

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 13552 N
Bewilligungszeitraum: 01.03.2003 – 31.05.2005
Forschungsthema: **Integrierte Optimierung der sekundären NO_x- und SO₂-Minderung an Drehofenanlagen der Zementindustrie**

1 Einleitung

Drehofenanlagen der Zementindustrie sind genehmigungsbedürftige Anlagen und unterliegen umweltrechtlich u.a. den Anforderungen der TA Luft und (bei Einsatz von Abfallbrennstoffen) der 17. BImSchV. Beim Betrieb der Ofenanlagen sind Emissionsgrenzwerte für bestimmte Abgaskomponenten, u.a. für Staub, Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffoxide (NO_x), einzuhalten und infolgedessen oft Emissionsminderungsmaßnahmen anzuwenden. Durch die Europäische IVU-Richtlinie (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) wurden neue Akzente im anlagenbezogenen Umweltschutz gesetzt. Ziel dieser Richtlinie ist ein harmonisierter, integrierter Umweltschutz. Umweltbelastungen durch industrielle Produktionsprozesse auf Boden, Wasser und Luft sollen demnach unter Einbeziehung der Abfallwirtschaft in ihrer Gesamtheit verringert werden. Bei der Erteilung von Genehmigungen und der Festlegung von Grenzwerten sollen auch wirtschaftliche Aspekte, die allgemeine Umweltsituation in der Umgebung der Anlage und die Auswirkungen von möglichen Emissionsminderungsmaßnahmen auf den gesamten Produktionsprozess berücksichtigt werden. Zur Verminderung der Emissionen sollen so genannte "Beste Verfügbare Techniken" (BVT; engl.: BAT) angewendet werden.

Eine Zusammenstellung und Beschreibung von BVT-Maßnahmen zur Minderung der Staub-, NO_x- und SO₂-Emissionen liegt in dem BVT-Merkblatt (engl.: BREF Document; Best Available Techniques Reference Document) für die Zementindustrie bereits vor. Während die Einhaltung der Staub-Grenzwerte mit den etablierten Techniken (Elektrofilter, Gewebefilter) in der Regel keine Probleme bereitet, bestehen bei der NO_x- und SO₂-Minderung noch Fragen hinsichtlich einer umweltverträglichen und wirtschaftlichen Anwendung möglicher Minderungsverfahren. Als leistungsfähige und relativ kostengünstige Techniken gelten nach dem BVT-Merkblatt das SNCR-Verfahren zur NO_x-Minderung (selektive nicht-katalytische Reduktion) und das Trockenadditiv-Verfahren zur SO₂-Minderung. Beide Sekundärmaßnahmen werden in der deutschen Zementindustrie bereits erfolgreich an vielen Ofenanlagen angewendet und ermöglichen in der Regel die Einhaltung der TA Luft-Grenzwerte für NO_x (500 mg/m³) und SO₂ (350 mg/m³). Bei Einsatz von Sekundärbrennstoffen kommen aber die Regelungen der 17. BImSchV zum Tragen mit einem Emissionsgrenzwert für SO₂ von 50 mg/m³ (Ausnahmen möglich bei rohmaterialbedingten Emissionen) und einem Grenzwert von 500 mg/m³ für NO_x (bis 60% Abfalleinsatz). Bei einem Sekundärbrennstoffanteil über 60% soll für die Komponente NO_x eine Mischungsrechnung angewendet werden, wodurch nach einer Übergangszeit bis zum 30.10.2007 Grenzwerte bis 200 mg/m³ (bei 100% Sekundärbrennstoffanteil) resultieren können.

Durch diese Entwicklungen im Umweltrecht werden erhöhte Anforderungen an die Emissionsminderungsmaßnahmen für NO_x und SO₂ gestellt. Deshalb werden in der Zementindustrie Untersuchungen zur Auslotung des Minderungspotentials dieser Verfahren durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass mit zunehmender Minderungsleistung die Effektivität beider Verfahren abnimmt, das Kosten-Nutzen-Verhältnis ungünstiger wird und beim SNCR-

Verfahren der auftretende NH_3 -Schlupf eine zunehmende Bedeutung erlangt. Das bedeutet, dass bei einer Optimierung dieser Minderungsmaßnahmen nicht nur die erreichbare Minderungsrate bzw. das erreichbare Emissionsniveau zu berücksichtigen sind, sondern auch die Wirtschaftlichkeit sowie die mögliche Beeinflussung des Produktionsprozesses und der gesamten Emissionssituation.

Bei dem durchgeführten Forschungsprojekt war es daher ein Ziel, Minderungspotentiale für beide Sekundärmaßnahmen zu ermitteln, d.h. die im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen erreichbaren SO_2 - und NO_x -Emissionsniveaus. Während bei den bisherigen Optimierungsversuchen das Augenmerk stets auf eine bestimmte, einzelne Abgaskomponente gerichtet war, wurde in dem durchgeführten Forschungsprojekt ein integrativer Ansatz verfolgt, d.h. die Emissionsminderung in ihrer Gesamtheit betrachtet. Dabei wurden die mögliche gegenseitige Beeinflussung beider Minderungsverfahren (SNCR- und Trockenadditiv-Verfahren) und insbesondere die Auswirkungen auf den NH_3 -Schlupf bzw. auf Ammoniumanreicherungen im Prozess untersucht.

Insgesamt sollte das Forschungsprojekt dazu beitragen, den Einsatz bewährter Minderungsverfahren auch zukünftig zu ermöglichen. Alternative Sekundärmaßnahmen wie z.B. das SCR-Verfahren zur NO_x -Minderung (selektive katalytische Reduktion) bzw. Nasswäscher zur SO_2 -Minderung wären beim Klinkerbrennprozess nur mit weitaus höherem Aufwand und zu deutlich höheren Kosten anwendbar.

2 Versuchsdurchführung

Es ist davon auszugehen, dass das Verhalten von SO_2 und NH_3 im Abgasweg durch verschiedene Parameter beeinflusst wird. Zur Untersuchung dieser Effekte wurden Versuche durchgeführt, bei denen die NO_x - und SO_2 -Minderungsziele variiert wurden, um die dabei auftretenden Veränderungen der Emissionssituation oder die Auswirkungen auf den Prozess zu erfassen und zu deuten. Dazu wurden Kurzzeitversuche durchgeführt, bei denen sprunghafte Änderungen der Reduktionsmittel- und Adsorbenaufgabe innerhalb von wenigen Stunden vorgenommen wurden, und Langzeitversuche mit erniedrigtem NO_x -Zielwert über die Dauer von mehreren Tagen. Aufgrund der besonderen Aktualität wurde bei den Versuchen auch die Erreichbarkeit eines NO_x -Zielwertes von 200 mg/m^3 untersucht (entsprechend der unteren Grenze des so genannten BAT-Niveaus für NO_x). Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf den NH_3 -Emissionen, die diskontinuierlich (mittels Referenzmessverfahren) und kontinuierlich (FTIR-Analysator) gemessen wurden.

Wie bei der Abgaskomponente SO_2 hängt die Höhe der NH_3 -Emissionen stark vom Betriebszustand der Ofenanlage ab. Die langjährigen Erfahrungen in der Zementindustrie zeigen, dass bei einer Abgasverwertung in der Mahltrocknungsanlage ("Verbundbetrieb") deutlich geringere SO_2 - und NH_3 -Emissionen vorkommen als bei Betrieb ohne Rohmühle ("Direktbetrieb"). Welche Faktoren eine bessere oder schlechtere Abscheidung dieser Komponenten in der Rohmühle beeinflussen ist bisher kaum untersucht worden. Deshalb wurden Betriebsversuche an Ofenanlagen mit unterschiedlichen Rohmühlenarten und Entstaubungseinrichtungen durchgeführt und dabei die SO_2 - bzw. NH_3 -Abscheidung quantifiziert.

3 Angaben zu den einbezogenen Ofenanlagen

Die Betriebsversuche für das Forschungsprojekt wurden an vier Ofenanlagen durchgeführt, die im folgenden mit A, B, C und D bezeichnet werden. Es handelt sich um moderne Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer, an denen auch Sekundärbrennstoffe eingesetzt werden. Dadurch kommen die Regelungen und die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV zum Tragen. An allen Ofenanlagen werden das Trockenadditiv-Verfahren zur SO₂-Minderung und das SNCR-Verfahren zur NO_x-Minderung angewendet. Zur SO₂-Minderung wird in allen Fällen Kalkhydrat verwendet, zur NO_x-Minderung sind unterschiedliche Reduktionsmittel im Gebrauch. Als Rohmühlenarten sind in diesen Werken Kugelmühlen oder Walzenschüsselmühlen vertreten, als Entstaubungseinrichtungen Elektrofilter oder Gewebefilter. In der folgenden **Tabelle 1** sind Angaben zur Art der einzelnen Ofenanlagen und zu den installierten Abgasreinigungseinrichtungen zusammengestellt.

Tab. 1: Art der einbezogenen Ofenanlagen und Angaben zu den installierten Abgasreinigungseinrichtungen

	Ofen A	Ofen B	Ofen C	Ofen D
Art des Vorwärmers	Zyklon-VW	Zyklon-VW	Zyklon-VW	Zyklon-VW
Anzahl Zyklonstufen	4	4	4	4
Anzahl Stränge	2	2 (Dopol)	2	2
Calcinator	nein	nein	ja (ohne TLL)	nein
Art des Kühlers	Satellitenkühler	Rostkühler	Satellitenkühler	Satellitenkühler
Art des Staubfilters	Elektrofilter	Elektrofilter	Elektrofilter	Gewebefilter
Art Rohmühle	1 Kugelmühle	3 Kugelmühlen	2 Walzenschüsselmühlen	1 Walzenschüsselmühle
NO _x -Minderungsverfahren	SNCR			
Art des Reduktionsmittels	"Spezialkalk"	Photowasser (ca. 5 % N)	Ammoniakwasser (25 % NH ₃)	Photowasser, mit NH ₃ angereichert (ca. 7 % N)
SO ₂ -Minderungsverfahren	Trockenadditiv-Verfahren			
Adsorbens	Kalkhydrat			

4 Versuchsergebnisse

4.1 Erreichbare NO_x-Niveaus

Bei den durchgeführten Betriebsversuchen wurde das erreichbare NO_x-Niveau sowohl bei Kurzzeitversuchen (über mehrere Stunden) als auch bei Langzeitversuchen (über mehrere Tage) ermittelt. Insbesondere die Erreichbarkeit eines NO_x-Zielwertes von 200 mg/m³, dem Emissionsgrenzwert für Verbrennungsanlagen, stand dabei im Vordergrund. Das NO_x-Ausgangsniveau wurde während der Versuche durch kurzzeitiges Abschalten der SNCR-Anlage bestimmt und lag an allen Ofenanlagen unterhalb von 1.000 mg/m³. Die nachfolgende **Abbildung 1** zeigt diese Vorgehensweise am Beispiel eines Kurzzeitversuches an der Ofenanlage B.

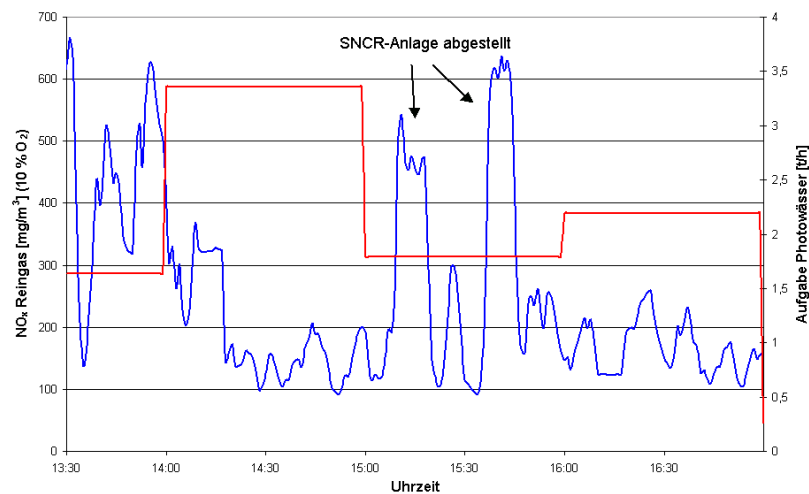


Abb. 1: NO_x-Konzentration im Reingas der Drehofenanlage B und Photowasser-Aufgabe (Stundenmittel) bei einem NO_x-Zielwert von 200 mg/m³

Als Reduktionsmittel wurden verschiedene stickstoffhaltige Stoffe verwendet, die im Temperaturfenster des SNCR-Verfahrens NH₂-Radikale bilden können. Es handelte sich um "Spezialkalk" (Reststoff aus der Kalkstickstoff-Produktion), Photowasser und Ammoniakwasser. Die installierten Vorrichtungen zur Aufgabe des Reduktionsmittels (Injektionslanzen) wurden als gegeben hingenommen und während der Versuche nicht verändert. Höchstwahrscheinlich besteht an den einbezogenen Ofenanlagen noch ein Potential, durch Optimierung der Eindüsung eine verbesserte Effektivität des SNCR-Verfahrens, d.h. höhere NO_x-Minderung bei geringerem NH₃/NO-Molverhältnis und geringerem Schlupf, zu erreichen. Dieser Aspekt war jedoch nicht Gegenstand des durchgeführten Forschungsprojektes.

Der besagte NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ konnte bei allen Versuchen erreicht bzw. unterschritten werden, sei es in Kurzzeituntersuchungen wie an den Ofenanlagen A und B oder auch bei längerfristigen Untersuchungen an den Ofenanlagen C und D (siehe **Tabelle 2**). Trotz z.T. sehr niedriger NO_x-Ausgangsniveaus waren dazu meist hohe NH₃/NO-Molverhältnisse, d.h. deutlich überstöchiometrische Zugaben des Reduktionsmittels, erforderlich. Die Versuche an der Ofenanlage D zeigten, dass bei stöchiometrischer Aufgabe des Reduktionsmittels nur eine ca. 40%ige NO_x-Minderung erreicht wurde und erst bei hohem NH₃/NO-Molverhältnis eine maximale Minderungsrate in der Größenordnung von 70% ermöglicht wurde.

Einen Sonderfall stellt das feste Reduktionsmittel Spezialkalk dar, das in einem mehr oder weniger gleichmäßigen (deutlich überstöchiometrischen) Massenstrom im Ofeneinlaufbereich zugegeben wird, wodurch insbesondere bei niedrigem NO_x-Ausgangsniveau ein sehr hohes NH₃/NO-Molverhältnis resultiert.

Tab. 2: Erreichbare NO_x-Niveaus und erforderliche NH₃/NO-Molverhältnisse

Ofen-anlage	Reduktionsmittel	NO _x -Ausgangssituation (ohne SNCR) [mg/m ³]	erreichbares NO _x -Niveau [mg/m ³]	NH ₃ /NO- Molverhältnis
A	Spezialkalk	< 300	100 - 200	4 - 8
B	Photowässer (Anreicherung mit Harnstoff)	≈ 600	< 200	1,8 - 2,2
C	Ammoniakwasser	≈ 850	200 - 250	≈ 2
D	Photowässer (Anreicherung mit Ammoniak)	≈ 500	< 200	> 4

Auch der Einfluss eines abgesenkten NO_x-Zielwertes auf die SO₂-Emissionen wurde untersucht. Bei längerfristigen Untersuchungen an den Ofenanlagen C und D wurde bei erhöhter Aufgabe des Reduktionsmittels eine Abnahme der SO₂-Emissionen festgestellt. An diesen Ofenanlagen werden Ammoniakwasser bzw. mit Ammoniak angereicherte Photowässer als Reduktionsmittel verwendet. Bei den Kurzzeitversuchen an der Ofenanlage D konnte bei einer Steigerung der Photowässer-Aufgabe ein deutlicher Rückgang der SO₂-Konzentrationen nach dem Gewebefilter festgestellt werden, möglicherweise durch Bildung und Abscheidung ammoniumsulfathaltiger Partikel. Zur Absicherung einer solchen Hypothese wären allerdings weitere Untersuchungen an anderen Ofenanlagen mit Gewebefilter erforderlich.

An der Ofenanlage B wurde bei kurzzeitiger Variation der Photowässer-Eindüsung kein eindeutiger Effekt auf die SO₂-Emissionen festgestellt. An der Ofenanlage A wurde bei der höchsten Spezialkalk-Aufgabe ein etwas höheres SO₂-Niveau gefunden als bei einem Betrieb ohne Spezialkalk. Bei einer geänderten Spezialkalk-Aufgabe (bzw. des Gießereisalt-sand-/Spezialkalk-Gemischs) ist jedoch die Zusammensetzung der Rohmaterialmischung neu abzustimmen, so dass der leichte Anstieg der SO₂-Emissionen verschiedene Ursachen haben kann.

4.2 Auftretende NH₃-Emissionen

Bei den durchgeführten Betriebsversuchen wurden umfangreiche NH₃-Messungen durchgeführt – sowohl kontinuierliche Messungen im Reingas als auch nasschemische Messungen an verschiedenen Rohgas- und Reingasmessstellen. An einzelnen Ofenanlagen, an denen das Rohgas auf unterschiedliche Abgaswege aufgeteilt wird, konnten parallele Messungen an einem Direktbetriebsstrang (bzw. Ofenstrang) und einem Verbundbetriebsstrang (Mühlenstrang) bei ansonsten gleichen Betriebseinstellungen durchgeführt werden. Dabei zeigten sich z.T. sehr große Unterschiede in den gemessenen NH₃-Reingaskonzentrationen, z.T. um Faktor 100, die auf die Abscheidewirkung der Mahltrocknungsanlage zurückzuführen sind. Die im Normalbetrieb (d.h. zur Einhaltung von NO_x-Grenzwerten um 500 mg/m³) gemessenen NH₃-Emissionen zeigt **Tabelle 3**.

Tab. 3: NH₃-Konzentrationen im Reingas bei normalem Ofenbetrieb

Ofenanlage	NH ₃ -Emissionskonzentration [mg/m ³]	
	Verbundbetrieb*	Direktbetrieb
A	~ 1	200
B	~ 1 (nach EGR)	20 - 30
C	~ 1	100 - 120
D	~ 1 – 4 (nach GF)	300 - 400

* Vollverbundbetrieb bei Installation mehrerer Rohmühlen
EGR: Elektrofilter; GF: Gewebefilter

Die im Verbundbetrieb gemessenen Abgaskonzentrationen liegen durchweg in einer praktisch vernachlässigbaren Größenordnung. Im Direktbetrieb werden an drei Ofenanlagen deutlich höhere Emissionskonzentrationen mit Werten von 100, 200 oder sogar bis 400 mg/m³ gemessen.

Auffällig sind die niedrigen Emissionskonzentrationen an der Ofenanlage B, an der Photowasser als Reduktionsmittel eingesetzt werden. An dieser Ofenanlage liegt das Emissionsniveau in allen Betriebszuständen nur bei 20 bis 30 mg/m³. Dies deutet darauf hin, dass das eingedüστε Reduktionsmittel effektiv umgesetzt wird. Eine Besonderheit an der Ofenanlage B ist auch, dass stets ein Teilstrom des Ofenabgases an den Rohmühlen vorbei gefahren wird. Dadurch wird der äußere Ammoniumkreislauf entlastet und die NH₃-Emissionen sind in allen Betriebszuständen sehr niedrig.

Wie zuvor erwähnt, wurde bei den durchgeführten Betriebsversuchen auch ein NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ eingestellt. Im Verbundbetrieb wurden dabei durchweg niedrige NH₃-Emissionen gemessen. Im Direktbetrieb zeigten sich erwartungsgemäß höhere Werte, doch mit sehr deutlichen Unterschieden an den verschiedenen Ofenanlagen (**Tabelle 4**).

Tab. 4: NH₃-Reingaskonzentrationen im Verbund- und Direktbetrieb (VB / DB) bei einem NO_x-Zielwert von 200 mg/m³

Ofenanlage	NH ₃ /NO-Molverhältnis	NH ₃ -Konzentration [mg/m ³]	
		Verbundbetrieb*	Direktbetrieb
A	4 - 8	~ 2	~ 300
B	1,8 - 2,2	~ 1 (nach EGR)	~ 30
C	≈ 2	~ 1	150 - 200
D	> 4	~ 35 (nach GF)	≥ 400

* Vollverbundbetrieb bei Installation mehrerer Rohmühlen
EGR: Elektrofilter; GF: Gewebefilter

Auffällig sind wiederum die sehr niedrigen NH₃-Emissionskonzentrationen an der Ofenanlage B, an der Photowasser als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Einschränkend ist zu erwähnen, dass diese Ergebnisse nur aus Kurzzeitversuchen stammen. Möglicherweise würden sich bei einem Langzeitversuch durch zunehmende Ammoniummengen im äußeren Kreislauf höhere Emissionskonzentrationen einstellen.

Die hohen NH₃-Emissionskonzentrationen im Direktbetrieb an den Ofenanlagen A, C und D sind in erster Linie durch die deutlich überstöchiometrischen Eindüstungen des Reduktionsmittels begründet. Die nachfolgende **Abbildung 2** zeigt die kontinuierlich gemessenen NH₃-Emissionen im Reingas der Ofenanlage C bei einem Langzeitversuch mit einem NO_x-Zielwert von 200 mg/m³.

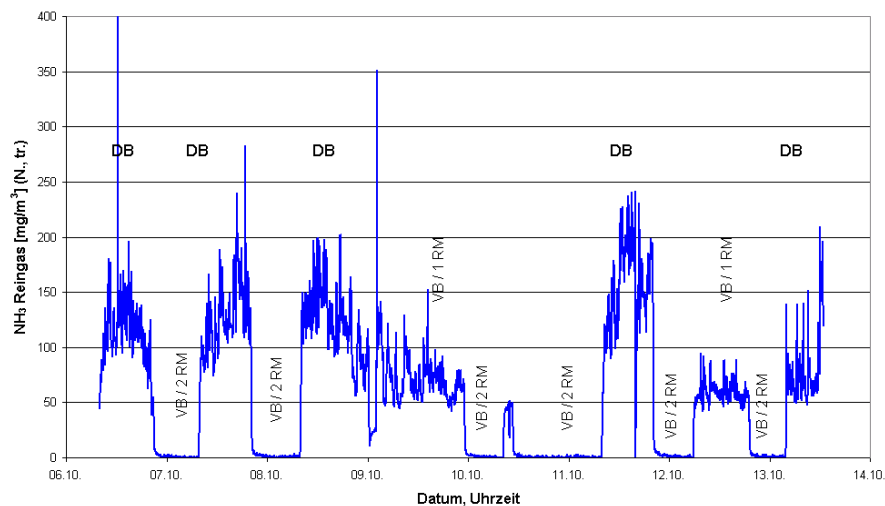


Abb. 2: Kontinuierliche NH_3 -Messung im Reingaskamin der Ofenanlage C bei einem NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3

4.3 Erreichbares SO_2 -Niveau

An den in das Forschungsprojekt einbezogenen Ofenanlagen wird das Trockenadditiv-Verfahren zur SO_2 -Minderung angewendet. Das Kalkhydrat wird an unterschiedlichen Stellen des Prozesses aufgegeben: entweder im Rohgas nach WT, in der Bypassleitung oder mit dem Ofenmehl. Die Dosierung erfolgt geregelt entsprechend den gemessenen SO_2 -Konzentrationen im Reingas. Da das Kalkhydrat stets in einem hohen stöchiometrischen Überschuss zugegeben werden muss, wird die Aufgabe relativ grob und dem SO_2 -Signal deutlich nachlaufend geregelt. Die Absolutmengen der aufgegebenen Massenströme ließen sich in einzelnen Werken nicht erfassen, d.h. in diesen Fällen konnten nur relative Änderungen vorgegeben werden.

Bei den durchgeführten Betriebsversuchen wurde das SO_2 -Emissionsniveau im Normalbetrieb der Ofenanlage ermittelt und – an den Ofenanlagen A und B – das Minderungspotential bei einer erhöhten Kalkhydrat-Aufgabe untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der nachfolgenden **Tabelle 5** zusammengestellt.

Tab. 5: SO_2 -Niveau im Reingas bei Normalbetrieb und bei erhöhter Kalkhydrat-Aufgabe

Ofenanlage	Betriebszustand	SO_2 -Niveau bei Normalbetrieb [mg/m^3]	erreichbares SO_2 -Niveau bei hoher Kalkhydrat-Aufgabe [mg/m^3]
A	VB	~ 1	~ 1
	DB	~ 100	~ 12
B	VB	~ 1 (nach EGR)	~ 1
	DB	~ 300 (nach EGR)	~ 260
C	VB	> 100 (Reingaskamin)	nicht bestimmt
	DB	nicht bestimmt	nicht bestimmt
D	VB	~ 4 (nach GF)	nicht bestimmt
	DB	~ 150 (nach GF)	nicht bestimmt

EGR: Elektrofilter; GF: Gewebefilter

Bei allen Versuchen zeigte sich, dass bei den Ofenanlagen A, B und D die SO₂-Konzentrationen im Reingas nach der Mahltrocknungsanlage auf einem nahezu vernachlässigbaren Niveau lagen. Bei Messungen am Reingaskamin der Ofenanlage C wurden auch im Verbundbetrieb SO₂-Konzentrationen über 100 mg/m³ festgestellt (Zumischung von Bypassgas zum Hauptabgasstrom). Im Direktbetrieb lagen die Emissionskonzentrationen im Bereich zwischen 100 und 300 mg/m³.

Mit zunehmender Aufgabe von Kalkhydrat konnten an den Ofenanlagen A und B die SO₂-Emissionen auch im Direktbetrieb weiter verringert werden. Ausgehend von einem niedrigen Niveau konnte an der Ofenanlage A eine Minderung von 100 auf 12 mg/m³ erreicht werden, während an der Ofenanlage B nur ein geringer Minderungserfolg festgestellt wurde. Allerdings war es dafür erforderlich, das ohnehin schon hohe Ca/S-Verhältnis weiter zu erhöhen, wodurch die Wirtschaftlichkeit einer solchen Minderungsmaßnahme fraglich wird. An den Ofenanlagen C und D waren solche Untersuchungen nicht vorgesehen bzw. konnten nicht durchgeführt werden.

Mit zunehmender Kalkhydrat-Aufgabe wurde an der Ofenanlage A eine Abnahme bei den NH₃-Konzentrationen beobachtet. An der Ofenanlage B wurden die niedrigen NH₃-Emissionen bei Änderung der Kalkhydrat-Aufgabe nicht signifikant beeinflusst. Durch eine erhöhte Kalkhydrataufgabe wird die SO₂-Konzentration im Rohgas vermindert, d.h. auch das Mengenverhältnis der Abgaskomponenten SO₂ und NH₃. Die vorliegenden Ergebnisse geben keine klaren Anhaltspunkte, welche Rolle das SO₂ bei der Abscheidung von NH₃ spielen könnte (z.B. hinsichtlich einer möglichen Bildung von Ammoniumsulfat). Bei den Versuchen konnte kein nennenswerter Einfluss der Kalkhydrat-Aufgabe auf die NO_x-Emissionen festgestellt werden. In der Literatur waren Ergebnisse aus Laborversuchen publiziert worden, bei denen eine simultane SO₂- und NO_x-Minderung mittels Kalkhydrat festgestellt worden war.

4.4 Abscheidung von NH₃/NH₄⁺ und SO₂ in der Mahltrocknungsanlage

Bei den Versuchen an den Ofenanlagen A bis D wurden NH₃- und SO₂-Messungen vor und nach der Rohmühle durchgeführt. Je nachdem, ob eine Messstelle direkt nach der Rohmühle oder erst nach dem Staubfilter vorhanden war, wurden Abscheideraten für die Rohmühle bzw. das System "Rohmühle/Staubfilter" ermittelt. Unter der Abscheiderate wird hier die Abnahme des Massenstroms an gasförmigem NH₃ bzw. SO₂ bezogen auf den Massenstrom vor der Rohmühle angenommen. Zur Berechnung der Abscheiderate wurden die Gaskonzentrationen von SO₂ und NH₃ und die Abgasvolumenströme vor und nach der Rohmühle bzw. nach dem Staubfilter gemessen und die jeweiligen NH₃- und SO₂-Massenströme berechnet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden **Tabelle 6** zusammengestellt.

Tab. 6: Abscheideraten für NH₃ und SO₂ bei normaler Betriebsweise

Ofenanlage	Betrachtete Anlage	Abscheiderate NH ₃ [%]	Abscheiderate SO ₂ [%]
A	RM (KM) / EGR	97	99
B	RM (KM) / EGR	nicht untersucht	99
C	RM (WM)	87	82
D	RM (WM)	31	89
	RM (WM) / GF	99	99

RM: Rohmühle, EGR: Elektrofilter, GF: Gewebefilter; KM: Kugelmühle; WM: Walzenschüsselmühle

Im Falle der Ofenanlagen A und B konnten direkt nach der Rohmühle keine Messungen durchgeführt werden, so dass nur Abscheideraten für das System "Rohmühle/Elektrofilter" ermittelt werden konnten. Für beide Abgaskomponenten wurden sehr hohe Werte von 97 bzw. 99% ermittelt. An den Ofenanlagen C und D konnten Messungen direkt nach der Rohmühle durchgeführt werden. An den dort installierten Walzenschüsselmühlen wurden Abscheideraten unter 90% ermittelt, an der Ofenanlage D für NH_3 nur 31%. Möglicherweise könnte das Ausmaß des Ammoniumkreislaufs eine Ursache sein für diese geringere Abscheiderate. Bezieht man das Gewebefilter in die Bilanzmessung ein, so resultieren allerdings für beide Komponenten Abscheideraten von 99%.

An den Ofenanlagen C und D wurden bilanzierende Messungen auch bei einem NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3 durchgeführt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tab. 7: Abscheideraten für NH_3 und SO_2 bei einem NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3

Ofenanlage	Betrachtete Anlage	Abscheiderate NH_3 [%]	Abscheiderate SO_2 [%]
C	RM (WM)	93	94
D	RM (WM) / GF	90	81

RM: Rohmühle, EGR: Elektrofilter, GF: Gewebefilter; KM: Kugelmühle; WM: Walzenschüsselmühle

An der Ofenanlage C war dabei ein höherer NH_3 -Massenstrom vor der Rohmühle gegeben als im Normalbetrieb, während der SO_2 -Massenstrom mehr oder weniger gleich blieb. Für beide Komponenten wurde dabei eine verbesserte Abscheidung als im Normalbetrieb der Ofenanlage gefunden, d.h. bei einer Zunahme der NH_3 -Einträge wurde auch eine vermehrte SO_2 -Abscheidung festgestellt.

An der Ofenanlage D sind die in die Rohmühle eintretenden NH_3 - und SO_2 -Massenströme weitaus höher als an der Ofenanlage C. Außerdem hatte sich an der Ofenanlage D bereits ein deutlich erhöhter Ammoniumkreislauf aufgebaut. Eine weitere Erhöhung der NH_3 -Einträge (bei einem NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3) führt offensichtlich zu einer geringeren Abscheiderate. Dieser Effekt ist durch die überwiegend adsorptive (d.h. oberflächliche) Bindung von Ammoniak und Ammoniumverbindungen zu erklären. Nach Erreichen der maximalen Adsorption ("Sättigung") führt ein weiteres Angebot an Adsorptiv zu keiner zusätzlichen Sorption, d.h. die Abscheiderate sinkt. Die niedrigere SO_2 -Abscheiderate ist möglicherweise auf die geringeren SO_2 -Einträge in die Rohmühle zurückzuführen.

4.5 Ammonium- und Sulfatgehalte in den untersuchten Stäuben und Mehlen

In den Rohmaterialkomponenten wurden nur relativ niedrige Ammoniumgehalte (ca. 25 mg/kg , NaOH-Aufschluss) festgestellt. Durch die Anwendung des SNCR-Verfahrens werden stetig zusätzliche $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Frachten in den Prozess eingetragen. Der Anteil an $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, der nicht an der SNCR-Reaktion teilnimmt, kann entweder in die Emission gehen oder im äußeren Kreislauf angereichert und gegebenenfalls bei Staubausschleusung aus dem Prozess ausgetragen werden. Dadurch können in den Ofenmehl-, Rohmehl und Filterstaubproben deutlich erhöhte Ammoniumgehalte resultieren. Die Ergebnisse der Ammo-

nium- und Sulfatanalysen ausgewählter Stoffproben sind in der nachfolgenden **Tabelle 8** zusammengestellt.

Tab. 8: Ammonium- und Sulfatgehalte von Stoffproben im Normalbetrieb der Ofenanlage und bei einem abgesenkten NO_x -Zielwert

Ofenanlage	Stoffart	Normalbetrieb		abgesenkter NO_x -Zielwert	
		NH_4^+ -Gehalt [mg/kg]	SO_4^{2-} -Gehalt [mg/kg]	NH_4^+ -Gehalt [mg/kg]	SO_4^{2-} -Gehalt [mg/kg]
A	Ofenmehl	62	4.100		
	Rohmehl	67	2.300		
	Filter-Staub	45			
B	Ofenmehl	16	3.000	13	2.800
	Rohmehl	17	2.300	20	2.300
	Filter-Staub	18	2.700	24	2.300
C	Ofenmehl	73	2.000	111	2.300
	Rohmehl	74	2.000	126	2.200
	Filter-Staub	178	7.700	252	9.700
D	Ofenmehl	456		518	
	Rohmehl	454	2.200	546	2.500

Falls das beim SNCR-Verfahren nicht-umgesetzte $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ überwiegend mit SO_2 als Ammoniumsulfat gebunden würde, hätte dies auch einen Einfluss auf die Abscheidung von SO_2 bzw. auch auf die Sulfatgehalte der Rohmehle bzw. Filterstäube. Da die Sulfatgehalte offensichtlich um Größenordnungen über den Ammoniumgehalten liegen (siehe Tabelle 8), sind durch die Anwendung des SNCR-Verfahrens allenfalls geringe Auswirkungen auf die Sulfatgehalte der Rohmehle, Ofenmehle oder Filterstäube möglich.

Im Falle der Ofenanlage A entspricht die Fahrweise mit hoher Spezialkalk-Aufgabe dem Normalbetrieb. Deshalb sind in obiger Tabelle keine Angaben für den Betrieb mit abgesenktem NO_x -Zielwert enthalten. In den Stoffproben wurden niedrige bis mittlere Ammoniumgehalte festgestellt. Die Ammoniumkreisläufe werden über den so genannten Ofenstrang ständig entlastet, was aber auch höhere NH_3 -Emissionskonzentrationen zur Folge hat.

An der Ofenanlage B sind die Ammonium- und Sulfatgehalte der beprobten Stoffe vergleichsweise niedrig und zeigen kaum eine Änderung bei Verringerung des NO_x -Zielwertes. An dieser Ofenanlage waren auch nur geringe NH_3 -Emissionen im Verbund- und Direktbetrieb festgestellt worden. Die Ammonium- bzw. Harnstoffanteile, die bei überstöchiometrischen Eindüseraten nicht mit NO reagieren, scheinen Reaktionspfade einzuschlagen, die nicht überwiegend zum NH_3 bzw. NH_4^+ führen. Außerdem werden die Ammoniumkreisläufe durch den Abgasanteil, der an den Rohmühlen vorbei geführt wird, stetig entlastet.

An der Ofenanlage C weisen die EGR-Stäube deutlich höhere Ammonium- und auch Sulfatgehalte auf als die Rohmehl- bzw. Ofenmehlproben. Bei einem niedrigeren NO_x -Niveau ist eine weitere Anreicherung von Ammonium und auch von Sulfat festzustellen. Die Abscheideraten für NH_3 und SO_2 in der Mahltrocknungsanlage waren etwas geringer als an anderen Ofenanlagen, doch offensichtlich kommt es zu einer zusätzlichen Abscheidung an den Filterstäuben, die zu merklich erhöhten Ammonium- und Sulfatgehalten führt.

Die stark überstöchiometrischen Eindüsen des Reduktionsmittels an der Ofenanlage D führten zu hohen Anreicherungen von Ammoniumverbindungen im Prozess. Bei einer weiteren Absenkung des NO_x -Zielwertes nehmen die Ammoniumgehalte im Ofenmehl und Rohmehl weiter zu. Die Sulfatgehalte liegen dagegen in einer (im Vergleich zu den anderen Ofenanlagen) "normalen" Größenordnung.

5 Zusammenfassung

Bei dem Forschungsvorhaben "Integrierte Optimierung der sekundären NO_x - und SO_2 -Minderung an Drehofenanlagen der Zementindustrie" sollten Minderungspotentiale und gegenseitige Beeinflussung des SNCR-Verfahrens und des Trockenadditiv-Verfahrens untersucht werden. Dazu wurden Betriebsversuche an vier Drehofenanlagen durchgeführt, bei denen die SNCR-Anlage bisher nicht für weitergehende NO_x -Minderungsziele optimiert worden war. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Das NO_x -Ausgangsniveau lag in allen Fällen unter 1.000 mg/m^3 . Zumindest bei Kurzzeitversuchen konnte jeweils ein NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3 erreicht werden. Dazu waren allerdings hohe NH_3/NO -Molverhältnisse von > 2 , d.h. deutlich überstöchiometrische Eindüsen, erforderlich. An den Ofenanlagen C und D konnte auch bei längerfristigen Versuchen ein NO_x -Niveau um 200 mg/m^3 erreicht bzw. eingehalten werden, allerdings auf Kosten eines deutlich höheren NH_3 -Schlupfs.

Bei den Langzeitversuchen an den Ofenanlagen C und D wurde mit sinkendem NO_x -Zielwert eine Verringerung der SO_2 -Emissionen festgestellt. Möglicherweise wird durch die längerfristig erhöhte Eindüsung eines (ammoniakhaltigen) Reduktionsmittels eine zusätzliche SO_2 -Minderung erreicht. Bei detaillierten Optimierungsmaßnahmen an den einzelnen Ofenanlagen sollte deshalb geprüft werden, ob bei einer Fahrweise mit abgesenktem NO_x -Zielwert die Kalkhydrat-Aufgabe gegebenenfalls vermindert werden kann. Dadurch könnte die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessert werden, da das Kalkhydrat zumeist in hohen Ca/S-Molverhältnissen aufgegeben wird.

Bei niedrigen NO_x -Zielwerten von ca. 200 mg/m^3 werden z.T. deutlich erhöhte NH_3 -Emissionen im Vergleich zum Normalbetrieb festgestellt. Während die Emissionskonzentrationen im Verbundbetrieb durchweg sehr niedrig sind, kommt es im Direktbetrieb zu hohen NH_3 -Emissionskonzentrationen. Ausnahme ist die Ofenanlage B, an der in allen Betriebszuständen und auch bei niedrigen NO_x -Zielwerten nur geringe NH_3 -Emissionskonzentrationen festgestellt wurden. Gegenstand weiterer Untersuchungen sollte es sein, auch an anderen Ofenanlagen dieses Ergebnis zu überprüfen, d.h. die Effektivität des SNCR-Verfahrens bei Einsatz von verdünnten Reduktionsmittel-Lösungen zu untersuchen. Da die Betriebskosten des SNCR-Verfahrens wesentlich durch die Reduktionsmittelkosten bestimmt werden, böte die Verwendung von Lösungen geringerer Konzentration (bei gleichem Minderungserfolg und geringem NH_3 -Schlupf) ein erhebliches Einsparpotential.

Beim SNCR-Verfahren ist die Verwendung von Feststoffen als Reduktionsmittel grundsätzlich möglich. Die Dosierbarkeit und Verteilung im Abgasquerschnitt ist jedoch schwieriger als

bei Verwendung von Reduktionsmittel-Lösungen. Bei Verwendung von Ammoniakwasser oder Photowässern haben veränderte Eindüseraten schlagartige Auswirkungen auf die NO_x -Emissionen (und z.T. auch auf die NH_3 -Emissionen), während bei einem Reduktionsmittels wie Spezialkalk Effekte in der Abgaszusammensetzung (NO_x , NH_3) erst mit einer gewissen Verzögerung auftreten.

Die SO_2 -Emissionen im Verbundbetrieb sind bei Anwendung des Trockenadditiv-Verfahrens sehr niedrig, d.h. im Bereich weniger mg/m^3 . Im Direktbetrieb treten auf Grund der fehlenden SO_2 -Einbindung in der Mahltrocknungsanlage deutlich höhere SO_2 -Emission über 100 bis über $300 \text{ mg}/\text{m}^3$ auf. In Kurzzeitversuchen konnte bei einer Erhöhung der Kalkhydrat-Aufgabe eine weitergehende SO_2 -Minderung erreicht werden, was jedoch aus Kostengründen durch das sehr hohe Ca/S-Verhältnis fragwürdig ist.. Ein Einfluss der Kalkhydrat-Aufgabe auf die NO_x -Emissionen wurde nicht beobachtet. Ein eindeutiger Einfluss auf die NH_3 -Emissionen konnte nicht festgestellt werden. Dieser Aspekt müsste aber nochmals in einem Langzeitversuch untersucht werden.

Bei den Langzeitversuchen an den Ofenanlagen C und D kam es durch die Absenkung des NO_x -Zielwertes (und den damit verbundenen erhöhten Aufgaben von Ammoniakwasser bzw. Photowässern) zu Anreicherungen von Ammoniumverbindungen im äußeren Kreislauf. Die Sulfatgehalte in den beprobten Stäuben und Mehlen liegen um Größenordnungen über den Ammoniumgehalten. Somit sind mögliche Auswirkungen des SNCR- oder Trockenadditiv-Verfahrens auf die äußeren Schwefelkreisläufe nur schwer feststellbar.

Sowohl an Kugelmühlen als auch an Walzenschüsselmühlen wurden hohe Abscheideraten für SO_2 und NH_3 von meist über 90%, z.T. bis zu 99%, ermittelt. Bezieht man das nachgeschaltete Staubfilter in den Bilanzraum ein, so wird die Abscheiderate nochmals erhöht. Je nach Niveau der Ammoniumkreisläufe kann insbesondere für NH_3 eine deutlich schlechtere Abscheidung resultieren.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein NO_x -Emissionsniveau von $200 \text{ mg}/\text{m}^3$ (wie im BVT-Merkblatt für die Zementindustrie beschrieben) nach heutigem Kenntnisstand nicht ohne deutliche Sekundäremissionen möglich ist. Eine weitgehende Absenkung des SO_2 -Emissionsniveaus ist zwar ohne Sekundäremissionen möglich, aber auf Grund des deutlich steigenden Ca/S-Verhältnisses kaum zu vertretbaren Kosten möglich.

Das Ziel von weiteren Optimierungsmaßnahmen sollte eine erhöhte Effektivität des SNCR-Verfahrens sein. Durch eine verbesserte Eindüsung des Reduktionsmittels ist eine höhere NH_3 -Ausbeute und damit hohe NO_x -Minderungsrate bei geringerem NH_3/NO -Molverhältnis und gleichzeitig geringerem Schlupf anzustreben.