

1. Forschungsthema

NO_x-Minderung bei Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie durch Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Technik

2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Drehofenanlagen der Zementindustrie sind genehmigungsbedürftige Anlagen und unterliegen umweltrechtlich u.a. den Anforderungen der TA Luft. Für Zementwerke, die Abfälle als Ersatzbrennstoffe einsetzen, gelten zudem die Regelungen der 17. BImSchV. Um den steigenden Anforderungen insbesondere hinsichtlich der Stickoxidreduzierung nachkommen zu können, sind die Zementwerke darauf angewiesen, geeignete NO_x-Minderungstechniken anzuwenden. Primärmaßnahmen zur NO_x-Minderung in der Hauptfeuerung von Drehofenanlagen der Zementindustrie gelten in Deutschland mittlerweile als weitgehend ausgeschöpft. Bei Vorcalcinieranlagen mit Tertiärluftleitung besteht als zusätzliche Primärmaßnahme die Möglichkeit zur NO_x-Minderung durch gestufte Feuerungsführung im Calcinator. Im Rahmen eines vorangegangenen AiF-Forschungsvorhabens wurden die mit diesem Verfahren erreichbaren NO_x-Minderungspotentiale intensiv untersucht und Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei vielen Vorcalcinieranlagen allein mit dieser Maßnahme ein Emissionsniveau von weniger als 500 mg NO₂/m³ nicht unter allen Betriebsbedingungen gewährleistet werden kann. Diese Anlagen sind auf sekundäre NO_x-Minderungsverfahren angewiesen. Das einzige sekundäre Minderungsverfahren, das in der Zementindustrie als Stand der Technik gilt, ist das SNCR-Verfahren. Allerdings war bisher nicht geklärt, ob und unter welchen Bedingungen die beiden Verfahren (gestufte Feuerung und SNCR) miteinander kombiniert werden können.

Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Verfahren

Die im Rahmen des vorangegangenen AiF-Forschungsprojektes durchgeführten Tastversuche haben gezeigt, dass die bei der Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Verfahren zu beobachtende Erhöhung der CO-Emission auf eine Wechselwirkung zwischen beiden Verfahren zurückzuführen ist. Reaktionskinetische Betrachtungen führen zu der Vermutung, dass zwischen der SNCR-Reaktion und der CO-Oxidation eine Konkurrenzsituation besteht, da beide Reaktionen in hohem Maße von der Konzentration an OH-Radikalen abhängen. Um Wechselwirkungen zwischen der gestuften Verbrennung und dem SNCR-Verfahren möglichst gering zu halten, wurde verschiedentlich empfohlen, beide Verfahren nach Möglichkeit räumlich voneinander zu trennen. Dies würde bedeuten, dass das SNCR-Reduktionsmittel nur in der Ausbrandzone zugeführt werden kann. Wenn jedoch die Verweilzeit in dieser Zone nicht ausreicht oder die Temperatur zu niedrig ist, um einen vollständigen Ammoniak-Umsatz zu erzielen, kann es zum Auftreten von Ammoniakschlupf kommen. Es war deshalb zu überprüfen, inwieweit dies auch für die Anwendung im Calcinator zutrifft. Bislang lagen auch noch keine detaillierten Erkenntnisse über den NH₃-Schlupf und die Anreicherung von Ammoniumverbindungen im äußeren Kreislauf von Anlagen mit gestufter Feuerung im Calcinator und SNCR-Verfahren vor.

Weiterhin war nicht bekannt, in wie weit es in Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie sinnvoll ist, Reduktionsmittel in die sauerstoffarme Zone der gestuften Verbrennung zu geben. Dadurch wäre genügend Verweilzeit für den Reduktionsmittelumsatz gegeben. Für eine entsprechende Optimierung wäre es zudem wichtig zu wissen, wie viel zusätzliche Verweilzeit für den CO-Ausbrand benötigt wird, wenn dieser durch die Reduktionsmittelzugabe gestört wird. Die Ergebnisse des vorangegangenen AiF-Forschungsprojektes haben gezeigt, dass Kalkstein eine katalytische Wirkung auf die Reaktionen zwischen NH₃ und NO hat. Quantitative Aussagen über den Einfluss von Ofenmehl auf die NO_x-Minderung lassen sich bisher jedoch nicht treffen. Sollte sich herausstellen, dass Ofenmehl einen starken Einfluss auf die SNCR-Reaktion hat, könnte die Reduktionsmittelaufgabe entsprechend optimiert werden.

3. Forschungsziel/Lösungsweg

3.1. Forschungsziel

Ziel des Forschungsvorhabens war es deshalb, die NO_x -Minderung im Calcinator durch zusätzliche Anwendung des SNCR-Verfahrens zu erhöhen und gleichzeitig einen vollständigen Ausbrand der Brennstoffe sicherzustellen. Dabei musste gewährleistet sein, dass sich durch die Maßnahmen keine negativen Auswirkungen auf den Ofenbetrieb oder die Produktqualität ergeben. Dazu wurden im Rahmen von 4 Betriebsversuchen und Laborversuchen die Grenzen des Verfahrens hinsichtlich seiner möglichen NO_x -Minderungswirkung ausgelotet. In diesem Zusammenhang wurde auch untersucht, inwieweit Ammoniak-schlupf auftritt und inwieweit dieser zu einer Erhöhung der Ammoniak-Emissionen oder zur Anreicherung von Ammoniumverbindungen im äußeren Kreislauf führen kann.

3.2. Lösungsweg

Untersuchungen im Labor

Im Labor konnten die für den NO-Abbau relevanten Parameter gezielt und weitgehend unabhängig voneinander variiert werden. An einem im Forschungsinstitut vorhandenen Laborofen wurden Versuchsreihen durchgeführt. Ziel der Versuche war es, die für die SNCR-Reaktion optimale O_2 - und CO-Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen unter An- bzw. Abwesenheit von Ofenmehl zu bestimmen.

Durch Variation der O_2 - und CO- Konzentration und der Temperatur konnten unterschiedliche Zonen im Calcinator simuliert werden, an denen eine Reduktionsmittelzufuhr erfolgen kann. Die gemessenen NH_3 - und CO-Umsatzraten gaben Hinweise auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und damit auf die benötigten Verweilzeiten. Um den Einfluss von Ofenmehl auf die NO-Abbaureaktionen zu untersuchen, wurden zudem Feststoffproben in den Laborreaktor eingebracht.

Untersuchungen an Industrieanlagen

Die Betriebsversuche wurden an insgesamt 4 Drehofenanlagen unterschiedlicher Bauart (2 Bauarten) durchgeführt. Auf diese Weise konnten repräsentative Ergebnisse erzielt werden, die sich anschließend an allen anderen Vorcalcinieranlagen anwenden lassen. Um die Auswirkungen des SNCR-Betriebes auf den Prozess zu untersuchen, wurden die Konzentrationen an NH_3 , NO_x , CO, O_2 und an organischen Verbindungen im Reingas bzw. im Rohgas gemessen.

Zusätzlich wurden in Kurzzeitversuchen

- die optimale Eindüsestelle für das Reduktionsmittel (an 2 Ofenanlagen)
- unterschiedliche NH_3/NO -Molverhältnisse (an 2 Ofenanlagen)
- der Ablauf des CO-Ausbrands und des NO-Abbaus sowie
- der Einfluss der Luftzahl in der Reduktionszone in Verbindung mit dem SNCR-Verfahren untersucht.

Aus den Ergebnissen lassen sich Aussagen über die für den NO- und CO-Abbau nötigen Verweilzeiten treffen. Um Optimierungsansätze zu erarbeiten, wurden in einer weiteren Versuchsreihe die Betriebseinstellungen der Calcinatorfeuerung variiert. Aufbauend auf den Kurzzeitversuchen wurde dann in Langzeitversuchen die Auswirkungen des optimierten Verfahrens auf die Anreicherung von Ammoniumverbindungen im äußeren Kreislauf und die damit möglicherweise auftretenden NH_3 -Emissionen bei zwei Ofenanlagen unterschiedlicher Bauart untersucht.

4. Ergebnisse

Die Versuche haben gezeigt, dass die SNCR-Reaktion in Vorcalcinieröfen mit gestufter Verbrennung in einem sehr weiten O_2 - bzw. CO-Konzentrationsbereich effektiv ablaufen kann. Entgegen früherer Erfahrungen kann das Reduktionsmittel grundsätzlich sowohl in der Reduktions- als auch in der Ausbrandzone zugegeben werden. Von sehr maßgeblicher

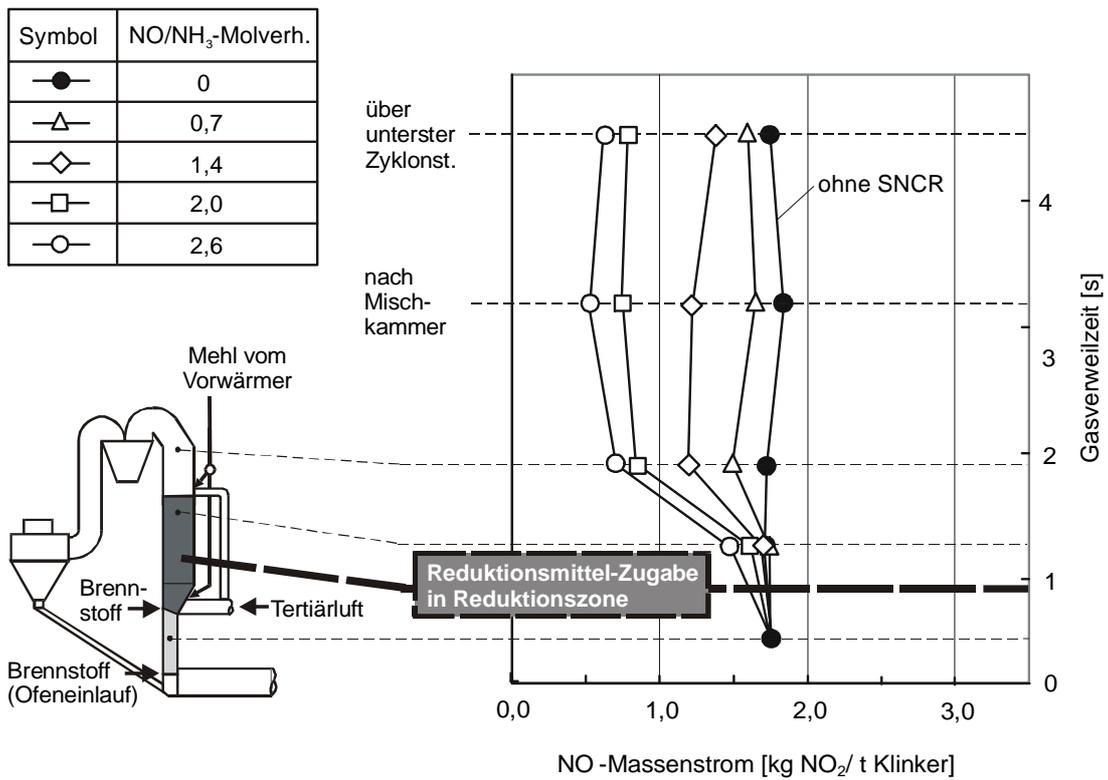
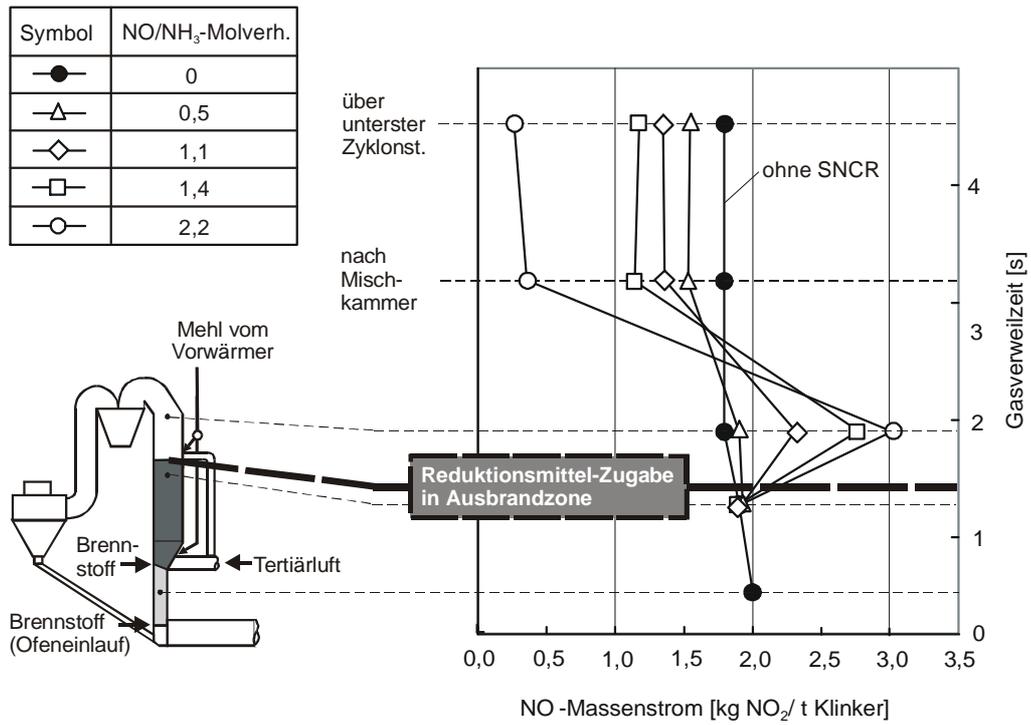


Bild 1: NO-Massenstromprofile bei Zugabe des SNCR-Reduktionsmittels in der Ausbrandzone (oben) und in die Reduktionszone (unten) der gestuften Verbrennung

Bedeutung für die Wirksamkeit des SNCR-Verfahrens bei Anwendung im Calcinator ist eine schnelle und gleichmäßige Einmischung des Reduktionsmittels in den NO-beladenen Gastrom. Wird das Reduktionsmittel zu langsam eingemischt oder bilden sich aufgrund unvollständiger Mischung Reduktionsmittelsträhnen, wird das Reduktionsmittel zum Teil zu

NO oxidiert, was dazu führt, dass der Wirkungsgrad des SNCR-Verfahrens absinkt (siehe Bild 1). Die Messungen zeigen, dass die Oxidationsreaktion auch bei den für die SNCR-Reaktion relativ niedrigen Temperaturen von 850°C im Calcinator gegenüber der NO-Abbaureaktion nicht vernachlässigt werden kann. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass durch die katalytische Wirkung von CaO eine Verschiebung des SNCR-Temperaturfensters zu niedrigen Temperaturen hin stattfindet. Die Oxidationsreaktion wird insbesondere durch hohe Sauerstoffkonzentrationen begünstigt. Diese Aussagen werden durch die durchgeführten Laborversuche bestätigt. Aus den Versuchen wird auch deutlich, dass die Anwesenheit von Ofenmehl einen merkbaren Einfluss auf die im Calcinator ablaufenden Reaktionen hat. Insbesondere wird durch die Anwesenheit von Ca-haltigen Reagenzien die NO Reduktion mittels Ammoniak oberhalb von 800 °C scheinbar bevorzugt. Dazu sollten jedoch die Sauerstoffkonzentrationen deutlich niedriger sein als die CO-Konzentrationen. Erst bei diesen Verhältnissen werden hohe Minderungsraten erreicht. Bei Sauerstoffüberschuss wird die NO-Bildung mit zunehmender Temperatur bevorzugt.

Wechselwirkungen mit der Verbrennung

Bei den durchgeführten Betriebsversuchen konnte ebenso nachgewiesen werden, dass der CO-Ausbrand durch die SNCR-Reaktion verzögert wird (siehe Bild 2). Eine merkbare Verzögerung trat im Wesentlichen dann auf, wenn das Reduktionsmittel in der reduzierenden Zone aufgegeben wurde. In dieser Zone, wurden zum Teil hohe CO-Konzentrationen und niedrige Sauerstoffkonzentrationen festgestellt. Bei diesen Bedingungen wird, so bestätigen dies auch die Laborversuche, im Wesentlichen die NO-Reduktion bevorzugt. Die bei der CO-Oxidation zusätzlich gebildeten OH-Radikale werden größtenteils für die SNCR-Reaktion aufgebraucht. Die Oxidation von CO zu CO₂ wird dadurch gehemmt. Dies liegt darin begründet, dass die SNCR-Reaktion schneller abläuft als die CO-Oxidation.

Die Verzögerung der CO-Oxidation kann sich auf die CO-Emission auswirken, wenn die Verweilzeit im Calcinator für einen vollständigen CO-Ausbrand nicht ausreichend ist. Wie bereits an anderer Stelle festgestellt, besteht in diesem Fall zwischen der CO-Emission und dem NH₃/NO-Molverhältnis ein unmittelbarer Zusammenhang. Anhand der erhaltenen Versuchsergebnisse lässt sich zeigen, dass dieser Zusammenhang nicht - wie bisher vermutet - exponentiell, sondern linear verläuft. Wenn die CO-Konzentration im Rohgas mit Anwendung des SNCR-Verfahrens ansteigt, kann als Gegenmaßnahme die Luftzahl in der Reduktionszone der gestuften Feuerung zur Verbesserung des CO-Ausbrandes angehoben werden. Dadurch stehen mehr OH-Radikale für die CO-Oxidation zur Verfügung. Dies hat allerdings den Nachteil, dass zur Kompensierung der geringeren NO_x-Minderungswirkung mehr Reduktionsmittel zugegeben werden muss. Im Sinne einer ganzheitlichen Optimierung kann es sogar sinnvoll sein, die Anlage ohne Stufenverbrennung zu betreiben und die NO_x-Minderung ausschließlich mit dem SNCR-Verfahren durchzuführen.

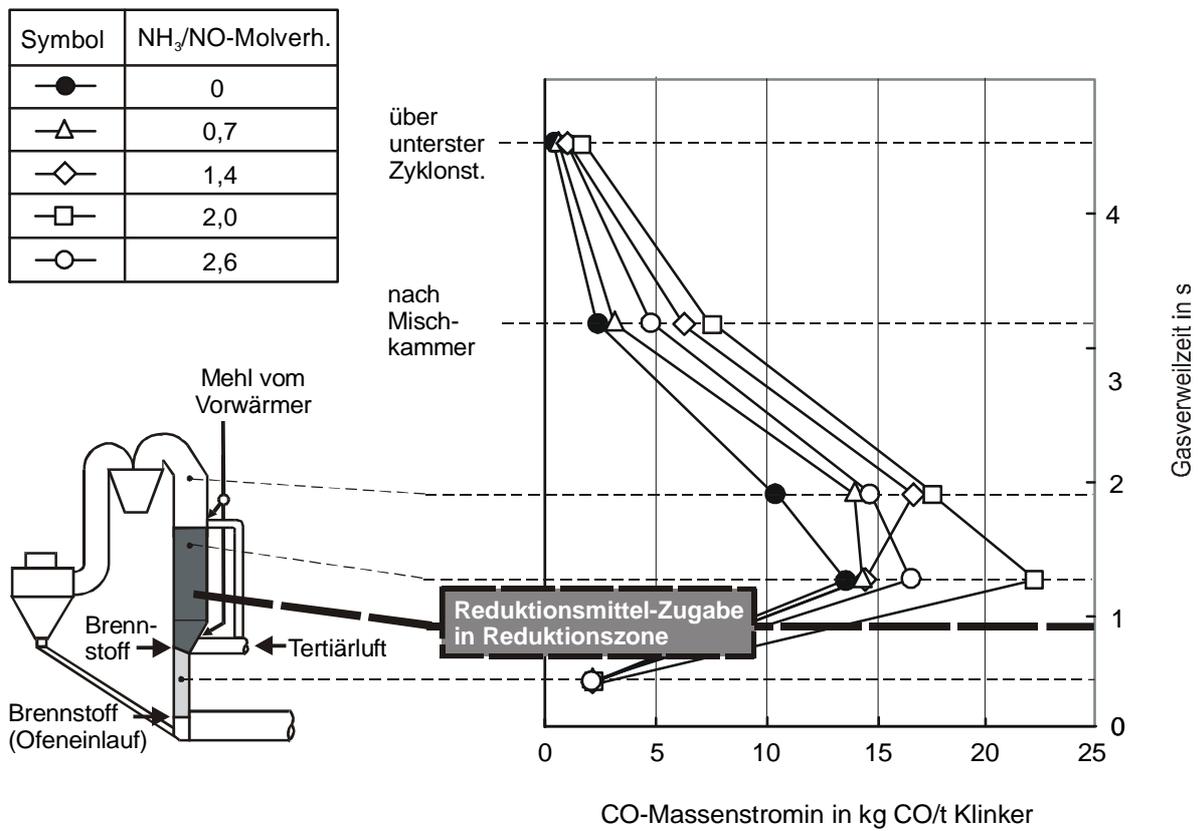
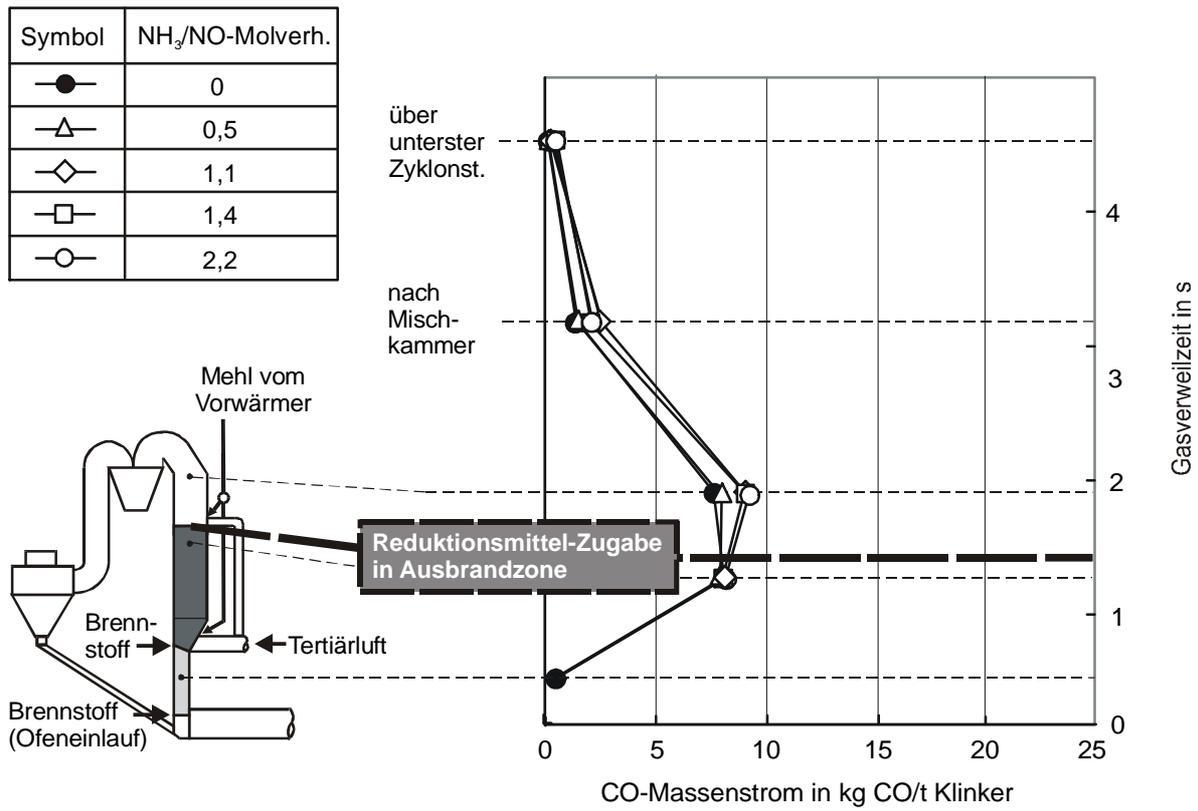


Bild 2: CO-Massenstromprofile bei Zugabe des SNCR-Reduktionsmittels in der Ausbrandzone (oben) und in die Reduktionszone (unten) der gestuften Verbrennung

Ort der Reduktionsmittelzugabe

Dass sich bei Versuchen meistens eine höhere NO_x -Minderung ergab, wenn das Reduktionsmittel in die Ausbrandzone statt in die Reduktionszone gegeben wurde, zeigt, dass die Minderung der Stickstoffoxide nicht nur von den jeweiligen Gaskonzentrationen vor Ort sowie der Temperatur abhängig ist, sondern auch von der Einmischung des Reduktionsmittels abhängt (siehe Bild 1). Zwar wird in der Ausbrandzone aufgrund höherer Sauerstoffkonzentrationen die Konkurrenzreaktion zur SNCR-Reaktion - die Oxidation des Reduktionsmittels zu NO - begünstigt. Da aber in der Ausbrandzone eine höhere Turbulenz vorherrscht, findet eine intensivere Einmischung des Reduktionsmittels statt und die NO -Abbaurate liegt entsprechend hoch. Offenbar überwiegt der positive Einfluss der Mischung gegenüber dem des höheren Sauerstoffgehaltes. Dass bei Zugabe des Reduktionsmittels in Zonen hoher Strömungsturbulenz die höchsten NO_x -Minderungsraten erreicht werden können, wurde auch bereits bei Verbrennungsanlagen mit zirkulierender Wirbelschicht festgestellt. Das Temperaturniveau von 850°C in der Ausbrandzone reicht aus, um bei einem NH_3/NO -Molverhältnis von ca. 1,5 eine NO_x -Minderung zwischen 30 und 65% zu erzielen.

Ein besonders günstiger Aufgabort für das Reduktionsmittel ist die Stelle kurz vor der Mischkammer. Zum Einen wird dadurch sichergestellt, dass das Reduktionsmittel kurz nach der Zugabe intensiv mit den Abgasen vermischt wird. Zum Anderen ist die CO -Verbrennung an dieser Stelle bereits recht weit fortgeschritten, so dass es kaum noch zu Wechselwirkungen zwischen CO -Ausbrand und SNCR-Reaktion kommt. Nach der Mischkammer besteht zudem in der Regel noch eine ausreichende Gasverweilzeit, um die Verzögerung des CO -Ausbrandes wieder aufzufangen.

NH_3 -Schlupf und Auswirkungen auf den äußeren Kreislauf

Zusätzlich zu den Messungen im Bereich des Calcinator wurden an zwei Ofenanlagen die Auswirkungen des SNCR-Verfahrens auf die Anreicherung von Ammoniumverbindungen im äußeren Kreislauf und die damit möglicherweise auftretenden NH_3 -Emissionen untersucht. Über Langzeitversuche an den Ofenanlagen unterschiedlicher Bauart lässt sich die Anreicherung im äußeren Kreislauf systematisch bestimmen. Dazu wurde die jeweilige Anlage über mehrere Wochen konstant, d. h. mit konstanter Reduktionsmittelzugabe oder konstantem NO_x -Zielwert, gefahren, bis sich die Kreisläufe vollständig aufgebaut hatten.

Mit zunehmendem NH_3/NO -Molverhältnis nimmt der Ammoniak-Schlupf zu – bei Molverhältnissen über 1,5 auch deutlich. Die Zugabe in die Ausbrandzone war in dieser Hinsicht nicht nachteiliger als die Zugabe in die Reduktionszone, obwohl weniger Verweilzeit für die SNCR-Reaktion zur Verfügung stand. Insbesondere in den Direktbetriebsphasen können bei sehr hohen Molverhältnissen signifikante NH_3 -Emissionen auftreten (bis zu 200 mg/m^3). In den Verbundbetriebszeiten wurde hingegen – auch bei hohen NH_3/NO -Molverhältnissen - kein nennenswerter NH_3 -Schlupf beobachtet. In der Rohmühle kommt es folglich zu einer sehr effektiven Einbindung des Ammoniaks. Dadurch bedingt kann es zu einer Anreicherung von Ammonium-Verbindungen im äußeren Kreislauf kommen. Die Ammonium-Gehalte in den Filterstäuben und den Mehlen können mit zunehmendem Reduktionsmitteleinsatz bzw. fallender NO_x -Emission ansteigen (siehe Bild 3). Inwiefern diese Effekte durch die Optimierung der Eindüsung des Reduktionsmittels bzw. der Betriebsführung vermieden bzw. gemindert werden können, soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

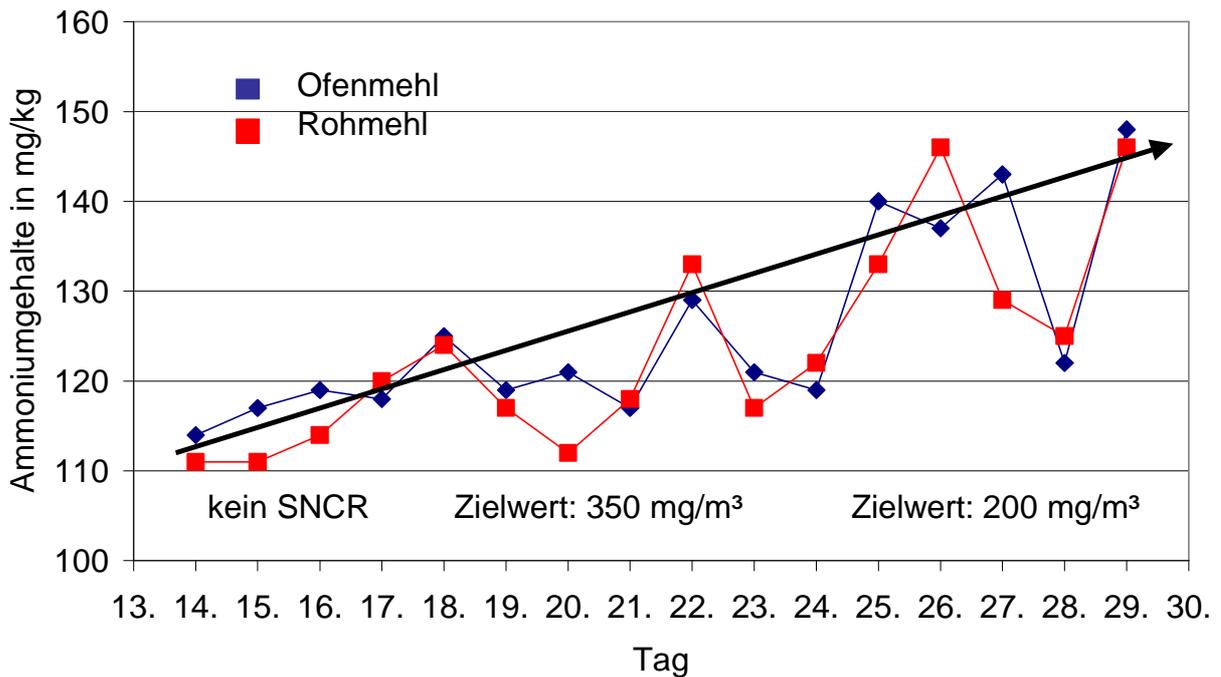


Bild 3: Ammoniumgehalte im Rohmehl und Ofenmehl bei unterschiedlichen NO_x -Grenzwerten an einer Vorcalcineranlage

5. Zusammenfassung

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen aus den durchgeführten Untersuchungen treffen:

- An Vorcalcineranlagen lassen sich durch Kombination der gestuften Feuerung und des SNCR-Verfahrens NO_x -Emissionen von weniger als 500 mg/m^3 gesichert einhalten
- Unter gewissen Umständen kann - in Hinblick auf die NO_x -Minderung und eine gleichzeitige Optimierung des CO-Ausbrandes - das SNCR-Verfahren alleine effektiver sein als die Kombination mit der gestuften Verbrennung.
- Es konnten zum Teil sehr hohe Reduktionsraten erreicht werden (bis zu 90 %-Minderung).
- Allerdings nimmt mit zunehmendem NH_3/NO -Molverhältnis der Ammoniak-Schlupf teilweise deutlich zu.
- Die Variation der Luftzahl in der Reduktionszone hat einen merkbaren aber keinen signifikanten Einfluss auf die NO_x -Minderung durch das SNCR-Verfahren.
- Die Reduktionsmittelzugabe in die Ausbrandzone ist gegenüber der Zugabe in der Reduktionszone zu bevorzugen, wenn die Luftzahlen in der Reduktionszone niedrig sind. Die optimale Zugabestelle muss jedoch individuell erprobt werden, da die Effektivität von vielen Faktoren bestimmt wird (Temperatur, Brennstoffeigenschaften, Verweilzeit, O_2 -; NO und CO -Konzentration, Einmischung des Reduktionsmittels sowie Mehlaufgabe)
- Bei allen Versuchen nahm die NO_x -Minderung mit ansteigendem NH_3/NO -Molverhältnis zu.
- Allerdings nehmen (v.a. bei Zugabe des Reduktionsmittels in die Reduktionszone) auch die Wechselwirkungen und damit die Auswirkungen auf den CO-Ausbrand zu.
- Zur Verminderung des Ammoniak-Schlupfes sind insbesondere die Zudosierung des Reduktionsmittels zu optimieren.
- Im Direktbetrieb konnten Ammoniak-Emissionen von bis zu 250 mg/m^3 bei einem NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3 ermittelt werden.

- Im Verbundbetrieb lagen die Ammoniak-Emissionen an den untersuchten Ofenanlagen größtenteils bei Werten um 10 mg/m³ oder weniger.
- In der Rohmühle kommt es folglich zu einer sehr effektiven Einbindung des Ammoniaks.
- Dadurch bedingt kommt es zu einer Anreicherung von Ammonium-Verbindungen im äußeren Kreislauf. Die Ammonium-Gehalte in den Filterstäuben und den Mehlen steigen mit zunehmendem Reduktionsmitteleinsatz.
- Der Kreislauf kann durch die Ausschleusung von Filterstaub entlastet werden.
- Zur Untersuchung dieser Effekte bzw. zur Optimierung der Eindüsung sowie der Entlastung sollten jedoch weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden.