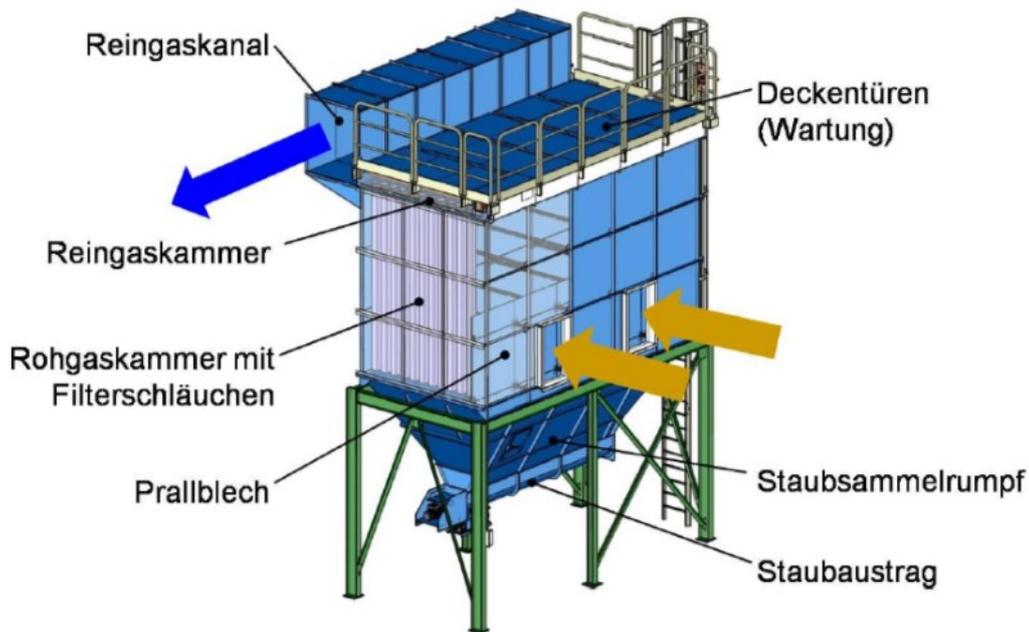


Abb. 5.10 Typische Konstruktion eines Schlauchfilters [29]

5.2.3.2 Schüttschichtfilter

Mit günstigen Schüttgütern wie Sand, Silikaten oder Magnesiaschotter sind Temperaturen bis 500 °C kein Problem, darüber besteht aber Möglichkeit der Versinterung. Mit Spezialschüttgütern sind auch höhere Temperaturen möglich. Mit Granulaten größer als einem Millimeter scheiden sich die feinen Partikel nicht an der Oberfläche ab, sondern wandern in das Bett hinein. Schüttschichtfilter werden eher für Trinkwasserreinigung eingesetzt. Ausgeführt als Festbettfilter erreichen die Abscheider einen Abscheidungsgrad von bis zu 99%, als Wirbelschicht bis 95% und zirkulierende Wirbelschicht nur bis ungefähr 80 %. [13] Die Granulate haben üblicherweise eine Größe von 4 bis 6 mm, müssen aber in Betrachtung der Größe, Reinheit, Oberfläche und Porosität mit der maximalen Abscheideeffizienz abgeglichen werden. Außer CaCO_3 , kann auch modifiziertes Sorbens, z.B. eine Mischung aus Ca(OH)_2 und CaCO_3 verwendet werden. Ca(OH)_2 hat aufgrund seiner höheren Porosität eine bessere Affinität zu den Schadstoffen im Abgas. Um die Adsorptionsrate zu steigern kann eine Schältechnik installiert werden, die die äußerste bereits mit Schadstoffen belegte Schicht immer abschält um frische Adsorptionsfläche freizugeben. Das abgeschälte Material, kann abhängig von der Größe teilweise wiederverwendet werden. Jedoch bei einer Verwendung von Ca(OH)_2 kann die Abschältechnik nicht verwendet werden. Die Einsparung durch Abschälen beträgt ungefähr 50% des Materials. [2]

Laut BAT-Dokument für keramische Industrie ist der Grenzwert bei der Installierung eines Kaskadenschüttschichtfilters nur 50 mg/Nm³ [2]. Dann wäre der Schüttschichtfilter die erste Auswahl bei einer Hochtemperaturesstaubung und Entschwefelung. Eine Anhebung des

Grenzwerts von 20 mg/Nm³ auf 50 mg/Nm³ nur durch Einsetzen eines Schüttschichtfilters ist jedoch nicht denkbar, da die Genehmigung dafür bei der Behörde nicht möglich scheint.

Für eine Abbildung siehe Abb. 5.39 Schematische Darstellung eines Schüttschichtfilter [44]

Schüttschichtfilter sind bisher weniger verbreitet, da sie nicht so gute Abscheidegrade liefern wie Gewebefilter. Mögliche Gegenmaßnahme sind kleinste Körnungen (< 0,5mm), die aber wiederum den Druckverlust steigern, oder geringe Durchströmgeschwindigkeiten, die die Dimension vergrößern oder geringe Durchsatzmengen mit sich ziehen. [12]

Vorteile: höhere Rohgastemperaturen, hohe mechanisch-chemisch-thermische-Beständigkeit des Filtermaterials, hohe Toleranz gegenüber klebrigen Abgaseigenschaften und Taupunktunterschreitungen, problemlose gemeinsame Abscheidung von festen und flüssigen Partikeln bei ggf. gleichzeitiger Adsorption von gasförmigen Abgasbestandteilen [12]

Nachteile: Umgang mit beladenem Schüttgutmaterial (Abreinigung), höherer apparativer Aufwand, Durchbruchgefahr bei hohen Staubbelastungen, unerwünschte Sekundärbelastung des Reingases durch Abrieb des Schüttgutmaterials, stark von der Aufbereitung und Verwendung des Schüttgutmaterials abhängige Wirtschaftlichkeit

Es könnte untersucht werden inwieweit sich Magnesia als Schüttgut eignet.

5.2.4 Elektrofilter

Funktionsprinzip: Es erfolgt die elektrische Aufladung des Teilchens, dann die Abscheidung der geladenen Teilchen an der Niederschlagselektrode durch das elektrische Feld. Danach wird das abgeschiedene Teilchen von der Niederschlagsfläche durch z.B. Abklopfen entfernt.

Vorteile: kleiner Druckverlust, 5 mbar und weniger, dadurch wirtschaftlich bei sehr hohen Volumenströmen. Funktioniert über 200 °C gut, sehr hohe Effizienz (mit sehr kleinen Partikel), Staub kann wiederverwendet werden, für sehr große Abgasströme,

Nachteile: Schlecht bei großen Staubkonzentrationen, da jedes Staubkorn elektrisch aufgeladen werden muss; kein Explosionsschutz möglich, da Funkenüberschlag möglich; über 400°C auch kritisch. Wenige Firmen, die Elektrofilter anbieten, wenig geeignet bei variablen Staubbelastungen und Volumenströmen, Empfindlich auf Instandhaltung und Betriebsparameter, somit hohe Instandhaltungskosten, großer Platzbedarf, Hochspannung nötig

Abscheidegrade bis 99,9% für Durchmesser > 10 µm sind durchaus möglich. Es gibt nasse und trockene Elektrofilter, wobei die nassen bessere Abscheidungseigenschaften aufweisen, aber wiederum das Problem der Abwasserreinigung mit sich bringen. Der Druckverlust beträgt ungefähr 100 – 400 Pa (1 – 4 mbar). Im Gegensatz zu anderen Filterarten fällt noch der Energieverbrauch durch die angelegte Spannung an. Der Platzbedarf für einen

Elektrofilter ist etwas größer als für einen Gewebefilter. Es dürfen sich keine unverbrannten Bestandteile anlegen, da diese durch Funkenschlag zum Brennen anfangen können.

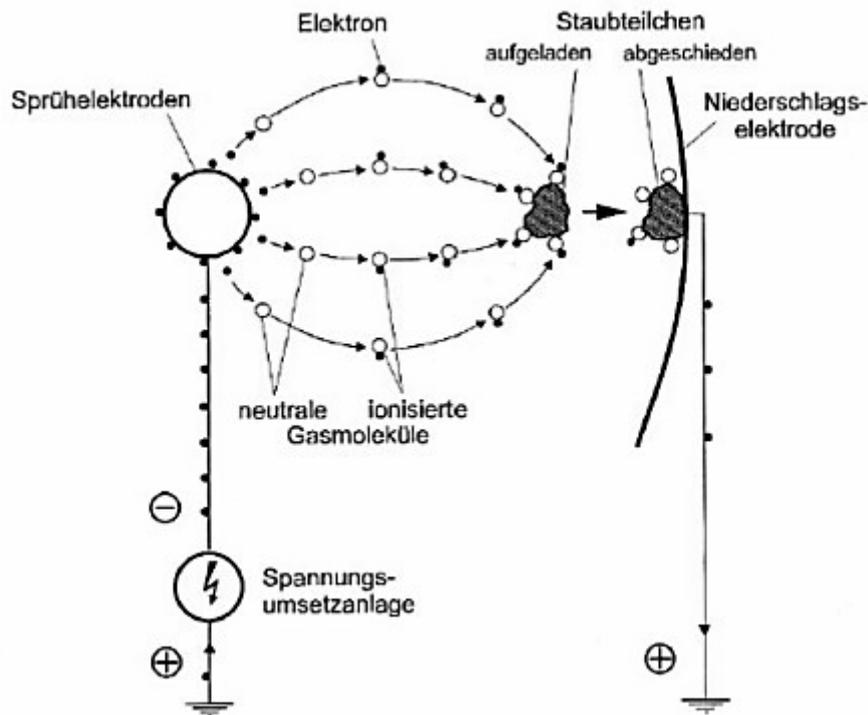


Abb. 5.11 Funktionsprinzip eines Elektrofilters [27]

Folgende Kriterien sind wichtig für die Auslegung: Staubbeladung, Gastemperatur, elektrischer Widerstand vom Staub, Partikelgröße, Partikeloberfläche, Adhäsionsfähigkeit, Kohäsionsfähigkeit, elektrische Feldstärke, Gaszusammensetzung, Taupunkt des Gases

Ein erhöhter Feuchtegehalt kann die Abscheideeffizienz erhöhen, kann aber auch zu Abpackungen und erhöhter Korrosion führen. Andere Aschekomponenten wie Calcium, Silizium, Natrium, Magnesium, SO_3 ändern den Widerstand und eine Kombination der Komponenten kann zu einer erhöhten Klebrigkeit des Staubes führen. Prinzipiell macht die Erosion keine Probleme. Die Gastemperatur kann den Widerstand und Klebrigkeit des Staubes beeinflussen. Bis zur Auslegungstemperatur, z.B. $500\text{ }^\circ\text{C}$ macht eine hohe Temperatur keine Probleme, aber Temperaturen unter dem Taupunkt führen zu Abpackungen. Bei einer Volumenstromerhöhung erniedrigt sich die Effizienz des Elektrofilters.[27]

Es besteht die Möglichkeit der Aufteilung in mehrere Sektionen mit unterschiedlicher Spannung um einen besseren Gesamtwirkungsgrad und geringeren Energieverbrauch zu erreichen.

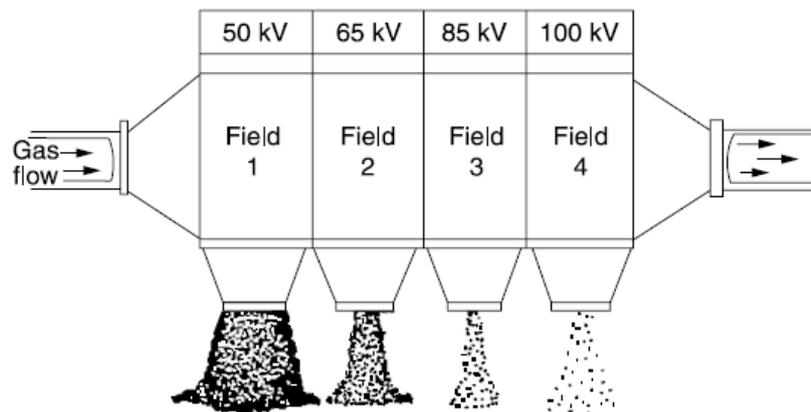


Abb. 5.12 Aufteilung des Elektrofilters in mehrere Sektionen

5.2.5 Zentrifugalkraftabscheider

5.2.5.1 Zyklon

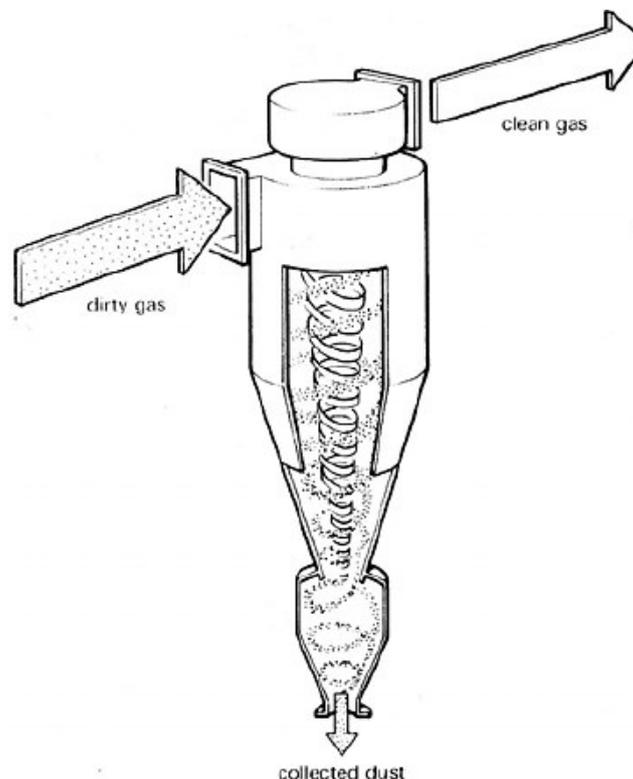


Abb. 5.13 Typischer Gaszyklon von Klingspor und Vernon zit. aus [13]

Prinzipiell sind Temperaturen bis über 1000°C möglich. In Serie geschaltet sind höhere Abscheidegrade möglich. Ein Zyklon kann aber prinzipiell nicht die geforderten Abscheidegrade erreichen, dies wäre zu kostenintensiv. Er eignet sich eher zur Vorentstaubung. Er wird oft als Vorabscheider installiert, ist in vielen Formen und Größen verfügbar, erhältlich von 1-2 cm bis 5 m Durchmesser.

Funktionsprinzip: Das Gas strömt ein und zu einer Drehung gezwungen, die großen Teilchen treffen auf der Zyklonwand auf und werden nach unten transportiert, die kleinen Teilchen strömen mit dem Gas durch das Tauchrohr nach oben hinaus. Die abzuschneidende Korngröße hängt von der Größe und dem Durchmesser des Zyklons ab. Es gibt mehrere Bauformen, mit und ohne Drallbleche. Kleinere haben eine bessere Effizienz als Große, besitzen aber auch einen höheren Druckverlust. Zyklone können in Serie und Parallel geschaltet werden um den Abscheidegrad oder die Kapazität zu erhöhen. Die Abscheidegrade sind sehr stark abhängig von den Auslegungskriterien. Man unterscheidet zwischen High Capacity, High Efficiency, oder Ultra High Efficiency Zyklone.

Vorteile: Einfache Konstruktion, geringe Unterhalts-, Investitions- und Betriebskosten, Kompakt, Große Kapazität, Wiedergewinnung von Rohmaterial möglich, keine beweglichen Teile, konstanter Druckverlust

Nachteile: Großer Druckverlust (5 – 20 mbar), Geringe Effizienz, Probleme bei Temperaturen über 400°C, Keine Abscheidung für Partikel < 5 µm, nicht geeignet für korrosive Partikel, potentielle Lärmemission [13] [32]

5.2.5.2 Wirbelrohrstaubabscheider

Der eintretende Gasstrom wird in 2 Teilströme, den Blendenstrom und den Drosselstrom zerlegt. Auf Grund der hohen Fliehkräfte im Wirbelstrom werden die Teilchen an die Rohrwand, in den Drosselstrom gedrückt und mit ihm ausgetragen. Funktioniert ähnlich wie ein Zyklon, nur ohne Tauchrohr. Der Drosselstrom muss auf Grund des Feinstaubes nachgereinigt werden. (Alternative zum Zyklon)

5.2.6 Nassabscheider

Diese eignen sich insbesondere für die Staubabscheidung aus feuchten Abgasen, ebenfalls für explosionsgefährdete Gase und Abgase mit klebrigen Stoffen. Da die Luftverunreinigung auf das Wasser verlagert wird, bietet sich dieses Verfahren dann an, wenn das beladene Waschwasser dem Aufbereitungsprozess wieder zugeführt werden kann (VDI 2585, 1993 und VDI 3679, 1998).

5.2.7 Heißgasfiltration

Wenn die Temperatur des Abgases über 400 °C liegt ist eine energetische Auskoppelung sinnvoll. Besonders bei CO-haltigen Prozessgasen bietet sich die energetische Nutzung an. Eine Energieauskoppelung, sei es nun die Vorwärmung von Einsatzstoffen oder der Verbrennungs- bzw. Trocknungsluft, der Prozessdampferzeugung oder auch die Gewinnung von elektrischer Energie erfordert Wärmeaustauschersysteme, deren Wirkungsgrad nicht nur vom Temperaturniveau, sondern auch vom Zustand der Austauscherflächen abhängt. Verschmutzungen dieser Wärmetauscher durch staubbelastete Rohabgase erniedrigen nicht nur nach kurzer Betriebszeit erheblich den Wirkungsgrad, sondern bedeuten auch nicht zu vernachlässigende Wartungskosten wegen der kurzen sich zwangsweise ergebenden

Reinigungsintervalle. Selbstreinigende Wärmetauscher, die mit Bläser oder Kugelregen zur Reinigung der belegten Wärmetauscherflächen ausgerüstet sind, haben erfahrungsgemäß einen relativ hohen Wartungsaufwand. Faserkeramik bietet die besten Eigenschaften für eine dauerhafte Heißgasentstaubung. Das Material, unter dem Markenzeichen Pyrotex KE 85 gesetzlich geschützt, die heute bei verschiedensten Hochtemperatur-Prozessen eingesetzt, die besondere Anforderungen an die Material-Langzeitbeständigkeit und Filtrationswirkungsgrad stellen. [33]

Es kann unterschieden werden zwischen Zyklonen (bis über 1000°C), Elektrofiltern (bis 400°C), Schütttschichtfiltern (bis 500°C), Schlauchfilter mit Metallsinterfasern (bis 500°C), Nickelfolien (bis 400°C) oder Keramikfasern (bis 760°C und höher), selbsttragende Filterelemente aus Keramiken (bis 850°C) [12]

5.2.8 Kostenanalyse

Die technischen Details wurden nun geklärt und werden in diesem Kapitel mit wirtschaftlichen Betrachtungen abgerundet.

Einführende Tabelle aus dem Knowhow Book für Entstaubung zeigt, dass der Gewebefilter im Vergleich zu Elektrofilter, Rotationswäscher und Venturiwäscher die beste Alternative ist. Der Vergleich wurde mit einer einfachen Punktbewertung zwischen 1 und 10 vollzogen, wobei 1 sehr gut und 10 sehr schlecht ist.

Abscheider	Arbeitsbereich	Investitionskosten	Energiekosten	Wartungskosten	Platzbedarf	Reingaswert	Bewertung Reihung
Abreinigungsfilter							
Schlauchfilter	> 0,01 µm	mittel	mittel	hoch	mittel	sehr niedrig	1
Elektrofilter	> 0,01 µm	sehr hoch	mittel	mittel	hoch	mittel	4
Rotationswäscher	> 0,1 µm	hoch	mittel	mittel	niedrig	sehr niedrig	2
Venturiwäscher	> 0,05 µm	sehr hoch	hoch	mittel	niedrig	sehr niedrig	3
Abreinigungsfilter							
Schlauchfilter	> 0,01 µm	3	3	5	3	0,5	2,8
Elektrofilter	> 0,01 µm	7	3	3	5	3	4,7
Rotationswäscher	> 0,1 µm	5	3	3	1	0,5	3,2
Venturiwäscher	> 0,05 µm	7	5	3	1	0,5	4,4

Abb. 5.14 Bewertung von Hochleistungsabscheidern [33]

Nachfolgend eine Tabelle um einen Vergleich der Kosten zwischen dem Kaskadenschütttschichtfilter und dem Flugstromreaktor herstellen zu können. Die Stöchiometrie des Sorptionsmittels ist bei einem Flugstromreaktor geringer, die Abscheidegrade hingegen sind bei SO₂ und SO₃ leicht höher. Die Investitionskosten eines Flugstromreaktors mit Gewebefilter liegen um einiges höher als bei Schütttschichtfiltern. Bei den Kaskadenschütttschichtfilter wurden 3 verschiedene Varianten gewählt, einen bei dem die SO₂-Konzentration keine Rolle spielt, einen mit einer Konzentration unter 1500 mg/Nm³ und einen über 2500 mg/Nm³.

Vergleich von Kosten bei Schüttstichtfilter und Gewebefilter						
Verfahren		Kaskaden-schüttsticht-filter	Kaskaden-schüttsticht-filter	Kaskaden-schüttsticht-filter	Gewebefilter mit Flugstrom-reaktor	Gewebefilter mit Flugstrom-reaktor
SO₂-Konzentration			< 1500 mg/Nm ³	> 2500 mg/Nm ³		
Sorbens		CaCO ₃	Modifiziertes CaCO ₃	Modifiziertes CaCO ₃	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃
Abscheidegrade	HF	90%	bis 99%	bis 99%	80 - 96%	> 95%
	SO ₂	8 - 20%	43 - 85%	30 - 43%	7 - 80%	98 - 99%
	SO ₃	80%	80 - 85%	80 - 85%	bis 90%	98 - 99%
	HCl	50%	>50%	50%	10 - 85%	89%
	Staub	100%	100%	99%	90 - 99%	99%
Überstöchiometrie zur Erreichung des Abscheidegrades		2,5	2,5	2,5	1,35 - 2	n/a
Elektrizitätsverbrauch [kWh/Tag]		641 - 864	864	864	1200 - 2880	n/a
Sorbenskosten [€/to]		59	99	99	104	n/a
Investkosten [€]		228000 - 278000	692000	692000	766 - 1081	n/a

übernommen aus BAT-Dokument

Tab. 5.2 Vergleich von Kosten und Abscheidegrade bei Schüttstichtfilter und Flugstromreaktor

5.2.8.1 Investitionskosten

Nachfolgend ein Diagramm zur Berechnung der jährlichen Investitionskosten abhängig von der Filteroberfläche.

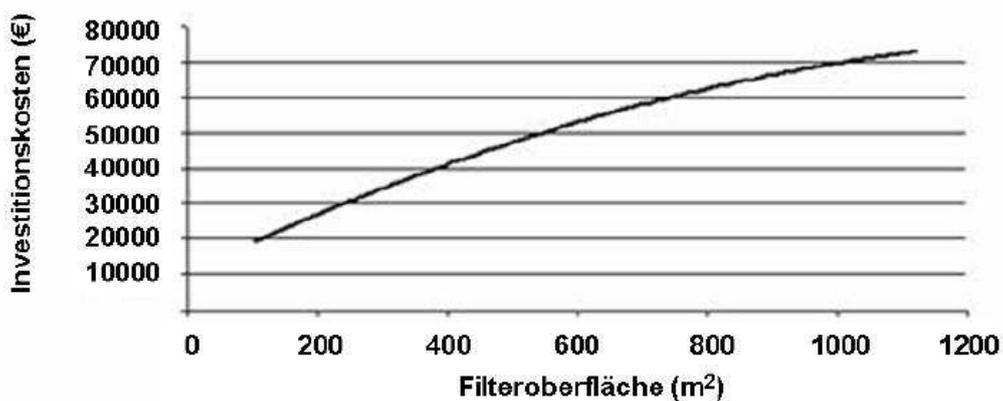


Abb. 5.15 Beispiele für Investitionskosten als Teil der jährlichen Kosten für Gewebefilteranlagen ohne die Kosten für den Einbau und die Filterschläuche [2]

Erklärung nachfolgende Berechnung: Bei einer angenommenen Filteroberflächenbelastung von 1,5 m³/m²*min, das entspricht einer Belastung von 90 m²/m³*h. Bei einem Volumenstrom von 70000 m³/h entspricht dies einer Filteroberfläche von 777,782 m². Dies entspricht ungefähr den jährlichen Investitionskosten von 60000€.

$$V_{\text{punkt}} := 70000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad F_B := 1.5 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{min}} = 90 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$$

$$A_F := \frac{V_p}{F_B} = 777.778 \text{m}^2$$

Im Nachfolgenden Diagramm sind die Investitionskosten gegen die Volumenstromleistung aufgetragen. Bei 7000 Nm³/h, sowie der untere Punkt bei 70000 handelt es sich um einen kleinen und einen großen Gewebefilter der Fa. CTP. Der kostengünstigste Gewebefilter ist der in Mainzlar bei 30000 Nm³/h mit Kosten von 670000 €. Die teuerste Entstaubung befindet sich in Radenthein mit Kosten von 1,5 Mio. €. In Radenthein wurde die Entstaubung auf 90000 Bm³/h bei einer mittleren Abgastemperatur von 180°C ausgelegt. 55000 Nm³/h erhält man bei der Umrechnung von Bm³/h auf Nm³/h. Durch diese Punkte wurde eine logarithmische Trendlinie gelegt um Investitionskosten für zukünftige Gewebefilter abschätzen zu können.

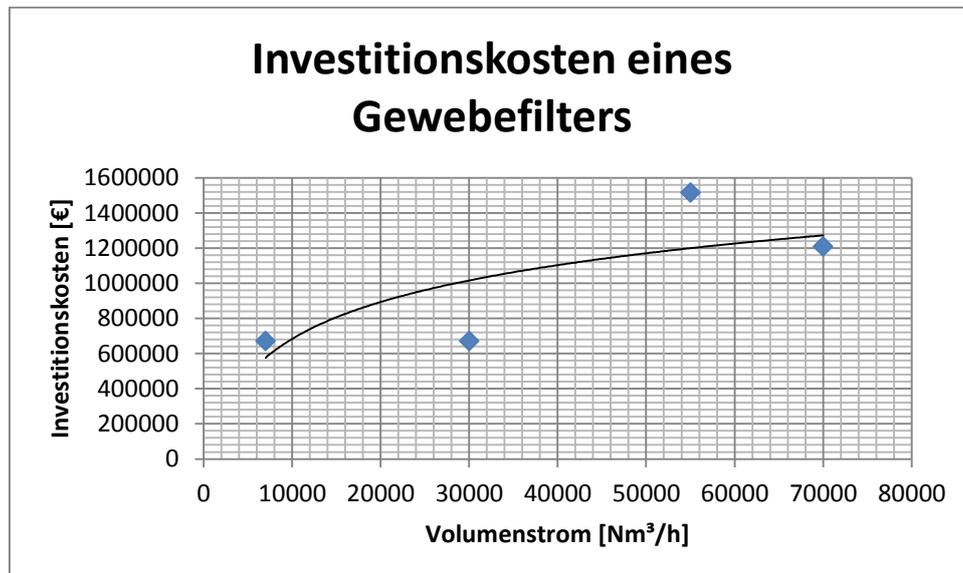


Abb. 5.16 Gesamtinvestitionskosten eines Gewebefilters Daten von [21]

Die Investitionskosten hängen stark von der Filterflächenbelastung ab. Die Investitionskosten setzen sich zusammen aus: Gekauftes Equipment, Direkte Installationskosten und Indirekte Installationskosten. Eine höhere Filterflächenbelastung bewirkt eine Reduktion der Filterfläche und somit eine geringere Baugröße und dadurch geringere Investitionskosten. Auch bei einer Filterflächenbelastung von 1,3 m/min lässt sich ein Schlauchfilter mit EMC-Konzept betreiben. Längere Schlauchlängen wirken sich ebenfalls durch den geringeren Platzbedarf positiv auf die Investitionskosten aus [31].

Die Investitionskosten eines Elektrofilters liegen zwischen 1 und 3 Millionen Euro. [2]

5.2.8.2 Betriebskosten

Die Betriebskosten werden in erster Linie von der Ventilatorenergie, den Ersatzfilterschläuchen und dem Druckluftverbrauch bestimmt. Ein Filterdifferenzdruck oberhalb des optimalen Bereiches wirkt sich weniger negativ auf die Gesamtbetriebskosten aus als darunter. Der größte Teil der Betriebskosten fällt auf die Ventilatorenergie, der zweitgrößte auf den Ersatz der Filtermedien. Die Schlauchfilterstandzeit kann bis zu 8 Jahre betragen und wirkt sich mit einer längeren Standzeit positiv auf die Betriebskosten aus. Geringer Druckluftverbrauch wirkt sich sehr gering auf die Betriebskosten aus. Der optimale Betriebspunkt wird durch eine geeignete Steuerung optimal angepasst. Die Ventilatorenergie steigt linear mit dem Filterdifferenzdruck. Die Filterschlauchstandzeit und der Druckluftbedarf steigen exponentiell mit fallendem Filterdifferenzdruck. [31] Nachfolgende Abbildung soll diesen Zusammenhang verdeutlichen. Je geringer der Filterdifferenzdruck umso größer sind die Druckluftkosten, da die Intervalle zwischen den Abreinigungen immer kürzer werden und dadurch mehr Druckluft verbraucht wird. Dasselbe mit den Filterschlauchkosten, durch die kurzen Abreinigungsintervalle steigt die Beanspruchung des Schlauches und dieser muss dann früher ausgetauscht werden. Somit wird der optimale Filterdifferenzdruck eher niedrig angesetzt um Ventilatorenergie zu sparen. Man kann den Zusammenhang auch so ausdrücken, dass mit steigendem Filterdifferenzdruck sich ein dickerer Staubkuchen ausbildet, der sich leichter mit weniger Druckluft abreinigen lässt. Die Instandhaltung hat keinen Einfluss auf den optimalen Betriebspunkt.

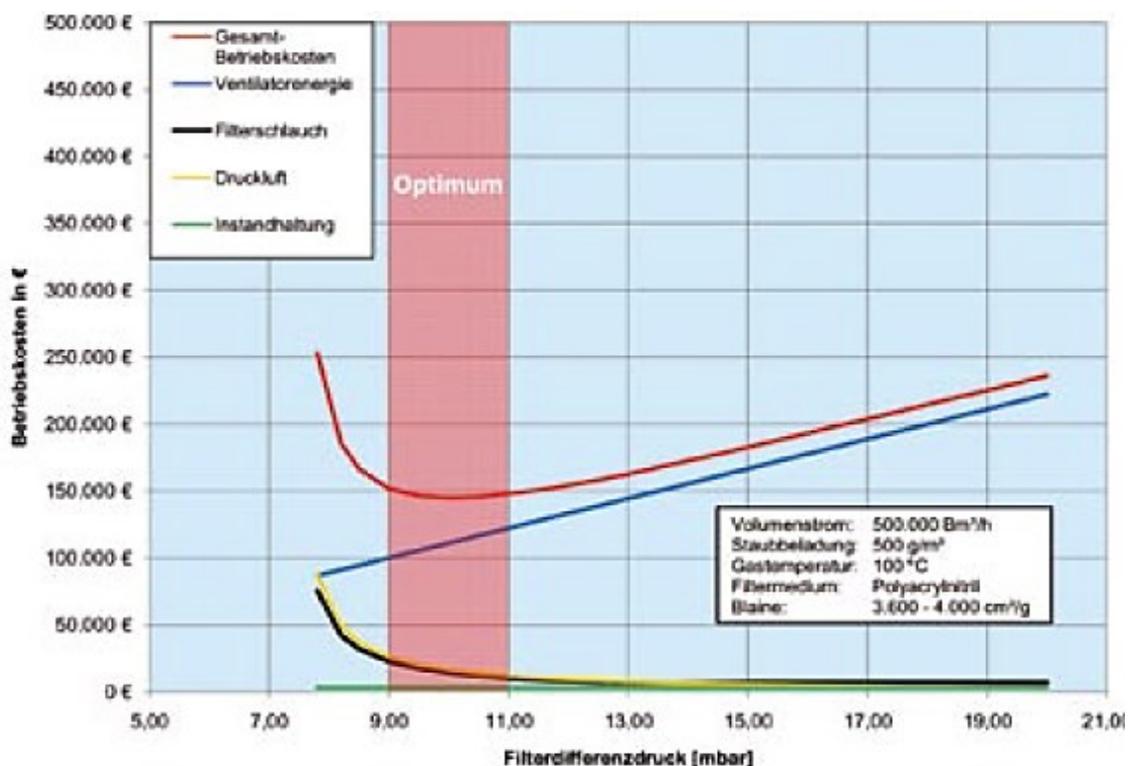


Abb. 5.17 Einzelne Betriebskosten eines EMC-Filters bei einer Zementmühlentstaubung in Abhängigkeit des Filterdifferenzdruckes [31]

Grober Vergleich der Betriebskosten von Scheuch bei einem Volumenstrom von 660 000 m³/h. Dieses Diagramm soll den Unterschied der Betriebskosten zwischen EMC, Pulse Jet, Reverse Air und dem Elektrofilter darstellen.

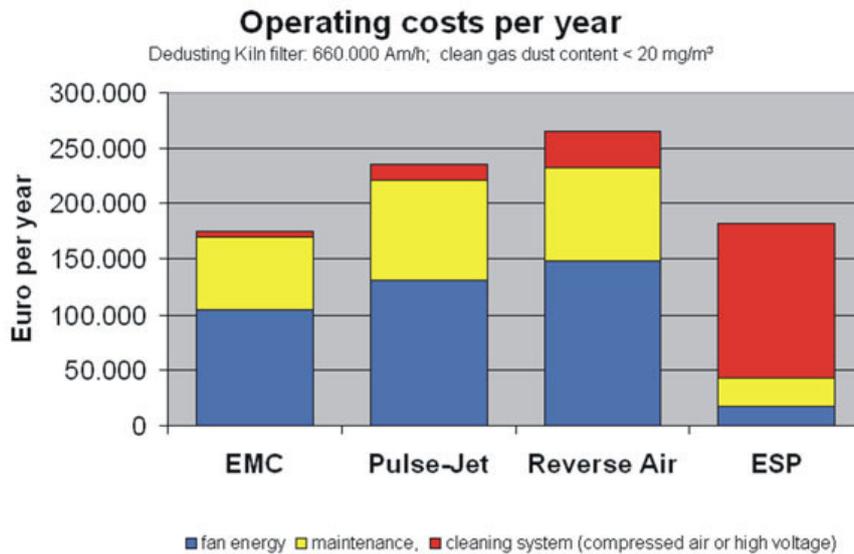


Abb. 5.18 Vergleich Betriebskosten von Abreinigungsverfahren bei 660000 Bm³/h [34]

Für Berechnung der Kosten des Gebläses sind der Druckverlust, sowie der Wirkungsgrad des Antriebs nötig.

Berechnung der maximalen Gebläsekosten für Gewebefilter:

$$V_{\text{punkt}} := 70000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 19.444 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \quad \Delta p := 250 \text{ Pa} \quad \eta := 0.5$$

$$P_G := \frac{V_{\text{punkt}} \cdot \Delta p}{\eta} = 54.012 \text{ kW} \quad \text{Gebläseleistung}$$

$$B_h := 8760 \text{ h} = 3.154 \times 10^7 \text{ s} \quad P_E := 0.1 \frac{\text{€}}{\text{kW} \cdot \text{h}} \quad \text{Betriebsstunden und Elektrizitätspreis}$$

$$E := P_G \cdot B_h = 4.731 \times 10^5 \text{ kW} \cdot \text{h} \quad \text{Nötige Gebläseenergie in kWh}$$

$$K_G := E \cdot P_E = 4.731 \times 10^4 \text{ €} \quad \text{Gebläsekosten}$$

Diese Berechnung soll eine Übersichtsrechnung darstellen um eine Abschätzung der Kosten zu ermöglichen. Um exakte Kosten zu bekommen müsste der aktuelle Volumenstrom eingesetzt werden. Dazu kommt noch, dass die Dichte des Abgases und die Temperatur sich ändern. Die Betriebsstunden können auch variieren, sowie der Druckverlust. Der Druckverlust erniedrigt sich bei geringeren Volumenströmen. Der Wirkungsgrad des Gebläses ist abhängig vom Betriebspunkt. Der höchste Wirkungsgrad wird bei Nennleistung erreicht.

Ein Vergleich der Entstaubungskosten erfolgt in Kapitel 6.

5.3 Stickstoffoxide

5.3.1 Überblick über NO_x-Minderungsmaßnahmen

Bei den NO_x-Minderungsmaßnahmen unterscheidet man zwischen Primärmaßnahmen und Sekundärmaßnahmen. Zu den Primärmechanismen zählen Möglichkeiten der Stickstoffoxidreduzierung durch Veränderung des Sauerstoffgehalts, der Flammen- bzw. Verbrennungstemperatur und der Verweilzeit im Bereich der hohen Temperaturen. Dazu zählen Verringerung des Luftüberschusses, Luftstufung, Brennstoffstufung und Abgasrückführung. NO_x-Abbaumechanismen sind einteilbar in oxidative und reduktive Mechanismen. Bei den Sekundärmaßnahmen wird auf SCR und SNCR eingegangen, sowie einige andere Verfahren, wobei speziell auf SNCR in Verbindung mit der thermischen Nachverbrennung eingegangen wird. Die Unterscheidung zwischen Low NOX Brennern und anderen Primärmaßnahmen erweist sich als schwierig, da dieselben Minderungsmechanismen angewendet werden. Außerdem setzen Maßnahmen auch den Einbau von Spezialbrennern vor, welche dann wiederum als eine Art von Low NOX Brennern angesehen werden können.

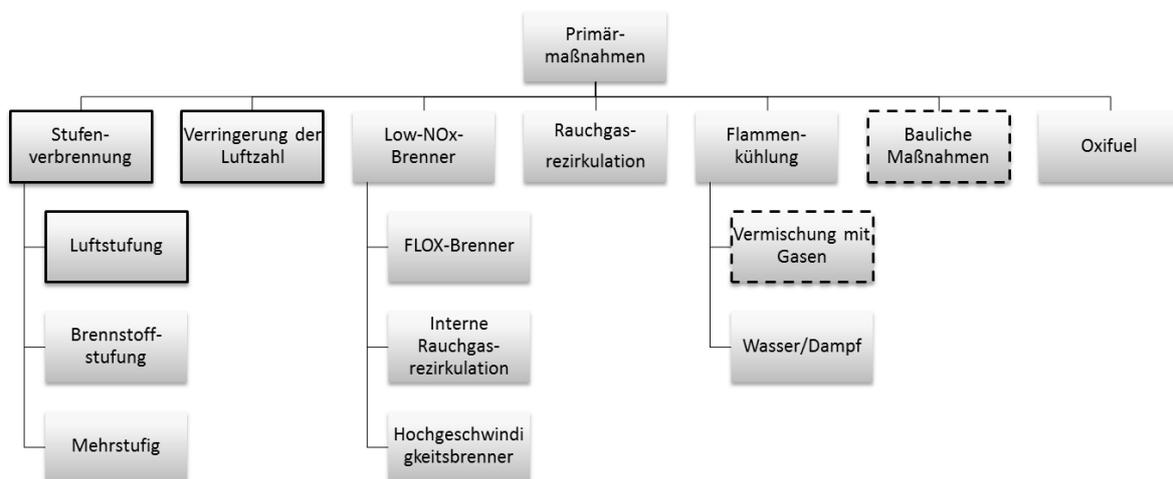


Abb. 5.19 Einteilung der Stickoxidminderungsprimärmaßnahmen

Durch Primärmaßnahmen lassen sich vor allem das thermische NO_x beeinflussen, teilweise aber auch die Umsetzung des Brennstoff-Stickstoffs.

- Verringerung des verfügbaren Sauerstoffs in der Reaktionszone
- Erniedrigung der Verbrennungstemperaturen
- Vermeidung von Spitzentemperaturen durch gleichmäßige und schnelle Vermischung der Reaktionspartner in der Flamme
- Verringerung der Verweilzeit bei hohen Temperaturen
- Reduktion bereits gebildeter Stickstoffoxide am Flammenende

Die Sekundärmaßnahmen lassen wie folgt einteilen:

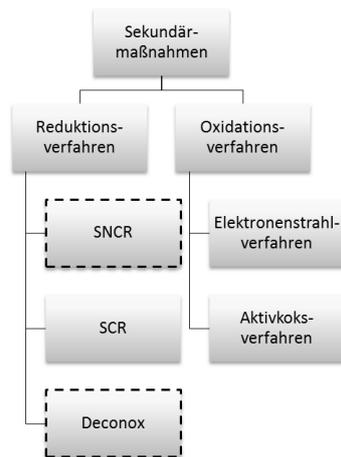


Abb. 5.20 Einteilung der Stickoxidminderungssekundärmaßnahmen

Die Hauptreaktion für die Bildung von Stickstoffdioxid ist:



Das Hydroxiperoxid wird hauptsächlich aus Wasserstoff und Sauerstoff gebildet bei Anwesenheit eines dritten gasförmigen Partikels. Wasserstoff und Sauerstoff kann auch direkt in ein Hydroxyl-Radikal und ein Sauerstoffatom reagieren.



Das Stickstoffdioxid zersetzt sich sehr schnell zu Stickstoffoxid.



[13]

In sauerstoffreichen Gebieten mit O_2 -Überschuss:



In brennstoffreichen Zonen,



[6]

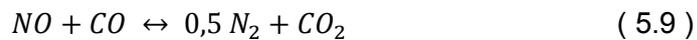
NO-Menge wird beeinflusst:

- Luft/Brennstoffverhältnis in der Reaktionszone (turbulence), wodurch die Konzentration des atomaren Sauerstoffs beeinflusst wird. Mit abnehmendem Luftüberschuss nimmt i.a. die NO-Konzentration ab.

- Temperatur in der Reaktionszone (temperature): Neben der Temperaturabhängigkeit der O₂-Dissoziation ist die Reaktion (5.6) selbst streng temperaturabhängig, sodass beide Einflüsse zu einer deutlichen Zunahme der NO-Konzentration führen
- Verweilzeit der Gase in der Reaktionszone (time) bei maximaler Temperatur bzw. Mischungsgeschwindigkeit nach der Reaktion mit kühleren Reaktionsprodukten: Je kürzer die Verweilzeit umso niedriger die NO-Bildung [6]

Begrenzung der Luftvorwärmung auch eine Möglichkeit aber dadurch höherer Energieverbrauch.

In brennstoffreichen Gebieten kann bereits auf thermischen Weg entstandenes NO zum Beispiel an Kokspartikel zu molekularen Stickstoff umgewandelt werden.



Nachfolgende Abbildung soll einen Überblick über die Minderungsraten von einigen Maßnahmen geben. Es ist gut zu erkennen, dass Sekundärmaßnahmen das größte Reduzierungspotential haben. Eine Verringerung des Luftüberschusses lässt nur beschränkte Minderungsraten zu, jedoch wenn reduzierende Bedingungen vorherrschen sollen, kann diese Reduzierung um einiges höher sein.

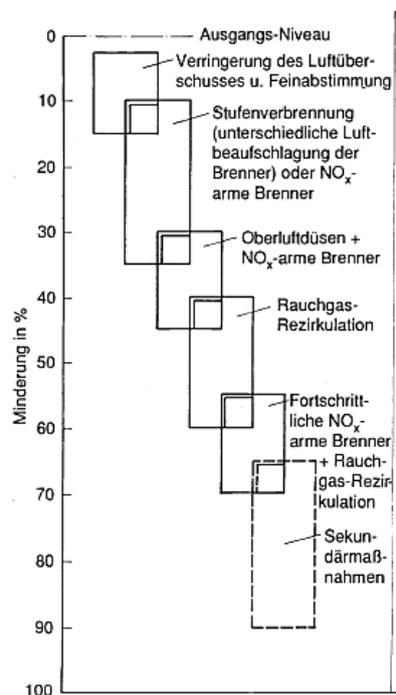


Abb. 5.21 NO_x-Minderungspotential der Primärmaßnahmen bei Gasfeuerungen [6]

Eine NO_x-Minderung durch Verringerung des Luft/Brennstoffverhältnis ist in Kammeröfen bis zu 70 - 80% möglich, geht dann aber zu Lasten des Brennstoffausbrandes. In Tunnelöfen lässt sich dies durch die großen Luftströme nur schwer bewerkstelligen.

Vergleich von NOX-Minderungsmaßnahmen				
Verfahrensprinzip	Beschreibung	Vorteile	Nachteile	Reduktionsgrad
Geringer Luftüberschuss	Reduziert Sauerstoffverfügbarkeit	Leichte Modifikation, Nützlich für Nachrüstungen	Geringer NOX-Reduktion, Unvollständiger Ausbrand, kann zu hohem CO-Level führen	10 - 44 %
Low NOX Burner	Interne gestufte Verbrennung	Geringe Betriebskosten	Relativ hohe Kapazitätskosten, nur bis 1400 °C	10 - 60 %
Rauchgasrezirkulation	<30% Abgasrezirkulation um Temperatur zu erniedrigen	Hohes NOX-Reduktionspotential für Brennstoffe mit niedrigem Stickstoffgehalt	Relativ hohe Investkosten und Betriebskosten, Beeinflusst Wärmetransport und Druckverteilung, Hoher Energieverbrauch, Mögliche Flammeninstabilität	20 - 50 %
Wasser-/ Dampfinjektion	Reduziert Flammentemperatur	Moderate Investkosten, vergleichbar mit Rauchgasrezirkulation	Höherer Energieverbrauch	70 - 80 %
Brennstoff-Reburning	Brennstoffinjektion um mit NOX zu reagieren	Moderate Kosten, moderate NOX-Minderung	Erweitert Verweilzeit, Unvollständige Verbrennung, Schwierig für Nachrüstung	50 - 60 %
SNCR	Selektive Nicht katalytische Reaktion von NOX mit Ammoniak bei hohen Temperaturen	billiger als SCR, einfache Installation	Mögliche Ammonium-, CO und N2O-Emissionen, weniger effizient als SCR, keine N2O-Reduktion	30 - 90 %
SCR	Katalytische Reaktion	funktioniert auch bei geringen NOX-Konzentrationen	keine Katalysatorgifte, nur bei geringer Staubbeladung	70 - 90 %

Daten von Environmental Protection Agency, Integrated Pollution and Prevention Control, Graus und Worrell

Tab. 5.3 Vergleich von NOX-Minderungsmaßnahmen, übersetzt und verändert von [35]

Bei den Sekundärmaßnahmen sei noch zu erwähnen, dass NO sehr schlecht wasserlöslich ist. Einfache Waschverfahren sind daher nicht geeignet. Grundsätzlich gibt es zwei unterschiedliche Verfahrensprinzipien: Reduktionsverfahren wobei das NO zu molekularem Stickstoff reduziert wird. Weiter gibt es noch Oxidationsverfahren mit Radikale durch Strahlung oder Ozon wobei NO₂ oder Salpetersäure entsteht, die dann i.a. zu Ammoniumsalzen umgesetzt werden. [6]

Prinzipiell ist eine Reduktion von Stickstoffoxiden mit Gasen wie z.B. CO, H₂ oder CH₄ möglich. Diese Gase reduzieren jedoch nicht die Stickoxide selektiv sondern werden durch den vorhandenen Restsauerstoff im Abgas oxidiert. [6]

Nachfolgende Abbildung gibt eine grafische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten der Reaktionsführung zur NO_x-Reduzierung, in Abhängigkeit des Mischungsverhältnis ξ (X_{Si}) zwischen Luft und Brennstoff von 0 bis 1. Reine Luft ist bei $\xi = 0$, reiner Brennstoff bei $\xi = 1$. T_{stöch} mit $\xi_{stöch}$ stellt die maximal erreichbare Temperatur bei der idealen Vermischung dar. Die Mischung von Brennstoff und Luft wird durch waagrechte Linien repräsentiert, während schnelle chemische Reaktionen durch senkrechte Linien dargestellt werden. Die Zone hoher NO-Produktion sollte vermieden werden. Bei LPP (lean premixed prevaporized) Mager-Vormisch-Verbrennung wird die NO-reiche Zone dadurch vermieden, dass sich Luft und Brennstoff ohne Reaktion miteinander vermischen. Danach erfolgt die Reaktion zum NO-armen Endzustand. Bei RQL (Rich Burn – Quick Quench – Lean Burn), ein Fett-Mager-Konzept, wird Luft mit Brennstoff gemischt ξ_{Beginn} , dann entlang der Mischungslinie mit frischer Luft gemischt Richtung T_o und ξ_o wo dann der eigentliche Ausbrand erfolgt. [8]

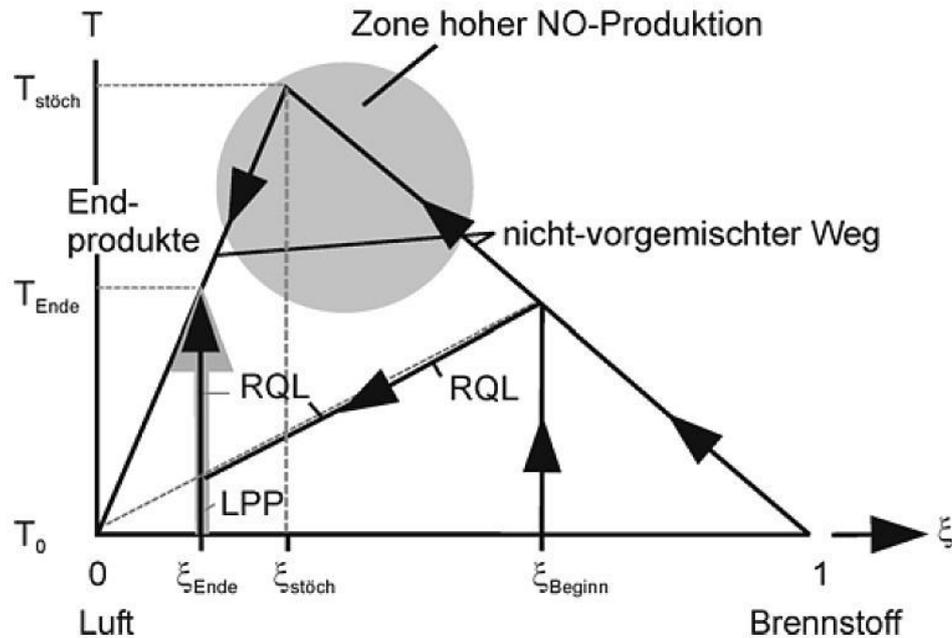


Abb. 5.22 Schematische Darstellung des Ablaufs von Mischung und Reaktion aus [8] nach (Warnatz u. Maas 1993)

5.3.2 Low NO_x Brenner

Bei Low NO_x Brennern wird die Bildung von thermischen NO_x durch eine reduzierende Atmosphäre im heißesten Teil der Flamme gemindert. Der Ausbrand erfolgt über die im weniger heißen Teil zugegebene Mantelluft. Optimale Verbrennung und Flammenform können eingestellt werden. Minderung der NO_x Emissionen von 10 bis 60 % sind möglich. [36] Die Absenkung der Flammentemperatur erfolgt durch Zuführung von Spülluft oder durch einen gepulsten Betrieb der Brenner. Bei den Low NO_x Brenner stellt sich ein Mangel an Effizienz bei Temperaturen über 1400°C ein [2].

Es gibt eine Vielzahl an Low NO_x Brennern am Markt. Diese funktionieren alle nach denselben Prinzipien: Bessere Vermischung, Aufteilung in verschiedene Ausbrandstufen und Flammentemperaturabkühlung.

Interne Rauchgasrückführung im Brenner: Das Rauchgas wird dabei durch Injektorwirkung von der Verbrennungsluft und/oder dem Brennstoff angesaugt, bevor die Flamme stabilisiert wird. Diese Form der Rauchgasrückführung ist wie bei der externen Rauchgasführung auf 30% der Abluftmenge beschränkt, um die Flammenstabilität nicht zu beeinflussen. [37] Auf die externe Rauchgasrückführung wird in Kapitel Rauchgasrückführung eingegangen.

Flammenlose Oxidation (FLOX): Vorgewärmte Luft und Brennstoff werden direkt in die Brennkammer eingedüst. Ziel ist eine Verringerung von Temperaturspitzen in sauerstoffreichen Zonen. Gase werden so schnell eingedüst, dass sich keine stabile Flammenfront ausbilden kann. Es stellt sich eine hohe Abgasrezirkulation ein, sodass es an

der Flammengrenze zu keiner erhöhten Temperatur kommt. Die Bildung von Stickoxiden sehr ist niedrig, da sie sich diese an der Flammenfront bilden. Ein FLOX-Brenner funktioniert erst ab 850°C.

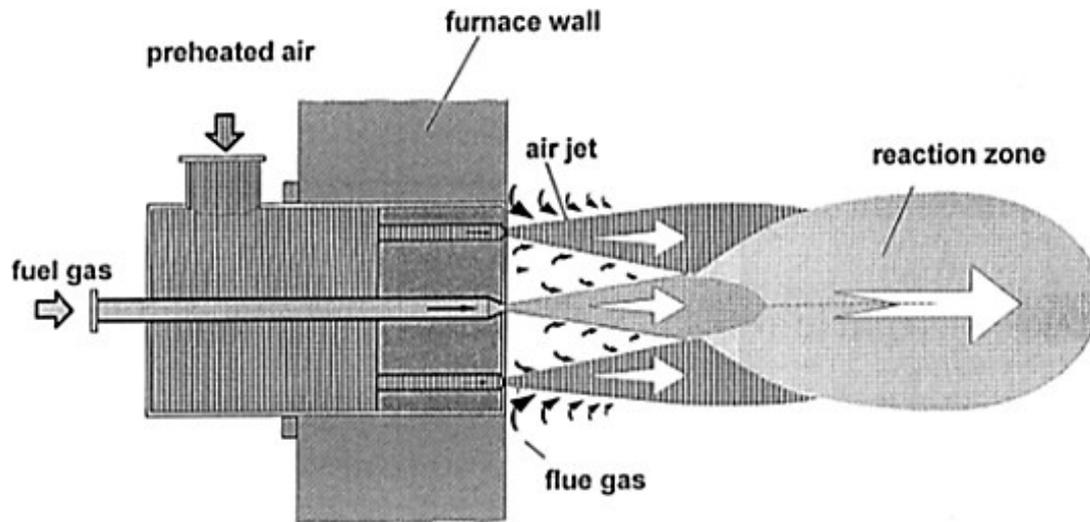


Abb. 5.23 Flammenlose Oxidation [38]

Luftstufung: Eine Luftstufung kann durch die Brennerkonstruktion erreicht werden. Eine zweistufige Verbrennung mit Luftstufung findet sich häufig im Bereich der Industriebrenner. Dabei wird der Brennstoff in einer Primärzone unterstöchiometrisch verbrannt. Typische Luftunterschussbereich $\lambda=0,7 - 0,9$. Die adiabate Verbrennungstemperatur wird nicht erreicht, auch aufgrund Sauerstoffmangels liegt geringe NO_x -Bildung vor. Ein vollständiger Ausbrand erfolgt in der Sekundär-Verbrennungszone. Bei geringen Luftzahlen ist es jedoch schwierig die Flamme zu stabilisieren. [37]

Hochgeschwindigkeitsbrenner: Die Flamme tritt mit einer Geschwindigkeit von ca. 100 m/s in den Ofenraum ein. Die Flamme wird in einer keramischen Brennkammer mit einer Stauscheibe stabilisiert. Der Flammenstrahl saugt Ofengase und Sekundärluft an, die zu einer vollständigen Verbrennung führen.

5.3.3 Flammenkühlung

Einerseits versteht man darunter die Reduzierung der Flammentemperaturen und andererseits die Reduzierung der Verweilzeit bei hohen Temperaturen [37]. Es gibt folgende Möglichkeiten zur Flammenkühlung:

- Einmischung von Gasen aus der Umgebung in die Flamme,
- Eindüsen von Wasser,
- Eindüsen von Dampf,
- Positionierung von Kühlstäben. [37]

Ein Beispiel aus der Zementindustrie: Es erfolgt eine Eindüsung von Wasser in den Ofenraum, wodurch die Temperatur der Flamme sinkt. Dies führt zu einer höheren Abgasmenge (ca. 2%), wodurch Energie- und Strombedarf steigt. Eine Minderung von Konzentrationsspitzen ist möglich, ist jedoch nicht für dauerhafte Minderung geeignet. [36]

5.3.4 Rauchgasrückführung

Das Abgas wird am Abgasstromende vom Tunnelofen abgesaugt und entweder dem Brenner als Mischluft oder dem Tunnelofen zugeführt. Die Spitzentemperaturen werden abgesenkt und der Inertgasanteil in der Verbrennungszone wird erhöht. Probleme tauchen bei einer geringen Abgastemperatur auf. Dann treten Kondensationserscheinungen und Korrosion in der Rückführungsleitung auf. Die Investitionskosten einer Abgasleitung sind nicht zu unterschätzen, da ein weiteres Gebläse und Verrohrung notwendig ist. Die optimale Rückführungsposition zu finden erstellt sich als sehr schwierig. Der Vorteil einer Rückführung ist teilweise Nachrüstbarkeit bei alten Anlagen. Die Abluftrückführungsrate beträgt maximal 10 – 30%. Nachfolgende Skizze zeigt eine Abgasrückführung

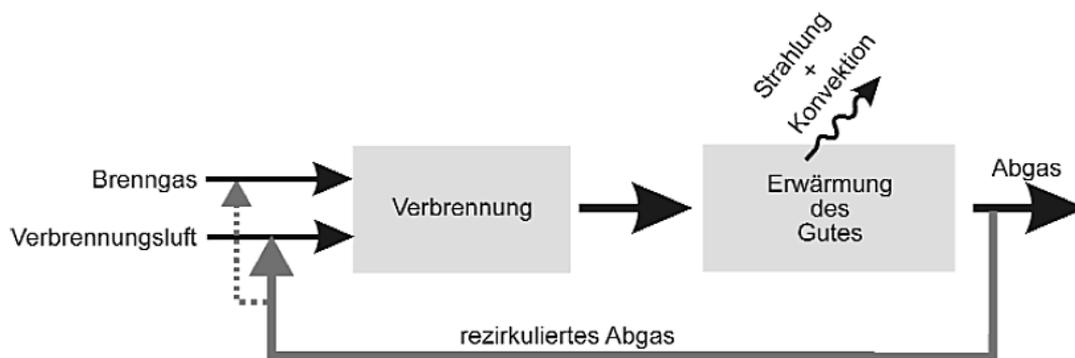


Abb. 5.24 Rauchgasrückführung

5.3.5 Gestufte Verbrennung

Die NO-Emissionen gehen schon bei geringen Luftmangel und hohem Luftüberschuss zurück. Aber ein hoher Luftüberschuss kommt wegen des Energieverlustes nicht in Frage.

Das Prinzip der gestuften Verbrennung: In der Hauptreaktionszone mit hohen Temperaturen wird das Luft/Brennstoffverhältnis auf unter 1 gebracht. Das gebildete NO wird durch die dabei entstehenden Produkte einer unvollständigen Verbrennung wie z.B. Kohlenwasserstoffe oder CO mit NO zu molekularen Stickstoff reduziert. In einer weiteren Stufe werden die Abgase bei niedrigeren Temperaturen nachverbrannt. Der Luftüberschuss lässt sich nicht beliebig weit absenken wegen der Stabilität der Zündung und der CO-Bildung. [6]

Eine magere Verbrennungsmischung bedeutet ein geringer (magerer) Brennstoffanteil, d.h. Luftüberschuss. Eine fette Verbrennungsmischung ein Brennstoffüberschuss, d.h. Unterstöchiometrie des Sauerstoffs.

Bei einer weiteren Brennstoffzugabe spricht man auch von einer „Reburn“-Stufung oder auch Brennstoffstufung und bei einer mehrstufigen Verbrennung von „Multi-Stage combustion“. Bei einer nachträglichen Lufteindüsung auch von „over fire air“.

Nachfolgend zwei unterschiedliche Stufungen: Eine Fett-Mager-Stufung mit einer reduzierenden Phase und einer oxidierenden Phase. Eine Mehrstufige Stufung: 1. Stufe Luftüberschuss, 2. Stufe Unterstöchiometrie und 3. Ausbrandstufe.

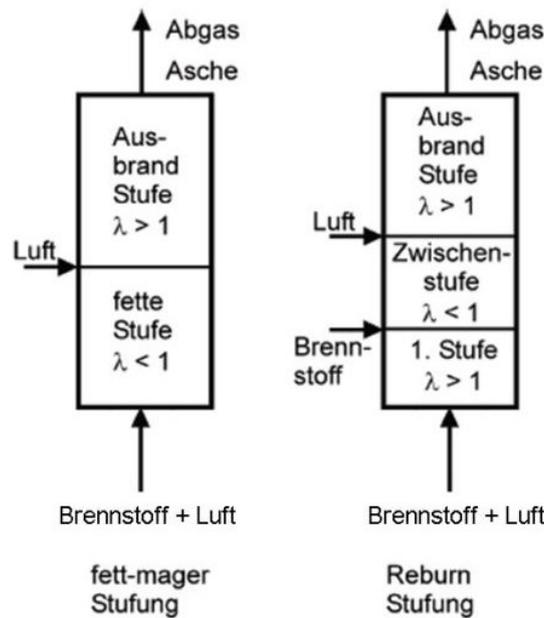


Abb. 5.25 Möglichkeiten der Verbrennungsführung zur Reduktion von Stickoxiden in Feuerungen bearb. [8]

Nachfolgendes Diagramm zeigt NO, CO₂ und O₂ Konzentrationsverläufe einer Fett-Mager Stufung. In der Hauptverbrennungszone kommt es zu einem kurzen NO-Anstieg, der dann durch Luftmangel wieder abflacht.

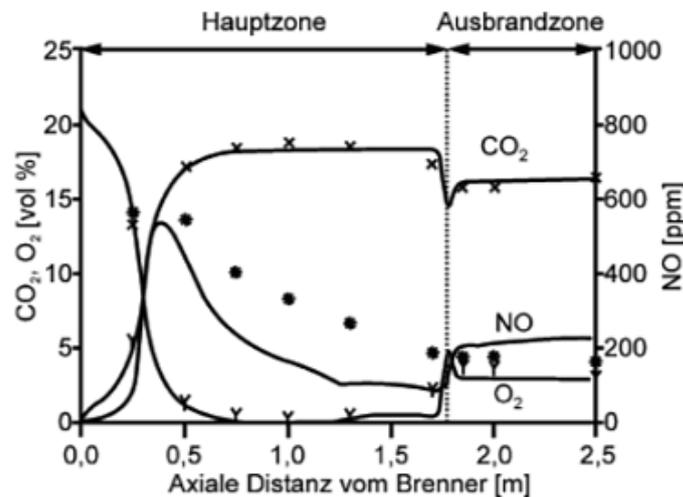


Abb. 5.26 Axialer Verlauf der O₂-, CO₂- und NO-Konzentrationen einer fett-mager Stufung bei λ_{Fett}=0,8 und λ_{Ausbrand}=1,15 und T=1300°C; Symbole: Messung, Linie: Rechnung [8]

Bei der zweistufigen Fett-Mager-Stufung werden, wie schon zuvor erwähnt, um die Flamme herum mehrere Verbrennungszonen geschaffen die unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen enthalten, welche von innen nach außen zunehmen. Die Bildung des thermischen NO wird durch die brennstoffreiche Primärzone vermindert und die vollständige Verbrennung erfolgt in der sauerstoffreichen und kühleren Sekundärzone.

Nachfolgend ein Flammenbild eines Mehrfachstufenmischbrenners.

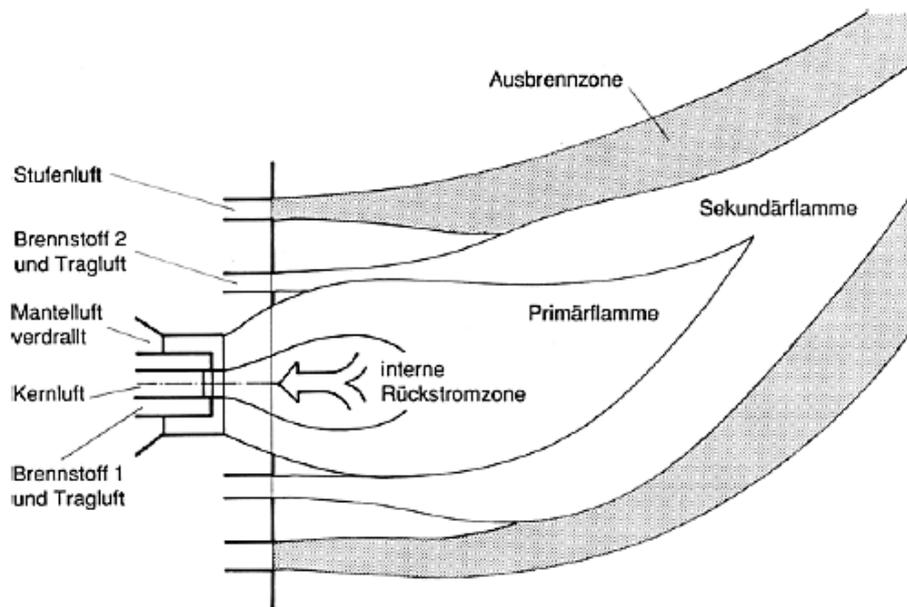


Bild 7.22. Flammenbild eines Mehrfachstufenmischbrenners [44]

Abb. 5.27 Flammenbild eines Mehrfachstufenmischbrenners aus [6]

Zusätzliche Sekundärluftebenen im Tunnelofen sind denkbar. Die Investitionen liegen unter der einer SNCR-Anlage. Durch die zusätzliche Luft steht mehr Verbrennungsluft zur Verfügung, üblicherweise mit einem geringeren Vordruck eingeblasene Sekundärluft. Die Nachrüstung ist nicht immer möglich. Es erfolgt ein Eingriff in die Luftführung und somit in den Prozess.

5.3.6 Verringerung des Luftüberschusses/ Geringes Luft-/Brennstoffverhältnis

Bei der Verringerung des Luftüberschusses handelt es sich um eine Feinabstimmung des Luft/Brennstoff-Verhältnisses. Eine Verbesserung der Vermischung in der Reaktionszone soll eine vollständige Verbrennung auch bei abgesenktem Luftüberschuss erzielen.

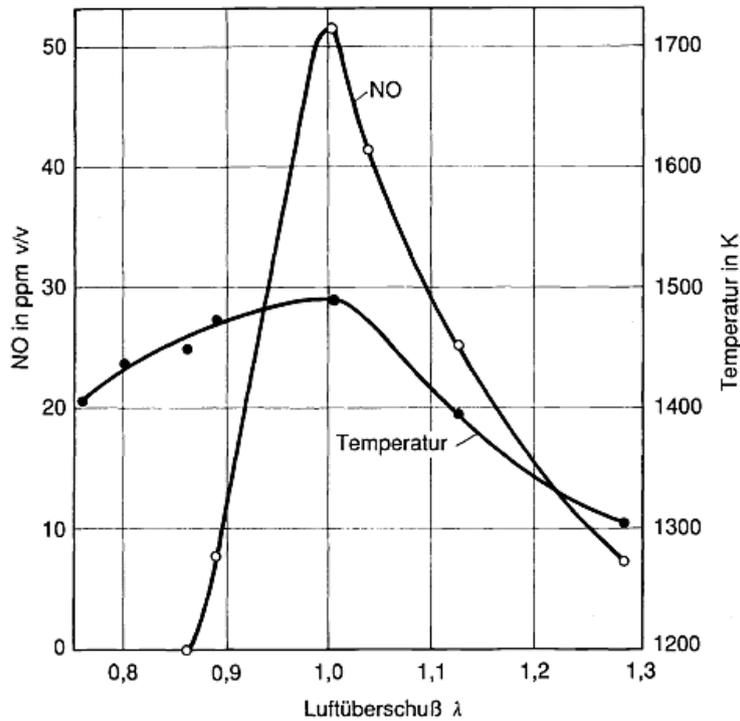


Abb. 5.28 Einfluss des Luftüberschusses auf die NO-Bildung in einer geschlossenen Erdgasvormischflamme nach [39] aus [6]

In dem vorliegenden Diagramm handelt es sich um eine ideale Laborflamme, bei der die vollständige Verbrennung bei $\lambda=1$ auftritt. Oberhalb von 1300°C steigt NO stark an. Bei schwach ansteigender Temperatur ein starker Anstieg der NO-Emission mit zunehmender Luftzahl. Die Abkühlung der Flamme wird durch überschüssige Luft erzielt und zeigt wieder sinkende NO-Emission. Bei technischen Verbrennungen ergibt sich erst bei einem gewissen Luftüberschuss eine vollständige Verbrennung, sodass sich das NO-Maximum im leichten Überschussbereich liegt. [6]

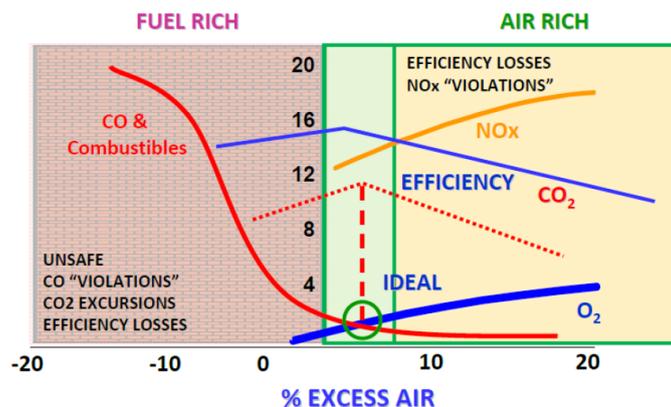


Abb. 5.29 Idealer Bereich des Luftüberschusses für den Brand im Tunnelofen [40]

In der vorliegenden Abbildung ist der ideale Betriebspunkt für einen Tunnelofenbrand abgebildet. Der ideale Betriebspunkt zeichnet sich durch seine Energieeffizienz und relative niedrige CO und NO_x-Bildung aus.

5.3.7 Verminderung der volumenspezifischen Brennraumbelastung /Bauliche Maßnahmen

Wird in einem kleinen Raum mit viel Wärme freigesetzt, ergeben sich hohe Temperaturen. Also erzeugen kleine intensive Flammen viel NO_x , größere Flammen hingegen weniger. Die Größe des Feuerraums hat also einen entscheidenden Einfluss. Somit ergibt sich eine Lastabhängigkeit der NO_x -Emissionen bei fester Feuerraumgröße. [6]

5.3.8 SCR

5.3.8.1 Allgemein

Eine selektive katalytische Reaktion läuft bei 350 - 400 °C ab, auch Temperaturen bis 750 °C sind theoretisch möglich, derzeit aber noch in Forschung.

Die Katalysatoren einer SCR beschleunigen die Reaktionen ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Titandioxid wird als Hauptkomponente des Katalysators verwendet. Unter Zugabe von Ammoniak (NH_3) oder Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ werden Stickoxide zu Stickstoff und Wasser umgewandelt. Es gibt Wabenkatalysatoren, die aus einem keramischen Trägermaterial bestehen und mit Vanadiumpentoxid und/oder Wolframoxid beschichtet sind. Bei Plattenkatalysatoren wird das katalytisch aktive Material auf metallische Träger aufgebracht. [8]

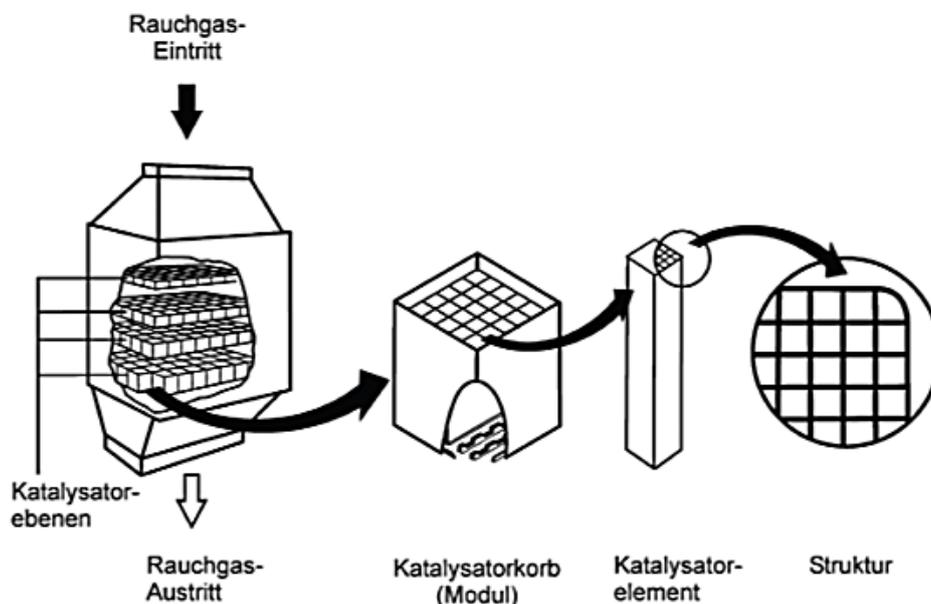


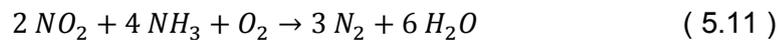
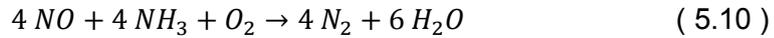
Abb. 5.30 Prinzip einer katalytischen Rauchgasentstickung aus [8]

Bei einer SCR ist eine Reduktion von 70 – 90% möglich. Das erreichbare Niveau in der Zementindustrie (nur teilweise vergleichbar) beträgt < 200 mg/m³.

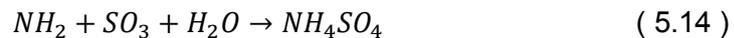
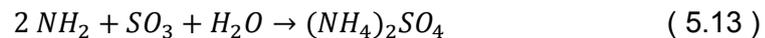
Unter 300 °C werden die Salze klebrig und lagern sich an den Waben an, über 370°C beginnen die Waben zu sintern und es erfolgt eine erhöhte SO_2 zu SO_3 -Umwandlung. Die

Stöchiometrie ist relativ niedrig. Der Katalysator hält nur 2 – 3 Jahre, durch Alterung und Deaktivierung durch Schwermetalle und Alkalien[41]

Die Chemie des SCR-Prozesses verläuft nach folgenden Reaktionen:



Nebenreaktionen die während des SCR-Prozesses ablaufen:



SCR wird bei großen Feuerungsanlagen am häufigsten eingesetzt. Die Ammoniumsalze können bei niedrigen Temperaturen zu unangenehmen Ablagerungen in nachgeschalteten Aggregaten führen. Ein SCR-Katalysator besteht i.A. aus mehreren Einzelteilen, die zu Modulen zusammengefasst werden.

Vorteile: Höchste Reduktionseffizienz, niedriges und relativ breites Temperaturfeld möglich, auch für geringe NO_x-Konzentrationen, weniger Ammonium-Schlupf als bei SNCR wegen geringerer Staubbelastung, relativ einfache Installation

Nachteile: Bei hohen SO₃-Konzentrationen hohe Temperaturen nötig aufgrund des Säuretaupunktes, Katalysatorkosten (Mögliche Verstopfung, Vergiftung, Erosion), hohe Investitionskosten, Bei „High Dust“-Schaltung Partikel mit NH₃, Bei „Low-Dust“-Schaltung Wiederaufheizung des Abgases notwendig, relativ hoher Platzbedarf [32]

5.3.9 SNCR

5.3.9.1 Allgemein

Das selektive nicht katalytische Reduktionsverfahren. Betriebstemperatur bei 800 – 1050 °C. Die NO_x-Reduktion ist maßgeblich bestimmt durch die Reaktionstemperatur, das stöchiometrische Verhältnis und dem Sauerstoffgehalt. Eine NO_x-Reduktion von 80% mit einem Faktor NH₃ zu NO von ungefähr 1,5 ist möglich. Der Faktor sollte nicht zu hoch gewählt werden, sonst steigt der Ammoniak schlupf stark an.

Das Temperaturfenster ist begrenzt, unter 800°C ist die Reaktion zu langsam. Das meiste NH₃ bleibt dann unregiert. Bei höheren Temperaturen (>1050°C) bildet NH₃ eher NO, als dass es reduziert wird.

Eine Reduzierung des NO_x von 40 – 90% ist möglich. Das erreichbare Niveau aus der Zementindustrie beträgt (nur teilweise vergleichbar) 200 – 400 mg/m³. Bei einer weiteren Erniedrigung des Grenzwertes kleiner 200 mg/m³ wird SNCR zunehmend unwirtschaftlicher, da der Ammoniakverbrauch stark ansteigt.

Folgende Bedingungen für eine optimale NO_x-Abscheidung wichtig: Gute Durchmischung des Rauchgases mit dem NH₃. Eindüsung des NH₃ bei optimaler Temperatur in allen Lastbereichen und die Einhaltung von gewissen Mindestverweilzeiten.

Der SNCR-Prozess kann gut mit einer RNV oder TNV kombiniert werden. Altanlagen können damit problemlos nachgerüstet werden. Bei einer Neuinstallation einer RNV sollte der nachträgliche Einbau einer SNCR berücksichtigt werden um die Installationskosten für diese niedrig zu halten.

5.3.9.2 Reduktionsmittel

Als Reduktionsmittel für die SNCR kommt Ammoniakwasser, Harnstofflösung, Photoabwässer (geringer Ammoniakgehalt) und Deponiesickerwasser in Frage [36].

Als Reduktionsmittel kann Ammoniak oder auch Harnstoff (CO(NH₂)₂) eingedüst werden. Ein effektiver Stoffumsatz bei niedrigen Temperaturen bis zu 700°C gelingt nur mit Additiven wie Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Wasserstoff (H₂), Ammoniumformiat (NH₄CO₂H) oder Acetamid (NH₂COCH₃), da diese OH-, O-, H- oder NH₂-Radikale liefern. Mit Harnstoff ist eine problemlosere Handhabung gegeben, sowie geringerer Preis und niedrigere Toxizität. Dissoziiert aber bei hohen Temperaturen nicht nur zu NH₃ sondern auch zu Isocyanensäure (HNCO). Diese kann mit NO zu CO und Lachgas (N₂O) reagieren. [14]

5.3.9.3 Düsen

Zur Eindüsung gibt es verschiedene Möglichkeiten: Fächerstrahldüsen, Kegeldüsen, Zweistoffdüsen. Ziel ist eine gleichmäßige Verteilung des Reduktionsmittels über ein optimales Temperaturfenster [36]

5.3.9.4 Chemie des SNCR-Prozesses

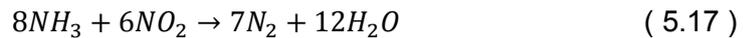
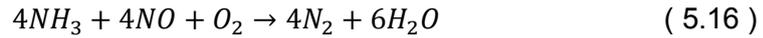
Die Reaktion der Stickoxide verläuft über zahlreiche Zwischenschritte deren Kinetik nur schwer zu erfassen ist.

Die Anwesenheit von O₂ ist erforderlich. Durch OH und O-Radikale reagiert NH₃ zu Ammoniumradikalen und mit Stickstoffoxid dann zu Stickstoff.



Ein Problem ist die Temperatursensitivität der SNCR. Diese Methode arbeitet nur in einem kleinen Temperaturbereich zwischen 850 und 1000°C. Bei höheren Temperaturen reagiert NH₃ zu NO und bei tieferen Temperaturen zersetzt sich NH₃ langsam und ein signifikanter NH₃-Schlupf entsteht. Die optimale Temperatur hängt von der NO und CO-Konzentration ab. Die optimale Temperatur fällt wenn die NO-Konzentration steigt und wenn die Verweilzeit oder CO-Konzentration fällt. [13]

Folgende Summenreaktionen [14]:



Die Präsenz von O₂ ist unabdingbar, jedoch reichen schon kleine Konzentrationen O₂ aus. Ab 0,5% O₂ im Abgas und eine ausreichende Ammoniakzufuhr ist ein weitgehender Stoffumsatz möglich.

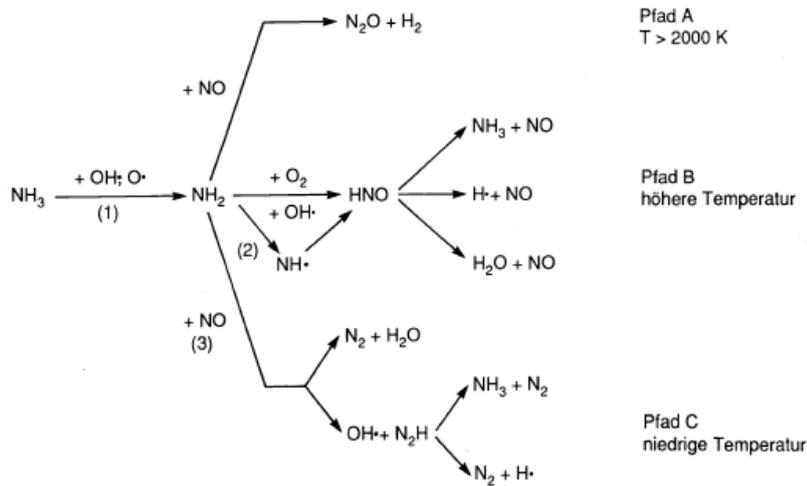


Abb. 5.31 Vereinfachter Reaktionsmechanismus der NO-Reduzierung bzw. NO-Neubildung durch NH₃. [6]

Die Stöchiometrie liegt bei 3 – 4 [41].

5.3.9.5 Ammoniak-Schlupf

Nachfolgende Abbildung zeigt die Einflussparameter auf das Temperaturfenster und den NH₃-Schlupf:

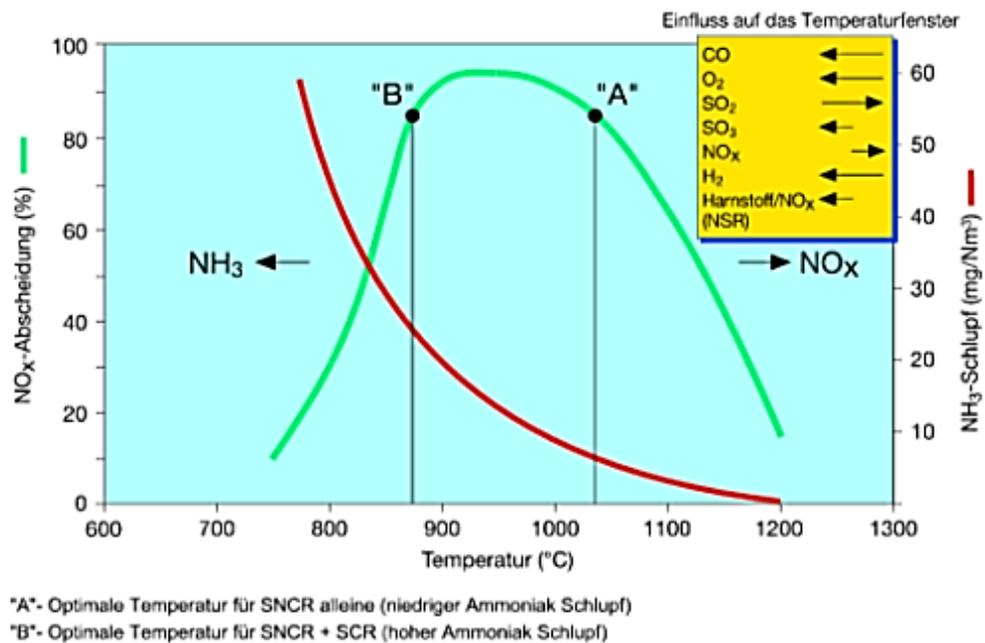
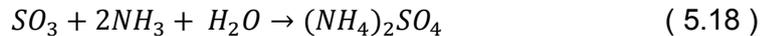


Abb. 5.32 NO_x-Abscheidung in Abhängigkeit der Temperatur

Unterhalb des Temperaturfensters kommt es aufgrund zu geringer Stoffumsätze zu einem Ammoniakschlupf, während es bei höheren Temperaturen zu Neubildung von Stickoxiden kommt. Ein nennenswerter Ammoniakschlupf muss aber vermieden werden um die Bildung von Ammoniumsalzen und anderen Abgaskomponenten und deren krustenbildende Ablagerungen zu vermeiden. Z.B. Schwefeltrioxid reagiert zu Ammoniumsulfat, das den Wärmeübergang an Wärmetauschern vermindert.



Der Ammoniakschlupf kann über die Eindüsung in mehreren Düsenebenen vermindert werden. Die optimale Tropfengröße, die Reaktionszeit und die Temperatur sind entscheidend. [14] Optimale Regelungstechnik,

Der Ammoniakschlupf bei der SNCR liegt etwas über 10mg/Nm³.

Vorteile: hohe Reduktion von NO_x unter optimalen Bedingungen, auch Abgas mit hohen Staubbelastungen, relativ einfache Installation auch bei Nachinstallierung, niedrige Investitionskosten, geringer Energieverbrauch, geringer Platzbedarf

Nachteile: hohe Temperaturen benötigt, nicht geeignet für niedrige NO_x-Konzentrationen, Flugasche enthält Ammoniak, Ammoniak wird emittiert, N₂O kann gebildet werden

5.3.9.6 Deconox-Verfahren

Gleichzeitige Reduktion von Stickoxiden und organischen Kohlenstoffverbindungen. Kombination einer regenerativen thermischen Oxidation mit einer Low-Dust SCR (Selective catalytic reduction). Dieses System vereint diese beiden Systeme in einem. Der Abbau von NO_x erfolgt durch Ammoniak und der Abbau von Kohlenstoffverbindungen durch Verbrennung. Die bei der Nachverbrennung entstehende Wärme deckt teilweise den Energiebedarf für die Entstickung. Es ergibt sich eine Verringerung des Energiebedarfs gegenüber der reinen SCR. Brenntemperatur von ca. 850 °C. Die einfachste Form des Systems ist eine Zwei-Turm-Variante. Das Abgas strömt abwechselnd in diese Türme. Ist aber auch mit mehreren Türmen erhältlich. Eintrittstemperatur von 120 – 250 °C abhängig vom SO₂-Gehalt, die Austrittstemperatur liegt nur geringfügig darüber. [42]

5.3.10 Sonstige Verfahren

5.3.10.1 Elektronenstrahlverfahren

Ammoniak wird bei 70 – 100°C zudosiert, das Gas mit Elektronenstrahlen beschossen, wodurch Radikale entstehen, die Stickoxide und Schwefelverbindungen zu Ammoniumsulfaten und –nitratn reagieren, die dann in einem Filter abgeschieden werden können. Selbiges Verfahren wie in Kapitel 5.4.6 Sonstige Entschwefelungsverfahren.

5.3.10.2 Aktivkoksverfahren

Bei 100 – 150 °C durch einen Wanderbettreaktor geleitet. SO₂ und NO_x können simultan abgeschieden werden. Das NO_x wird unter Zugabe von NH₃ katalytisch zu elementarem Stickstoff und Wasser reduziert. Realisiert im Bergbauforschung/Uhde-Verfahren. Selbiges Verfahren im Kapitel 5.4.3.3 Aktivkohle- oder Aktivkoks-Filter. (Integral Engineering bei einer Sinteranlage In Korea für Stahlwerk)

5.3.11 Kostenanalyse der NO_x-Maßnahmen

Kostenanalyse NO _x Kraftwerke							
Verfahrensprinzip	Low NOX Brenner	Low NOX Brenner mit Luftstufung	Brennstoffstufung	Brennstoffstufung mit Rauchgasrückführung	Low NOX Brenner mit Brennstoffstufung	SNCR	SCR
Investitionskosten USD/kW	17-33	20-47	25	25-66	42-100	8-25	83-133
Betriebskosten USD/t NOX	180-330		610-1030	430-660	1200-1600	830-1820	1360-1640
Abscheidegrade	~50 %	~60 %	~60 %	60 - 70 %	~70 %	30-50 %	~80 %

Daten von Zevenhoven, Kilpinen

Tab. 5.4 Kostenanalyse der NOX-Maßnahmen für Kraftwerke [13]

Vorliegende Tabelle zeigt, dass die Investitionskosten einer SNCR am niedrigsten sind. Die niedrigsten Betriebskosten ergeben sich bei Low-NOX-Brenner. Beim Vergleich zwischen den Betriebskosten zwischen SNCR und SCR liegt auch hier, die SNCR niedriger.

Die Investitionskosten einer SNCR liegen bei ca. 10 – 20% der Investitionskosten einer SCR. Die Baukosten der SNCR unterscheiden sich hauptsächlich wegen der Anzahl der Eindüsebenen und Eindüsungslanzen. Die Kosten der SCR hängen vom Katalysatorvolumen und der Anzahl der Katalysatorlagen ab. [43]

Die Primärmaßnahmen sind in den Öfen integriert und konkrete Kosten können daher kaum abgeleitet werden.

Die Investitionskosten für eine SNCR Nachrüstung liegen bei ca. 200000 €, wobei die Vorbereitung der RNV ca. ¼ der Kosten ausmacht.

Durch die Eindüsung von Ammoniakwasser verringert sich die Abgastemperatur und führt zu einer Wirkungsgradabsenkung der Entstickungsanlage. Die Betriebskosten lassen auch auf die Ventilatorenergie, das Ammoniakwasser, wenn nötig auch Verdünnungswasser, Druckluft, Erdgas und Personal und Instandhaltung zurückführen. Die Kosten für Ammoniakwasser mit 25 m.-% NH₃ liegen derzeit bei ungefähr 100 €/t.

5.4 Schwefel

5.4.1 Überblick über SO_x-Minderungsmaßnahmen

Die Primärmaßnahmen zielen auf die Substitution von schwefelhaltigen Inputströmen wie Bindemittel und Brennstoffe ab. Bei den End-of-the-pipe Technologien erfolgt die Einteilung in trockene, halbtrockene und nasse Technologien und in regenerierbare und nicht-regenerierbare Sorptionsmittel. Zusätzlich gibt es noch Forschungsarbeiten an Verfahren, die auf anderen Sorptionsmittel oder auch auf Strahlung basieren.

Der Entwicklungstrend bei den SO₂-Abscheidungsmaßnahmen geht in die Richtung von Flugstromreaktoren mit nachgeschaltetem Gewebefilter, weil sich die Filtermaterialien in den vergangenen Jahren verbessert haben. Früher waren Schüttschichtfilter die robuste, wartungsärmere und wirtschaftlichere Variante [44].

Das Buch „Profiles in flue gas desulfurization“, von Richard Lunt gibt eine Übersicht und kurze Beschreibung von über 50 verschiedenen Entschwefelungsverfahren. Es gibt weltweit über 250 Entschwefelungsarten, wobei die meisten nicht mehr verwendet werden.

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht zur Auswahl der geeigneten Sekundärmaßnahmen:

Auswahl von Schwefel Minderungsmaßnahmen					
Verfahrensprinzip	Abgeschiedene Schadstoffe	Arbeitsbereich	Abscheidegrade	Vorteile	Nachteile
Trockensorption mit oder ohne Schältechnik	HF(sehr gut), SO ₃ (gut), SO ₂ und HCl (geringfügig)	300 - 800 °C	10 - 60 %	zusätzliche HF-Minderung	schlechte SO ₂ -Abscheidung
Quasi-Trockensorption, Dosierung des Sorptionsmittels in den Rauchgasstrom und nachgeschalteter Gewebefilter	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl (alle sehr gut), Staub	bis 240 °C, sonst mit Kühlung	50 - 90 %	Staubabscheidung, relative geringe Betriebskosten	niedrige Temperatur nötig, gute Filtermaterialien nötig, produziert Abfall
Trockensorption in Kaskaden im Kreuz-Gegenstrom-Verfahren mit Schüttschichtfilter	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl	bis 600 °C	70 - 90 %	robust, zuverlässig, hohe Temperaturen, ökonomisch vertretbar	keine gute Staubabscheidung
Sprühabsorptionsverfahren mit nachgeschaltetem Gewebefilter (Quasi-trockene Abgasreinigung)	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl, Staub	> 140 °C	95%	hoher SO ₂ -Abscheidegrad	Rückstände kaum verwertbar
Nasswäscher mit vorgeschaltetem Sprühtrockner und Gewebefilter	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl	> 140 °C	95%	hoher SO ₂ -Abscheidegrad	relativ aufwendig, hochqualifiziertes Personal
Quench und mehrstufige Nasswäsche der Rauchgase	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl, Staub	bis 300 °C	bis 99 %	sehr hohe Entschwefelungsgrade	hohe Investition, relativ aufwendig
Nasswäscher als chemischer Wäscher bzw. Rauchgasentschwefelung nach dem Kalkstein-/Gips-Verfahren	HF, HCl, SO ₂ , SO ₃ , und andere	bis 400 °C	> 95 %	sehr hohe Entschwefelungsgrade, Rückstände verwertbar	hohe Investition, hohe Wartungskosten, hoch qualifiziertes Personal
Trockensorption mit Speisesoda und nachgeschaltetem Gewebefilter	SO ₂ , HF, HCl, SO ₃ , Staub	bis 240 °C, sonst Kühlung	50 - 90 %	etwas reaktiver als Ca(OH) ₂	Speisesoda teurer als Ca(OH) ₂
Aktivkoksverfahren	SO ₂	bis 150 °C		25%-iges SO ₂ -Gas kann gewonnen werden	sehr niedrige Temperaturen

Tab. 5.5 Auswahl von SO₂-Minderungsmaßnahmen

Folgendes Organigramm zeigt eine Übersicht über die Entschwefelungsverfahren, wobei die für die Feuerfestindustrie am meisten in Frage kommenden Verfahren schwarz umrandet sind.

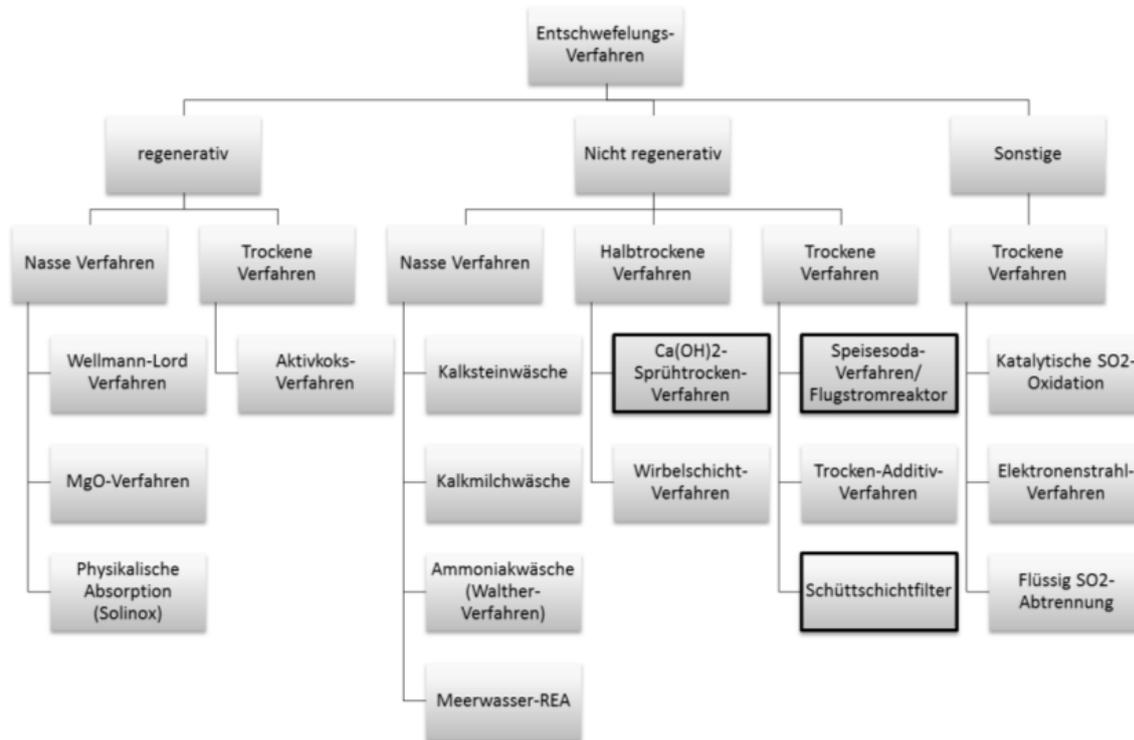


Abb. 5.33 Übersicht über die verschiedenen Entschwefelungsverfahren bearb.[45]

Direkte Entschwefelung im Feuerungsraum wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da diese Technologie Auswirkungen auf den Brennprozess hätte. Regenerative Verfahren werden auch nicht berücksichtigt, da diese höhere Investitionskosten aufweisen als nicht-regenerative, sehr komplexe und aufwendige Technologien aufweisen und im Allgemeinen erst bei größeren Anlagen wie Kraftwerken wirtschaftlich sind.

5.4.2 Substitution von schwefelhaltigen Brennstoffen und Bindemittel

Der einfachste Weg Schwefelemissionen beim Brennen von Feuerfestprodukten zu vermindern ist das schwefelhaltige Bindemittel Ligninsulfonat zu substituieren. Doch dies erfordert den Ersatz durch andere Bindemittel, die teils Schwächen in der Formgebung aufzeigen und kostentechnisch höher liegen als das Ligninsulfonat. Es wurde versucht das Ligninsulfonat mit Dextrin zu ersetzen, doch dies scheint nicht die geeignetste Lösung, da die Grünfestigkeit und der Ausbrand schwächer sind. Bei Dextrin neigen die gebrannten Steine eher zu Rissbildung, die Verwendung ist allgemein kritischer, sowohl bei den Rohstoffen als auch bei den verwendeten Formaten und neigt auch zur vermehrten Staubbildung. Weiteres wurde auch öfters ein Ankleben auf den Stempel beobachtet. Auch die Temperaturunterschiede zwischen Sommer und Winter machen bei der Dextrinverwendung zu schaffen, da sich die Viskosität ändert. Es ist zwar prinzipiell möglich das Ligninsulfonat zu ersetzen, aber die Erfahrung zeigt, dass die Prozessbeherrschung bei der Verwendung anderer Bindemittel eine erhöhte Komplexität erfährt. Preislich liegt das Dextrin bei dem 2,5-fachen des Ligninsulfonates, wobei die Konzentration des angelieferten Dextrins noch verdünnt werden kann.

Durch die Verwendung von Erdgas als Brennstoff sind die Schwefelemissionen aus den Brennstoffen sehr gering und besteht daher kein Handlungsbedarf bei den Brennstoffen.

5.4.3 Trockene Entschwefelungsverfahren

Trockene Entschwefelungsarten gelten als einfache und kosteneffiziente Maßnahmen zur Entschwefelung. Das Prinzip ist sehr einfach: Durch Zugabe von Sorbentien wird SO_2 absorbiert und an einer Niederschlagsfläche abgeschieden. Die Stöchiometrie der trockenen Entschwefelung spielt eine entscheidende Rolle für den Abscheidungsgrad. Die Schwefeldioxidabsorption nähert sich sehr schnell einer Sättigung, man muss daher das Kosten-/Nutzenverhältnis beachten. Die Absorption hängt vom Sorptionsmittel, von der Partikelgröße und somit von der Reaktionsoberfläche, dem Feuchtegehalt, der Temperatur und dem Schwefeldioxidpartialdruck im Abgas ab. Je größer die Reaktionsoberfläche umso besser. Bei der trockenen Entschwefelung kann nicht die ganze Oberfläche des Sorptionsmittels ausgenutzt werden. Diesem Problem kann man mit einer Sorptionsmittelrückführung abhelfen. Diese Verfahren können sehr flexibel betrieben werden: Schadstoffkonzentrationsunterschiede, Volumenstromänderungen können jederzeit mit der geeigneten Messtechnik automatisiert ausgeglichen werden.

Prinzipiell je heißer und trockener das Abgas, desto langsamer die SO_2 -Sorptions. Die Anwesenheit von HCl verbessert die SO_2 -Sorptions. Je niedriger die Temperatur, desto schwieriger der Sorbentien-Transport, d.h. die Eindüsung von Sorbentien. Das Anfeuchten der rückgeführten Sorbentien verbessert die Sorption. Optimale Betriebstemperaturen für die Flugstromreaktoren liegen bei 125-160°C. Überstöchiometrie bei SO_2 1,5 – 2,5, bei HCl 1,2 – 1,8 und bei HF 1,1 – 1,7 [46]. Nachfolgend ein Diagramm mit den Auswirkungen von Temperatur und relativer Feuchte im Abgas auf den SO_2 -Abscheidegrad bei relativ geringen Temperaturen.

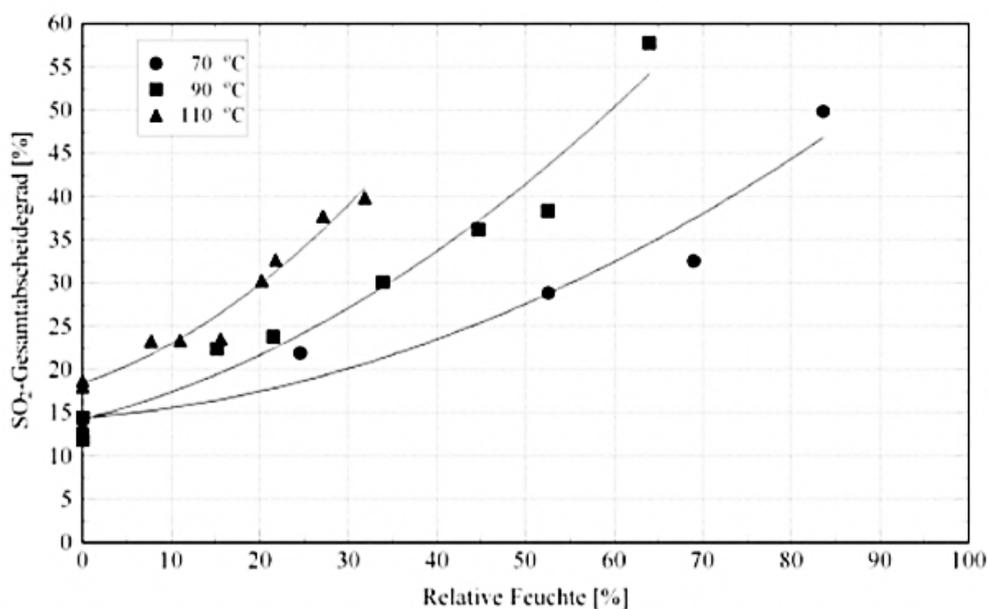


Abb. 5.34 Einfluss der Feuchte und Temperatur auf die SO_2 -Abscheidung [47]

Trocken-Additiv-Verfahren:

Ein Trocken-Additiv-Verfahren wo das Sorptionsmittel direkt im Tunnelofen eingedüst wird ist durch Reaktionen mit gebrannten Steinen nicht denkbar. Auch eine vermehrte Zugabe in die Steinmischung würde die chemischen Eigenschaften der Steine zu stark verändern.

Im Vergleich zu Nasswäschern zeichnen sich trockene Entschwefelungsarten durch niedrigere Investitionskosten wegen des geringeren Apparateaufwands aus.

5.4.3.1 Flugstromreaktoren

Das Flugstromverfahren ist ein sehr einfaches Verfahren zur Entschwefelung. Es erfolgt eine Eindüsung in eine Rohrleitung ohne eigenen Reaktor. SO_2 wird absorbiert und am Filter abgeschieden. Es wird zwischen dem Speisesoda (Natriumhydrogencarbonat) und dem Calciumhydroxidverfahren unterschieden. Für eine gute Reaktion zwischen Sorbens und SO_2 sind ein hoher Wasseranteil und lange Verweilzeiten von Vorteil. Damit die Filtermaterialien nicht beeinträchtigt werden ist auf das Agglomerationsverhalten des Staubes für eine Abscheidung vom Filter zu achten. Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dadurch wird die Korrosion in der Verrohrung vermindert. Nachfolgend eine Abbildung zur Verdeutlichung des Funktionsprinzips:

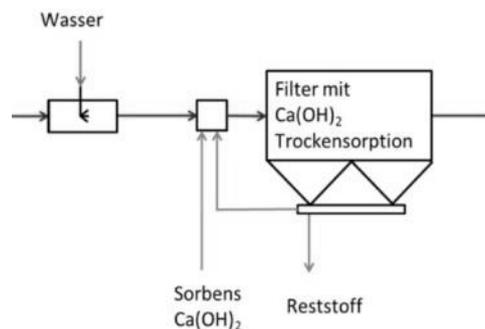
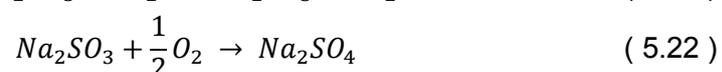
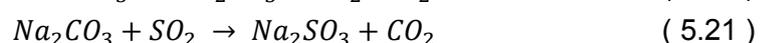
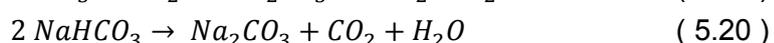
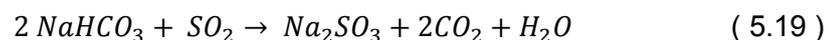


Abb. 5.35 Schematische Darstellung einer Trockensorption mit Gewebefilter

Speisesoda-Verfahren:

Verwendung von pulverförmigen NaHCO_3 . Abscheidegrade von über 95% sind möglich. Die Reaktionsprodukte können am Gewebefilter, aber auch am Elektrofilter abgeschieden werden. Bei diesem Verfahren sind höhere Temperaturen als mit Kalkmilch nötig. Die Abscheidereaktion braucht keine zusätzliche Befeuchtung wenn NaHCO_3 verwendet wird.

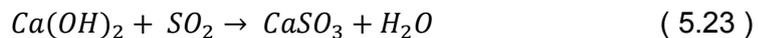
Folgende Reaktionen laufen bei der Abscheidung ab:



Aus den Reaktionen ist zu erkennen, dass für ein Mol SO_2 zwei Mole NaHCO_3 nötig sind. Die minimale Stöchiometrie ist damit höher als bei der Verwendung von Ca(OH)_2 . Die Verwendung von Natriumsesquikarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – auch bekannt unter den Namen Trona – ist möglich, erreicht aber niedrigere Abscheidungsgrade. Die meiste SO_2 -Abscheidung erfolgt nicht in der Rohrleitung, sondern erst am Filter durch die langen Verweilzeiten am Filter. Es bestehen zusätzlich auch Möglichkeiten zur NO_x -Reduktion durch Ammonium- oder Urea-Zugabe. Die übliche Stöchiometrie beträgt 1 – 2,5 mol $\text{NHCO}_3/\text{mol SO}_2$.

Calciumhydroxid-Verfahren:

Die optimale Ca/S Stöchiometrie beträgt ungefähr 2-4. Die SO_2 -Abscheidung liegt bei 50-70% bzw. höher bei tieferen Temperaturen. Der Anwendungsbereich beschränkt sich auf 150-400°C. Optimale Betriebstemperatur liegt zwischen 125 und 160 °C. Das Sorptionsmittel kann trocken oder halbtrocken eingedüst werden. Funktioniert prinzipiell nach folgenden chemischen Gleichungen:



Dieses Verfahren ist typisch für wenige 1000 mg/m³ SO_2 im Abgas. Bei einer niedrigeren Temperatur braucht das Wasser mehr Zeit zum Verdampfen und kann dadurch mehr SO_2 aufnehmen. Höhere Abscheidegrade sind möglich wenn das Sorptionsmittel in den Reaktionsraum wieder rückgeführt wird, damit mehr Reaktionsoberfläche vom Sorbens ausgenutzt werden kann [13].

Die anfallenden Produkte aus diesem Verfahren sind Gemischter Kalkstein, Calciumsulfid, Calciumsulfat und Asche, die so kostengünstig wie möglich entsorgt werden sollen.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind die integrierte SO_2 - und Staubverminderung, die relativ geringen Unterhalts- und Betriebskosten und dass keine Erhitzung des Gases nötig ist. Die Nachteile sind der produzierte Abfall, der deponiert werden muss. Die SO_2 -Abscheidung ist begrenzt bei hohem SO_2 -Input. Generell kann man mit einem hohen Kalziumhydroxidverbrauch rechnen. [48]

Das Sorbens wird in einem Silo gelagert und durch pneumatische Förderung in die Rohrleitung eingetragen. Über Förderungsschnecken kann das teils abreagierte Sorbens nochmals in die Rohrleitung rückgeführt werden. Das abreagierte Sorptionsmittel wird in Big Bags oder auch Silos gelagert und dann zur Entsorgung bereitgestellt.

5.4.3.1.1 Sorptionsmittel:

Folgende Sorptionsmittel werden im Allgemeinen benutzt. Calciumkarbonat (Kalkstein) CaCO_3 , Calciumoxid (Kalk) CaO , Calciumhydroxid (Kalkmilch) Ca(OH)_2 oder Dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ [14] und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3). Für die trockene Abscheidung

werden nur Calciumhydroxid und Natriumhydrogencarbonat in ihren verschiedenen Formen der Aufbereitung verwendet.

Kalk wird aus Kalkstein durch Calcinieren gewonnen, d.h. durch Brennen über 800°C von CaCO_3 entsteht CaO und CO_2 .

HCl und HF können ebenfalls bei Temperaturen unter 500°C mit Trockenabsorbentien gereinigt werden. [14].

Wichtige Einflussgrößen für die SO_2 -Abscheidung sind:

- Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung
- spezifische innere Oberfläche,
- Porenvolumen und Porenradienverteilung,
- chemische Eigenschaften,
- Partikeldichte, Schüttdichte,
- prozessrelevante Eigenschaften,
- Änderung der Partikeleigenschaften infolge von Sorptionsvorgängen [47]

Nachfolgend verschiedene Temperaturbereiche, bei denen unterschiedliche Sorbentien verwendet werden. Bei höheren Temperaturen werden Sorptionsmittel bevorzugt, die erst bei hohen Temperaturen ihre volle Reaktionsfähigkeit entfalten. Die Temperaturbereiche stehen für verschiedene Abschnitte im Herstellungsverfahren. Hohe Temperaturen entsprechen dem Tunnelofen, in einem heißeren Abgas sind andere Sorbentien nötig als in einem kalten Abgas.

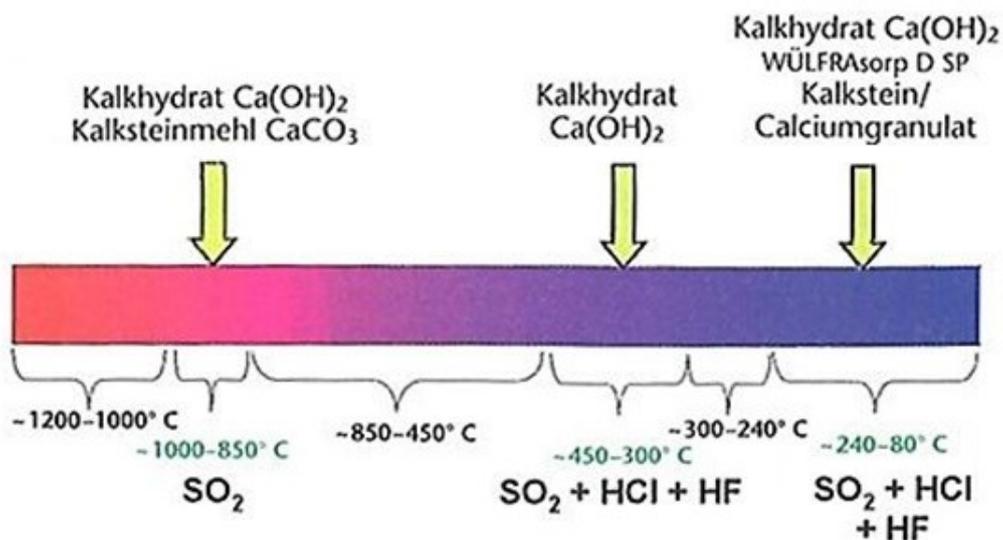


Abb. 5.36 Temperaturbereiche für Sorptionsmitteleinsatz [26]

Hoch reaktive Reagenzien sind erwünscht, da sie die Einhaltung der Grenzwerte sicherstellen, den Betriebsmittelverbrauch minimieren und den Reststoffanfall reduzieren [26].

Nachfolgende Tabelle zeigt unterschiedliche Eigenschaften von Ca(OH)_2 und NaHCO_3 . Calciumhydroxid hat ein optimales Temperaturfenster zwischen 125 und 160°C, eine Temperatur größer 150°C reicht für einen vollständigen Umsatz von Natriumhydrogencarbonat. Niedrige Temperaturen begünstigen die Absorptionsfähigkeit von Calciumhydroxid.

Sorptionsmittel für trockene Entschwefelung								
Bezeichnung	Chemische Formel	spez. Oberfläche	Kosten	Schütt-Dichte	Molekular Gewicht	min. Stöch.	Mittlere Korngröße	optimale Temperatur
-	-	m ² /g	€/t	g/cm ³	g/mol	-	µm	°C
Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂	15-45	70-145	0,3-0,5	74,09	1	3 - 6	<200
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO ₃	-	200	0,5-1,1	84,02	2	80-100	>150

Abb. 5.37 Vergleich der Sorptionsmittel

NaHCO_3 ist um einiges teurer, hat eine ungünstigere Stöchiometrie und eine größere Korngröße und muss daher aufgemahlen werden. Dafür ist es bei höheren Temperaturen reaktiver, da es sich zersetzt und eine höhere reaktive Oberfläche bildet und kann daher zu einem höheren Abscheidegrad führen. Nachfolgend der Vergleich zwischen den Oberflächen von verschiedenen Kalkhydratprodukten:

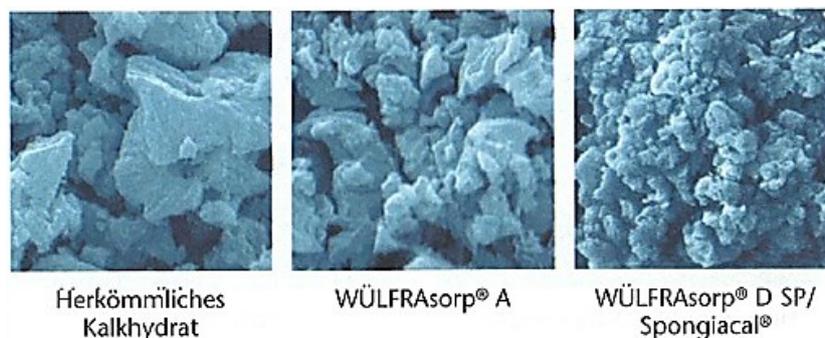


Abb. 5.38 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kalkhydraten [26]

Je höher der stöchiometrische Faktor für den Einsatz von Kalkhydrat und je schlechter die Wirkung von Kalkhydrat ist, desto eher wird der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat interessant. Bei guter Qualität von Kalkhydrat und guter Auslegung der Rauchgasreinigungsanlage besteht für den Einsatz von Natriumhydrogencarbonat sowohl technisch als auch ökonomisch keine Notwendigkeit. Es besteht die Möglichkeit des Einsatzes kohlenstoffhaltiger Sorbentien (Aktivkoks, Aktivkohle, Mischsorbentien) zur simultanen Abscheidung aller ökotoxischer Schadstoffe [47].

5.4.3.1.2 Entsorgung des Filtratanfalls:

Die Lagerung des Filtrats erfolgt in Big Bags oder Silos. Die Big Bags haben den Vorteil, dass sie leicht transportierbar sind, leider aber nicht stapelbar. Die Lagerung der Big Bags ist also sehr platzintensiv wenn man sehr viele volle Big Bags hat. Silos sind groß, haben aber den Nachteil, dass das Filtrat durch eine Druckluftversorgung transportiert werden muss. Die Entsorgung der abreagierten Sorptionsmittel mit dem Hauptbestandteil Calciumsulfit oder Calciumsulfat erfolgt meist regional, über kurze Entsorgungswege. Die anfallenden Mengen sind eher gering.

Auf der nächsten Seite befindet sich eine Berechnung zur Abschätzung des Filtratanfalls aus dem Staubfilter. Ausgegangen wird von mittleren Abgaswerten bezogen auf Normkubikmeter und einem durchschnittlichem Normvolumenstrom. Die Reingaswerte des Staubes liegen bei ca. $1,5 \text{ mg/Nm}^3$ und für SO_2 bei ca. 30 mg/Nm^3 . Zusätzlich sind die Molmassen von Ca(OH)_2 und SO_2 , eine Abschätzung der Dichte des Filtrats und wenn man BigBags als Auffangbehältnis für das Filtrat nimmt, das Volumen der BigBags. Bei einer angenommenen Stöchiometrie von 3 Ca(OH)_2 zu SO_2 und einer Rückführung von 50% ergibt sich ein Massenstrom des Kalkhydrats von $1,66 \text{ kg/h}$. Der Staub fällt mit ca. 9 kg/h an. Insgesamt fallen somit ca. 11 kg/h an. Auf das Jahr aufgerechnet entspricht das 75 t . Diese Rechnung zeigt auch, dass mit 4 – 5 BigBags in der Woche zu rechnen sind, dessen Inhalt dann entsorgt werden muss.

Berechnung Filtratanfall

Abgasdaten Mittelwerte:

$$c_{\text{Staub}_m} := 30 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad V_{\text{punkt_norm}} := 32000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad c_{\text{SO}_2_m} := 60 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Reingasdaten Mittelwerte:

$$c_{\text{Staub}_r} := 1.5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad c_{\text{SO}_2_r} := 30 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Stoffdaten:

$$MM_{\text{SO}_2} := 64.06610^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad MM_{\text{CaOH}_2} := 74.09210^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$\rho_{\text{sch}} := 300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{Dichte Filtrat} \quad V_{\text{BigBag}} := 1 \text{m}^3$$

Annahmen bezüglich Stöchiometrie, Ausbeute und Rückführung:

$$S := 3 \quad S \dots \text{Stöchiometrie} \quad \text{SO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaSO}_3$$

$$R := 0.5 \quad R \dots \text{Rückführung ca. 50 \%}$$

Berechnung durchschnittlicher Sorptionsmittelverbrauch:

$$n_{\text{SO}_2} := \frac{c_{\text{SO}_2_m} - c_{\text{SO}_2_r}}{MM_{\text{SO}_2}} = 4.683 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$n_{\text{punkt_SO}_2} := n_{\text{SO}_2} \cdot V_{\text{punkt_norm}} = 14.985 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$n_{\text{punkt_CaOH}_2} := n_{\text{punkt_SO}_2} \cdot S \cdot (1 - R) = 22.477 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$m_{\text{punkt_CaOH}_2} := n_{\text{punkt_CaOH}_2} \cdot MM_{\text{CaOH}_2} = 1.665 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$M := \frac{m_{\text{punkt_CaOH}_2}}{n_{\text{punkt_SO}_2} \cdot MM_{\text{SO}_2}} = 1.735 \quad \text{Verhältnis Ca(OH)}_2 \text{ pro SO}_2\text{-Gehalt in m.-%}$$

Berechnung Filtratanfall aus dem Gewebefilter:

$$m_{\text{punkt_CaOH}_2_m} := m_{\text{punkt_CaOH}_2} \quad \text{Durchschnittlicher Sorptionsmittelverbrauch}$$

$$m_{\text{punkt_Staub}} := (c_{\text{Staub}_m} - c_{\text{Staub}_r}) \cdot V_{\text{punkt_norm}} = 9.552 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad \text{Durchschnittlicher Staubanfall}$$

$$m_{\text{Filtrat}} := m_{\text{punkt_CaOH}_2_m} + m_{\text{punkt_Staub}} = 11.217 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$m_{\text{Filtrat}} = 75.717 \frac{\text{t}}{\text{a}} \quad \text{Geschätzter Filtratanfall in einem Jahr}$$

$$V_{\text{Filtrat}} := \frac{m_{\text{Filtrat}}}{\rho_{\text{sch}}} = 252.39 \frac{\text{m}^3}{\text{a}}$$

$$N_{\text{BigBag}} := \frac{V_{\text{Filtrat}}}{V_{\text{BigBag}}} = 252.39 \frac{1}{\text{a}} \quad N_{\text{BigBag}} = 4.854 \frac{1}{\text{w}}$$

5.4.3.2 Schüttschichtfilter

Schüttschichtfilter wären eine gute Alternative zu Gewebefilter. Der Abscheidegrad für SO_2 liegt bei 76 – 84% für SO_2 und 97 – 98% für HF. Die Hauptabscheidung liegt bei Fluorwasserstoff. Eine Kaskadierung der Filter mit Gegenstrom kann den Abscheidegrad weiter erhöhen. Durch eine kontinuierliche Messung des SO_2 -Gehalts kann der Durchsatz des Additivs angepasst werden. Beim Schüttschichtfilter werden Kalksteinsplitt oder Kalksteingranulate eingesetzt [26].

Der Schüttschichtfilter gilt als Festbettreaktor, ist deshalb nicht so reaktiv wie fein verteilte Sorptionsmittel. Wird vor allem für relativ niedrige Konzentrationen verwendet und ist relativ billig. Eignet sich als Staubabscheider nur für relativ grobe Stäube, sonst geht der Staub durch. Auch eine zusätzliche Staubproduktion durch einen Schüttschichtfilter ist möglich.

Es kann eine bessere Abscheideleistung mit einer Mischung aus Kalziumkarbonat und Kalziumhydroxid erzielt werden. In diesem Fall sind Abscheidegrade von 85 % für SO_x möglich. Bei einer theoretischen Rohgaskonzentration von 1.500 mg/Nm^3 errechnet sich daher eine Reingaskonzentration von 225 mg/Nm^3 . Die Abscheidung von Fluorwasserstoff wird bei diesem Verfahren mit 99 % angegeben. [10]

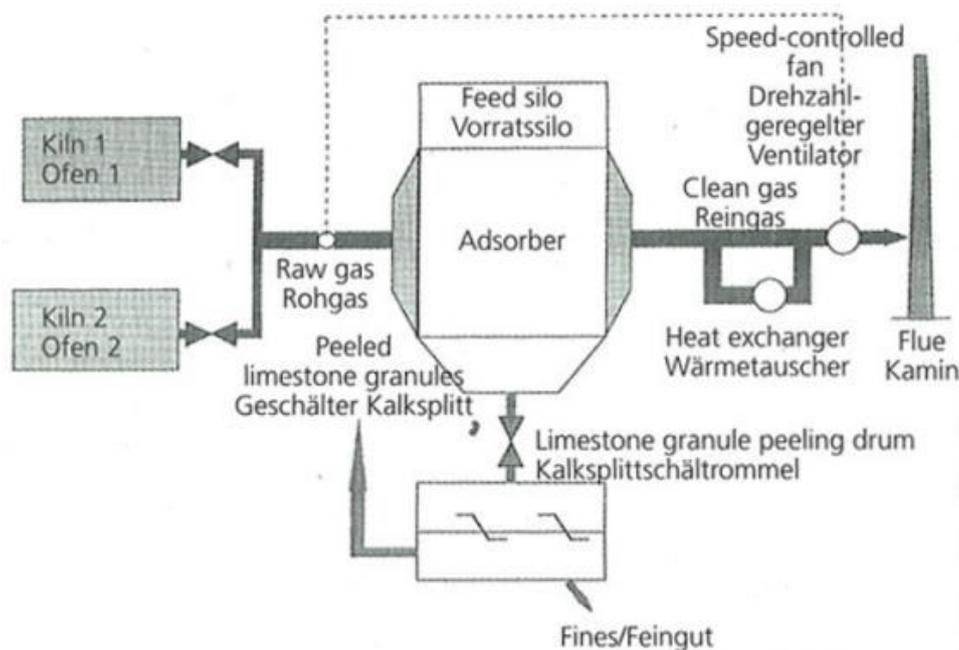


Abb. 5.39 Schematische Darstellung eines Schüttschichtfilter [44]

5.4.3.3 Aktivkohle- oder Aktivkoks-Filter

SO_2 wird an den Aktivkoks bzw. an der Aktivkohle Wanderbettreaktor adsorbiert und mit Luftsauerstoff und Wasserdampf zu verdünnter Schwefelsäure umgesetzt. Anschließend kann bei ca. 450°C SO_2 desorbiert werden, so dass man ein ca. 25%iges SO_2 -Reichgas

erhält [49]. Dieses Verfahren kann nur bei Temperaturen unterhalb von 150°C angewendet werden.

Die Abscheidung erfolgt durch gleichzeitige Adsorption von Schwefeldioxid, Wasserdampf und Sauerstoff [14]. Weitere Informationen siehe auch Kapitel 5.6.3.

5.4.4 Halbtrockene Entschwefelungsverfahren

Halbtrockene Entschwefelungsverfahren werden auch Quasi-Trockenentschwefelungsverfahren genannt.

5.4.4.1 Sprüh-Trocken-Absorber

Bei Sprüh-Trocken-Absorber wird Kalkmilch- oder Natriumcarbonatsuspension in Form von Feinsttröpfchen im Rauchgas verteilt und anschließend das aufgetrocknete Produkt in einem Filter abgeschieden. Rauchgase werden auf 70-80°C abgekühlt. Das Stöchiometrieverhältnis CaO/SO_2 beträgt ca. 2. Restprodukte: Kalk, Kalkstein und Calciumsulfit. Das Verfahren ist wasserfrei. Die Verbringungskosten liegen bei ca. 35€/t, wenn nicht mehr. Höhere Anbackungsneigungen und höhere Betriebskosten als Kalksteinnasswaschverfahren durch Verwendung von Kalkmilch.[45].

Vorteile: guter Abscheidungsgrad

Nachteile: höherer apparativer Aufwand

Dieses Verfahren kommt in weder in der Ziegel- noch in der Feuerfestindustrie vor [10].

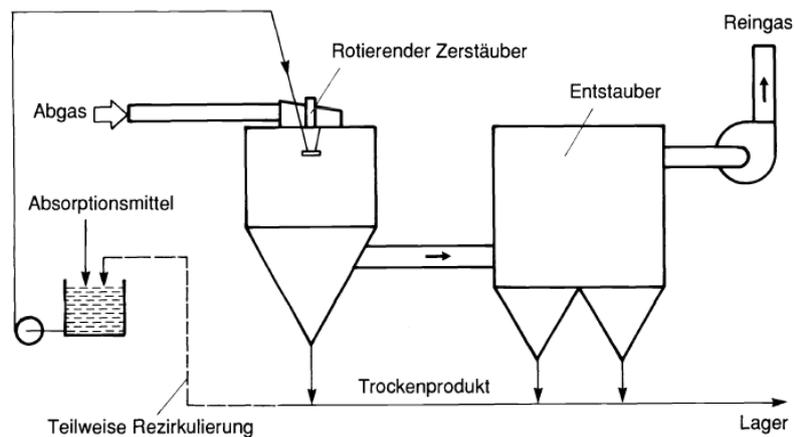


Bild 7.41. Schema einer Sprühabsorptionsanlage zur Rauchgasentschwefelung [92]

Abb. 5.40 Sprüh-trocken-Sorptionsanlage zur Rauchgasentschwefelung aus [6] nach [50]

5.4.4.2 Wirbelschichtverfahren

Calciumhydroxid befindet sich in einem Wirbelschichtreaktor vor einem Gewebefilter. Eine Abkühlung des Rauchgases auf 80°C mit Prozesswasser ist nötig. Die Stöchiometrie beträgt ungefähr zwei. Abscheidegrade über 90%, auch bei hohen SO_2 -Gehalte von 10000 mg/m^3 sind möglich [45].

5.4.5 Nasse Entschwefelungsverfahren

Nasse Entschwefelungsverfahren eignen sich für Schadstoffkonzentrationen jenseits der 2500 mg/m³ im Abgas[44]. In der Feuerfestindustrie liegt der Abgaswert im Allgemeinen darunter. Spielen daher keine Rolle, da eine Abwasserbehandlung notwendig ist. Daher werden die nassen Verfahren hier nur der Vollständigkeit halber angeführt.

Kalkstein/Kalkmilch-Nassverfahren:

Es wird ein Sprühwäscher mit Kalkstein oder Kalkmilchsuspension eingesetzt. Die Abscheideleistung wird mit der Anzahl der Sprühebenen bestimmt. Abscheidegrade liegen bei mindestens 98%. Der Gips der anfällt, kann in der Bauindustrie weiterverwendet werden (Gipskartonplatten). Funktioniert mit allen basischen Calciumverbindungen. 4 Schritte: Absorption des SO₂, Oxidation des SO₂ zu Sulfat, Kristallisation von Gips, Abtrennung der Gipskristalle [45].

Ammoniak-Wäsche Walther-Verfahren:

Verwendung von Ammoniakwasser als Sorptionsmittel und Ammoniumsulfat fällt dann als Produkt an. Das Produkt kann dann als Dünger eingesetzt werden [45].

Meerwasser-Verfahren:

Die Benutzung von Meerwasser als Sorptionsmittel ist nur in der Nähe vom Meer interessant. Hierbei wird die Alkalität des Meerwassers ausgenützt. Vorteil ist der geringe anlagentechnische Aufwand [45].

5.4.6 Sonstige Entschwefelungsverfahren

Photokatalytischer Prozess:

SO₂ und NO_x-Reduzierung mit Titandioxid-Polyacrylnitril-Katalyt und UV-Bestrahlung. Derzeit nur im Labormaßstab möglich. [51]

Mikrowellen:

Ammoniumhydrogencarbonat (NH₄HCO₃) und Fe/Ca-5A Zeolith oder Fe/Ca-5A Zeolith nur allein und Mikrowellenstrahlung zur Zerstörung des SO_x. [52]

Elektronenstrahlverfahren:

In diesem Verfahren wird ein Elektronenstrahlbeschleuniger verwendet und SO₂ und NO_x zu Schwefelsäure und Salpetersäure oxidiert. Danach Dosierung von Ammoniak. Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat entsteht. Nicht geeignet, da N₂O (Lachgas) emittiert wird, Abscheidegrad nur 60-90%, Energiebedarf sehr hoch [45].

5.4.7 Kostenanalyse der Schwefelmaßnahmen

Kostenanalyse SO ₂							
Verfahrensprinzip	Trockensorption mit oder ohne Schältechnik, Schütttschichtfilter	Dosierung des Sorptionsmittels in den Rauchgasstrom und nachgeschalteter Gewebefilter	Trockensorption in Kaskaden im Kreuz-Gegenstrom-Verfahren, Schütttschichtfilter	Sprühabsorptionsverfahren mit nachgeschaltetem Gewebefilter	Nasswäscher mit vorgeschaltetem Sprühtrockner und Gewebefilter	Quench und mehrstufige Nasswäsche der Rauchgase	Nasswäscher als chemischer Wäscher bzw. Rauchgasentschwefelung nach dem Kalkstein-/Gips-Verfahren
Investitionskosten (ohne Rohrleitungen, Lüfter und Fundamente)	100 000 - 120 000 €	350000€	140 000 - 200 000€	ca. 450 000€	ca. 600 000€	1,5 - 1,8 Mio.€	ca. 2 Mio.€
Elektroenergie	ca. 130 000 kWh	ca. 500 000 kWh	4000 - 40 000 kWh	ca. 480 000 kWh	ca. 610 000 kWh	ca. 561 000 kWh	ca. 300 kWh
Sorptionsmittel	ca. 150 t	ca. 400 - 550 t	290 - 470 t	ca. 385 t	ca. 200 - 290 t	ca. 438 t	ca. 400 t
Kosten Sorbens	30 - 95 €/t	70 - 145 €/t	25 - 160 €/t	60 - 165 €/t	60 - 165 €/t		10 - 30 €/t
Wartung/Reparaturen	ca. 3000 €, ca. 50 h	ca. 15000€, 250 h	1000 - 3500 €	ca. 13 000 €	ca. 18 000 €	ca. 3000 €	keine Angabe
Druckverlust/Lüfterleistung	3-5 mbar, 12 - 14 kW	2,5 mbar, 36 kW	2,5-5 mbar	ca. 4 mbar, ca. 16 kW	ca. 40 mbar, ca. 25 kW	1,7 mbar, 30 kW	ca. 10-12 mbar
Abscheidegrade	10 - 60 %	50 - 90 %	70 - 90 %	95 %	95 %	bis 99 %	> 95 %

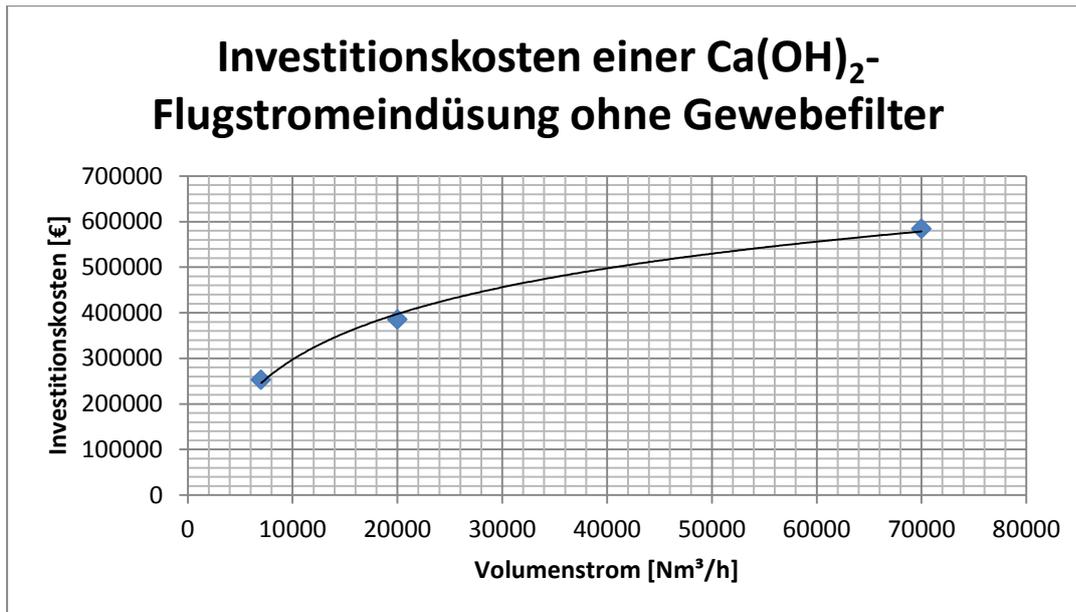
Auslegung: 20000 Nm³/h, 140 - 180°C, SO₂: 1500 mg/m³, 8500 h; Daten von der Ziegelindustrie

Tab. 5.6 Kostengegenüberstellung von Schwefelmaßnahmen [44]

In der vorliegenden Tabelle befindet sich eine Kostengegenüberstellung der verschiedenen betrachteten Abscheidemaßnahmen. Es handelt sich um eine Marktanalyse für Ziegelhersteller, die aber ähnliche Voraussetzungen für die Feuerfestindustrie bieten. Die Auslegung erfolgt für 20000 Nm³/h, 140 – 180°C Abgastemperatur, 1500 mg/Nm³ SO₂. Die Abgastemperatur liegt etwas zu niedrig und der Schadstoffgehalt an SO₂ etwas zu hoch, aber die relevanten Technologien sind die gleichen.

Investitionskostenanalyse:

Nachfolgend ein Diagramm zur Abschätzung der Investitionskosten eines Flugstromreaktors. Mit Additivdosierung, Reststoffausschleusung und Silo aus dem Jahr 2013, Vergleich von CTP Basic Engineering (hoher Wert) und Hellmich GmbH & Co. KG (niedrigerer Wert) aus [44], wobei die Kosten wegen Inflation um 10% wertberichtigt wurden. Erstellt in Excel mit logarithmischer Trendlinie. Die Kostenzusammensetzung von Reststoffausschleusung und Silo besteht aus Reststoffausschleusung, Reststoffsilo 63m³ mit LKW unterfahrbar, Verladebalg, Isolierung und Beheizung. Die Additivdosierung besteht aus: Sorbensrezirkulation, Additivsilo 43m³, Sorbenstransport und –aufgabe und Silobefüllung mit pneumatischem Transport.

Abb. 5.41 Investitionskosten einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Flugstromeindüsung ohne Gewebefilter**Betriebskostenanalyse:**

Im minimalen Betriebsfall ($\text{SO}_2 < 500 \text{ mg/Nm}^3$) würden keine Betriebskosten entstehen, da der Schwefel den Grenzwert nicht überschreitet. Es wird jedoch immer etwas Sorptionsmittel in den Abgasstrom eingedüst um die Bildung von SO_3 zu vermeiden und somit Korrosionserscheinungen entgegenzuwirken. Für die Kosten für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden $120\text{€}/\text{t}$ veranschlagt. Für die Entsorgung $180\text{€}/\text{t}$. Die Entsorgungskosten steigen mit dem Grad der Verunreinigung mit Schwermetallen und anderen umweltschädlichen Bestandteilen.

5.5 Kohlenmonoxid**5.5.1 Abbaumechanismen**

Die Reaktion



läuft nicht tatsächlich ab. Diese Gleichung ist ein summarisches Ergebnis aus vielen Elementargleichungen. Der Umsatz wird hauptsächlich durch die Bildung von O, H und OH-Radikalen bewirkt. Die Bildung von Radikalen entsteht zunächst über die Dissoziation von Wasserdampf und Sauerstoff. Die Verbrennung von Methan läuft in über etwa 400 Elementarreaktionen ab. Die langsamsten Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen maßgeblich die gesamte Verbrennungsgeschwindigkeit.

Bei lokalem Luftmangel entsteht grundsätzlich CO als Produkt einer unvollständigen Verbrennung. Im unterstöchiometrischen Bereich läuft die CO-Oxidation wegen des O_2 -Mangels in Konkurrenz zur H_2 -Oxidation ab:



Diese Reaktion läuft sehr langsam ab aufgrund der Mischungsverhältnisse. Die Reaktion kann mit Hilfe von Pd und Pt Katalysatoren beschleunigt werden.



Wobei das OH-Radikal und das H-Radikal als Kettenträger fungieren. Die Gleichung (5.26) läuft unterstöchiometrisch viel langsamer ab und Gleichung (5.27) befindet sich wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit praktisch im Gleichgewicht. [8]

$$\frac{d[CO]}{dt} = f(\lambda, T) \quad (5.28)$$

Unter mageren Bedingungen wäre die CO-Konzentration im Gleichgewicht sehr gering, die beschränkte Aufenthaltszeit in der Brennkammer erlaubt jedoch nicht das Erreichen des Gleichgewichtszustandes, so dass erhöhte CO-Konzentrationen auftreten. In der Nähe der Auslegungsbedingungen ist die Temperatur höher und andererseits die Aufenthaltszeit angepasst, so dass die niedrigsten CO-Emissionen auftreten. Unter höheren Temperaturen erhöht sich auch die Gleichgewichtskonzentration aufgrund der Dissoziation, so dass hier die Gleichgewichtswerte erreicht werden, allerdings auf einem hohen Niveau. [8]

Die Bildung von CO₂ aus CO erfolgt zu 99% über OH-Radikale. Eine weitere wichtige Reaktion ist die mit dem Hydroperoxy-Radikal zu CO₂.



Alternativ kann CO auch mit der Wasser-Shift-Reaktion zu CO₂ umgeformt werden. Unterhalb von 820 °C liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite.



Das Boudouard-Gleichgewicht spielt eine untergeordnete Rolle:



5.5.1.1 Einfluss der Temperatur auf den CO-Abbau

Man unterscheidet 3 Temperaturbereiche, den hohen Temperaturbereich über 930 °C, den mittleren Temperatur zwischen 680 und 930 °C und dem niedrigen Temperaturbereich und 680°C. Bei der Verbrennung läuft eine komplexe Serie von Radikalreaktionen ab. Die OH-Radikale werden im Hochtemperaturbereich bevorzugt nach folgender Reaktion gebildet:



Im niedrigen Temperaturbereich ist folgende Reaktion, die Bildung des Hydroxysuperoxides von größerer Bedeutung:

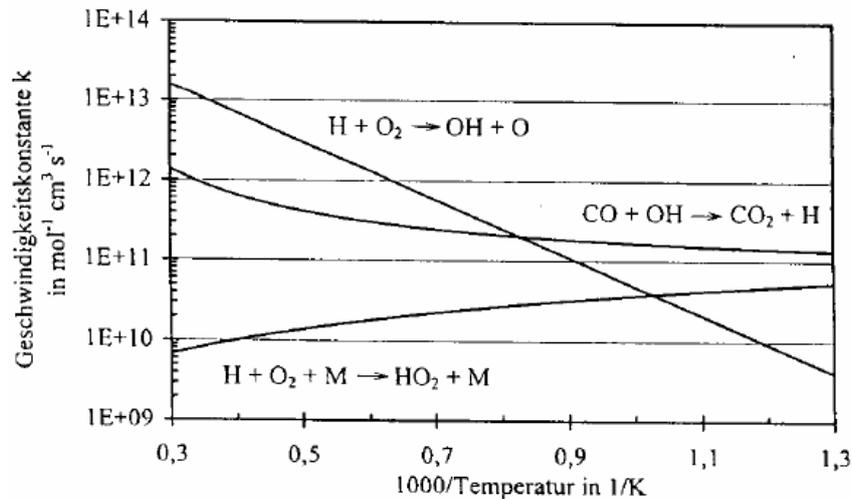


Abb. 5.42 Geschwindigkeitskonstanten der Radikalreaktionen in Abhängigkeit der Temperatur [53]

Für den Start der Reaktion eines Brennstoffs mit Sauerstoff werden die Radikale OH, H und O benötigt. Diese entstehen zunächst durch Dissoziation von Wasserdampf und Sauerstoff. Demnach dissoziiert H₂O bei niedrigeren Temperaturen als O₂. Daher trägt die Luftfeuchtigkeit maßgeblich zur Erzeugung von Radikalen bei. So zündet beispielsweise Kohlenmonoxid in trockener Luft erst bei sehr viel höheren Temperaturen als in feuchter Luft.

Die Kohlenmonoxid Zündtemperatur in Luft liegt bei ca. 610 °C. Laut [6] liegt die Anspringtemperatur für die CO-Oxidation bei 710 °C, d.h. ab dieser Temperatur ist eine schnelle Oxidation möglich.

Die Bildung von CO, HC und NO_x ist in erster Linie vom Luftverhältnis λ abhängig und damit von der Temperatur.

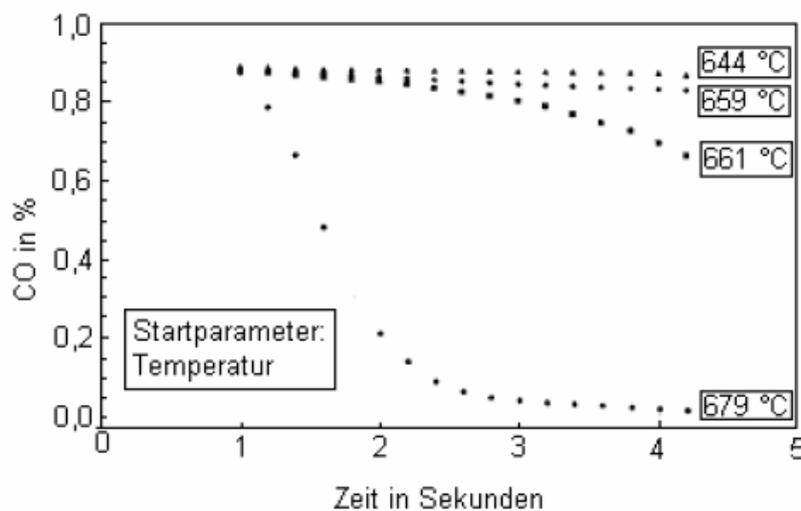


Abb. 5.43 Abhängigkeit des CO-Abbaus von der Temperatur [53]

Die HO₂-Radikale verzögern die CO-Oxidation, aufgrund dieser Tatsache verläuft der CO-Abbau bei niedrigeren Temperaturen langsamer als bei hohen.

Unterhalb von 770°C führt der Sauerstoff zu einer Hemmung des CO-Abbaus. [53]

5.5.2 Überblick über CO-Minderungsmaßnahmen

Feuerungsleistungsregelung

Eine ausreichende Versorgung mit Sauerstoff ist durch die Feuerungsleistungsregelung sicherzustellen. Bei einfachen Regelungen erfolgt die Luftzufuhr über eine einfache O₂-Regelung. Bei komplexen Systemen werden Laständerungen, Heizwert, Wärmeabgabe und Brennstoffzufuhr im System mitberücksichtigt.

Die Qualität des Ausbrandes der Abgase und damit die Emissionen von CO und Kohlenwasserstoffen hängen im Wesentlichen von folgenden Parametern ab:

- Sauerstoffversorgung,
- Temperatur,
- Vermischung von Brennstoff und Sauerstoff,
- Verweilzeit.

Thermische Nachverbrennung

CO kann in einer thermischen Nachverbrennungsanlage oxidiert werden. Für genauere Informationen siehe Kapitel 5.6.2 Thermische Oxidation.

5.6 VOCs

5.6.1 Überblick über VOC-Minderungsmaßnahmen

Für die VOC-Reduktion im Abgas kommen primärseitig brenntechnische Maßnahmen in Frage wie Hochgeschwindigkeitsbrenner oder Temperaturanpassungen, sowie räumliche Abtrennung der Schwelgase. Auch eine interne Ofennachverbrennung mit Rauchgasrückführung ist prinzipiell möglich. Primärmaßnahmen zeichnen sich durch einen Eingriff in den Ofenprozess aus.

Die Einteilung der Sekundärmaßnahmen erfolgt in Maßnahmen, die die organischen Bestandteile zerstören oder rückgewinnen können. Die thermisch rekuperative und die thermisch regenerative Nachverbrennung liefern sich ein Kopf-an-Kopf-Rennen bei der Auswahl zur VOC-Reduktion. Die Katalytische Nachverbrennung findet derzeit keine Verwendung in der Feuerfest- oder Ziegelindustrie wegen der sich im Abgas befindlichen Katalysatorgifte. Die biologischen Filter und sonstigen Filter sind hier zur Vollständigkeit erwähnt, kommen aber wegen grundsätzlichen Nachteilen nicht als Abscheidungsmaßnahmen in Frage. Nachfolgend eine kurze Übersicht über die VOC-Abscheidungsmaßnahmen:

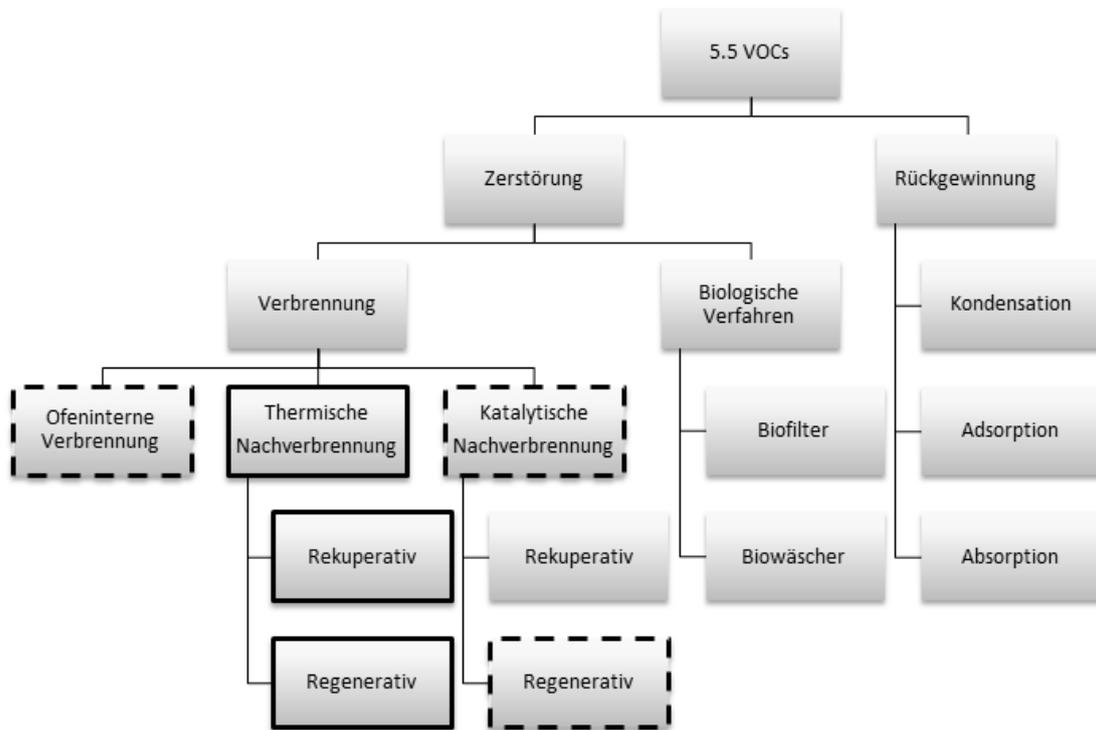


Abb. 5.44 Überblick über VOC-Minderungsmaßnahmen [54]

Auswahl von VOC Minderungsmaßnahmen						
Verfahrensprinzip	Konzentration [mg/Nm ³]	Volumenstrom [Nm ³ /h]	Betriebs-Temperatur	Abscheide grad	Vorteile	Nachteile
Thermische Nachverbrennung	100 bis 15000	1000 - 100 000	750 - 1200 °C	95 - 99%	Unempfindlichkeit bei Schadstoffänderungen, Wärmerückgewinnung einfach, günstige Investitionskosten, Platzbedarf und Gewicht gering	Hoher Erdgasverbrauch bei geringen Konzentrationen < 6000 mg/Nm ³ , Thermische Belastung des Stahlkörpers, Bei großen Abluftmengen mehrere Anlagen
Regenerative Nachverbrennung	bis 25000	5000 - 1000 000	750 - 1000 °C	95 - 99,5%	Geringer Gasverbrauch. Autothermer Betrieb bei < 2000 mg/Nm ³ möglich, niedrige Betriebskosten, sehr gute Reingawerte, Unempfindlich bei Schadstoffänderungen	Hoher Platzbedarf und Gewicht, Hohe Brennkammertemperatur (NO _x), Kritisch bei staubhaltiger Luft
Katalytische Nachverbrennung	bis 2500	1000 - 10 000	200 - 500 °C	bis 95%	Niedrige Brennkammertemperatur, Geringe Betriebskosten, Günstige Investitionskosten, Platzbedarf und Gewicht gering	Katalysatoren anfällig für Schädigungen, Bei großen Abluftmengen mehrere Anlagen, Katalysatorgifte
Aktivkohlefilter	20 - 6500	100 - 100 000	gering	90 - 98%	geringer Energieverbrauch	Relativ hohe Feuchte verringert Kapazität, Porenverschmutzung
Ofeninterne Schwelgasverbrennung	bis 10000	ofenabhängig	700 - 1100 °C	bis < 50 mg/Nm ³	kein oder geringer Platzbedarf, Investitions- und Betriebskosten geringer	Eingriff in den Ofenprozess
Biologische Filter	gering	hoch	bis 60 °C	gering	geringer Energieverbrauch	nur sehr geringe Temperaturen zulässig, geringe Schadstoffvariabilität
Kondensierer	>6500	100 - 40 000	gering	50 - 90%	Dampfgewinnung möglich,	teuer bei großen Anlagen, flüssiger Abfall
Absorber	600 - 6500	3000 - 170 000	gering	95 - 98%	Dampfgewinnung möglich,	teuer bei großen Anlagen, flüssiger Abfall

Tab. 5.7 Überblick über VOC-Minderungsmaßnahmen [13] [44]

Die Umsetzung der Schadstoffe hängt im Wesentlichen von den sich gegenseitig beeinflussenden Parametern ab:

- Temperatur
- Verweilzeit
- Konzentration und Art der Schadstoffe
- Konzentration von O₂
- Strömungsführung und Strömungsart

Der Energiebedarf von Abgasverbrennungsanlagen setzt sich aus der thermischen Energie zum Aufheizen des Rohgases und der elektrischen Energie zur Rohgasförderung zusammen.

5.6.2 Thermische Oxidation

Unter thermischer Oxidation versteht man bei kohlenstoffhaltigen Verbindungen die Aufspaltung zu CO_2 und H_2O unter thermischer Aufheizung des Abgases.

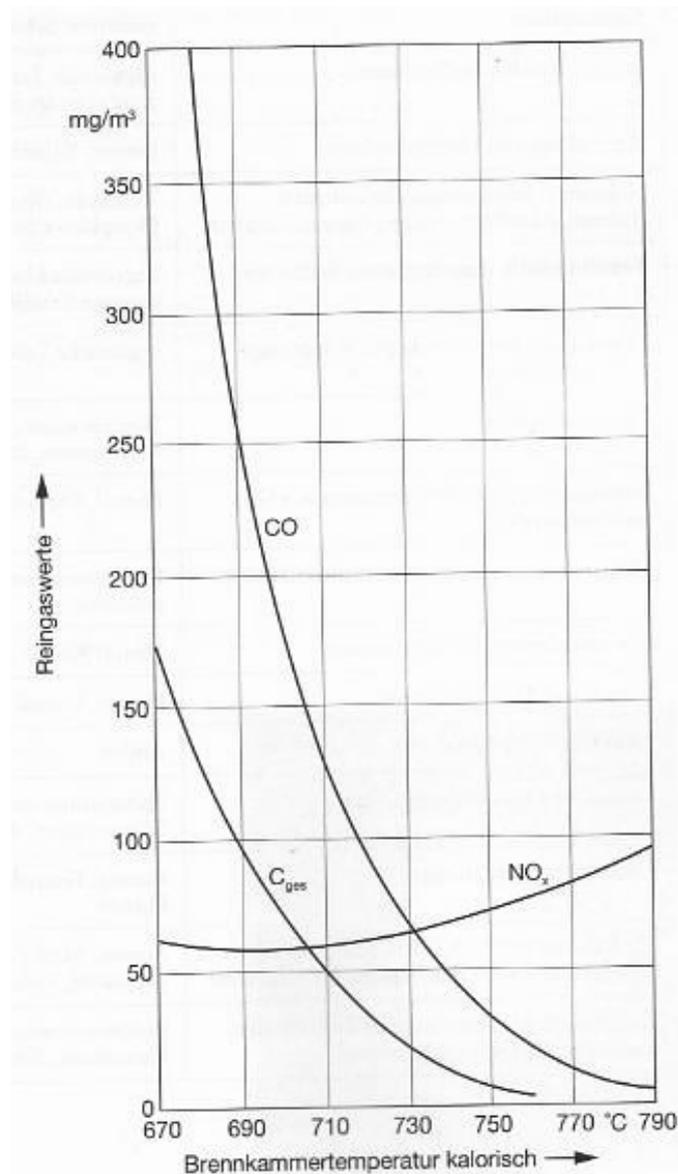
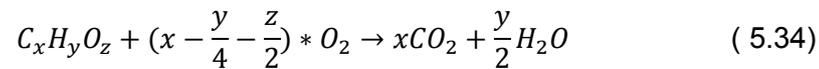


Abb. 5.45 Schadstoffumsetzung in einer Nachverbrennungsanlage aus [12]

Die Schadstoffumsetzung kann in Abb. 5.45 Schadstoffumsetzung in einer Nachverbrennungsanlage aus [12] einer thermischen Nachverbrennungsanlage betrachtet werden, die meistens einen leichten Anstieg von der NO_x -Konzentration mit sich bringt. Thermische und katalytische Nachverbrennungen können aber auch unter schlechtem CO-Ausbrand leiden, durch Optimierungen aber unter den Grenzwert gebracht werden. Die Verbrennungseffizienz hängt von der Entflammbarkeit der VOCs, der Selbstentzündungstemperatur, dem Heizwert, der Dichte und der Flammzonenmischung

ab. Der Sauerstoffgehalt im Abgas sollte 20% und mehr betragen um eine vollständige Verbrennung zu garantieren [55].

Die Verbrennungsreaktion verläuft nach folgendem Schema:



5.6.2.1 Thermische rekuperative Nachverbrennung

Die thermisch rekuperative Nachverbrennung, abgekürzt mit TNV oder TO wird bei hohen VOC-Konzentrationen und hohen Volumenströmen eingesetzt. Die möglichen Konzentrationen liegen bei 100 – 15000 mg/Nm³, die Temperaturen im Brennraum liegen bei 700 – 1000 °C und die Verweilzeiten bei 0,5 – 1s. Typische Kapazitäten liegen bei 1000 bis 100 000 m³/h. Optionen für verschiedene Wärmerückgewinnungsarten sind vorhanden, diese sind abhängig von der gewünschten Flexibilität. Die Energieeffizienz liegt bei ungefähr 70% [13]. Trotz integrierter Wärmerückgewinnungsanlage ist diese Anlage sehr energieintensiv, deshalb haben sich die regenerativen Nachverbrennungen durchgesetzt. [44]. Es besteht die Möglichkeit einer Nachverstromung durch eine ORC-Anlage, wegen der hohen Abgastemperatur.

Funktionsprinzip: Das Rohgas wird über einen Rohrbündelwärmetauscher vorgewärmt und dann bei Temperaturen von 700 – 900 °C, unter Zugabe von Brennstoff verbrannt. Die Restwärme des Reingases wird mit Hilfe von Thermoölen oder Heißwasser weiterverwendet. Siehe Abbildung Abb. 5.46 Typische Thermische Nachverbrennung mit Rekuperatoren [12]. Die Temperaturen des Reingases liegen bei 200 – 400°C. Das Verfahren ermöglicht Reingaswerte bis 10 mg C/Nm³. Die Bildung von CO und NO_x kann so optimiert werden, dass sie 100 mg/Nm³ nicht überschreiten.

Funktionsprinzip einer 3-Kammer-Anlage: Das Abgas, das die VOCs enthält, durchströmt die erste Kammer und wird dabei aufgewärmt, wobei sich der keramische Wabenkörper abkühlt. Das erhitzte, von den VOCs gereinigte Abgas, durchströmt die zweite Kammer, die dabei erwärmt wird. Die dritte Kammer wird währenddessen mit einer geringen Menge Frischluft/ Spülluft durchspült um diese von VOC-Resten zu befreien, damit keine Konzentrationsspitzen entstehen. Die Gasströme werden in regelmäßigen Abständen umgeschaltet, sodass die Kammern abwechselnd die Anwärmung und Abkühlung des Abgases übernehmen. [10] Nachfolgend die Abbildung zum Funktionsprinzip einer 3-Kammer-RTO:

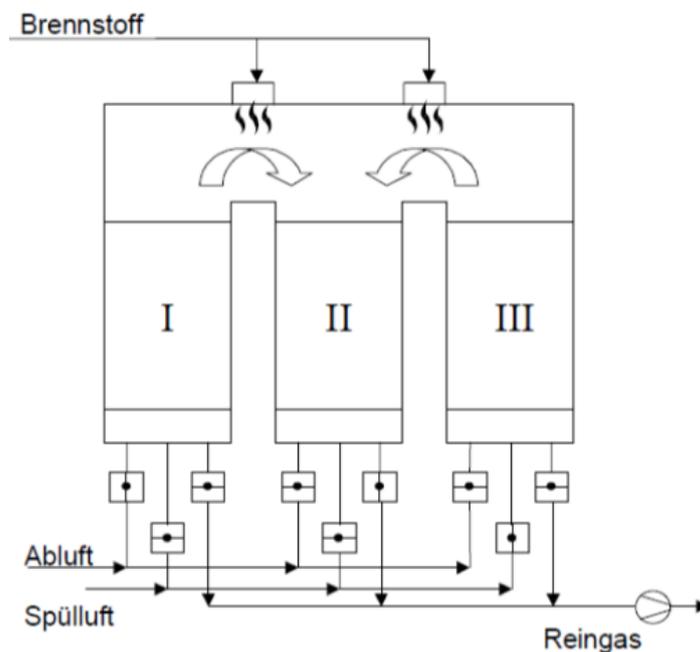


Abb. 5.47 Funktionsprinzip einer 3-Kammer RTO

Die Energieeffizienz liegt bei weit über 90 %, bis zu 98%. Eine Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades ist durch eine Erhöhung der Wärmespeichermasse möglich, die wiederum den Druckverlust ansteigen ließe. Die Abgastemperatur liegt bei 40°C bis 200 °C, meist nur 20°C über der Eintrittstemperatur. Der Betriebspunkt der Anlage sollte immer am autothermen Punkt liegen, darüber kommt es zu einem Energieüberschuss und einer Überhitzung des Systems, darunter benötigt die Anlage zu viel Energie. Um flexibel bleiben zu können, kann man die Anlage so auslegen, dass man bei Bedarf eine Keramikwabe hinzu oder weggeben kann und somit den optimalen Betriebspunkt erreicht. Um kurzzeitige Konzentrationsspitzen bei überautothermen Betrieb zu kompensieren, kann man das Abgas verdünnen. Auch ein heißer Bypass direkt in das Reingas wäre möglich um eine Überhitzung zu vermeiden. [56] Der autotherme Betrieb kann ab 1 – 2 g/Nm³ erfolgen. Die Staubbeladung sollte 3 - 5 mg/Nm³ nicht überschreiten. Auch eine Flexibilität beim Luftdurchsatz ist gegeben. Im Bereich 20% bis 110% der Nenndurchsatzleistung.

Vorteile: Vorteile der RNV sind der geringere Gasverbrauch als bei einer TNV, die Unempfindlichkeit gegenüber Schadstoffänderungen, in ihrer Konzentration als auch in ihrer Zusammensetzung und niedrige Betriebskosten. Ein autothermer Betrieb ist schon ab 1 – 2 g/Nm³ möglich. Die Nutzung der Abwärme ist nicht nötig, da nur geringer Energieaufwand für die Zerstörung der VOC nötig ist. Durch den parallelen Einsatz von den regenerativen Anlagen, können sehr große Abgasmengen gereinigt werden.

Nachteile: Die Nachteile sind der große Platzbedarf und das Gewicht, die hohe Brenntemperatur und die dadurch entstehenden Stickstoffoxide, sowie Probleme bei hohen Staubbelastungen. Staub kann an den Wabenköpern leicht anbacken und somit die ganze Anlage verstopfen. Weiter ist diese Art von Anlage nur für kontinuierliche Arbeitsweisen geeignet, durch die großen Anfahrzeiten bei den großen Wärmespeichermassen. [54]

5.6.2.3 Katalytische Oxidation

Die katalytische Oxidation findet schon bei 200 – 500 °C statt. Als Katalysatoren werden Pt, Pd oder Al₂O₃ verwendet. Die Baugröße der katalytischen Oxidation ist kleiner als bei der thermischen Nachverbrennung. Ein sehr großer Nachteil ist, dass der Katalysator nach einer bestimmten Lebensdauer ersetzt werden muss. Außerdem wird er leicht vergiftet mit Chloriden, Sulfaten, Silikate, Vanadium, Blei, Phosphor, Arsen, andere Schwermetalle oder höhermolekulare Kohlenwasserstoffe. Auch Temperaturüberbeanspruchungen verkürzen die Lebensdauer. Ein Standard Katalysator wirkt bei 350 – 500 °C, Spezialkatalysatoren können schon bei 250 – 300 °C ihre Arbeit verrichten. Es werden entweder Wabenkatalysator oder Schüttgutkatalysator in Form von Perlen oder Pellets eingesetzt. Wabenkatalysator werden für eine schnelle Abbaukinetik bevorzugt, Schüttgüter eher für eine langsame Abbaukinetik [13].

Die katalytische Nachverbrennung ist nur begrenzt einsetzbar, da in den Ofenabgasen im Regelfall Katalysatorgifte auftreten. Daher wird dieses Verfahren bisher nur bei geringen Volumenströmen oder bei Trocknern eingesetzt (VDI2585, 1993). Die Katalysatoren wandeln SO₂ in SO₃ um.

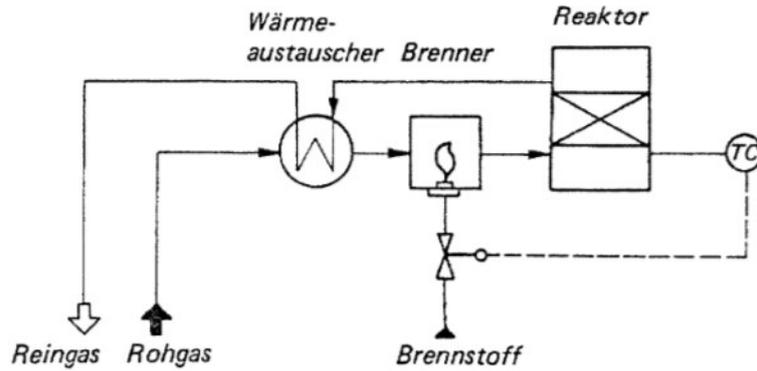


Abb. 5.48 Katalytische rekuperative Nachverbrennung [VDI 3476]

Es gibt auch die Möglichkeit die regenerative thermische Nachverbrennung mit Katalysatoren zu besetzen und somit die Vorteile des Katalysators und der Regeneration auszunützen.

5.6.2.4 Einsatzkriterien für TNV, RNV und Adsorptionsrad

In der nachfolgenden Abbildung ist sehr überschaubar zu erkennen welche Art der VOC-Abscheidung für welche Einsatzkriterien geeignet sind. Die RNV ist der Allrounder, die in ziemlich allen Fällen einsetzbar ist. Die TNV ist nur für sehr hohe VOC-Belastungen bei hoher Temperatur geeignet, das Adsorptionsrad nur für sehr geringe Temperaturen.

★★★ sehr gut geeignet ★★☆☆ gut geeignet ★☆☆ bedingt geeignet ☆☆☆ nicht geeignet															
Einsatzkriterien In der Abluft vorkommende Adsorptionsgifte schließen den Einsatz einer entsprechenden Anlage aus.	TNV			RNV			ADR								
Abluftmenge 50000 – 1000000 Nm ³ /h	★	☆☆	☆☆				★	★	☆☆				★	★	★
5000 – 50000 Nm ³ /h	★	★	★				★	★	★				★	★	☆☆
1000 – 5000 Nm ³ /h	★	★	★				★	★	★				★	☆☆	☆☆
Schadstoff-Konzentration > 10 g/Nm ³	★	★	★				★	☆☆	☆☆				☆☆	☆☆	☆☆
5 – 10 g/Nm ³	★	★	★				★	★	★				★	☆☆	☆☆
1 – 5 g/Nm ³	★	☆☆	☆☆				★	★	★				★	★	☆☆
< 1 g/Nm ³	★	☆☆	☆☆				★	★	☆☆				★	★	★
Ablufttemperatur > 100 °C	★	★	★				★	★	★				☆☆	☆☆	☆☆
30 – 100 °C	★	★	☆☆				★	★	★				★	☆☆	☆☆
< 30 °C	★	☆☆	☆☆				★	★	★				★	★	★

Abb. 5.49 Einsatzkriterien für TNV, RNV und ADR aus [12]

5.6.2.5 Ofeninterne Nachverbrennung / Rauchgasrückführung

Alle Stoffe die im Ofen freigesetzt werden, können durch genügend hohe Brenntemperatur und genügender Sauerstoffzufuhr nachverbrennen. Ein erhöhter Frischluftverbrauch im Tunnelofen steigert den Energiebedarf, erzeugt hohe Volumenströme, die sich auf größere Abgasbehandlungskosten auswirken. Eine ofeninterne Nachverbrennung mit Rauchgasrückführung könnte alle organischen Stoffe oxidieren und dabei noch den Energiebedarf erniedrigen. In diesem Kapitel werden verschiedene Verfahren der ofeninternen Nachverbrennung vorgestellt. Für den CO-Abbau ist es wichtig das nötige Temperaturfenster und die Verweilzeit einzuhalten, siehe CO-Kapitel 5.5.

5.6.2.5.1 Rauchgas-Teilstrom-Recycling

Bei dem Rauchgas-Teilstrom-Recycling wird ein bestimmter Anteil des Ofenabgases unter Verringerung der Frischluftzufuhr wieder dem Ofenluftstrom zugeführt. Dies führt zu einer Verringerung des Abgasvolumenstroms bis um die Hälfte. Höhere Abgastemperaurexitritte ohne zusätzliche Energieverluste und ohne Kondensationserscheinungen sind dadurch möglich. Es wird vorgesehen nur den aus dem Ofen austretenden Teilstrom mit einer Trockensorptionsanlage zu reinigen um die anorganischen, nicht brennbaren Bestandteile abzuscheiden. [57]

Vorteile: Abgasverluste können halbiert werden, Schwelgaskomponenten im Brennkanal können zusätzliche Brennwärme erzeugen

Nachteile: Starker Eingriff in den Brennprozess [57]

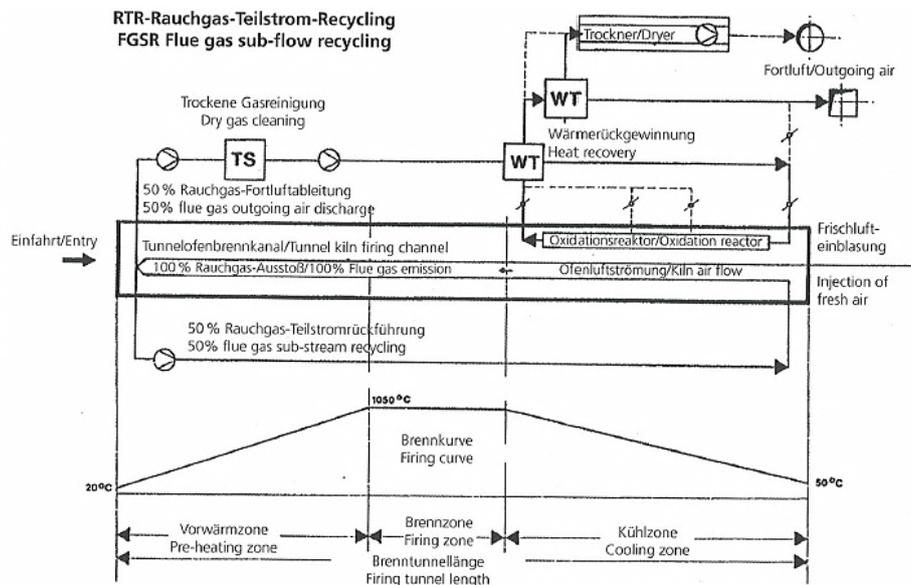


Abb. 5.50 Verfahrensschema eines Tunnelofens mit Rauchgasteilstromrecycling, Nachverbrennung und Wärmerückgewinnung in der Ziegelindustrie [57]

5.6.2.5.2 Integrierte Abgasvorverbrennung

Das interessante an diesem Verfahren ist, dass sich drei verschiedene Abgasströme innerhalb des Ofenmantels in der Aufheizzone befinden. Nachdem das Abgas die Brennzone durchströmt hat, wird es abgezogen und innerhalb des Ofens entgegen des Brennguts geführt. Dieses schwelgasfreie Abgas überträgt seine Wärme mittels Wärmetauscher in der Aufheizzone auf das einströmende Abgas. Anschließend verlässt das abgekühlte Abgas den Tunnelofen mit einer Temperatur von 150 – 200 °C. Ein weiterer Strom wird aus der Brennzone entführt um das Brenngut in der Aufwärmzone zu erhitzen. Diese unterschiedlichen Strömungen können mit Saugstrahldüsen oder Ringmanteldüsen bewirkt werden. Eine Verbrennung der verbleibenden organischen Bestandteile kann durch eine ofeninterne Brennkammer bewirkt werden. Für dieses Verfahren werden große Innenquerschnittsflächen im Tunnelofen gebraucht. Vorteil: Verminderter Kraftbedarf für Ofengasbeförderung, alle Wärmetransporte innerhalb des Ofenmantels, geringerer Brennstoffbedarf, kein Eingriff in den Prozess in der Kühl- und Brennzone. [10]

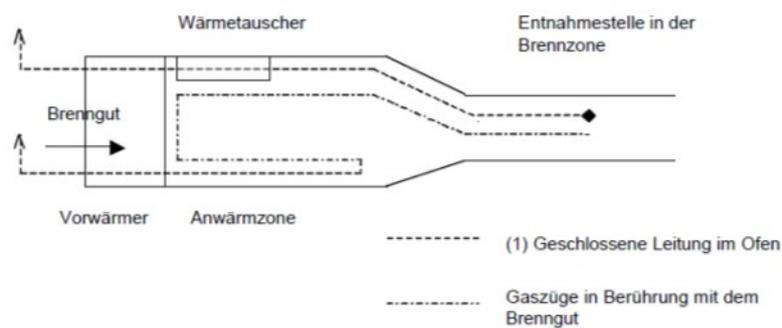


Abb. 5.51 Vereinfachte Darstellung der Gasströme bei der integrierten Abgasvorverbrennung [10]

Problem, dass bei den hohen Temperaturen im Tunnelofen so gut wie keine Einbauten zur Strömunglenkung möglich sind. Eine Nachrüstung stellt sich aufgrund des geringen Platzes im Tunnelofen als sehr schwierig heraus.

5.6.2.5.3 Ofeninterne kohlenstoffhaltige Abgasnachverbrennung

Das Abgas wird aus der Brennzone abgezogen, enthält noch keine Schwelgase. Zwei externe Wärmetauscher, einer gibt einen Teil der Wärme in die Vorwärmzone zurück. Der andere wird für einen Trockner verwendet. Die Temperatur des in die Vorwärmzone eingetragenen Gases darf nicht zu heiß sein um organische Bestandteile nicht frühzeitig auszutreiben, da das Abgas abgezogen wird. Ein Tor trennt die Vorwärmzone von der Aufheizzone. Die Schwelgase von der Aufheizzone werden in die Kühlzone mit einer Heißgaszumischung wieder eingeblasen. Durch diese Zumischung erfolgt eine Nachverbrennung. [10]

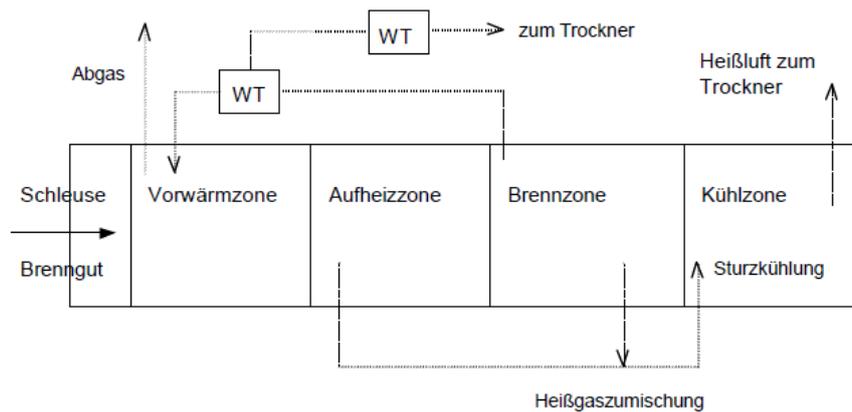


Abb. 5.52 Vereinfachte Darstellung der ofeninternen Abgasnachverbrennung [10]

5.6.2.5.4 Gegenlaufofen

Zwei durch eine Wand getrennte parallele Brennkäule, die vom Besatz gegenläufig durchfahren werden. Setz den Neubau der Anlage voraus. [10]

5.6.2.6 Brenntechnische Maßnahmen im Ofen

Durch brenntechnische Maßnahmen wie der gezielte Einsatz von Hochgeschwindigkeitsbrennern in der Vorwärmzone, ein optimierter Temperaturengleich und eine angepasste Temperaturkurve kann zu einer erheblichen Reduktion der Schwelgasentstehung beigetragen werden. Weiter kann der Bereich der Schwelgasentstehung räumlich abgetrennt werden, um eine Vermischung mit den anderen Ofenabgasen zu vermindern. [10]

5.6.3 Aktivkohlefilter

180 – 100 000 m³/h, 20 – 6500 mg/Nm³. Auf einem Aktivkohlebett werden durch physikalische Absorption die organischen Stoffe absorbiert. Abscheidegrade 90 – 98 %. Die Betriebstemperatur von Aktivkoksanlagen mit oben genannten Abscheidemechanismen liegt zwischen 100 und 140 °C. Bei der Erreichung der Sättigungskonzentration, muss die Aktivkohle wieder regeneriert werden. Mit heißem Dampf, heißer Luft oder Stickstoff mit 400 – 1000 °C. Die VOCs können oxidiert oder weiterverarbeitet werden. Alternativ kann das ganze Aktivkohlebett ersetzt werden. Nachteile: Deaktivierung des Aktivkohlefilters mit der Zeit, oder durch andere Komponenten wie Halogene, Partikel mit hoher Feuchte > 50%, nicht geeignet für Ketone. Wanderbettadsorber mit Aktivkoks und/oder Aktivkohle dienen zur Abscheidung von SO₂, HCl, NO_x, Schwermetallen und organischen Verbindungen. Sie sind meist als Gegenstromadsorber ausgeführt. Aktivkoks wird mit 420 €/t angegeben [58].

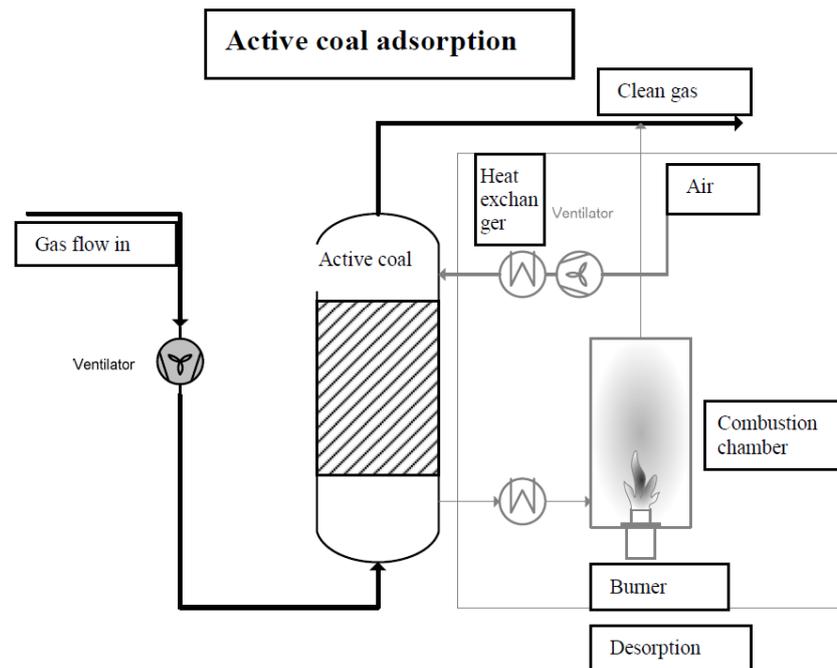


Abb. 5.53 Schema einer Aktivkohlefilteradsorption[32]

Dieses Verfahren wird aus wirtschaftlichen Gründen nur für geringe Volumenströme eingesetzt. Phenol und Naphthalin können im Gegensatz zu Formaldehyd gut abgeschieden werden (VDI 2585, 1993). Es entstehen zusätzlich hohe Kosten wenn die Aktivkohle entsorgt werden muss und nicht regeneriert werden kann.

5.6.4 Kondensierer / Quench

Für relativ hohe VOC-Konzentrationen, mehr als 10 g/Nm^3 , mit Siedepunkten über 40°C , für niedrigere Siedepunkte Kühl- und Druckkosten zu exzessiv. 100 bis $40000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Vorteil, dass VOC zurückgewonnen werden können [13]. Die Schadstoffe werden aber in eine nasse Phase überführt.

5.6.5 Biologische Filter

Nach diesen Verfahren lassen sich flüchtige organische Reaktionsprodukte aus Binde- und Hilfsmitteln entfernen, wie z.B. Phenol, und verschiedene Oligomere. (VDI 2585, 1993). Bis 60°C , keine Schwankungen in der Schadstoffzusammensetzung zulässig.

5.6.6 Kostenanalyse der VOC-Maßnahmen

Kostenanalyse VOC			
Verfahrensprinzip	Thermische Nachverbrennung	Regenerative Nachverbrennung	Ofeninterne Nachverbrennung
Investitionskosten	290 000€	290 000 - 520 000€	300 000 - 400 000€
Elektroenergie	583 000 kWh	436 000 - 765 000	0 - 220 000€
Erdgasverbrauch	2 416 600m ³	0 - 2628m ³	0
Wartung/Reparaturen	Personal: 1720€ Material: 2400€	Personal: 2500 - 8100€ Material: 1000 - 6000€	Personal: ca. 5000€ Material: ca. 15000€
Druckverlust Lüfterleistung	36 mbar 67 kW	20 - 45 mbar 55 - 90 kW	2 - 3 mbar 18 - 25
Abscheidegrade	≥99%	≥99%	< 50 mg C _{ges} /Nm ³

Auslegung: 20000 Nm³/h, 8500 h; Daten von der Ziegelindustrie

Tab. 5.8 Zusammenfassung der Kosten für VOC-Maßnahmen [44]

Die Betriebskosten sind stark von der Wärmerückgewinnung abhängig. Dieser thermische Wirkungsgrad lässt sich durch

$$\eta_{th} = \frac{T_B - T_{aus}}{T_B - T_{ein}} \quad (5.35)$$

Berechnen, wobei T_B die Betriebstemperatur, T_{aus} die Austrittstemperatur und T_{ein} die Eintrittstemperatur der RNV ist. Der thermische Wirkungsgrad entscheidet über die Wirtschaftlichkeit der Anlage.

Die Heizleistung berechnet sich über die Formel

$$P_{Heiz} = \dot{V}_{Abgas} * \rho_{Abgas} * c_p * (T_B - T_{ein}) * (1 - \eta_{therm}) \quad (5.36)$$

Die Dichte des Abgases beträgt ungefähr 1,3 kg/m³, die Wärmekapazität ungefähr 1 kJ/(kg*K). Die Werte wurden aus dem Basic Engineering Trieben entnommen, eigene Berechnungswerte weichen nur geringfügig ab.

Überslagsberechnung Vergleich TNV, RNV und KNV			
Nachverbrennungsverfahren	RNV	KNV	TNV
T _{ein}	230°C	230°C	230°C
Volumenstrom	55000 Nm ³ /h	55000 Nm ³ /h	55000 Nm ³ /h
T _B	800°C	450°C	700°C
Thermischer Wirkungsgrad	95%	80%	83%
T _{aus}	260°C	275°C	330°C
P _{Heiz} ohne P _{Schadstoff}	570 kW	875 kW	2100 kW

Tab. 5.9 Überslagsberechnung Vergleich TNV, RNV und KNV übernommen von [21]

Demnach wäre eine RNV aufgrund des niedrigsten Heizbedarfs erstrebenswert.

Aus dem Basic Engineering von Mainzlar gibt es ebenfalls eine Kostengegenüberstellung. Daraus folgt auch, dass eine RNV die günstigste Alternative ist.

5.6.6.1 Investitionskostenanalyse:

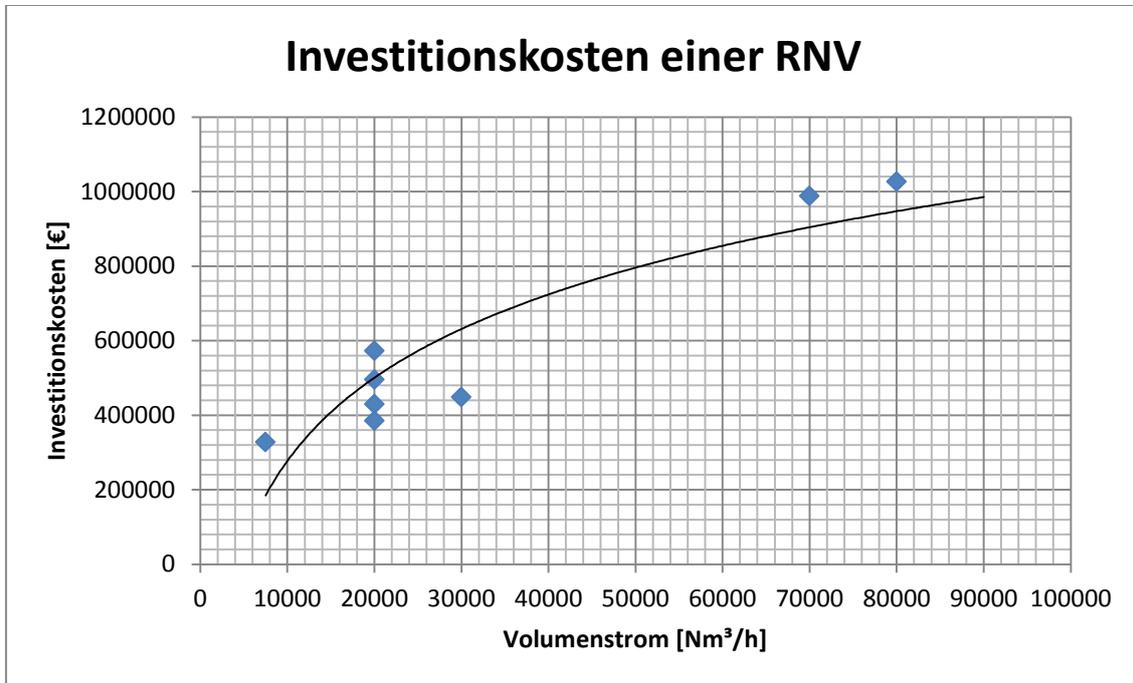


Abb. 5.54 Investitionskosten einer regenerativen thermischen Nachverbrennung

Die Investitionskosten sind nur die Basisinvestition ohne SNCR-Anlage. Bei 7000, 70 000 und 80 000 Nm³/h handelt es sich um eine Anlage von CTP. Bei 20 000 Nm³/h wurden Anlagenpreise aus [44] übernommen und inflationstechnisch angepasst. Der Wert bei 30000 Nm³/h ist die RNV in Mainzlar. Die Daten wurden in Excel eingetragen und eine logarithmische Trendlinie eingefügt. Es wurde kein Unterschied ob 2-Bett, 3-Bett oder 4-Bett-Anlage gemacht.

Investitionskostenfaktoren: Vergleich der drei verschiedenen Nachverbrennungsmöglichkeiten:

Investitionskostenfaktoren		
TNV	RNV	KNV
1	0,9-1,15	1,25

Tab. 5.10 Investitionskostenfaktoren Nachverbrennungsanlagen

Es ist gut zu erkennen, dass der preisliche Unterschied zwischen TNV nicht groß ist. Es ist sogar möglich, dass die RNV billiger in der Anschaffung ist, da ein harter Wettkampf am Markt für Nachverbrennungsanlagen herrscht.

Nachfolgend eine Berechnung der Betriebskosten der verschiedenen Nachverbrennungsanlagen:

Parameter für Berechnung		
Gaspreis	€/Nm ³	0,36
Strompreis	€/kWh	0,08
Druckluft	€/m ³	0,026
Preis pro Katalysatorwabe	€/Stk	170
Anzahl Katalysatorwaben	Stk	1500
Abluftvolumenstrom	Nm ³ /h	45000
Jahresbetriebsstunden	h/a	8500
Abschreibungsdauer	a	10
Haltbarkeit Katalysator	a	3
Druckverlust	mbar	30
Dichte Abgas	1kg/m ³	1,29
Wärmekapazität Abgas	kJ/kg*K	1

Tab. 5.11 Parameter für Berechnung der Gesamtkosten

Betriebsparameter				
		RNV	KNV	TNV
T _{ein}	°C	220	220	220
B _{etrieb}	°C	800	450	700
Thermischer Wirkungsgrad	-	0,95	0,85	0,75
T _{aus}	°C	249	254,5	340
P _{Heiz ohne Schadstoff}	kW	468	556	1935

Tab. 5.12 Betriebsparameter der verschiedenen Nachverbrennungsanlagen

Die Instandhaltung wird mit 2% der Investitionskosten gerechnet. Der Gasverbrauch berechnet sich aus dem Heizenergiebedarf durch 10. Die Berechnung erfolgt für den Energiebedarf ohne den Heizwert der Schadstoffe. Die Investkosten für die RNV werden aus dem Diagramm Abb. 5.54 Investitionskosten einer regenerativen thermischen Nachverbrennung abgelesen. Die Kosten für die TNV werden 10 % weniger angenommen, für die KNV 10% mehr.

Vergleich Betriebs-Investkosten				
	Einheit	RNV	KNV	TNV
Heizenergiebedarf bei 0 TOC	kW	468	556	1.935
Gasverbrauch bei 0 TOC	Nm ³ /h	47	56	194
Kosten Gas	€/a	143.093	170.232	592.110
Strombedarf Ventilator	kW	37,50	37,50	37,50
Kosten Strom	€/a	25.500	25.500	25.500
Instandhaltung	€	20.000	22.000	18.000
Druckluft	m ³ /h	50	50	10
Kosten Druckluft	€/a	11.050	11.050	2.210
Kosten Austausch Katalysator	€	0	255.000	0
Betriebskosten	€	199.643	313.782	637.820
Investkosten	€	1.000.000	1.100.000	900.000
Lineare Abschreibung	€/a	100.000	110.000	90.000
Betriebskosten + Abschreibung	€/a	299.643	423.782	727.820

Tab. 5.13 Berechnung Betriebs- und Investkosten

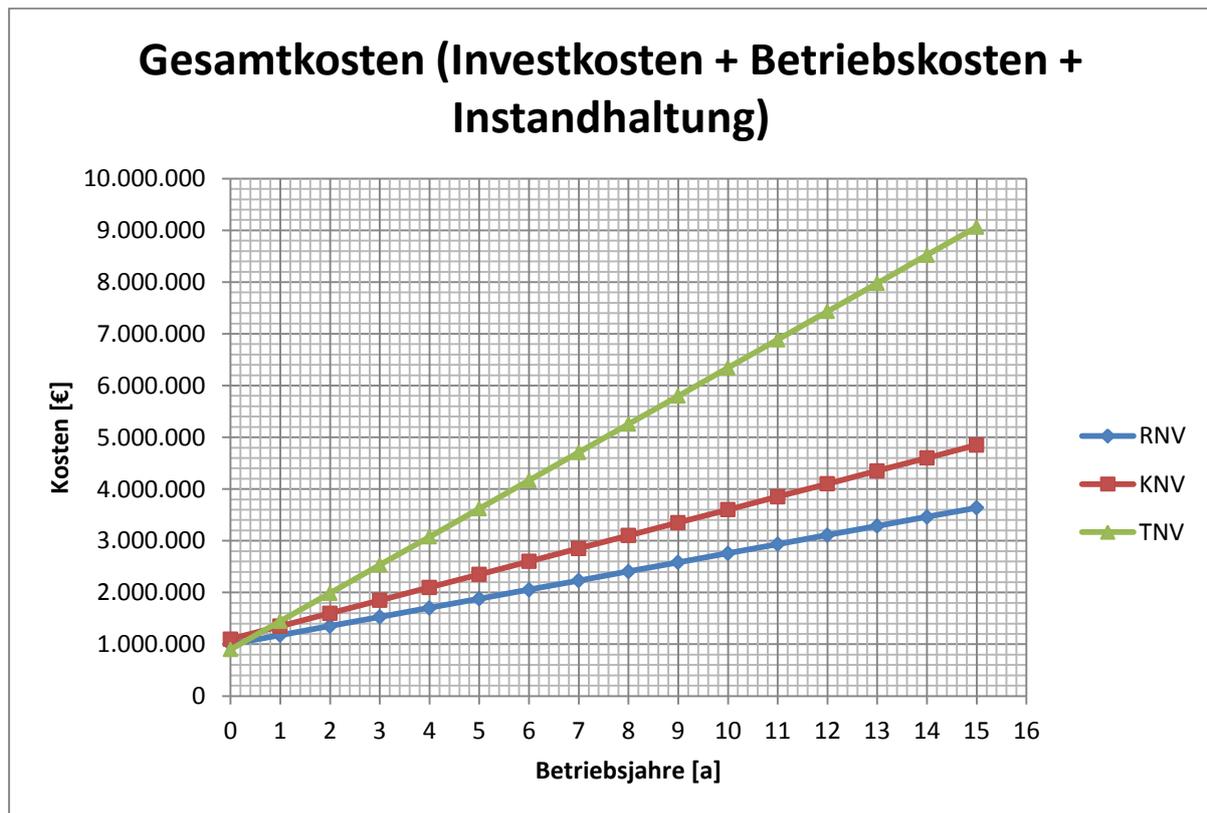


Abb. 5.55 Gesamtkosten (Invest-, Betriebs-, und Instandhaltungskosten)

Aus diesem Diagramm erkennt man, dass die RNV die günstigste Variante ist und sich schon innerhalb eines Jahres rentiert. Eine TNV würde sich nur rentieren wenn die Betriebsstunden weniger als 200 Stunden im Jahr betragen. Die KNV ist aufgrund des Katalysatorenaustausches kostenintensiver.

5.7 Abgaskonditionierung

Das Betriebsverhalten von Anlagen zur Abtrennung von Partikeln kann bewusst beeinflusst werden. Ziele sind die Verringerung von Partikelemissionen, Reduzierung der Betriebskosten, Anpassung an veränderte Randbedingungen, Erschließung neuer Anwendungsbereiche.

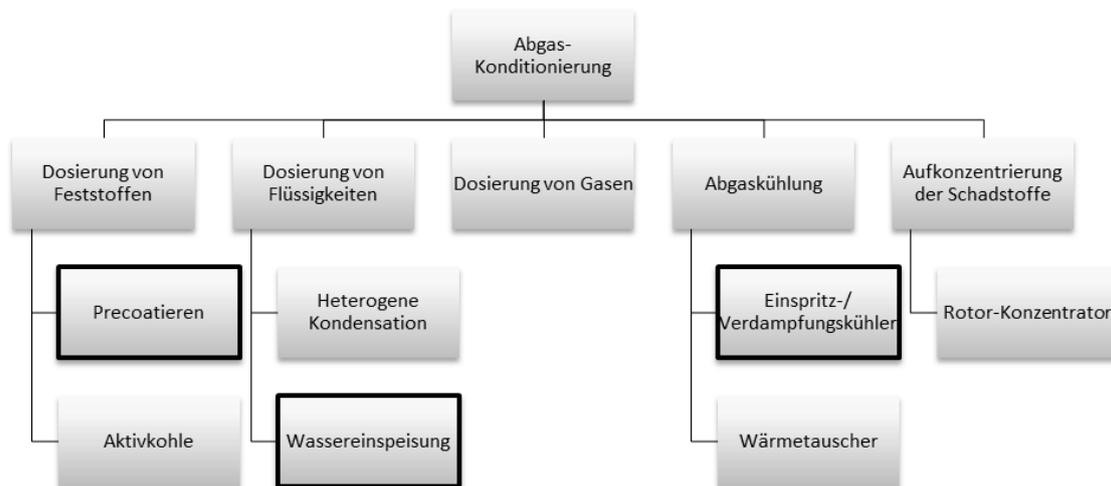


Abb. 5.56 Einteilung der Abgaskonditionierung

5.7.1 Abgaskühlung

Einspritzkühler: Die Abgaskühlung erfolgt mit Wasser, meist Prozesswasser. Das Wasser wird mit Hilfe von Düsen eingebracht und verdampft und senkt damit die Temperatur des Abgases. Die Temperatur des Abgasstromes muss aber über den Taupunkt bleiben. Die Rohrleitungen müssen beheizt werden wenn Kondensationserscheinungen auftreten. [59] Dieses Verfahren wird auch alogischem Quench bezeichnet. Damit können Abgase von 1500 °C auf Kühlgrenztemperaturen von 50 - 80 °C abgekühlt werden. Das Hauptziel ist die zuverlässige Abkühlung des Abgases für nachgeschaltete Abgasreinigungsstufen, die für geringere Abgastemperaturen dimensioniert sind. Die Kühlleistung kann aus der Enthalpie kurve des Abgases oder dem Molliger-Diagramm abgelesen werden. Der Säuretaupunkt ist zu berücksichtigen. [60]

Bei einem Verdampfungskühler sind folgende Kenngrößen von Bedeutung:

- Zerstäubungstechnik
- Gleichförmige Strömung des Gases durch die Verdampfungsstrecke
- Regelungstechnik

Zur Zerstäubung des Wassers werden 2-Stoff-Düsen benötigt, die mit Druckluft betrieben werden.

5.7.2 Dosierung von Feststoffen, Flüssigkeiten oder Gasen

5.7.2.1 Precoatieren (Schutzschichtbildung)

Das Ziel des Precoatierens ist die Trennung vom Filtermedium und dem abzuscheidenden Staub durch die Bildung einer Schutzschicht. Dies kann nötig werden wenn der Staub klebrig, schlecht abzulösen ist oder wenn mit Funkenflug zu rechnen ist. Diese Schutzschicht soll vom Filter leicht abzuwerfen sein und um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen sind mehrere Filterkammern notwendig. Auswahlkriterium für das Precoatierungsmaterial ist die Verträglichkeit mit den anderen Stoffen und den nachfolgenden Verfahrensschritten und der Korngrößenverteilung des Staubes. Ist das Material zu grobkörnig kann es zu Ablagerungen kommen, zu feinkörnig kann es Schwierigkeiten mit dem Dispergieren geben. Zur geeigneten Abscheidung sind Schichtdicken von mehr als 1 mm Dicke zu empfehlen. Eine Schutzschicht hilft bei sehr geringen Partikelgrößen ($<1 \mu\text{m}$), damit sich die Partikel nicht in das Filtermedium einlagern und den Druckverlust erhöhen. Außerdem kann eine Schutzschicht bei kurzzeitigen Temperaturspitzen helfen das Filtermedium nicht zu beschädigen. Als Precoatmaterial kann z.B. Kalksteinmehl verwendet werden. Es können geringere Restdruckverluste erreicht werden und dadurch können die Zykluszeiten verringert werden. Die Partikelkonzentration im Reingas können von $2 - 3 \text{ mg/Nm}^3$ noch auf unter 1 mg/Nm^3 gebracht werden. Dies lässt sich auf das seltene Regenerieren zurückführen, da dadurch eine dickere Kuchenschicht aufgebaut werden kann. [61]

5.7.2.2 Wassereinspeisung

Durch die Wassereinspeisung wird das Ziel verfolgt die Kohäsivität der Partikel so zu erhöhen, dass sie sich schon in der Flugphase zu Agglomeraten vereinigen. Die größeren Agglomerate verhindern das Eindringen in die Filterstruktur. Die Struktur des Kuchens soll stabilisiert und die Komprimierbarkeit verringert werden, wodurch bei höheren Druckverlusten der Durchströmungswiderstand langsamer zunimmt. Hohe Wasserbeladungen haben Auswirkungen auf das Gewicht, die Abmessungen und die mechanischen Eigenschaften des Filtermediums und zum anderen auf das kohäsive und adhäsive Verhalten der Partikel. Für die Filtration sind Scheuer-, Knick- und Reißfestigkeit des Filtermediums von besonderem Interesse. Diese Festigkeiten nehmen in der Regel mit der relativen Feuchte ab. Besonders bei Fasern mit hohem Wasseraufnahmevermögen und hoher Quellfähigkeit. Also bei Naturfasern mehr als bei synthetischen Fasern. PTFE-, Polyester-, Polyacrylnitril- und mineralische Fasern sind gegenüber Feuchteeinwirkungen weitgehend inert.

Bei höheren relativen Feuchten kann Kapillarkondensation eintreten, bei sich Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln und somit die Haftkräfte zwischen den Partikeln verstärken. Dies kann positive Wirkungen wie geringeren Druckverlust, gute Regenerierbarkeit und günstiges Wiederanlagerungsverhalten. Bei zu starken Haftkräften kann es zu Verkleben und Abscheideproblemen kommen. [61]

Nachfolgende Abbildung zeigt den Kuchenwiderstand bezogen auf die relative Feuchte bei einem mittleren massenspezifischen Durchmesser von $3,5\mu\text{m}$ bei unterschiedlichen Druckdifferenzen. Ab ca. 65% Gasfeuchte zeigt sich die Wirkung der Kapillarkondensation. [61] Vor allem in der Nähe des Taupunktes bei einer hohen relativen Feuchte kann dieser Effekt auftreten.

Abbildung 13.
Einfluss der Gasfeuchte auf den Staubkuchenwiderstand bei unterschiedlichen Enddruckverlusten.

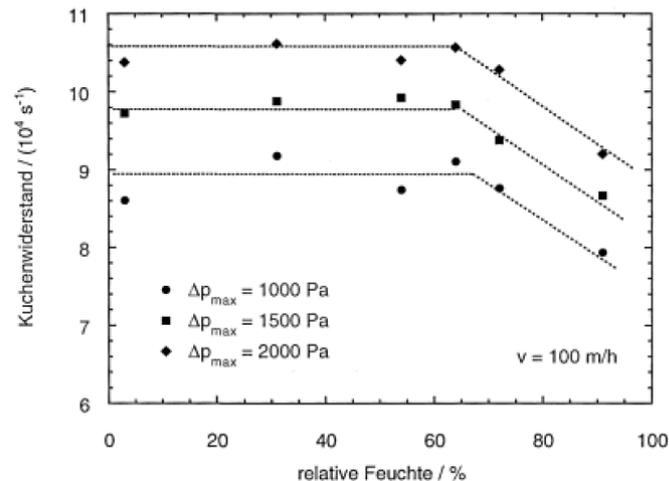


Abb. 5.57 Einfluss der Gasfeuchte auf den Staubkuchenwiderstand bei unterschiedlichen Enddruckverlusten [61]

5.7.2.3 Dosierung von Gasen

Gasförmige Additive sollen an die Partikel adsorbiert werden umso Wechselwirkungen zu beeinflussen. Ist die Adsorption von Gasen groß genug kann es durch Kapillarkondensation kommen zur Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken kommen und somit die Haftkräfte zwischen den Partikeln. Derselbe Mechanismus wie in bei der Wassereinspritzung. Es wird auch diskutiert durch Zugabe von gasförmigen oder festen Additiven Reaktion mit den Schadgasen zu festen Produkten die sich am Filter abscheiden. Durch die Verwendung von NH_3 und SO_3 kann das Betriebsverhalten von Filteranlagen verbessert werden. Die Druckverlustanstiege konnten durch eine geringe Zugabe erniedrigt werden und die Enddruckverluste konnten um bis zu 75% gesenkt werden. [61]

5.7.3 Aufkonzentrierung der Schadstoffe

Durch einen Rotorkonzentrator können Kohlenwasserstoffe aufkonzentriert werden. Stellt eine kontinuierliche Lösung bei Raumtemperatur dar. Es sind hohe Reinigungsleistungen von über 97% erreichbar. Die Rotoren sind anorganisch und inert. Ein schadstoffbeladenes Abgas strömt in den Rotor, wo die VOCs auf einem hydrophoben Zeolith adsorbiert werden. Der Rotor dreht sich kontinuierlich eine Umdrehungen pro Stunde und bewegt das VOC-beladene Zeolith in die Regenerationszone und unbeladenes Zeolith in die Adsorptionszone. In der Regenerationszone wird ein erhitzter Luftstrom durch den Rotor gezogen um die

Schadstoffe zu desorbieren. Dieser Luftstrom hat ca. 5 – 10% der Größe des Abgasstromes und wird üblicherweise in eine kleine thermische Nachverbrennung geschickt. Ein Rotorkonzentrator hat den Vorteil eines geringen Druckverlustes (5 – 8 mbar) und es wird weniger Wärme benötigt um die Schadstoffe zu verbrennen, da der zu reinigende Luftstrom beträchtlich kleiner ist. Die Desorptionswärme kann z.B. aus einer rekuperativen thermischen Nachverbrennung entnommen werden. In Verbindung mit einer regenerativen thermischen Nachverbrennung können die Betriebskosten noch weiter gesenkt werden. [62] [63]

5.8 Verfahrensvarianten

In nachfolgender Tabelle sind verschiedene Varianten von Verfahrensverschaltungen angegeben. Die Variante 1 entspricht der in Radenthein. Die Variante 3 entspricht der in Trieben und Mainzlar.

Ausgangslage ist ein Abgasstrom mit 260 °C, 35 mg/Nm³ Staub mit unbekannter Zusammensetzung, teils korrosiv durch hohen SO₂-Gehalt von 400 mg/Nm³. VOC-Konzentration: 200 mg/Nm³, NO_x-Gehalt: 400 mg/Nm³ und ein Abgasvolumen von ca. 40000 Nm³/h.

Variantenvergleich				
	Aggregat 1	Aggregat 2	Aggregat 3	Aggregat 4
Variante 1	Rekuperative Nachverbrennung	Wärmetauscher	Flugstrom-Entschwefelung	Gewebefilter
Variante 2	Abgaskühlung	Aktivkohlefilter mit Entschwefelung		
Variante 3	Abgaskühlung	Flugstrom-Entschwefelung	Gewebefilter	Regenerative Nachverbrennung
Variante 4	Abgaskühlung	Flugstrom-Entschwefelung	Gewebefilter	Rekuperative Nachverbrennung
Variante 5	Sprühabsorptions-Entschwefelung	Gewebefilter	Katalytische Nachverbrennung	
Variante 6	Schüttstofffilter mit Entschwefelung	Regenerative Nachverbrennung		

Tab. 5.14 Variantenvergleich

Variante 1: Die erste Variante hat den Vorteil, dass man über den Wärmetauscher Wärme auskoppeln kann. Die ausgekoppelte Wärme muss aber im Vergleich zum Erdgasverbrauch einer rekuperativen Nachverbrennung gesehen werden und eine Wirtschaftlichkeitsberechnung muss durchgeführt werden. Durch die korrosive Wirkung des Abgases werden die Wärmetauscherrohre zerstört, dies könnte mit einem teureren Stahl verhindert werden, würde aber die ohnehin teuren Anschaffungskosten weiter erhöhen.

Variante 2: Das Problem bei der Abgaskühlung ist die Unterschreitung des Abgastaupunktes bei ca. 160 °C. Durch die Kondensation des Wassers reagiert dieses mit SO₃ zur Schwefelsäure und korrodiert die Abgasrohrleitungen. Eine nachträgliche Entschwefelung kann diesem Umstand nicht entgegenwirken.

Variante 3: Eine Abgaskühlung durch Einspritzen von Wasser und die Temperaturerniedrigung von 260°C auf ca. 240°C kann problemlos erfolgen. Dieses zusätzliche Wasser bringt sogar Vorteile in Verbindung mit der Flugstromentschwefelung und der Abscheidung am Gewebefilter. Durch den Gewebefilter kann der Staubgehalt auf 3 – 5 mg/Nm³ abgesenkt werden und die VOCs können mühelos in der RNV nachverbrannt werden.

Variante 4: Gleich wie Variante 4, nur die regenerative Nachverbrennung wird durch eine rekuperative Nachverbrennung ersetzt. Der Erdgasverbrauch ist dadurch 10-mal so hoch wie bei einer RNV und ist deshalb energetisch ungünstiger. Eine Wärmeauskopplung erweist sich als schwierig wenn die Betriebsbedingungen nicht konstant sind.

Variante 5: Die Sprühabsorptionsanlage ist einer Anlage mit Wassereinspritzung und Flugstromreaktor ähnlich, nur dass dies nicht im Abgasrohr geschieht, sondern in einem eigenen Reaktor. Dadurch entstehen höhere Investkosten. Das SO₂ und der Staub werden am Gewebefilter abgeschieden. Die katalytische Verbrennung hat den Vorteil, dass sie bei niedrigeren Temperaturen betriebskostensparender zu betreiben ist, weil sie eine geringere Betriebstemperatur aufweist. Der Austausch der Katalysatoren beeinflusst die Kosten dermaßen, dass die katalytische Nachverbrennung im Kostenvergleich schlechter dasteht.

Variante 6: Auch als Hochtemperaturvariante bis 500 °C geeignet. Es können aber Probleme mit dem hohem Staubgehalt in der regenerativen Nachverbrennung auftreten, da der Schüttstofffilter nicht so eine gute Abscheideleistung speziell im Feinkornbereich hat. Wenn dieses Verfahren reibungslos funktioniert zeichnet es sich durch sowohl geringe Invest- als auch Betriebskosten aus.

6 Vergleich einzelner Maßnahmen zwischen Radenthein, Mainzlar und Trieben

In diesem Kapitel werden drei Feuerfestproduktionsstandorte der RHI AG im Bereich der Abgasspezifikation, der Abgasreinigungsmaßnahmen und der Kosten verglichen. Die Abgasspezifikationskonzentrationen sind auf die jeweilige Sauerstoffkonzentration bezogen. Zusätzlich wurde für Trieben eine Schadstoffmassenbilanz erstellt.

6.1.1 Abgasreinigung in Radenthein

Nachfolgende Tabelle zeigt die Abgasspezifikation von Radenthein. Diese zeichnet sich durch eine hohe Abgastemperatur aus, sowie eine hohe Abgastemperaturvariabilität. Die Angaben sind gesammelt für beide Tunnelöfen. Auslegungsgrundlage:

Abgasspezifikation Radenthein				
		max	meist	min
Volumenstrom	m ³ /h N. tr.	45000	35000	20000
Temperatur	°C	440	400	170
Wasserdampf	kg/Nm ³	0,01	0,01	0,01
O ₂	vol.-%	14	14	14
CO ₂	vol.-%	4	4	4
CO	mg/Nm ³	2000	1200	0
VOC	mg/Nm ³	300	200	0
Partikelgehalt	mg/Nm ³	100	70	0
HF	mg/Nm ³	<5	<5	0
HCl	mg/Nm ³	<5	<5	0
SO ₂	mg/Nm ³	500	100	0
NO _x	mg/Nm ³	500	200	0

Tab. 6.1 Abgasspezifikation Radenthein (Auslegungsdaten)

Als Abgasreinigungsanlage wurde wegen der hohen Temperatur eine thermische rekuperative Nachverbrennung installiert. Zuerst nur für einen Tunnelofen, später auch für den zweiten Tunnelofen. Zusätzlich wurde ein Gewebefilter mit Flugstromentschwefelung installiert, sowie eine Thermoöl- und eine ORC-Anlage zur Stromerzeugung. Für die 35000 Nm³/h als mittleren Volumenstrom wurden Messungen durchgeführt, dafür siehe Appendix „Berechnung Mittelwert Abgasmenge und Abgastemperatur für Radenthein“. Die mittlere Abgastemperatur wurde 400°C angenommen, da diese die meiste Zeit vorhanden ist.

Die thermische Nachverbrennungsanlage in Radenthein wird bei 680°C betrieben und der Gasverbrauch liegt bei ca. 165 Nm³/h für beide TNVs. Dieser Gasverbrauch schwankt sehr stark, weil die CO- und VOC-Konzentrationen schwanken und die TNV immer wieder abgeschaltet und gereinigt werden muss. Der Druckverlust des Gewebefilters liegt bei ca. 10 mbar. Der Brenner der TNV hat eine maximale Brennerleistung von 2500 kW und eine maximale Temperatur von 850°C. Die Nominalbetriebstemperatur beträgt 720°C.

Es gibt in Radenthein keinen TO2 (Tunnelofen 2), dieser wurde abgebaut und entsorgt.

Im nachfolgenden Verfahrensbild sind die einzelnen Aggregate der Abgasreinigung abgebildet. Bis zum Gewebefilter werden beide Volumenströme aus den Tunnelöfen getrennt behandelt, danach gemeinsam entstaubt und entschwefelt. Die ersten Wärmetauscher (WT1a und WT3a) dienen als Rohgasvorwärmung, die zweiten Wärmetauscher (WT1b und WT3b) dienen als Verbrennungsluftvorwärmung und die dritten Wärmetauscher übertragen die Wärme mit Hilfe von Thermoöl in die ORC-Anlage sowie den Niedertemperaturvorwärmer. Die Skizze wurde bewusst einfach gehalten, da die Thermoöl- und ORC-Anlage nicht weiter in dieser Arbeit behandelt werden.

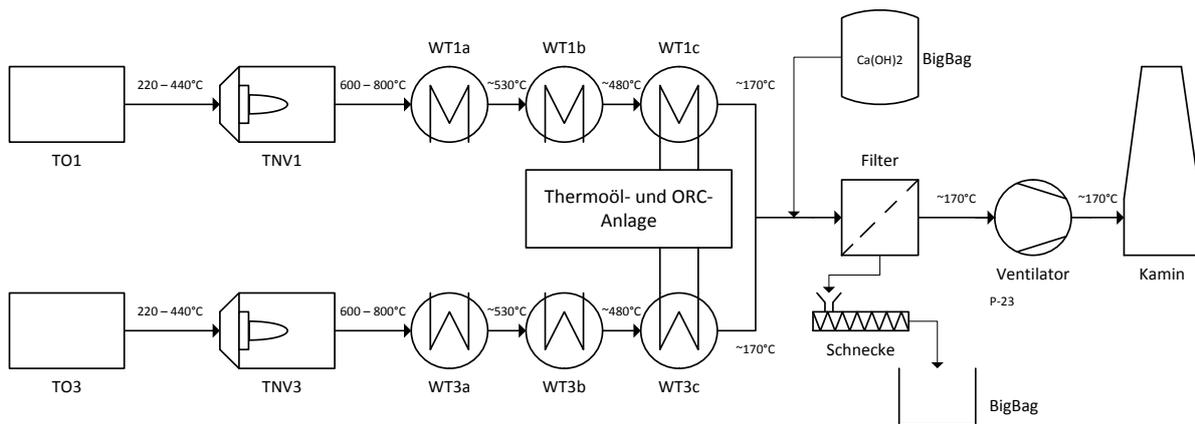


Abb. 6.1 Verfahrensschaltbild der Abgasreinigung in Radenthein

Vorteile: Aufgrund der hohen Abgastemperatur mit dem relativ hohen Staubgehalt war die Lösung mit einer TNV sehr naheliegend. Die hohe Abgastemperatur bietet die Möglichkeit der Abwärmenutzung, in diesem Fall die Auskopplung der Wärme zur Verstromung in der ORC-Anlage. Der Vorteil der geringeren Investitionskosten ist durch die vielen Wärmetauscher, jedenfalls in diesem speziellen Fall nicht mehr gegeben. Durch die Entkoppelung der Wärme und Temperaturabsenkung des Abgases kann problemlos mit einem Gewebefilter entstaubt und entschwefelt werden.

Nachteile: Nachteile sind die Korrosionserscheinungen und das Verkleben der Wärmetauscherrohrbündel durch niedrigschmelzende Minerale. Diese verringern den thermischen Wirkungsgrad, erhöhen die Instandhaltungskosten durch Reinigung und Austauschen der Wärmebündel und hohe Stillstandzeiten. Auch der Investitionsaufwand für die gesamte Anlage ist höher. Bei Nichtbetrieb einer TNV können die Grenzwerte nur schwer eingehalten werden.

Nachfolgend eine Tabelle mit den Investitionskosten für Radenthein:

Gesamtinvestkosten Radenthein		
TNV	1590000	€
Entstaubung	1515000	€
Thermoölanlage	1050000	€
ORC-Anlage	1198000	€
Gesamt	5353000	€

Tab. 6.2 Gesamtinvestkosten von Radenthein ohne Fundamente, Stahlbau, Verrohrung und Engineering

Es gibt aufgrund Hochtemperaturkorrosion Probleme mit den Wärmetauschern in der Anlage. Die Wärmetauscher werden stark korrosiv angegriffen, die Zwischenräume werden verstopft und sind auch schwierig zu reinigen. Den genauen Ablauf der Korrosionsmechanismen können in dieser Arbeit leider nicht weiter verfolgt werden. Die hohen Investitionskosten entstehen durch die hohe Anzahl an Wärmetauschern und Apparaten. Die hohen Betriebskosten durch den hohen Erdgasverbrauch der TNVs. Erst durch die Rückrechnung mit dem Stromgewinn aus der ORC-Anlage macht die TNV wirtschaftlicher, für einen genauen Vergleich der thermischen Nachverbrennungen siehe Kapitel 6.1.5. Das Reinigen der Wärmetauscher erfordert ein ständiges Ein- und Ausschalten der TNV-Anlage was auch Auswirkungen auf den Betrieb der ORC-Anlage hat. Die Staubzusammensetzung in Radenthein ist anders als in Mainzlar und in Trieben, dies führt zu einem anderen Schmelzverhalten des Staubes. Für diese Ursache müssten weitere Nachforschungen angestrebt werden.

6.1.2 Abgasreinigung in Trieben

Nachfolgend die Abgasspezifikation aus Trieben. Diese wurde dem Hersteller der Abgasreinigungsanlage übermittelt. Trieben hat im Vergleich mit den anderen beiden Standorten den größten Volumenstrom. Die SO₂-Werte und NO_x-Werte wurden übertrieben hoch angesetzt. Auslegungsgrundlage:

Abgasspezifikation Trieben				
		max	meist	min
Volumenstrom	m ³ /h N. tr.	70000	45000	12000
Temperatur	°C	250	235	120
Wasserdampf	vol.-% feucht	6	6	6
O ₂	vol.-%	16	16	16
CO ₂	vol.-%	3	3	3
CO	mg/Nm ³	2700	400	0
VOC	mg/Nm ³	220	90	0
Partikelgehalt	mg/Nm ³	70	35	0
HF	mg/Nm ³	<5	<5	<5
HCl	mg/Nm ³	<5	<5	<5
SO ₂	mg/Nm ³	1000	60	0
NO _x	mg/Nm ³	1000	500	0
Korngrößenverteilung Staub	90% < 3µm	50% < 0,5µm		

Tab. 6.3 Abgasspezifikation Trieben (Auslegungsdaten)

Ein hoher Volumenstrom, sowie hohe CO-Werte und vergleichsweise niedrige Temperatur sind Kriterien für die Auswahl einer RNV. Die Abgastemperatur liegt meist an der Grenze der Haltbarkeit für einen Gewebefilter. Der Tunnelofen wird so gefahren, damit die NO_x -Werte nicht zu hoch sind und damit keine SNCR an der RTO notwendig. Die 4-Kammer-RNV ist notwendig aufgrund des hohen Volumenstroms. In Trieben tritt der Spezialfall auf, dass neben den Tunnelöfen noch ein Schachtofen und eine ISO-Produktion in Betrieb sind dessen Abluftströme ebenfalls abgereinigt werden muss. Diese Abluftströme werden aber in der Gegenüberstellung zwischen den einzelnen Standorten wegen besserer Vergleichbarkeit nicht miteinbezogen, sondern soll hier nur erwähnt werden. Die Anlage wurde auf maximal $70000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ausgelegt. Die RNV wurde vorbereitend nachträglich eine SNCR zu installieren.

Im nachfolgenden Diagramm ist gut zu erkennen in welchem Bereich sich die Volumenströme bewegen. Speziell wenn die Volumenströme sehr variabel sind ist ein solches Histogramm für die Auslegung der Abgasreinigungsanlage sehr hilfreich.

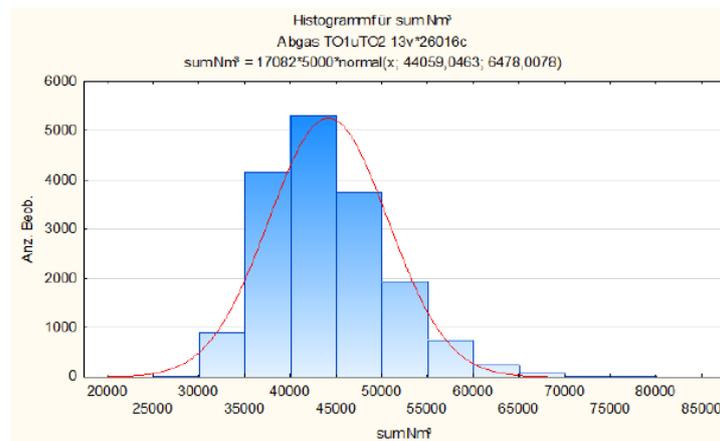


Abbildung 11: Häufigkeiten der Volumenströme des Tunnelofenabgases

Abb. 6.2 Häufigkeiten der Volumenströme des Tunnelofenabgases in Trieben [21]

Nachfolgend das Verfahrensbild der installierten Abgasreinigungsanlage in Trieben. Die Abgasströme der Tunnelöfen werden gebündelt und gemeinsam dem Gewebefilter mit der Flugstromentschwefelung und der RNV zugeführt. Eine Wassereinspritzung erfolgt als Schutz um die Maximaltemperatur des Filters nicht zu überschreiten und um die Filterwirkung sowie SO_2 -Abscheidung zu verbessern

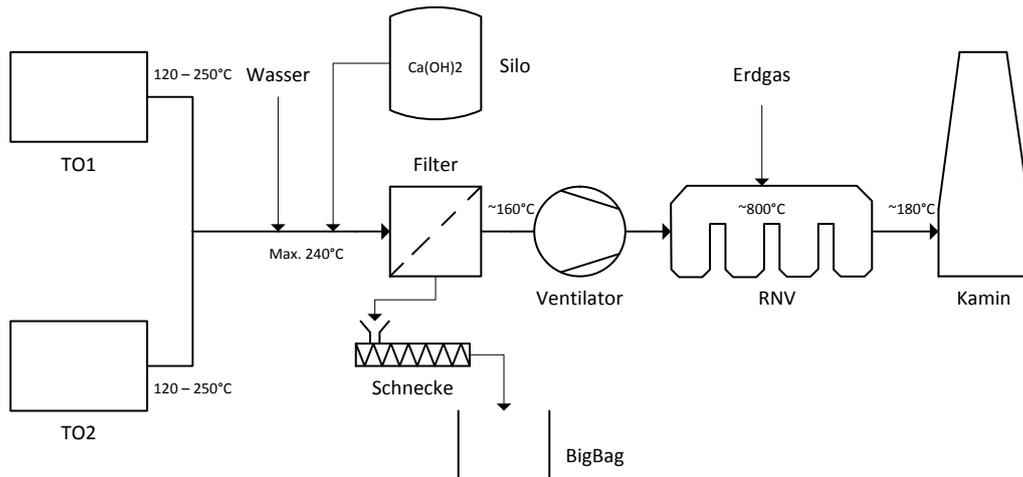


Abb. 6.3 Verfahrensschaltbild der Abgasreinigungsanlage in Trieben

Vorteile: Einhaltung der Grenzwerte, Niedriger Energiebedarf im Gegensatz zur TNV, Vorgerüstete Entstickungsmöglichkeit der RNV, Sehr geringe Staubkonzentrationen

Nachteile: Hohe und niedrige Temperaturen die sehr schwanken, dadurch kann es zu Taupunktunterschreitungen kommen, die vor allem für den Betrieb des Gewebefilters wegen Verstopfungsgefahr gefährlich sind. Bei einem Ein-Ofenbetrieb ist die Anpassung der Anlage erforderlich.

Gesamtinvestkosten Trieben		
RNV	988000	€
Einspritzkühler	102000	€
Entstaubung	1209000	€
Gesamt	2299000	€

Tab. 6.4 Gesamtinvestkosten von Trieben ohne Fundamente, Stahlbau, Verrohrung und Engineering

Das Einfügen einer Abgasreinigungsanlage in gewachsene Strukturen ist meist eine gewisse Herausforderung aufgrund von Mangel an offenen Flächen. Die RNV ist ausgelegt für 3 Prozessströme, nicht nur für einen. Für den der Tunnelöfen, für die Schachtöfen und einen Abluftstrom aus der sogenannten ISO-Produktion, wo Steine isostatisch gepresst werden. Daher der Name.

Nachfolgend eine Tabelle mit den derzeitigen Betriebskosten der Abgasreinigungsanlage. Diese Werte sind keine Jahresmittelwerte und können nur als Momentaufnahme betrachtet werden, da die Anlage erst seit kurzem in Betrieb ist.

Im Vergleich zu den Berechnungsdaten aus dem Basic Engineering ist der Druckverlust der Anlagen im realen Betrieb sehr gering. Im Basic Engineering betrug der Druckverlust noch 35 mbar für den Filter und 25 mbar für die RNV. Derzeit ist noch keine genaue Aussage über Jahresbetriebskosten möglich, da die Anlage noch ziemlich neu und einer von zwei

Tunnelöfen derzeit nicht in Betrieb ist. Die Betriebskosten für das Gebläse werden extra betrachtet, da das Gebläse für die Beförderung des gesamten Abluftstroms genutzt wird und auf jedes Aggregat vom Tunnelofen bis zum Kamin zugerechnet werden muss.

Betriebskosten Trieben						
Gewebefilter Trieben						
	Verbrauch	Einheit	Kosten	Einheit	Gesamtkosten	Einheit
Wasser (Abgaskühlung)	0	[l/h]	0,06	[€/l]	0	[€]
Druckverlust	10	[mbar]				
Druckluft	60	[m ³ /h]	0,026	[€/m ³]	13260	[€]
Wartung/Reparatur	11000	[€/Jahr]			11000	[€]
Entsorgung Reststoff	5	[kg/h]	180	[€/t]	7650	[€]
Sorptionsmittel CaOH ₂	4	[kg/h]	120	[€/t]	4080	[€]
					35990	[€]
RNV Trieben						
	Verbrauch	Einheit	Kosten	Einheit	Gesamtkosten	Einheit
Erdgas	44	[m ³ /h]	0,36	[€/m ³]	134640	[€]
Druckluft	50	[m ³ /h]	0,026	[€/m ³]	11050	[€]
Wartung/Reparatur	16000	[€/Jahr]			16000	[€]
Druckverlust	8	[mbar]				
					161690	[€]
Stromverbrauch Trieben						
Stromverbrauch Gebläse	332	kW	0,08	[€/kWh]	225760	[€]

Tab. 6.5 Aktuelle Betriebskosten Trieben

6.1.3 Abgasreinigung in Mainzlar

Nachfolgend befindet sich die Abgasspezifikation von Mainzlar als Auslegungsgrundlage:

Abgasspezifikation Mainzlar				
		max	meist	min
Volumenstrom	m ³ /h N. tr.	45000	30000	14000
Temperatur	°C	300	170	90
Wasserdampf	vol.-% feucht	13	6	4
O ₂	vol.-%	17	17	17
CO ₂	vol.-%	3	3	3
CO	mg/Nm ³	1800	150	0
VOC	mg/Nm ³	200	100	0
Partikelgehalt	mg/Nm ³	40	30	0
HF	mg/Nm ³	<5	<5	0
HCl	mg/Nm ³	<5	<5	0
SO ₂	mg/Nm ³	800	400	0
NO _x	mg/Nm ³	900	450	0

Tab. 6.6 Abgasspezifikation Mainzlar (Auslegungsdaten)

Die Spezifikation ist ähnlich wie in Trieben, nur ein kleinerer Volumenstrom, auch die Abgastemperatur ist meist geringer und damit eigentlich keine Abgaskühlung notwendig. Die Anlage wurde auf 30000 Nm³/h ausgelegt, dies wurde dem Lastenheft entnommen. Nachfolgend das Verfahrensbild für Mainzlar.

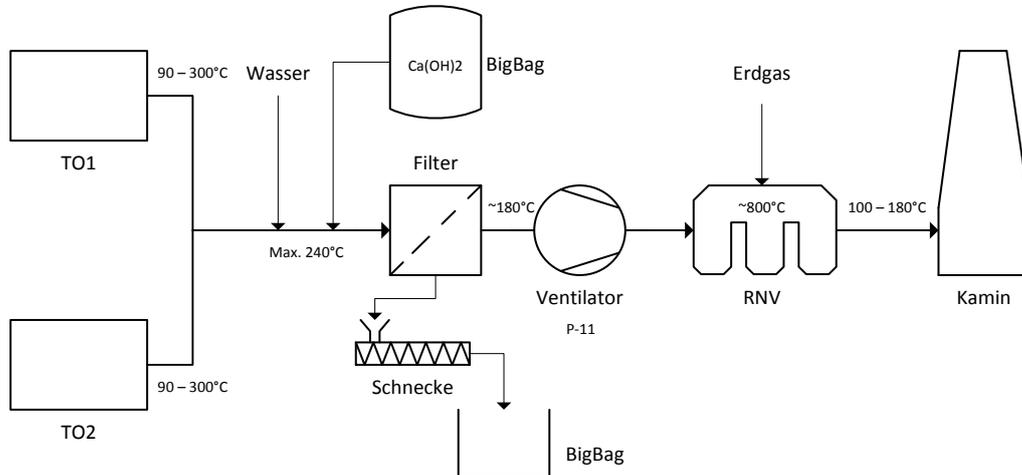


Abb. 6.4 Verfahrensschaltbild der Abgasreinigungsanlage in Mainzlar

Die Vor- und Nachteile entsprechen denen von Trieben.

Die Gesamtinvestitionskosten von Mainzlar liegen deutlich niedriger als in Trieben. Dies liegt an der Auslegung für einen geringeren Volumenstrom und weil die Anlagentechnik einfacher auszulegen war.

Hier die Gesamtinvestitionskosten für Mainzlar:

Gesamtinvestkosten Mainzlar		
Entstaubung	670000	€
RNV	775000	€
Regelungssysteme	537000	€
Gesamt	1445000	€

Tab. 6.7 Gesamtinvestitionskosten von Mainzlar ohne Fundamente, Stahlbau, Verrohrung und Engineering

6.1.4 Vergleich der Entstaubungsanlagen

In diesem Kapitel werden die Filteranlagen in Trieben, Radenthein und Mainzlar verglichen. Bei der Schlauchfilterlänge ist der erste große Unterschied feststellbar. In Trieben ist die Schlauchlänge mit 8 m Länge deutlich länger als in Mainzlar oder in Radenthein. Dadurch kann eine größere Filterfläche kompakter gebaut werden. Auch die Stromkosten sind in den drei Standorten unterschiedlich. Die Stückzahl der Schläuche im Filter ist ähnlich. Die Ersatzkosten hängen stark von der Filterfläche ab, die wiederum von dem Volumenstrom abhängt. Der Druckverlust ist annähernd gleich, die Haltbarkeit der Schlauchfilter liegt bei

mindestens 10 Jahren. Die Sorptionsmittelkosten sind in allen drei Standorten gleich angenommen.

Parameter für Berechnung				
		Trieben	Mainzlar	Radenthein
Strompreis	€/kWh	0,08	0,118	0,07
Druckluft	€/m ³	0,026	0,026	0,026
Stückzahl Schlauchfilter	Stk	540	560	675
Länge	m	8	2,9	4,5
Ersatzkosten Schlauchfilter	€	108199	37500	70000
Auslegungsvolumenstrom	m ³ /h	70000 Nm ³ /h	30000 Nm ³ /h	90000 Nm ³ /h
Mittlerer Abluftvolumenstrom	Nm ³ /h	45000	30000	35000
Jahresbetriebsstunden	h/a	8500	8500	8500
Abschreibungsdauer	a	10	10	10
Haltbarkeit Schlauchfilter	a	10	10	10
Druckverlust	mbar	10	10	10
Kalkhydrat	€/t	120	120	120
Entsorgung	€/t	180	180	180

Tab. 6.8 Parameter für die Berechnung des Vergleichs der Entstaubungsanlagen

Nachfolgend die tatsächlichen Betriebsparameter, Temperatur, Filterbelastung und Filterfläche.

Betriebsparameter				
		Trieben	Mainzlar	Radenthein
T _{ein}	°C	220	170	180
T _{aus}	°C	220	170	180
Filterbelastung im Betrieb	m ³ /m ² *h	36	63	38
Filterfläche	m ²	2239	776	1526,8

Tab. 6.9 Betriebsparameter für die Entstaubungsanlagen

Der Strombedarf errechnet sich aus dem Druckverlust und dem Volumenstrom. Die Instandhaltungskosten aktuellen Daten entnommen. Der Austausch der Schlauchfilter berechnet sich aus den Ersatzkosten durch die Haltbarkeit. Der Kalkverbrauch ist sehr unterschiedlich. In Trieben und Mainzlar wird ständig Kalkhydrat hinzugegeben, in Radenthein nur wenn der Differenzdruck der Filteranlage ansteigt. Die Reststoffmenge ist annähernd gleich.

Vergleich Betriebs-Investkosten				
	Einheit	Filter Trieben	Mainzlar	Radenthein
Strombedarf Ventilator	kW	12,50	8,33	9,72
Kosten Strom	€/a	8.500	8.358	6.611
Instandhaltung	€	11.000	13.400	20.930
Druckluft	m ³ /h	60	60	60
Kosten Druckluft	€/a	13.260	13.260	13.260
Kosten Austausch Schlauchfilter	€	10.820	3.750	7.000
Kalkverbrauch	kg/h	4	4	2
Kosten Kalkverbrauch	€/a	4.080	4.080	2.448
Menge Reststoff	kg/h	5	5	4
Entsorgungskosten Reststoff	€/a	7.650	7.650	6.120
Betriebskosten	€	55.310	50.498	56.369
Investkosten	€	1.209.000	670.000	1.515.000
Lineare Abschreibung	€/a	120.900	67.000	151.500
Betriebskosten + Abschreibung	€/a	176.210	117.498	207.869

Tab. 6.10 Vergleich der Betriebs- und Investkosten der Entstaubungsanlagen

In nachfolgendem Diagramm ist gut zu erkennen, dass die Kostengeraden so gut wie parallel zueinander laufen. D.h. die Filter in allen drei Standorten laufen relativ stabil. Nur die Anfangsinvestitionskosten unterscheiden sich in den drei Standorten. In Mainzlar am niedrigsten wegen des niedrigsten Volumenstroms und eines günstigen Herstellers. In Radenthein am teuersten möglicherweise aufgrund der nachträglichen Installierung des Filters, sowie Auslegung auf hohe maximale Volumenströme.

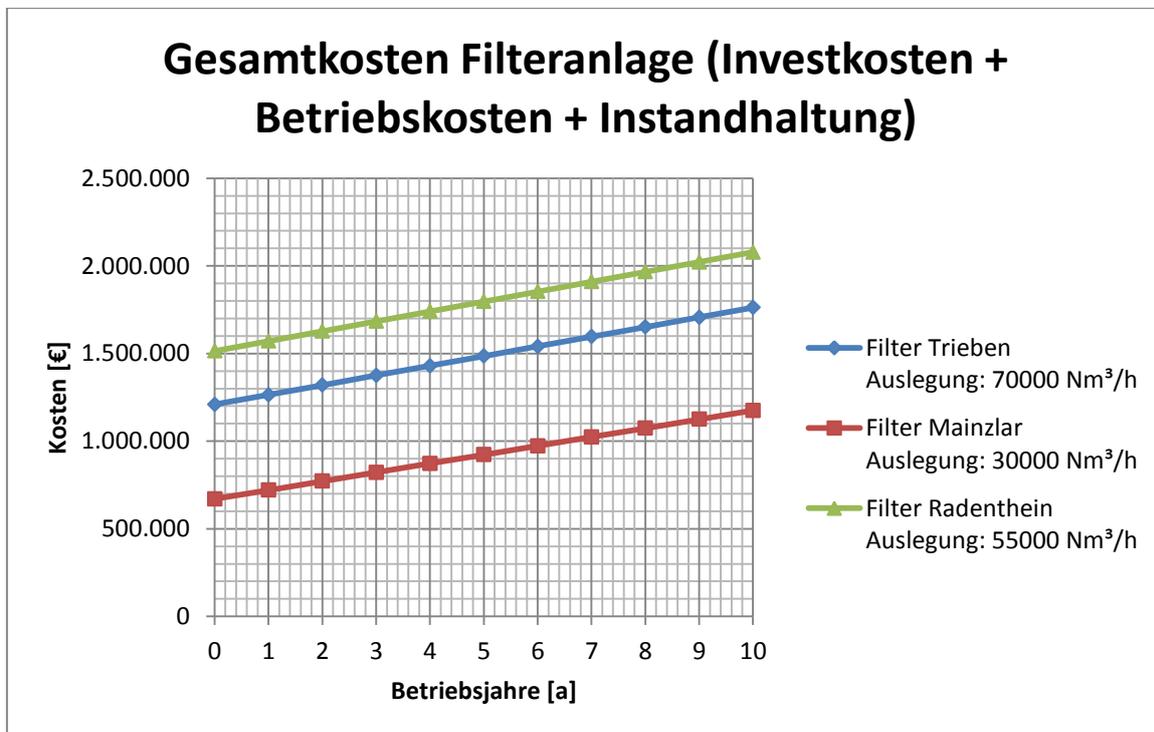


Abb. 6.5 Gesamtkostendiagramm für Entstaubungsanlagen

6.1.5 Vergleich der thermischen Nachverbrennungsanlagen

In diesem Kapitel findet ein Vergleich der thermischen Nachverbrennungsanlagen statt. Im nachfolgenden Diagramm sind spezifische Investitionskosten bezogen auf den Auslegungsvolumen eingetragen.

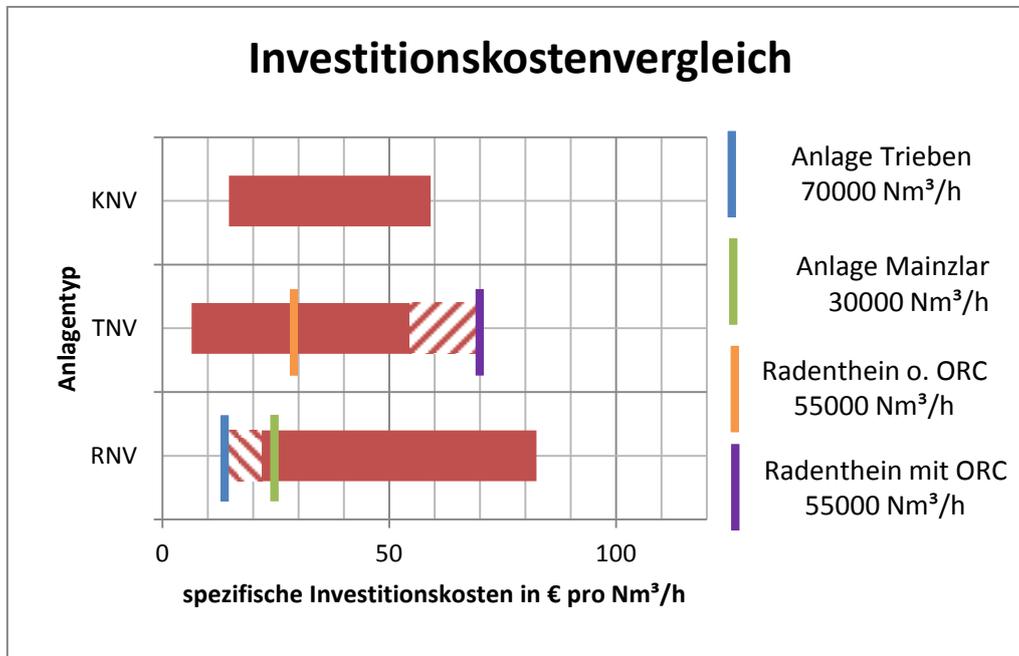


Abb. 6.6 Investitionskostenbandbreitenvergleich zwischen KNV, TNV und RNV [55] [21] [44]

Die kostengünstigste Alternative ist die TNV, danach die RNV und dann die KNV. Durch verschiedene Bauweisen, abhängig vom Volumenstrom und Anbieter kommt es zu einer großen Preisbandbreite. Bei kleinen Anlagen sind die spezifischen Investitionskosten höher als bei großen. Mit dem blauen Strich ist die Referenzanlage in Trieben der Fa. CTP mit einem Auslegungsvolumenstrom von 70000 Nm³/h eingezeichnet. Der grüne Strich ist die Anlage in Mainzlar mit einem Nennvolumenstrom von 30000 Nm³/h. Durch einen günstigen Anlagenhersteller konnten die spezifischen Kosten sehr niedrig gehalten werden. Spezifische Investitionskosten berechnen sich aus dem Quotienten der Investitionskosten und dem Nennvolumenstrom. Im Diagramm ist zu erkennen, dass die spezifischen Kosten bei 26 € pro Nm³/h bei der Anlage in Mainzlar und 14 € pro Nm³/h bei der Anlage in Trieben liegen. Somit liegen die Anlagen beider Standorte im unteren Preissegment, die Anlage in Trieben sogar noch darunter. Die Anlage in Radenthein ohne ORC-Anlage liegt mit 29 € pro Nm³/h spezifische Kosten im oberen Mittelfeld, die Investitionskosten in Radenthein mit der ORC-Anlage und Thermoölanlage sind sehr hoch und übersteigen die von der EPA als Richtlinie angegebenen spezifischen Kosten. Als Basis für die Darstellung wurden Preise der U.S. Environmental Protection Agency genommen. Dadurch, dass die Preise aus dem Jahr 2002 stammen, ergibt sich eine grobe Unschärfe wegen der Preisindex-Anpassung. Die Preisindex-Anpassung erfolgt mit folgender Formel:

$$\text{Preis 2014(€)} = \text{Preis 2002(\$)} * \frac{\text{Preisindex 2014}}{\text{Preisindex 2002}} * \text{Umrechnungskurs}$$

Der Preisindex für die USA wurde von <http://www.usinflationcalculator.com/inflation/consumer-price-index-and-annual-percent-changes-from-1913-to-2008/> entnommen.

6.1.5.1 Betriebskostenanalyse:

Die Wartungskosten bleiben annähernd gleich, die Elektrizität hängt vom Druckverlust und der Erdgasverbrauch vom VOC-Gehalt ab. Ab einem VOC-Gehalt 600 – 1000 mg/Nm³ wäre schon ein autothermer Betrieb bei einer RNV möglich, dieser Wert hängt von der Anlagengröße und dem Heizwert der VOCs ab. Für den Druckverlust der RNV in Trieben wurden 35 mbar angegeben[21]. Dieser ist stark vom Volumenstrom und der Gasgeschwindigkeit im der Anlage abhängig und beträgt aktuell nur 8 mbar.

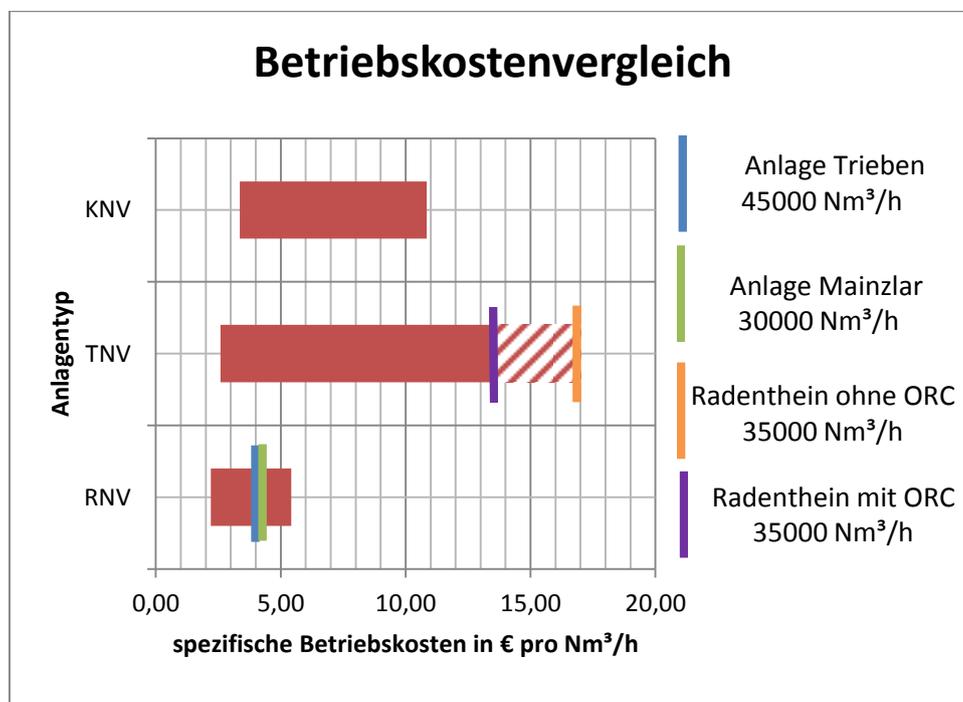


Abb. 6.7 Betriebskostenbandbreitenvergleich zwischen einer KNV, TNV und RNV [64] [65] [21]

In vorliegendem Diagramm ist gegenübergestellt in welchem Bereich sich die Betriebskosten der 3 verschiedenen Anlagentypen befinden. Es ist zu erkennen, dass die Betriebskosten einer RNV am niedrigsten sind. Bei den Betriebskosten sind die Größe der Anlage und die Konzentration der VOC ausschlaggebend. Die EPA (U.S. Environmental Protection Agency) hat auf ihrer Webseite Datenblätter mit Informationen zu den Kosten der verschiedenen Nachverbrennungen. Die spezifischen Kosten der Anlage werden auf die aktuellen Nm³/h bezogen. Damit ergibt sich für Trieben spezifische Kosten von 4,1 € pro Nm³/h, für Mainzlar 4,4 und für Radenthein 17 € pro Nm³/h. Der Wert für Radenthein übersteigt die Kosten die von der EPA angegeben werden. Wenn der Strom aus der ORC-Anlage hinzugerechnet wird

verbessern sich die spezifischen Betriebskosten auf 12,8 € pro Nm³/h. Dies mag wohl daran liegen, dass die CO- und VOC-Konzentration in Radenthein eher gering ist und für eine TNV ungünstig für den Energieverbrauch. Die Differenz zwischen den theoretischen Werten und den aktuellen Werten wurde mit einem gestreiften Balken ausgeglichen.

Die Jahresbetriebsstunden betragen nur 8500 h, da 2 Wochen Anlagenstillstand angenommen wird. Der Strompreis in Deutschland (Mainzlar) liegt um einiges höher als in Österreich. Die Dichte des Abgases wird mit 1,29 kg/m³ und wird nicht temperaturabhängig miteinander berechnet, dasselbe gilt für die Wärmekapazität des Abgases. Die Abluftströme sind gemessene Nennvolumenströme aus dem Volumenstromhistogramm Abb. 6.2 Häufigkeiten der Volumenströme des Tunnelofenabgases in Trieben [21] für Trieben, für Mainzlar entnommen aus den Auslegungsdaten und für Radenthein aus einzelnen Messungen gemittelt.

Parameter für Berechnung				
		Trieben	Mainzlar	Radenthein
Gaspreis	€/Nm ³	0,36	0,34	0,36
Strompreis	€/kWh	0,08	0,118	0,07
Druckluft	€/m ³	0,026	0,026	0,026
Ersatzkosten Keramikwaben	€	146138	98700	0
Abluftvolumenstrom	Nm ³ /h	45000	30000	35000
Jahresbetriebsstunden	h/a	8500	8500	8500
Abschreibungsdauer	a	10	10	10
Haltbarkeit Keramikwaben	a	10	10	-
Druckverlust	mbar	8	8	15
Dichte Abgas	kg/m ³	1,29	1,29	1,29
Wärmekapazität Abgas	kJ/kg*K	1	1	1

Tab. 6.11 Parameter für die Berechnung des Vergleichs der Nachverbrennungsanlagen

In folgender Tabelle befinden sich die Betriebsparameter. Die Austrittstemperatur in Radenthein wurde absichtlich so niedrig gewählt, weil sich drei Wärmetauscher nach der thermischen Nachverbrennungsanlage befinden. Somit passen der thermische Wirkungsgrad und die Austrittstemperatur nicht zusammen. Der thermische Wirkungsgrad ist für die Berechnung des Heizbedarfes notwendig.

Betriebsparameter				
		RNV Trieben	RNV Mainzlar	2*TNV Radenthein
T _{ein}	°C	220	170	470
B _{etrieb}	°C	800	800	680
Thermischer Wirkungsgrad	-	0,95	0,95	0,70
T _{aus}	°C	249	201,5	168 ^a
P _{Heiz ohne Schadstoff}	kW	468	508	1016

Tab. 6.12 Betriebsparameter der Nachverbrennungsanlagen; ^a Aufgrund der Wärmetauscher so niedrig, kein Zusammenhang zwischen thermischen Wirkungsgrad und Austrittstemperatur

Der Gasverbrauch kann mit ungefähr $P_{\text{Heiz}}/10$ angenähert werden. Die Werte in nachfolgender Tabelle entsprechen dem realen Verbrauch, nicht dem berechneten. Es ist zu erkennen, dass der Gasverbrauch der RNV Mainzlar weitaus niedriger ist als berechnet. Dies lässt sich wohl auf einen höheren thermischen Wirkungsgrad als angenommen zurückführen. Der Gasverbrauch in Radenthein ist bei weitem höher als berechnet. Dies mag daran liegen, dass der VOC- und CO-Gehalt im Abgas so niedrig ist, dass sich das Abgas schwer auf der nötigen Temperatur halten lässt. Eine TNV ist unter 5 g/Nm^3 VOC-Gehalt nur bedingt geeignet, eben durch den enormen Gasverbrauch. Weiter betragen die Kosten für die Instandhaltung der TNV in Radenthein viel mehr, da durch die Ablagerungen am Wärmetauscher, die Wärmetauscherrohrbündel sich verlegen und gereinigt werden müssen. Diese Extrakosten schlagen sich in den 140000 € bei der Instandhaltung und der Reinigung nieder. Pro TNV 70000 € IH-Kosten jährlich. Ersatzkosten für die Keramikwaben, die etwa alle 10 Jahre ausgetauscht werden müssen, fallen bei der TNV keine an. Bei der TNV in Radenthein wird der Gewinn aus der Stromproduktion gegengerechnet ob die TNV mit der ORC-Anlage betriebskostenmäßig nun teurer ist wenn verstromt wird. Diese Stromkosten werden mit $0,07 \text{ €/kWh}$ angesetzt. Die Investitionskosten für die TNV in Radenthein betragen verhältnismäßig viel im Vergleich zu den anderen beiden Standorten. Dies liegt daran, dass die TNV nicht gleichzeitig sondern eine nach der anderen eingebaut wurde (für jeden Ofen eine), außerdem ist die Verschaltung mit der ORC- und der Thermoölanlage sehr komplex. Die Kosten für die Wärmetauscher sind nicht zu unterschätzen.

Vergleich Betriebs-Investkosten				
	Einheit	RNV Trieben	RNV Mainzlar	2*TNV Radenthein
Gasverbrauch bei 0 TOC	Nm^3/h	44	35	165
Kosten Gas	€/a	134.640	101.150	504.900
Strombedarf Ventilator	kW	10,00	6,67	14,58
Kosten Strom	€/a	6.800	6.687	9.917
Instandhaltung	€	16.000	15.500	100.000
Kosten Reinigung	€	0	0	40.000
Druckluft	m^3/h	50	28	15
Kosten Druckluft	€/a	11.050	6.188	3.315
Ersatzkosten Keramikwaben	€	14.614	9.870	0
Gewinn aus eigener Stromversorgung				216.295
Betriebskosten	€	183.104	130.512	441.837
Investkosten	€	988.000	775.000	3.838.000 ^a
Lineare Abschreibung	€/a	98.800	77.500	383.800
Betriebskosten + Abschreibung	€/a	281.904	208.012	825.637

Tab. 6.13 Vergleich Betriebs- und Investkosten der Nachverbrennungsanlagen, ^a mit ORC- und Thermoölanlage

Im nachfolgenden Diagramm ist gut zu erkennen wie sich die Betriebskosten der drei Standorte in den ersten 10 Jahren entwickeln. Die Kostenverläufe der RNVs in Trieben und in Mainzlar sind nahezu parallel und im Vergleich zur TNV – egal ob mit oder ohne ORC-Anlage – kostengünstiger. Die Betriebskosten der TNV steigen schneller an, auch wenn das

Problem mit den Instandhaltungskosten gelöst werden kann würden die Betriebskosten noch um einiges höher sein als bei den RNVs.

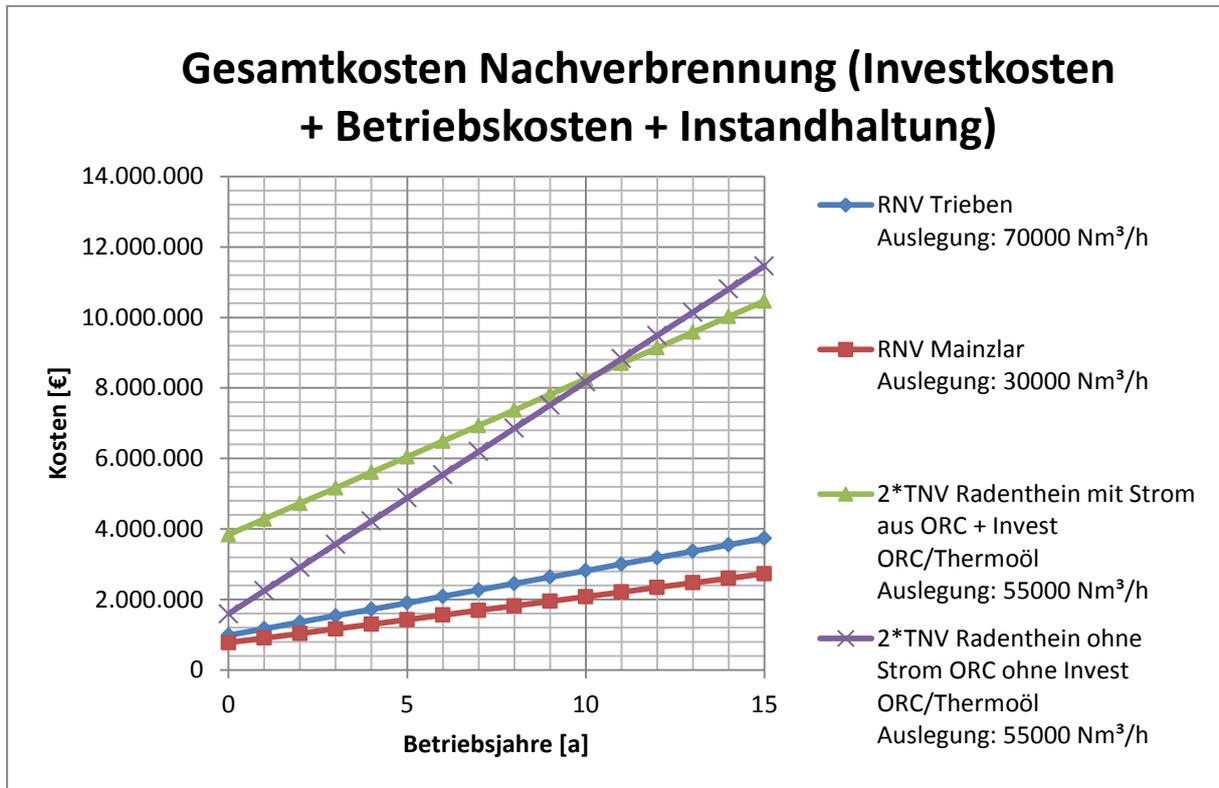


Abb. 6.8 Gesamtkostendiagramm für Nachverbrennungsanlagen

7 Zusammenfassung

7.1 Conclusio Emissionsminderungsmaßnahmen

Staub: Als geeignetste Entstaubungsmaßnahme für Temperaturen unter 300°C kommt der Gewebefilter in Frage, da er eine hohe Abreinigungsleistung besitzt und für variable Betriebsbedingungen einsetzbar ist. Als Standardgewebematerial hat sich PTFE durchgesetzt mit einer maximalen Temperatur von 260°C und kurzzeitig 280°C. Um die Temperaturmaxima des Abgases zu erniedrigen und den Filter zu schützen kann eine Wassereinspritzung verwendet werden. Reingaswerte mit Gewebefilter von kleiner 5 mg/Nm³ sind leicht möglich. Ein Schütttschichtfilter wäre bei Temperaturen bis 500 °C möglich, kann aber aufgrund der höheren Reingaswerte von > 20 mg/Nm³ nicht eingesetzt werden, da die Behörde keine Anlagen über 20 mg/Nm³ genehmigt. Somit bleibt für die Heißgasfiltration nur ein Elektrofilter oder ein Gewebefilter mit teuren aber temperaturbeständigeren Materialien aus Faserkeramik oder Metallfasern.

Schwefel: Da die Substitution von schwefelhaltigem Bindemittel mit Schwierigkeiten in der Produktion von Feuerfestprodukten verbunden ist, ist eine nachträgliche Entschwefelung des Abgases von Vorteil. Am einfachsten lässt sich dies durch die Zugabe eines Sorptionsmittels wie Ca(OH)₂ in den Abgasstrom erreichen, das dann mit dem SO₂ reagieren kann und an einem Gewebefilter abgeschieden wird. Außerdem wird durch die Sorptionsmittelzugabe Schwefelkorrosion im Abgassystem vermieden. Weiter kann durch die Sorptionsmittelzugabe der Abscheidegrad des Gewebefilters verbessert werden, da die Abscheideeigenschaften des Staubes verbessert werden. Bis 1000 mg/Nm³ SO₂ im Abgas ist der Flugstromreaktor die beste Möglichkeit.

Kohlenmonoxide: Kohlenmonoxide sind Produkte unvollständiger Verbrennung und sind bei Verringerung der NO_x-Konzentration unvermeidbar, da durch ein geringes Luft/Brennstoff-Verhältnis reduzierende Verhältnisse geschaffen werden. Kohlenmonoxid verbrennt ab ca. 700 °C und kann in einer thermischen Nachverbrennung weit unter den geforderten Grenzwert von 100 mg/Nm³ gebracht werden.

VOCs: Bei der Abscheidung von VOCs stellt die regenerative Nachverbrennung die beste und wirtschaftlichste Lösung dar, da sie sich durch geringe Betriebskosten und Investkosten bei hohem Abscheidegrad auszeichnet. Eine thermische rekuperative Nachverbrennung wäre nur relevant wenn die gewonnene Wärme ausgekoppelt und benützt werden kann, sowie wenn die VOC-Konzentration bei mehr als 5 g/Nm³ liegt. Für die RNV sind Staubgehalte kleiner 5 mg/Nm³ nötig um den Wabenkörper nicht zu verschmutzen. Im Vergleich der Investitionskosten mag die TNV mit Rekuperator niedriger sein als bei der RNV, doch durch die niedrigen Betriebskosten der RNV kann dieser

Abgaskonditionierung: Durch Konditionierung mit Feststoffadditiven können geringere Druckverlustanstiege erreicht werden, sowie Brandlöcher durch Funkenflug vermieden werden. Die Reingasparkonzentration kann noch weiter auf unter 1 mg/Nm^3 gesenkt werden.

Durch die Wassereinspritzung kann das Agglomerationsverhalten verbessert werden und ab 65% relativer Feuchte erniedrigt sich der Filterkuchenwiderstand.

Mit Hilfe eines Rotoradsorbers kann der zu reinigende Luftstrom beträchtlich verringert werden, jedoch ist dieser nur bei Raumtemperatur einsetzbar.

7.2 Entscheidungsstammbäume

Nachfolgend Entscheidungshilfen für die Auswahl an Emissionsminderungsmaßnahmen. Als Randbedingung sei ein eher trockener Abgasstrom mit ca. $30000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gegeben, der bei Tunnelöfen in der Feuerfestindustrie meist vorhanden ist.

Staubentscheidungsbaum: Als erstes Entscheidungskriterium sei der erforderliche Staubgrenzwert definiert, wobei der Gewebefilter oder der Elektrofilter den niedrigeren Grenzwert einhalten können. Ein Elektrofilter ist nur angebracht wenn die Temperaturen hoch sind ($>300^\circ\text{C}$ bis 400°C) und die Betriebsbedingungen sehr konstant sind. Wenn das Agglomerationsverhalten schlecht ist muss konditioniert werden, wenn die Temperaturen in einem eher ungeeigneten Bereich für das Filtermaterial sind wird eine Heizung oder eine Kühlung notwendig. Schüttschichtfilter sind bis 500°C einsetzbar, Elektrofilter bis 400°C . Schüttschichtfilter sind unempfindlich gegenüber Temperaturschwankungen auch im Taupunktsbereich. Siehe Kapitel 5.2 für weitere Informationen.

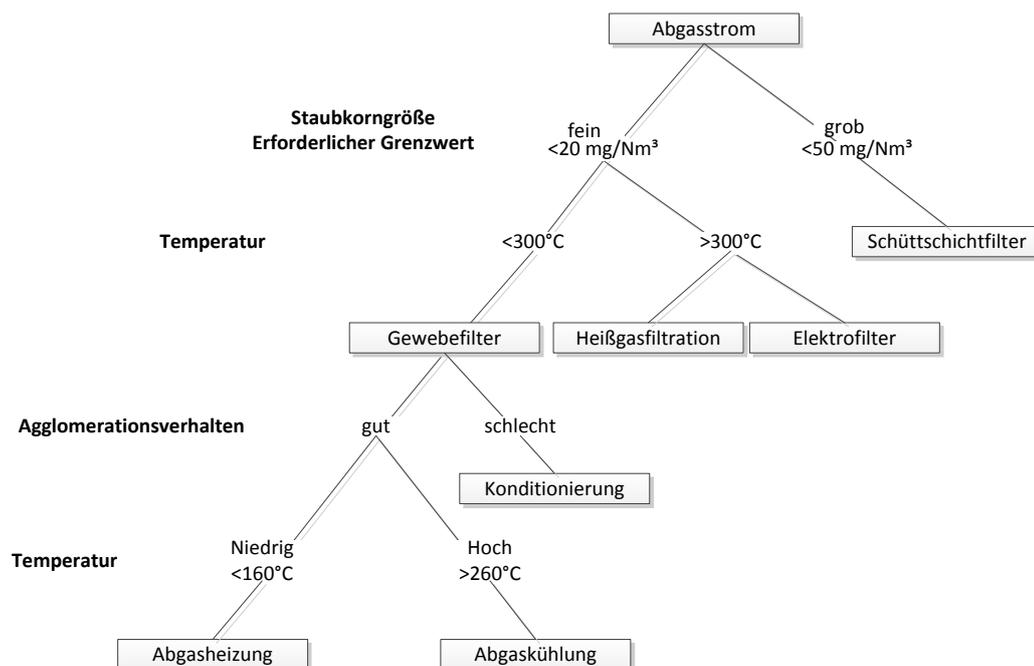


Abb. 7.1 Entscheidungsstammbaum für Staubminderungsmaßnahmen

Stickstoffoxidentscheidungsbaum: Bei den derzeitigen Grenzwertverhältnissen ($<500 \text{ mg/Nm}^3$) lässt sich der Stickstoffoxidgehalt durch Luftstufung und geringes Luft/Brennstoffverhältnis unter Kontrolle halten. Sollte der Grenzwert sinken wird eine SNCR nötig werden, die dann mit einer RNV kombiniert werden kann. Siehe Kapitel 5.3 für weitere Informationen.

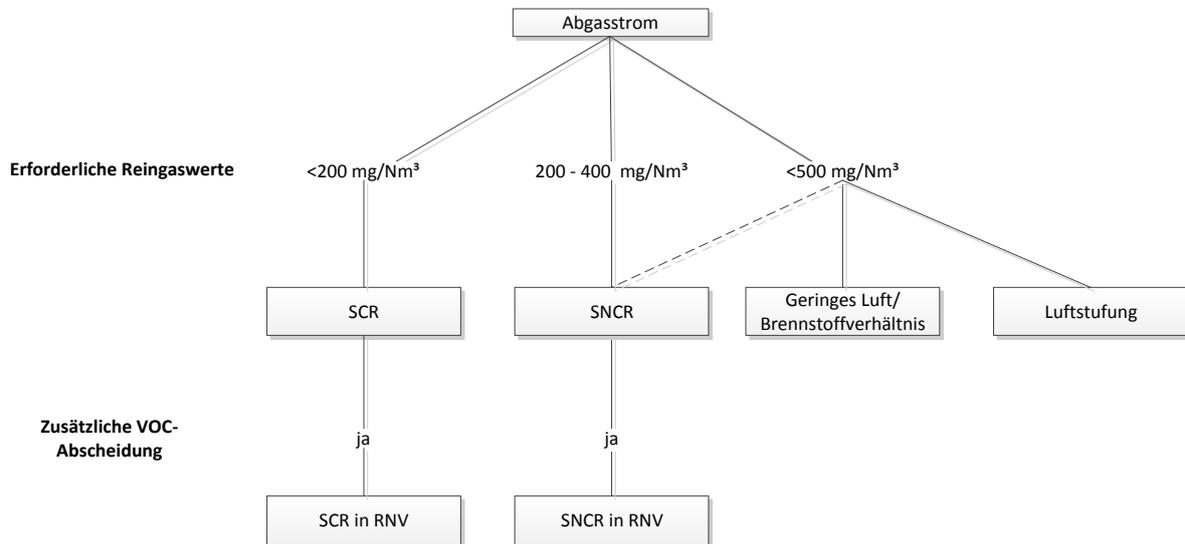


Abb. 7.2 Entscheidungsstammbaum für NO_x -Minderungsmaßnahmen

Schwefeloxidentscheidungsstammbaum: Bei den Schwefeloxiden fällt bei niedriger SO_2 -Konzentration die Wahl auf einen Flugstromreaktor mit Gewebefilter oder Schüttstofffilter, wobei die Temperatur der begrenzende Faktor für den Flugstromreaktor mit Gewebefilter ist. Durch den niedrigen Staubgrenzwert kommt ein Schüttstofffilter auch nicht in Frage. Bei dem Flugstromreaktor mit Gewebefilter spielt ebenfalls die Temperatur die entscheidende Rolle, die mit Heizung oder Kühlung unter Kontrolle gebracht werden kann. Wenn nach wie vor kein gewünschter Abscheideerfolg eintritt sollte über NaHCO_3 als Sorptionsmittelalternative nachgedacht werden. Wenn noch zusätzliche Schadstoffe wie Schwermetalle oder Dioxine/Furane abgeschieden werden wollen kann fein aufgemahlene Aktivkohle zugegeben werden. Aktivkohle kostet aber mehr als 400 €/t und bei hohem Schadstoffgehalt muss Aktivkohle als Sondermüll verbrannt werden, was dann mehr als die üblichen Kosten für Reststoffentsorgung bedeutet. Die derzeitigen Kosten für die Entsorgung betragen 180 €/t . CaOH_2 kostet derzeit 120 €/t . Siehe Kapitel 5.4 für weitere Informationen.

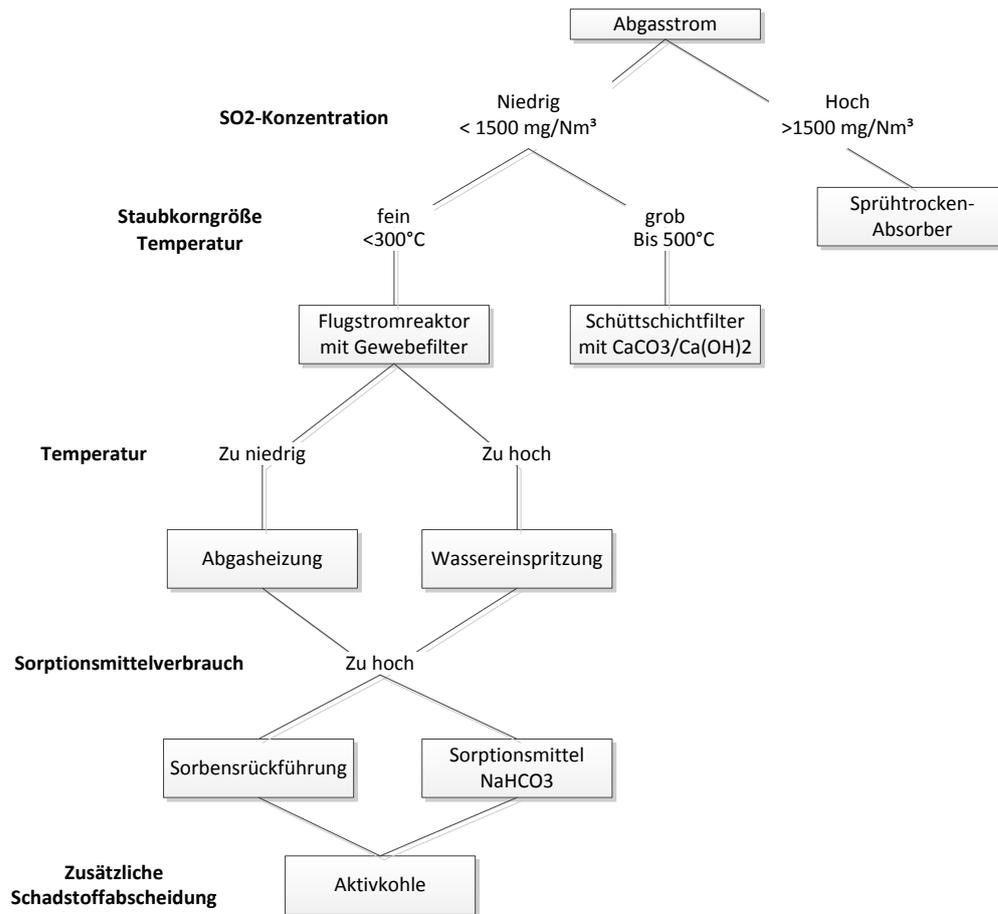


Abb. 7.3 Entscheidungsstammbaum für Schwefeloxide

VOC-Entscheidungsstammbaum: Siehe auch Kapitel 5.6.2.4 worin sich Einsatzkriterien für thermische Nachverbrennung und Adsorptionsrad befinden. Erstes Entscheidungskriterium sind die Betriebsstunden. Wenn die Anlage nur sehr wenig im Betrieb ist eine TNV wirtschaftlicher zu betreiben, da eine TNV geringere Investitionskosten und geringere An- und Abfahrzeiten hat als die RNV. Auch bei höheren Staubkonzentrationen ohne vorherige Staubabscheidung ist eine TNV von Vorteil. Bei hohen Abgastemperaturen wird die RNV, sowie TNV betriebskostengünstiger. Bei Temperaturen kleiner 60°C und Konzentrationen kleiner 1 g/Nm^3 kann über ein Adsorptionsrad zur Verkleinerung des Abgasstromes nachgedacht werden. Eine katalytische Nachverbrennung ist nur möglich wenn keine Katalysatorgifte wie Sulfate, Schwermetalle, etc. vorhanden sind. Die regenerative Nachverbrennung ist in einem großen Temperaturfeld betreibbar und der einzig große Nachteil ist die geringe Staubbeladbarkeit des Abluftstromes. Die Grenzwerte sind mit allen Nachverbrennungsanlagen erreichbar. Siehe Kapitel 5.6 für weitere Informationen.

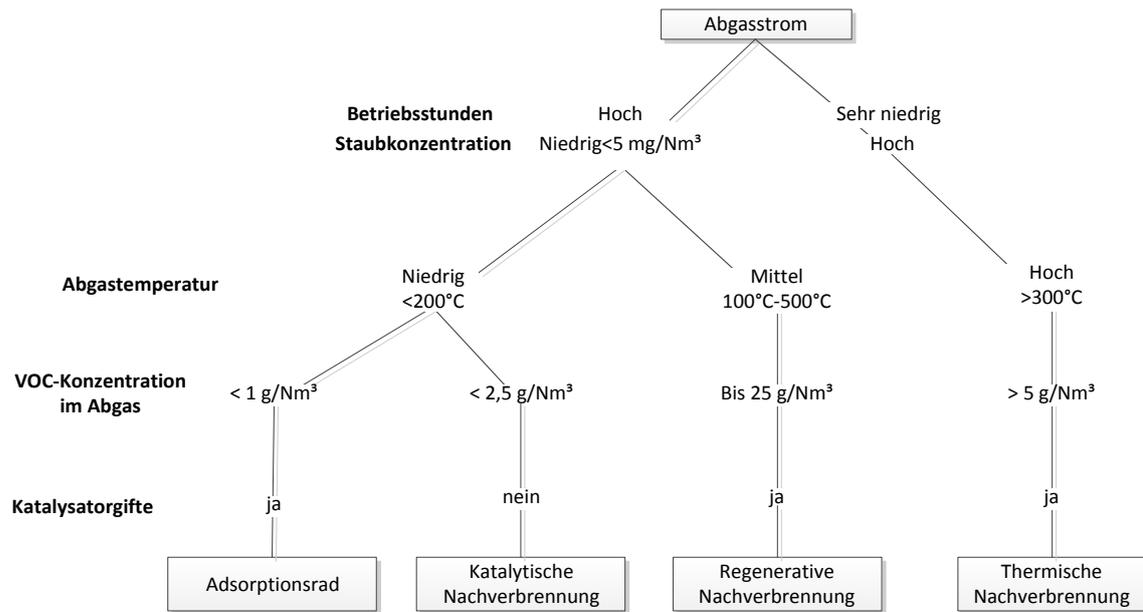


Abb. 7.4 Entscheidungsstammbaum für VOC-Minderungsmaßnahmen

8 Verzeichnisse

8.1 Literaturverzeichnis

- [1] RIEGER, Johannes: *Chemische Technologien : Feuerfestprodukte*. Leoben, 2012
- [2] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Besten Verfügbaren Techniken in der Keramikindustrie*. Dessau-Rosslau, 2007
- [3] MANSOURI, Nour-Eddine El ; SALVADÓ, Joan: *Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins*. In: *Industrial Crops and Products* 24 (2006), Nr. 1, S. 8–16
- [4] ROUTSCHKA, Gerald (Hrsg.): *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe : Aufbau, Eigenschaften, Prüfung*. 4. Aufl. Essen : Vulkan-Verl, 2007
- [5] TRÖTZMÜLLER, Martin: *Pyrolyseprodukte von Stärken und Ligninsulfonaten*. Graz, TU Graz, Institut für Analytische Chemie und Radiochemie. Diplomarbeit. 2008
- [6] BAUMBACH, Günter: *Luftreinhaltung : Entstehung Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen; Meßtechnik Emissionsminderung und Vorschriften*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1990
- [7] Norm DIN EN 51603. *Heizöle*
- [8] JOOS, Franz: *Technische Verbrennung : Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2006
- [9] GRABLER, Emmerich: *Flüssiggas : Produktinformation, Brand- und Explosionsschutzthemen*. Leobendorf, 2012
- [10] BUNDESMINISTERIUMS FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT: *Stand der Technik bei der Herstellung keramischer Erzeugnisse (Dachziegeln, Ziegelsteinen, feuerfesten Steinen und Feinkeramik) durch Brennen*. Wien, 2003 (Schriftenreihe des BMLFUW 2003,2)
- [11] KRECHIN, Yu.V. ; TELEGIN, S. V. ; IVANOV, N. M. ; KASIMOV, A. M. ; PLICHKO, E. P. ; SVERKOV, Yu.M. ; MAKSIMOV, B. N.: *Emission during the firing of chrome-magnesite products in tunnel kilns*. In: *Refractories (Engl. Transl.)* 27:3-4 (1986), S. 36–41. URL <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5383118>
- [12] BANK, Matthias: *Basiswissen Umwelttechnik : Wasser Luft Abfall Lärm und Umweltrecht*. 5., komplett neu bearb. Aufl. Würzburg : Vogel, 2007
- [13] ZEVENHOVEN, Ron ; KILPINEN, Pia: *Control of pollutants in flue gases and fuel gases*. Espoo : Helsinki University of Technology, 2001 (Energy Engineering and Environmental Protection publications / Helsinki University of Technology, Department of Mechanical Engineering 4)

- [14] SCHULTES, Michael: *Abgasreinigung : Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Vergleich*. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-18191-7>
- [15] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: *GESTIS-Stoffdatenbank*. URL www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank
- [16] KÄLTEPLANER AG: *Vergleich von Kohlenstoffdioxid und Ammoniak*. URL http://www.eurammon.com/sites/default/files/attachments/ssp_vergleichstabelle_co2_nh3_version_lang_d.pdf – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [17] ÖSTERREICHISCHER NATIONALRAT: *Gewerbeordnung* (idF v. 2. 4. 2014) (1994)
- [18] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY: *European Pollutant Release and Transfer Register*. URL <http://prtr.ec.europa.eu/>
- [19] *Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz : (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) : vom 24. Juli 2002*. Köln : Heymann, 2002
- [20] BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT: *Immissionsschutzgesetz-Luft* (idF v. 13. 10. 2013)
- [21] SCHEUCH GMBH: *Basic Engineering Umweltprojekt RHI Trieben*. Graz
- [22] LORBER, Karl: *Angewandte Umweltanalytik*. Leoben, Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft. Skriptum. 2010
- [23] BÜHLER TECHNOLOGIES GMBH: *Staubmessgeräte*. URL <http://www.buehler-ratingen.com/analysentechnik/produkte/staubmessgeraete/index.html?L=5>. – Aktualisierungsdatum: 1014-05-16
- [24] CRYSTEC TECHNOLOGY TRADING GMBH: *Sauerstoffmessung mittels Zirkoniumdioxidsensor*. URL <https://www.crystec.com/staoxyd.htm>. – Aktualisierungsdatum: 2014-05-16
- [25] Norm DIN EN 12619. 28.2.2011. *Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs - Kontinuierliches Verfahren mit dem Flammenionisationsdetektor*
- [26] SINDRAM, Martin ; NAFFIN, Burkhard: *Rauchgasreinigung in der Ziegelindustrie*. In: *Ziegelindustrie Interantional* (2003), S. 12–20
- [27] THEODORE, Louis: *Air pollution control equipment calculations*. Hoboken, N.J : John Wiley & Sons, 2008
- [28] LÖFFLER, Friedrich ; DIETRICH, Hans ; FLATT, Werner: *Staubabscheidung mit Schlauchfiltern und Taschenfiltern*. 2., neubearb. Aufl. Braunschweig : Vieweg, 1991
- [29] INTENSIV FILTER: *Know-How: Das große Intensiv-Filter Lexikon der Entstaubung*. URL http://www.intensiv-filter.com/fileadmin/user_upload/downloads/Lexikon_der_Entstaubung_Intensiv-Filter.pdf – Überprüfungsdatum 2014-05-16

- [30] HARDER, Joachim: *Trends bei Prozessfiltern in der Zementindustrie*. In: *ZGK International* (2009), S. 59–73
- [31] SCHEUCH GMBH: *EMC - Energy Minimizing Concept : Schlauchfilter-Technologie*. Aurolzmünster, 2014
- [32] KENNISCENTRUM INFOMIL: *Fact sheets on air emission abatement techniques*. URL http://www.google.at/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CEgQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.infomil.nl%2Fpublish%2Fpages%2F70280%2Ffact_sheets_on_air_emission_abatement_techniques_-_final_2009_02_20.pdf&ei=XbEuU9GjMoqKhQfF6oGIDA&usg=AFQjCNFgjVtBjFPszocLZTFsZRsMCJP1ig&sig2=2_lyaoWI9y_AfJMW0YcEkw&bvm=bv.62922401,d.ZG4 – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [33] MAYR, Thomas: *Know How Book: Entstaubung trocknerer und feuchter Abgase*. Leoben, 2014
- [34] SCHEUCH GMBH: *EMC-Filter*. URL <http://www.scheuch.ca/en/20/>
- [35] SKALSKA, Kinga ; MILLER, Jacek S. ; LEDAKOWICZ, Stanislaw: *Trends in NOx abatement: A review*. In: *Science of The Total Environment* 408 (2010), Nr. 19, S. 3976–3989
- [36] SZEDNYJ, Ilona ; SCHINDLER, Ilse: *Minderungspotentiale der NEC-Gase und Staub bis 2010 der österreichischen Zementindustrie*. Wien : Umweltbundesamt, 2005 (Berichte / Umweltbundesamt 261)
- [37] WÜNNING, Joachim Georg (Hrsg.): *Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen : Grundlagen, Brennertechniken, Anwendungen*. Essen : Vulkan-Verl., 2007
- [38] FLAMME, Michael: *Low NOx combustion technologies for high temperature applications*. In: *Energy Conversion and Management* 42 (2001), 15-17, S. 1919–1935
- [39] KREMER, H. ; SCHULZ, W. ; ZELKOWSKI, J.: *NOx-Entstehung in Feuerungen, NOx-Minderung bei Feuerungen*. Essen (VGV-Schrift TB310)
- [40] POINTNER, Rainer: *Know-How Book Tunnel kilns*. V1.2. Veitsch, September 2013
- [41] TU MÜNCHEN: *Prozesstechnik : Kapitel 4 - Kraftwerk und Umwelt*. 2014
- [42] SCHEUCH GMBH: *Emissionen : Das Deconox-Verfahren*. Aurolzmünster, 2/2012
- [43] BECKMANN, Michael: *Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Kosten und Energieverbrauch*
- [44] LIEPACH, Katharina ; MÜLLER, Wolfgang: *Abgasreinigungsanlagen in der Ziegelindustrie - Eine Marktübersicht*. In: *Ziegelindustrie International* (2008), S. 13–33
- [45] INSTITUT FÜR VERFAHRENSTECHNIK DES INDUSTRIELLEN UMWELTSCHUTZES: *Luftreinhaltung und Abgasreinigung*. Leoben, Montanuniversität Leoben, Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes. Skriptum. 2011

- [46] WIEDEMANN, R.: *Abgasreinigungsverfahren - Diverse Verfahren* (Seminar im Haus der Technik). 87600 Kaufbeuren
- [47] NETHE, Lutz-Peter: *Kalkhydrat vs. Natriumbicarbonat* (Fachtagung Trockene Abgasreinigung). Essen, 2008
- [48] LUNT, Richard R. ; CUNIC, John D.: *Profiles in flue gas desulfurization*. New York, NY : American Institute of Chemical Engineers, 2000
- [49] REIF, Ferdinand ; BALES, Anja: *Entschwefelungsverfahren in der Übersicht*. URL <http://www.chemietechnik.de/bildergalerien/anzeigen/602/2/text/106736/> – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [50] SCHOJAN, N.: *Zwei Rauchgasentschwefelungsverfahren von Alkali, CDAS: Zwei Rauchgasentschwefelungsverfahren von Flakt für kohlegefeuerte Kesselanlagen im Leistungsbereich 1 - 50 MWth*. Butzbach, 1987
- [51] SU, Chunyan ; RAN, Xu ; HU, Jianglei ; SHAO, Changlu: *Photocatalytic Process of Simultaneous Desulfurization and Denitrification of Flue Gas by TiO₂ –Polyacrylonitrile Nanofibers*. In: *Environmental Science & Technology* 47 (2013), Nr. 20, S. 11562–11568
- [52] WEI, Zaishan ; ZENG, Guihua ; XIE, Zhirong: *Microwave Catalytic Desulfurization and Denitrification Simultaneously on Fe/Ca-5A Zeolite Catalyst*. In: *Energy & Fuels* 23 (2009), Nr. 6, S. 2947–2951
- [53] SADOWSKY, U. ; KUHLMANN, K. ; SCHNEIDER, M.: *Entstehung von Kohlenmonoxid aus den organischen Bestandteilen des Rohmaterials bei der Zementherstellung*. In: *ZKG International* Nr. 5 (1997), Nr. 5
- [54] DEUTSCH-FRANZÖSISCHES INSTITUT FÜR UMWELTFORSCHUNG: *Prozessnachgeschaltete Maßnahmen zur Minderung von flüchtigen organischen Verbindungen*. URL <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000005639>. – Aktualisierungsdatum: 2014-05-16
- [55] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: *Air pollution control cost manuals*. URL http://www.epa.gov/ttnecatc1/dir1/c_allchs.pdf – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [56] STERZIK, Jürgen: *Flexibilität als oberstes Gebot*. In: *Ziegelindustrie International* (2000), ZI10, S. 45–49
- [57] RIEGER, Walter ; POINTNER, Ludwig: *Abgasnachverbrennung im Tunnelofen mit Verwertung der freigesetzten Verbrennungswärme für Ziegeltrocknungs- und Brennprozess*. In: *Ziegelindustrie International* (2007), S. 32–42
- [58] BECKMANN, Michael ; KARPf, Rudi ; DÜTGKE, Volker ; WEN, Tao: *Vergleichende ökonomische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Abgasreinigung*. In: THOMÉ-KOZMIENZKY, K.; BECKMANN, M. (Hrsg.): *Energie aus Abfall - Band 8*. Neuruppin : TK Verlag, S. 583–631

- [59] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: *Air pollution control fact sheet Fabric filter : Pulse-jet cleaned type (also referred to as baghouses)*. URL <http://www.epa.gov/ttn/catc/products.html#software> – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [60] LOTHAR, Günther: *Abkühlung mit Quenche*. URL <http://www.prozesstechnik-online.de/chemie/-/article/5829525/25645665/> – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [61] SCHMIDT, Eberhard: *Verfahren zur Konditionierung von Rohgasen Teil 3*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001), Nr. 5, S. 469–479
- [62] CTP GMBH: *Rotierender Adsorber - RotoSorb*. URL <http://www.ctp-airpollutioncontrol.com/produkte-und-leistungen/systeme/adsorption/rotierender-adsorber-rotorsorb/> – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [63] MUNTERS GMBH: *Zeolite Rotor Concentrator Technology*. URL <http://www.munters.us/en/us/Products--Services/Dehumidification/VOC-Abatement/Munters-Zeolite-Rotor-Concentrator-Technology/> – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [64] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: *Air pollution control fact sheet Regenerative incinerator*. URL <http://www.epa.gov/ttnchie1/mkb/documents/fregen.pdf> – Überprüfungsdatum 2014-05-16
- [65] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: *Air pollution control fact sheet Incinerator Recuperative Type*. URL <http://cfpub.epa.gov/oarweb/mkb/contechnique.cfm?ControlID=17> – Überprüfungsdatum 2014-05-16

8.2 Abkürzungsverzeichnis

HMW	Halbstundenmittelwert
MW8	8-Stundenmittelwert
TMW	Tagesmittelwert
JMW	Jahresmittelwert
SCR	Selektive Katalytische Reaktion
SNCR	Selektive Nicht-Katalytische Reaktion
LPG	Liquefied Petroleum Gas
CNG	Compressed Natural Gas
E-PRTR	European Pollutant Release and Transfer Register
EPER	European Pollutant Emission Register
VOC	Volatile Organic Compounds
TA	Technische Anleitung
NDIR	Nicht dispersive Infrarotanalysator
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
TO	Tunnelofen oder Thermische Oxidation
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
n.n.	Nicht nachweisbar
n/a	Not available, nicht verfügbar
ORC	Organic Rankine Cycle
TOA	Thermoölanlage

8.3 Nomenklatur

8.3.1 Symbole

V	Volumen
V_{punkt}	Volumenstrom (Vpunkt)
F_B	Filterflächenbelastung
A_F	Filteroberfläche
m.-%	Massenprozent
T	Temperatur
T_B	Betriebstemperatur
T_{ein}	Eintrittstemperatur
T_{aus}	Austrittstemperatur
P_{Heiz}	Heizleistung
\dot{V}	Volumenstrom
c_p	Wärmekapazität

8.4 Tabellen

Tab. 2.1 Bestandteile Sulfitablaue [5]	14
Tab. 2.2 Emissionen abhängig vom Brennstoff [2].....	15
Tab. 2.3 Gasbeschaffenheit Russisches Erdgas H [N-ergie AG]	16
Tab. 2.4 Verbrennungskennwerte für Erdgas [N-ergie AG].....	16

Tab. 3.1 Schadstoffkonzentration aus Brennprozessen (BAT), 18 vol.-%	22
Tab. 3.2 Schadstoffkonzentration von Chrom-Magnesia-Steinen[11], 18 vol.-%.....	22
Tab. 3.3 Abgasdaten von Trieben aus 2006	23
Tab. 4.1 Schadstoffübersicht; Relevanz gegenüber Grenzwerteinhaltung (+) wenig relevant, (++) relevant, (+++) sehr relevant; 18 vol.-%	24
Tab. 4.2 Einteilung von Staub.....	24
Tab. 4.3 Staubanalyse im Abgas	26
Tab. 4.4 Schwefelgehalte Brennstoffe [6], [13] ^a , n.n. steht für nicht nachweisbar	29
Tab. 4.5 Säuretaupunkt in Abhängigkeit der Wasser- und SO ₃ -Konzentration, Formel nach Pierce.....	31
Tab. 4.6 Wahrnehmungsschwellen für Geruchsstoffe [15], ^a [16].....	34
Tab. 4.7 Kriterium für IPPC-Anlage [17]	35
Tab. 4.8 Emissionsbegrenzende Bestimmungen des BVT-Merkblattes für keramische Industrie	36
Tab. 4.9 Emissionsbegrenzende Bestimmungen der TA-Luft 2002 für Tunnelöfen in der Feuerfestindustrie [19].....	37
Tab. 4.10 Massenstromschwellen für kontinuierliche Messungen [19].....	38
Tab. 4.11 Konzentrationsgrenzwerte aus dem IG-L [20].....	39
Tab. 4.12 Angenommene emissionsbegrenzende Bestimmungen für die Zukunft [21].....	39
Tab. 4.13 Schadstoffblockdiagramm für einen Tunnelofen	45
Tab. 5.1 Auswahl an Entstaubungsmaßnahmen	49
Tab. 5.2 Vergleich von Kosten und Abscheidegrade bei Schüttschichtfilter und Flugstromreaktor	61
Tab. 5.3 Vergleich von NOX-Minderungsmaßnahmen, übersetzt und verändert von [35].....	68
Tab. 5.4 Kostenanalyse der NOX-Maßnahmen für Kraftwerke [13]	80
Tab. 5.5 Auswahl von SO ₂ -Minderungsmaßnahmen	82
Tab. 5.6 Kostengegenüberstellung von Schwefelmaßnahmen [44]	94
Tab. 5.7 Überblick über VOC-Minderungsmaßnahmen [13] [44]	100
Tab. 5.8 Zusammenfassung der Kosten für VOC-Maßnahmen [44]	111
Tab. 5.9 Überslagsberechnung Vergleich TNV, RNV und KNV übernommen von [21] ...	111
Tab. 5.10 Investitionskostenfaktoren Nachverbrennungsanlagen.....	112
Tab. 5.11 Parameter für Berechnung der Gesamtkosten.....	113

Tab. 5.12 Betriebsparameter der verschiedenen Nachverbrennungsanlagen.....	113
Tab. 5.13 Berechnung Betriebs-und Investkosten	114
Tab. 5.14 Variantenvergleich.....	118
Tab. 6.1 Abgasspezifikation Radenthein (Auslegungsdaten).....	120
Tab. 6.2 Gesamtinvestkosten von Radenthein ohne Fundamente, Stahlbau, Verrohrung und Engineering	122
Tab. 6.3 Abgasspezifikation Trieben (Auslegungsdaten).....	122
Tab. 6.4 Gesamtinvestkosten von Trieben ohne Fundamente, Stahlbau, Verrohrung und Engineering	124
Tab. 6.5 Aktuelle Betriebskosten Trieben	125
Tab. 6.6 Abgasspezifikation Mainzlar (Auslegungsdaten).....	125
Tab. 6.7 Gesamtinvestitionskosten von Mainzlar ohne Fundamente, Stahlbau, Verrohrung und Engineering	126
Tab. 6.8 Parameter für die Berechnung des Vergleichs der Entstaubungsanlagen	127
Tab. 6.9 Betriebsparameter für die Entstaubungsanlagen	127
Tab. 6.10 Vergleich der Betriebs-und Investkosten der Entstaubungsanlagen	128
Tab. 6.11 Parameter für die Berechnung des Vergleichs der Nachverbrennungsanlagen ..	131
Tab. 6.12 Betriebsparameter der Nachverbrennungsanlagen; ^a Aufgrund der Wärmetauscher so niedrig, kein Zusammenhang zwischen thermischen Wirkungsgrad und Austrittstemperatur	131
Tab. 6.13 Vergleich Betriebs- und Investkosten der Nachverbrennungsanlagen, ^a mit ORC- und Thermoölanlage	132

8.5 Abbildungen

Abb. 2.1 Grundstoffpyramide mit der Lage der feuerfesten Werkstoffe (nach H. Barthel).....	12
Abb. 2.2 Temperaturbereiche der verschiedenen Feuerfestprodukte nach [2].....	13
Abb. 3.1 Funktionsprinzip eines Tunnelofens Knowhow Book	19
Abb. 3.2 Tunnelofen mit Wagenkonstruktion (BVT)	20
Abb. 3.3 Abgasrelevante Temperaturfenster der Abgasentstehung [10].....	20
Abb. 3.4 Betriebsdaten von Tunnelöfen (BAT-Dokument)	21
Abb. 3.5 Abwärmenutzung und Bindemittel in den Werken Trieben, Radenthein und Mainzlar	21

Abb. 4.1 Einfluss der Temperatur auf thermisches, Brennstoff und promptes NO _x aus [13] nach [Hupa et al., 1989, Bild von Kilpinen, 1990]	27
Abb. 4.2 Thermogravimetrie-Diagramm einer Ligninsulfonatlösung [5]	33
Abb. 4.3 Mechanismus der Fluoridemission (nach Denissen et al., 1998) [10]	34
Abb. 4.4 Nachweis mit IR-Absorption [8]	41
Abb. 4.5 Grundfließbild für die Stoffbilanzen	44
Abb. 4.6 Abgasrelevante Temperaturabhängigkeit der Freisetzung säurebildender Schadgase in Anlehnung an [10]	45
Abb. 5.1 Einteilung der Entstaubungsmaßnahmen	47
Abb. 5.2 Abscheidegrad unterschiedlicher Staubabscheider [12]	47
Abb. 5.3 Zellradschleuse Abb. 5.4 Austragsschnecke [27]	48
Abb. 5.5 Einflussgrößen auf das Betriebsverhalten von Filtrationsabscheidern in Anlehnung an [28] aus [29]	50
Abb. 5.6 Partikelabscheidemechanismus für Gewebefilter [13]	51
Abb. 5.7 Filtermaterialauswahldiagramm für Gewebefilter [27]	52
Abb. 5.8 Spezifische Filterflächenbelastung [29]	52
Abb. 5.9 Reinigungsmethoden von Taschenfiltern [27]	54
Abb. 5.10 Typische Konstruktion eines Schlauchfilters [29]	55
Abb. 5.11 Funktionsprinzip eines Elektrofilters [27]	57
Abb. 5.12 Aufteilung des Elektrofilters in mehrere Sektionen	58
Abb. 5.13 Typischer Gaszyklon von Klingspor und Vernon zit. aus [13]	58
Abb. 5.14 Bewertung von Hochleistungsabscheidern [33]	60
Abb. 5.15 Beispiele für Investitionskosten als Teil der jährlichen Kosten für Gewebefilteranlagen ohne die Kosten für den Einbau und die Filterschläuche [2]	61
Abb. 5.16 Gesamtinvestitionskosten eines Gewebefilters Daten von [21]	62
Abb. 5.17 Einzelne Betriebskosten eines EMC-Filters bei einer Zementmühlenentstaubung in Abhängigkeit des Filterdifferenzdruckes [31]	63
Abb. 5.18 Vergleich Betriebskosten von Abreinigungsverfahren bei 660000 Bm ³ /h [34]	64
Abb. 5.19 Einteilung der Stickoxidminderungsprimärmaßnahmen	65
Abb. 5.20 Einteilung der Stickoxidminderungssekundärmaßnahmen	66
Abb. 5.21 NO _x -Minderungspotential der Primärmaßnahmen bei Gasfeuerungen [6]	67
Abb. 5.22 Schematische Darstellung des Ablaufs von Mischung und Reaktion aus [8] nach (Warnatz u. Maas 1993)	69

Abb. 5.23 Flammenlose Oxidation [38].....	70
Abb. 5.24 Rauchgasrückführung	71
Abb. 5.25 Möglichkeiten der Verbrennungsführung zur Reduktion von Stickoxiden in Feuerungen bearb. [8].....	72
Abb. 5.26 Axialer Verlauf der O ₂ -, CO ₂ - und NO-Konzentrationen einer fett-mager Stufung bei $\lambda_{\text{Fett}}=0,8$ und $\lambda_{\text{Ausbrand}}=1,15$ und $T=1300^{\circ}\text{C}$; Symbole: Messung, Linie: Rechnung [8]	72
Abb. 5.27 Flammenbild eines Mehrfachstufenmischbrenners aus [6]	73
Abb. 5.28 Einfluss des Luftüberschusses auf die NO-Bildung in einer geschlossenen Erdgasvormischflamme nach [39] aus [6].....	74
Abb. 5.29 Idealer Bereich des Luftüberschusses für den Brand im Tunnelofen [40]	74
Abb. 5.30 Prinzip einer katalytischen Rauchgasentstickung aus [8].....	75
Abb. 5.31 Vereinfachter Reaktionsmechanismus der NO-Reduzierung bzw. NO-Neubildung durch NH ₃ . [6].....	78
Abb. 5.32 NOX-Abscheidung in Abhängigkeit der Temperatur	78
Abb. 5.33 Übersicht über die verschiedenen Entschwefelungsverfahren bearb.[45].....	83
Abb. 5.34 Einfluss der Feuchte und Temperatur auf die SO ₂ -Abscheidung [47].....	84
Abb. 5.35 Schematische Darstellung einer Trockensorption mit Gewebefilter	85
Abb. 5.36 Temperaturbereiche für Sorptionsmitteleinsatz [26].....	87
Abb. 5.37 Vergleich der Sorptionsmittel.....	88
Abb. 5.38 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kalkhydraten [26]	88
Abb. 5.39 Schematische Darstellung eines Schüttstofffilter [44]	91
Abb. 5.40 Sprühtrocken-Sorptionsanlage zur Rauchgasentschwefelung aus [6] nach [50]...	92
Abb. 5.41 Investitionskosten einer Ca(OH) ₂ -Flugstromeindüsung ohne Gewebefilter	95
Abb. 5.42 Geschwindigkeitskonstanten der Radikalreaktionen in Abhängigkeit der Temperatur [53].....	97
Abb. 5.43 Abhängigkeit des CO-Abbaus von der Temperatur [53]	97
Abb. 5.44 Überblick über VOC-Minderungsmaßnahmen [54]	99
Abb. 5.45 Schadstoffumsetzung in einer Nachverbrennungsanlage aus [12]	101
Abb. 5.46 Typische Thermische Nachverbrennung mit Rekuperatoren [12]	103
Abb. 5.47 Funktionsprinzip einer 3-Kammer RTO	104
Abb. 5.48 Katalytische rekuperative Nachverbrennung [VDI 3476].....	106
Abb. 5.49 Einsatzkriterien für TNV, RNV und ADR aus [12]	106

Abb. 5.50 Verfahrensschema eines Tunnelofens mit Rauchgasteilstromrecycling, Nachverbrennung und Wärmerückgewinnung in der Ziegelindustrie [57]	107
Abb. 5.51 Vereinfachte Darstellung der Gasströme bei der integrierten Abgasvorverbrennung [10].....	108
Abb. 5.52 Vereinfachte Darstellung der ofeninternen Abgasnachverbrennung [10]	109
Abb. 5.53 Schema einer Aktivkohlefilteradsorption[32].....	110
Abb. 5.54 Investitionskosten einer regenerativen thermischen Nachverbrennung	112
Abb. 5.55 Gesamtkosten (Invest-, Betriebs-, und Instandhaltungskosten).....	114
Abb. 5.56 Einteilung der Abgaskonditionierung	115
Abb. 5.57 Einfluss der Gasfeuchte auf den Staubkuchenwiderstand bei unterschiedlichen Enddruckverlusten [61].....	117
Abb. 6.1 Verfahrensschaltbild der Abgasreinigung in Radenthein	121
Abb. 6.2 Häufigkeiten der Volumenströme des Tunnelofenabgases in Trieben [21]	123
Abb. 6.3 Verfahrensschaltbild der Abgasreinigungsanlage in Trieben	124
Abb. 6.4 Verfahrensschaltbild der Abgasreinigungsanlage in Mainzlar.....	126
Abb. 6.5 Gesamtkostendiagramm für Entstaubungsanlagen	128
Abb. 6.6 Investitionskostenbandbreitenvergleich zwischen KNV, TNV und RNV [55] [21] [44]	129
Abb. 6.7 Betriebskostenbandbreitenvergleich zwischen einer KNV, TNV und RNV [64] [65] [21].....	130
Abb. 6.8 Gesamtkostendiagramm für Nachverbrennungsanlagen.....	133
Abb. 7.1 Entscheidungsstammbaum für Staubminderungsmaßnahmen.....	135
Abb. 7.2 Entscheidungsstammbaum für NO _x -Minderungsmaßnahmen.....	136
Abb. 7.3 Entscheidungsstammbaum für Schwefeloxide	137
Abb. 7.4 Entscheidungsstammbaum für VOC-Minderungsmaßnahmen	138

9 Anhang

Rauchgasreinigungsverfahren Gasförmige anorganische Schadstoffe							
Firma Verfahrensangaben	Hellmich GmbH & Co. KG	Hellmich GmbH & Co. KG	Babcock Noell GmbH	Babcock Noell GmbH	Babcock Noell GmbH	CTU Conzepte Technik Umwelt AG	Steuler Anlagenbau GmbH & Co. KG
1. Anlagenbezeichnung	FKA (Fluor-Kaskaden-Absorber)	HKD-R	Schütttschichtfilter Typ BNG 2800 bzw. BNG 3800	Sprühabsorptionsverfahren	Kombiverfahren	Rauchgasentschwefelungsanlage	Rauchgaswäscher, Rauchgasentschwefelungsanlage
2. Verfahrensprinzip	Trockensorption mit oder ohne Schältechnik	Quasi- Trockensorption, Dosierung des Sorptionmittels in den Rauchgasstrom und nachgeschalteter Gewebefilter	Trockensorption in Kaskaden im Kreuz- Gegenstrom- Verfahren	Sprühabsorptionsverfahren mit nachgeschaltetem Gewebefilter (Quasi- trockene Abgasreinigung)	Nasswäscher mit vorgesaltetem Sprühtrockner und Gewebefilter	Quensch und mehrstufige Nasswäsche der Rauchgase	Nasswäscher als chemischer Wäscher bzw. Rauchgasent- schwefelung nach dem Kalkstein-/Gips-Verfahren
3. Abgeschiedene anorganische Schadstoffe	HF(sehr gut), SO ₃ (gut), SO ₂ und HCl (geringfügig)	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl (alle sehr gut)	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl, Staub	HF, HCl, SO ₂ , SO ₃ , und andere
4. Bevorzugt abgeschiedene anorganische Schadstoffe	HF-Minderung	HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl, Staub	– Kalkstein: HF, SO ₃ – Sorbocal G2/6: HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl – Sorbalit G: HF, SO ₃ , SO ₂ , HCl			SO ₂ , SO ₃ , auch Stäube	Insbesondere SO _x (SO ₂ + SO ₃)
5. Arbeitsbereich	– bis 300°C: Normalstahl – bis 450°C: 16MO3 hitzebeständiger Stahl – bis 800°C: 1.4713 hitzebeständiger Stahl	– bis 240°C – bei höheren Temperaturen kann mit Prozessluft oder Wärmetauscher bzw. Kühler gearbeitet werden	– bis 600°C für Sorptionmittel CaCO ₃ – bis 400°C für Sorptionmittel Ca(OH) ₂	– Eintrittstemperatur des Abgases: ≥ 140°C – Austrittstemperatur am Sprühabsorber ca. 140°C	– bis 600°C für Eintrittstemperatur des Abgases: ≥ 140°C – bis 400°C für Austrittstemperatur am Sprühabsorber: ca. 140°C – Austrittstemperatur am Wäscher: ca. 65°C	bis zu 300°C	– alle Temperaturen bis 400°C Rauchgas möglich – im Wäscher etwa 50-70°C

<p>6. Verwendetes Sorptionsmittel (chem. Zusammensetzung, Firmenbezeichnung, Kosten)</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: CaCO₃-Kalksplitt, ca. 30€/t – Sorptionsmittel 2: CaCO₃ + Ca(OH)₂, (Sorbical G) ca. 95€/t</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: Ca(OH)₂ (Kalkhydrat); spez. Oberfläche 18-22 m²/g, ca. 70€/t – Sorptionsmittel 2: Ca(OH)₂ spez. Oberfläche 42 m²/g, Sorbical Sp, ca. 145 €/t</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: CaCO₃ (90-99%), 25€/t – Sorptionsmittel 2: CaCO₃ (83%), Ca(OH)₂ (11%), Sorbical G2/6, 95€/t – Sorptionsmittel 3: Ca(OH)₂ (85-95%), Sorbalit G 160€/t</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: Branntkalk, 60-110€/t – Sorptionsmittel 2: Kalziumhydroxid, 100-165€/t</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: CaO, Branntkalk, 60-110€/t – Sorptionsmittel 2: Ca(OH)₂, 100-165€/t – Sorptionsmittel 3: CaCO₃ (Kalkstein), 65€/t</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: Ca(OH)₂ (Kalkhydrat 10-12%) – Sorptionsmittel 2: CaO (Branntkalk) – Sorptionsmittel 3: CaCO₃ (Kalkstein)</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: CaO + H₂O – Sorptionsmittel 2: Ca(OH)₂ + H₂O, 30€/t – Sorptionsmittel 3: CaCO₃ + H₂O, 10€/t</p>
<p>7. Abscheidegrade</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: HF: ca. 99% SO₂: 10% SO₃: 65% HCl: 5%– Sorptionsmittel 2: HF: ca. 99% SO₂: ca. 30-60% SO₃: 65-90% HCl: 25-40%</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: HF: ca. 99% SO₂: 85% SO₃: 99% HCl: 90%– Sorptionsmittel 2: HF: ca. 99% SO₂: 90% SO₃: 99% HCl: 90-98%</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: HF: 99% SO₂: - SO₃: 99% HCl: – Sorptionsmittel 2: HF: 99% SO₂: 70% SO₃: 99% HCl: 65%– Sorptionsmittel 3: HF: 99% SO₂: 90% SO₃: 99% HCl: 90%</p>	<p>– für alle Sorptionsmittel: HF: 99% SO₂: 95% SO₃: 99% HCl: 95%</p>	<p>– für alle Sorptionsmittel: HF: 99% SO₂: 95% SO₃: 99% HCl: 95%</p>	<p>– Sorptionsmittel1: HF: bis 99% SO₂: bis 99% SO₃: bis 99% HCl: bis 99%</p>	<p>– für Ca(OH)₂ oder CaCO₃: HF: > 98% SO₂: > 95% SO₃: > 60% HCl: > 98%</p>
<p>8. Rohstoffe/Abfälle, -Konsistenz</p>	<p>– mit Schältechnik: staubförmiges Reaktionsprodukt – ohne Schältechnik: reagiertes Kalksplitt-Granulat</p>	<p>staubförmiges Reaktionsprodukt</p>	<p>staubförmiges Reaktionsprodukt, Kalksplitt-Granulat</p>	<p>staubförmiges Reaktionsprodukt</p>	<p>staubförmiges Reaktionsprodukt</p>	<p>Gips und kleine Mengen Flüssigkeit</p>	<p>entwässerter Gips und ca. 10-15% Restfeuchte, abwasserfrei</p>
<p>9. Chemische Zusammensetzung des Abfalls aus Abgasreinigung</p>	<p>CaCO₃, CaF₂, CaSO₄, CaCl₂, CaSO₃</p>	<p>CaCO₃, CaF₂, CaSO₄, CaCl₂, CaSO₃</p>	<p>– Sorptionsmittel 1: CaCO₃, CaF₂, CaSO₃/4 – Sorptionsmittel 2+3: CaCO₃, Ca(OH)₂, CaF₂, CaSO₃/4, CaCl₂</p>	<p>CaCl₂ x 2H₂O CaSO₄ x 2H₂O, CaF₂</p>	<p>CaCO₃ als Sorptionsmittel: CaCl₂ x 2 H₂O CaSO₄ x 2 H₂O CaF₂ CaCO₃</p>	<p>96% CaSO₃ x 2H₂O + CaF₂ + Staub Abschlammung des Wäschers CaCl₂ (ca. 20 g/l) in kleinen Mengen (ca. 20 l/h)</p>	<p>CaCO₃ als Sorptionsmittel: Gips CaSO₄ x 2H₂O</p>

10. Abfallverwertung oder -beseitigung	Entsorgung auf Deponien, Verwertung in Zementindustrie, Einziegeln, teilweise Landwirtschaft	Entsorgung auf Deponien, Einziegeln, teilweise Landwirtschaft	Abfallmaterial Sorptionsmittel 1 Zumischung zum Rohstoff bei der Leichthochlochziegelherstellung	Deponierung	Deponierung, bei möglicher Gipserzeugung gegebenenfalls Verwertung	REA Gips (bis zu 95% TS) für die Bauindustrie Abschlammung in die Kläranlage	Kalkstein-/Gips-Verf.: Widerverwertung in Baustoffindustrie, Zementindustrie, Gipskartonplatten, NaOH: Abwasserreinigung
11. Betriebsdauer [h/a]	8760	8760	>8700	bis zu 8500	bis zu 8500	>8500	8000
12. Nutzungsdauer [a]	> 20	> 20	> 20	≤ 20	≤ 20	> 20	> 20
13. Investitionskosten (ohne Rohrleitungen, Lüfter und Fundamente)	– ohne Schältechnik: 100 000€ – mit Schältechnik: 120 000€	350000€	140 000 - 200 000€	ca. 450 000€	ca. 600 000€	1,5 - 1,8 Mio.€	ca. 2 Mio.€
14. Jährliche Betriebskosten (a) (ohne Elektroenergie) (b) Sorptionsmittel (c) Wartung/Reparaturen	a) ca. 130 000 kWhb) ca. 150 tc) ca. 3000€, ca. 50h	a) ca. 500 000 kWhb) Sorptionsmittel 1: ca. 550t Sorptionsmittel 2: ca. 400tc) ca. 15000€, 250h	a) ohne Schälmaschine: 4 000kWh mit Schälmaschine: 40 000kWh Sorbocal: 4000 kWh Sorbalit: 8000 kWhb) ohne Schälmaschine: 470t mit Schälmaschine: 290t Sorbocal: 1900t Sorbalit: 1500tc) ohne Schälmaschine: 1000€ mit Schälmaschine: 3500€ Sorbocal: 1000€ Sorbalit: 2000€	a) ca. 480 000 kWhb) ca. 385tc) ca. 13 000€	a) ca. 610 000 kWhb) CaCO ₃ : ca.290t CaO oder Ca(OH) ₂ : ca. 200tc) ca. 18 000€	a) ca. 561 000 kWhb) Ca(OH) ₂ 95%: 438tc) ca. 3 000€, ca.50h	a) ca. 300kWhb) 400tc) keine Angabe
15. Druckverlust/Lüfterleistung	– 30daPa mit CaCO ₃ 4 kW zusätzlich und 12 kW gesamt – 50daPa mit Sorbocal G 6 kW zusätzlich 14 kW gesamt	250 daPa 28 kW zusätzlich, 36 kW gesamt	30 daPa/2,5 kW – Sorbocal: 25 daPa/2 kW – Sorbalit: 50 daPa/4 kW	ca. 40 daPa/ca. 16 kW	ca. 400 daPa/ca. 25 kW	17mbar, 30 kW Antriebsleistung	ca. 10-12 mbar

16. Aufstellungsbedingungen	<ul style="list-style-type: none"> – Freiluft – in Halle möglich – Platzbedarf: 4m x 5m x 16 m (L x B x H) – Platzbedarf Fundament: 7m x 7m (L x B) inkl. Ventilator und Kamin 	<ul style="list-style-type: none"> – Freiluft – in Halle möglich – Platzbedarf: 3,5m x 7m x 12 m (L x B x H) – Platzbedarf Fundament: 10m x 15m (L x B) inkl. Ventilator und Kamin 	<ul style="list-style-type: none"> – Freiluft – in Halle möglich – Platzbedarf: 4m x 4m x 13-18 m (L x B x H) 	<ul style="list-style-type: none"> – sowohl Innen- als auch Außenaufstellung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> – sowohl Innen- als auch Außenaufstellung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> – Freiluft – in Halle möglich – Platzbedarf: 12m x 8m x 12 m (L x B x H) 	<ul style="list-style-type: none"> – Freiluft – in Halle möglich – Höhe: >30m Durchmesser: ca. 2,8m – Gesamt: 10 x 10m (L x B)
17. Einsatz der Abgasreinigung seit wann? a) Allgemein b) In der Ziegelindustrie	a) 1984 b) 1984	a) 1979 b) 1979	a) 1990 b) 1986	a) 1990 b) noch nicht	a) 1990 b) noch nicht	a) 1986 b) 1986	a) 1980 b) ca. 1990 in der Blähtonindustrie
18. Anzahl der Anlagen a) Gesamt/Weltweit b) davon Ziegelindustrie weltweit c) davon Ziegelindustrie Deutschland	a) ca. 500 b) ca. 450 c) ca. 200	a) 20 b) 20 c) 0	a) ca. 250 b) ca. 180 c) ca. 100	a) ca. 10 b) 0 c) 0	a) 5 b) 0 c) 0	a) 3 b) 2 c) 1	a) ca. 70 b) unbekannt c) 2
20. Quelle	Ziegelindustrie International	Ziegelindustrie International	Ziegelindustrie International	Ziegelindustrie International	Ziegelindustrie International	Ziegelindustrie International	Ziegelindustrie International

Einzelne Anlagenkosten für Trieben mit Schachttöfen:

Anlagenkonzept 1	Kosten
RNV - TO (2Bett-700)	1.190.000
RNV – Basisvariante	988.000
SNCR-Vorbereitung der RNV	58.000
SNCR Einbau	144.000
RNV - SO (3Bett-075)	327.000
RNV – Basisvariante	327.000
Abschlag auf (2Bett-075)	-80.000
NH3 Wasser Tanklager + Pumpe	71.000
SCR - SO	218.000
Einspritzkühler	102.000
Aufschlag Verdampfungskühler	218.000
Filter – TO (Ca(OH)₂ 70000Nm³/h)	1.209.000
Schlauchfilter	634.000
Additivdosierung	308.000
Reststoffausschleusung + Silo	267.000
Filter – SO (NaHCO₃ 7000Nm³/h)	670.000
Schlauchfilter	205.000
Additivdosierung	236.000
Reststoffausschleusung + Silo	229.000
NOx,SOX-Analytik (4Stk)	119.000
Verrohrung	483.000
Rohrleitung	220.000
Außenisolierung	166.000
Klappen/Antrieb/Verkabelung	97.000
Stahlbau	412.000
Tragkonstruktion	275.000
Bühnen & Begehung	137.000
Fundamente	156.000
Gesamtanlage (+/- 15%)	4.957.000

Anlagenkonzept 2a	Kosten
RNV - TO (2Bett-800)	1.235.000
RNV – Basisvariante	1.026.000
SNCR-Vorbereitung der RNV	65.000
SNCR Einbau	144.000
NH3 Wasser Tanklager + Pumpe	71.000
SCR – Vorwämbrenner	28.000
SCR - SO	218.000
Einspritzkühler	102.000
Aufschlag Verdampfungskühler	218.000
Filter – TO (Ca(OH)₂ 70000Nm³/h)	1.209.000
Schlauchfilter	634.000
Additivdosierung	308.000
Reststoffausschleusung + Silo	267.000
Filter – SO (NaHCO₃ 7000Nm³/h)	670.000
Schlauchfilter	205.000
Additivdosierung	236.000
Reststoffausschleusung + Silo	229.000
NOx,SOX-Analytik (4Stk)	119.000
Verrohrung	492.000
Rohrleitung	214.000
Außenisolierung	155.000
Klappen/Antrieb/Verkabelung/Gebläse	123.000
Stahlbau	367.000
Tragkonstruktion	257.000
Bühnen & Begehung	112.000
Fundamente	130.000
Gesamtanlage (+/- 15%)	4.643.000

Berechnung Mittelwert Abgasmenge und Abgastemperatur für Radenthein

Berechnung Mittelwert Abgasmenge und Abgastemperatur Radenthein					
	Datum	Schiebetempo	Abgasmenge	Brand	Abgastemperatur
		[Wagen pro Tag]	[Nm ³ /h trocken]	[°C]	[°C]
Tunnelofen 1	11.12.2002	14	17.400	1760	200-250
	16.08.1999	13	20.830	1760	233
	16.08.2002	13	17.900	1760	296
	19.11.2002	14	17.400	1760	196-249
	08.04.1993	14	13.000	1700	170
		Summe	17306		230
Tunnelofen 3	16.08.1999	20	26.130	1600	188
	16.08.2002	15	6860	1660	307
	11.12.2002	42	17.400	1550	198-220
	15.04.2003	45	17.500	1550	434
		Summe	16972,5		285
		Gesamt TO 1+TO3	34.279		257