

**NO_x-Minderung durch gestufte Verbrennung
und deren Wechselwirkung mit dem SNCR-Verfahren
bei Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Nils Bodendiek
aus Hamburg

genehmigt von der
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2004

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr.-Ing. R. Scholz

Hauptberichterstatter:

Prof. Dr. A. Wolter

Berichterstatter:

Dr. M. Schneider,

Prof. Dr. -Ing. habil. K. Görner

Vorwort

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1999 - 2004 am Forschungsinstitut der Zementindustrie des Vereins Deutscher Zementwerke e.V. in Düsseldorf. Dem Verein und insbesondere seiner Geschäftsführung sei dafür gedankt, dass sie es mir ermöglicht haben, die Ergebnisse der Untersuchungen für eine Dissertation zu nutzen.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. Hoenig und Herrn Dr. Schneider für die fachlichen Anregungen und für das Vertrauen bedanken, das sie in mich gesetzt haben. Bei Herrn Prof. Wolter bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Hauptreferats sowie für die hilfreiche Unterstützung in allen Phasen der Arbeit. Herrn Prof. Görner und Herrn Dr. Schneider danke ich vielmals für die Übernahme der Korreferate.

Darüber hinaus bin ich den Herren Dr. Hoppe und Dr. Schäfer für ihre wertvollen fachlichen Anregungen sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Klein und Herrn Dr. Müller-Pfeiffer danke ich besonders für ihre hilfreiche Unterstützung bei der Versuchsleitung im Rahmen von Betriebsmessungen. An dieser Stelle möchte ich auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsinstitutes und insbesondere den Laboranten der Abteilung Umwelt und Betriebstechnik meinen Dank aussprechen. Ohne ihr Engagement und ihren Einsatz bei der Durchführung und Auswertung der Betriebsversuche wäre diese Arbeit nicht in der Form möglich gewesen.

Ein spezieller Dank gilt meinen beiden Kollegen Frau Dr. Schäfer und Herrn Seidler, die mir über die Jahre häufig hilfreich zur Seite gestanden haben. Ganz persönlich möchte mich vor allem auch bei meinen Freunden und meinem Kreis von Bekannten bedanken, die mich auch in schwierigen Phasen konsequent unterstützt haben.

Diese Forschungsarbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) gefördert. Dafür sei ihr gedankt.

Düsseldorf, im Dezember 2004

Nils Bodendiek

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Beschreibung des Klinkerbrennprozesses	3
2.1	Verfahrenstechnik von Vorcalcinieranlagen	3
2.2	Reaktionen im Brenngut	5
2.3	Entsäuerung des Kalksteins im Calcinator	6
2.4	Interne Stoffkreisläufe	7
3	Stand des Wissens	8
3.1	Theoretische Grundlagen der NO-Bildung und des NO-Abbaus	8
3.1.1	Grundlegende Mechanismen der NO-Bildung	8
3.1.2	NO-Bildung aus Brennstoff-Stickstoff	9
3.1.3	NO-Bildungs- und -Abbaureaktionen im Calcinator	11
3.1.3.1	Homogene Reaktionen in der Gasphase	12
3.1.3.2	Heterogene Reaktionen am Restkoks	14
3.1.3.3	Heterogene Reaktionen am Rohmehl	16
3.2	NO _x -Minderung durch gestufte Verbrennung	18
3.2.1	Funktionsweise	18
3.2.2	Einflussgrößen	20
3.2.3	Stand der Technik bei den untersuchten Low-NO _x -Calcinatoren	22
3.2.4	Betriebserfahrungen mit Low-NO _x -Calcinatoren	24
3.3	NO _x -Minderung durch das SNCR-Verfahren	27
3.3.1	Funktionsweise	27
3.3.2	Einfluss der Gaszusammensetzung	30
3.3.3	Einfluss der Temperatur und Reduktionsmittelmenge	32
3.3.4	Einfluss der Mischung	33
3.4	Kombination von SNCR-Verfahren und gestufter Verbrennung	34
4	Durchführung der Betriebsversuche	36
4.1	Zielsetzung	36
4.2	Vorgehensweise	36
4.3	Messstellen	38
4.4	Messgasprobenahme	40
4.5	Messgasanalyse	41
4.6	Feststoffprobenahme	42
4.7	Festlegung des Versuchszeitraums	42
4.8	Untersuchte Ofenanlagen	44
4.9	Versuchsprogramm	45

5	Ergebnisse der Betriebsversuche _____	48
5.1	Gestufte Verbrennung _____	48
5.1.1	Einfluss der Luftzahl in der Reduktionszone auf die NO _x -Minderung _____	48
5.1.2	Einfluss der Brennstoffeigenschaften auf die NO _x -Minderung _____	52
5.1.3	Einfluss der Temperatur auf die NO _x -Minderung _____	59
5.1.4	Einfluss des NO-Eingangskonzentration auf die NO _x -Minderung _____	61
5.1.5	Einfluss von Mischung und Verweilzeit auf die NO _x -Minderung _____	64
5.2	Kombination der gestuften Verbrennung mit dem SNCR- Verfahren _____	68
5.2.1	Einfluss von Reduktionsmittelmenge / -zugabeort auf die NO _x -Minderung _____	70
5.2.2	Verzögerung des CO-Ausbrandes _____	77
6	Auswirkungen auf Anlagenbetrieb und Produktqualität _____	84
6.1	Auswirkungen der Calcinatoreinstellung auf die Luftverteilung _____	84
6.2	Grenzen der NO _x -armen Fahrweise _____	85
7	Ergänzende Laborversuche zur NO-Reduktion an Rohmehl _____	88
7.1	Versuchsaufbau _____	88
7.2	Versuchsdurchführung _____	90
7.3	Ergebnisse _____	91
7.3.1	Einfluss der CO-Konzentration _____	91
7.3.2	Einfluss der CO ₂ -Konzentration _____	92
7.3.3	Einfluss der Temperatur _____	93
8	Diskussion der Ergebnisse _____	95
8.1	NO-Abbaureaktionen bei der gestuften Verbrennung im Calcinator _____	95
8.2	Verfahrenstechnische Einflussgrößen bei der gestuften Verbrennung _____	96
8.3	Anwendung des SNCR-Verfahrens bei gestufter Verbrennung _____	99
9	Zusammenfassung _____	102
10	Abkürzungen, Formelzeichen und Indices _____	105
11	Literaturverzeichnis _____	106

1 Einleitung und Problemstellung

Bei der Herstellung von Zement kommt dem Umweltschutz neben betriebswirtschaftlichen Überlegungen eine maßgebliche Bedeutung zu. Die ständig steigenden Umweltschutzaufgaben stellen für die Betreiber von Zement-Produktionsanlagen hohe Anforderungen dar. Einerseits müssen neue Maßnahmen ergriffen werden, um die behördlichen Auflagen einzuhalten. Andererseits müssen diese Maßnahmen kostengünstig sein, um auf einem zunehmend internationalisierten Zementmarkt konkurrenzfähig zu bleiben. Dies gilt insbesondere für die Produktion in Regionen, in denen sehr strenge Umweltstandards vorliegen, wie beispielsweise in Europa.

Ein wesentlicher verfahrenstechnischer Prozessschritt bei der Zementherstellung ist das Brennen des Zementklinkers bei Temperaturen um 1450°C. Das Brennen erfolgt in Drehrohröfen, die mit festen, flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen befeuert werden. Die bei diesem Hochtemperaturprozess entstehenden gasförmigen und staubförmigen Emissionen machen einen Großteil der Umwelteinwirkungen eines Zementwerkes aus. Eine Schadstoffgruppe, die bereits seit vielen Jahren im Fokus der öffentlichen Diskussion steht, sind die Stickstoffoxide (NO_x).

NO_x kann sowohl bei der Umsetzung des Brennstoffes als auch bei hohen Prozesstemperaturen direkt aus der Verbrennungsluft entstehen. Zur Minderung der NO_x -Emission stehen den Betreibern von Zementwerken diverse verfahrenstechnische Lösungen zur Verfügung. Dabei wird zwischen prozessintegrierten Primärmaßnahmen und dem Prozess nachgeschalteten Sekundärmaßnahmen unterschieden. In der Regel sind primäre Verfahren kostengünstiger als sekundäre. An einigen Produktionsstandorten, wie beispielsweise in Deutschland, sind viele Primärmaßnahmen bereits nahezu ausgereizt [HOE 03]. Bei älteren Anlagen muss daher in zunehmendem Maße auf das Verfahren der selektiven nicht-katalytischen Reduktion (SNCR) als sekundäre NO_x -Minderungsmaßnahme zurückgegriffen werden. Für moderne Drehrohröfen, die mit einem Calcinator und einer Tertiärluftleitung ausgerüstet sind (Vorcalcinieranlagen), bietet das Verfahren der gestuften Feuerungsführung eine kostengünstige Primärmaßnahme, um die NO_x -Emission weiter abzusenken.

Für den Betreiber einer Drehofenanlage mit gestufter Feuerung ist es wichtig, die wesentlichen verfahrenstechnischen Einflussgrößen zu kennen, um hinsichtlich maximaler NO_x -Minderung eine Optimierung vornehmen zu können. Erfahrungen zufolge variieren die erreichbaren Minderungsraten je nach Ofenanlage und Betriebseinstellung stark [CON 97, MEN 97, SYV 94]. Die Ursachen für die unterschiedliche Effizienz des Verfahrens sind bis-

lang noch nicht ausreichend geklärt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher zu untersuchen, welche verfahrenstechnischen Einflussgrößen und welche chemischen Reaktionen für die NO_x-Minderung in der gestuften Feuerungsführung eine wesentliche Rolle spielen. Aus der Beschreibung der Zusammenhänge lassen sich anschließend Lösungsansätze für eine weitere Optimierung ableiten.

Bei der Optimierung einer gestuften Feuerung muss jederzeit sichergestellt sein, dass weder die Klinkereigenschaften, der Anlagenbetrieb noch die Emission anderer Schadstoffe negativ beeinflusst werden. Häufig stellen diese Randbedingungen begrenzende Faktoren für die erreichbare NO_x-Minderungsrate dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sie daher einer intensiveren Betrachtung unterzogen.

Zusätzlich sollte die Möglichkeit untersucht werden, die NO_x-Minderungswirkung der gestuften Feuerungsführung durch Kombination mit dem SNCR-Verfahren zu erhöhen. Im Rahmen des auf europäischer Ebene stattfindenden BAT-Prozesses wird diese Verfahrenskombination zur Zeit als eine „Emerging Technique“ beschrieben [EIP 01]. Zu welchem Zeitpunkt sie zum Stand der Technik erklärt wird ist noch offen. Fest steht bereits, dass beide Verfahren prinzipiell kombinierbar sind. Allerdings können zwischen ihnen Wechselwirkungen auftreten, die zu einer Effizienzverringerung und zu Sekundäremissionen führen [ROS 01]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten diese Wechselwirkungen genauer untersucht und daraus Vorschläge für eine Verfahrensoptimierung erarbeitet werden.

Für die Untersuchungen wurden systematische Veränderungen der Betriebseinstellungen an Vorcalcineröfen verschiedener Hersteller durchgeführt und durch intensive Betriebsmessungen die Auswirkungen auf die NO_x-Minderung ermittelt. Gegenüber theoretischen Modelluntersuchungen erscheint dies als die einzige Möglichkeit, Ergebnisse zu erhalten, die uneingeschränkt auf die betriebliche Praxis angewendet werden können (vergleiche dazu [JEN 03, JEN 99]).

2 Beschreibung des Klinkerbrennprozesses

2.1 Verfahrenstechnik von Vorcalcinieranlagen

Die Rohmaterialien für den Klinkerbrennprozess werden im Steinbruch gewonnen, vorzerkleinert, bei Bedarf in einem Mischbett homogenisiert und anschließend in einer Rohmühle feingemahlen. Häufig ist in den Mahlprozess bereits ein Trocknungsprozess integriert (Mahltrocknung). Das feingemahlene Gut wird in ein Rohmehlsilo gefördert, das dem Brennprozess als Puffer vorgeschaltet ist.

Zementklinker wird heutzutage weit überwiegend in Drehrohröfen gebrannt, da sich auf diese Weise deutlich höhere Durchsatzraten erreichen lassen, als in Schachtföfen. Moderne Drehrofenanlagen sind zusätzlich mit Vorcalcinierertechnik, d.h. mit einem Calcinator und einer Tertiärluftleitung ausgestattet. Gegenüber Ofenanlagen ohne Vorcalcinierertechnik ermöglicht diese Verfahrensvariante unter anderem höhere Ofenleistungen, niedrigere Investitionskosten und eine gestufte Feuerungsführung zur NO_x -Minderung. In **Bild 2.1** ist beispielhaft ein moderner Drehrohröfen mit Calcinator und Tertiärluftleitung dargestellt.

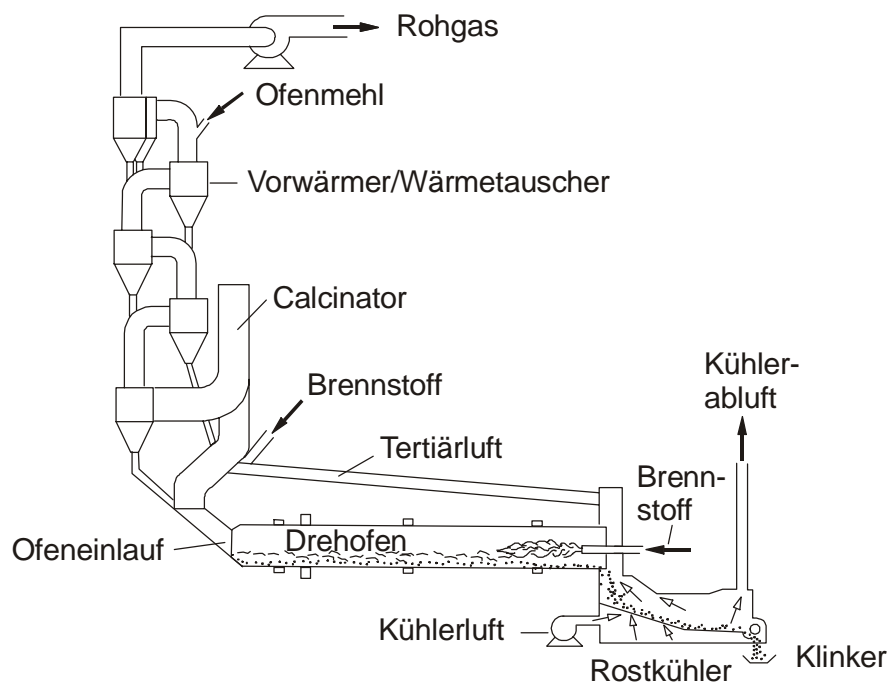


Bild 2.1: Drehrohröfen mit Vorcalcinierertechnik und Tertiärluftleitung

Das gemahlene Rohmaterial (Ofenmehl) wird dem Rohmehlsilo entnommen und zunächst in einem Vorwärmer auf eine Temperatur von ca. 800°C aufgeheizt. Bei Vorcalcinieranlagen

besteht dieser Vorwärmer aus mehreren in Reihe geschalteten Zyklonwärmetauscherstufen. Das Ofenmehl wird zwischen der obersten und der zweitobersten Zyklonstufe aufgegeben, mit den heißen Ofenabgasen vermischt und dabei aufgeheizt. In der obersten Zyklonstufe werden Feststoff und Gas wieder getrennt. Das 280 - 360 °C heiße Rohgas kann im sogenannten Verbundbetrieb zur Trocknung der Rohmaterialien in der Rohmühle verwendet werden. Wird die Rohmühle nicht betrieben, wird das Rohgas im sogenannten Direktbetrieb unmittelbar zur Abgasnachbehandlung geleitet. Diese besteht aus einem Verdampfungskühler zur Vorkonditionierung und einer Staubfiltereinheit.

Das in der obersten Zyklonstufe abgeschiedene Mehl gelangt in die darunterliegenden Zyklonwärmetauscherstufen, wo es durch das im Gegenstrom geführte Ofenabgas schrittweise weiter aufgeheizt wird. Ab einer Temperatur von 550°C bis 600°C beginnt die endotherme Entsäuerungsreaktion des im Rohmaterial enthaltenen Kalksteins. Bei Ofenanlagen mit Vorcalciniertechnik ist mit dem Calcinator ein spezieller Reaktionsraum vorgesehen, in dem die Entsäuerungsreaktion separat ablaufen kann. Der Calcinator ist zwischen die zwei untersten Zyklonstufen geschaltet und wird von unten nach oben mit dem heißen Ofengas durchströmt. Um die für die Entsäuerung benötigte Energie aufzubringen, werden im Calcinator zusätzlich zum Brenngut Brennstoffe aufgegeben. In der Regel wird die für die Verbrennung benötigte Luft dem Klinkerkühler oder Ofenkopf entnommen und dem Calcinator über eine Tertiärluftleitung zugeführt.

Vom Calcinator gelangt das Brenngut in die unterste Zyklonstufe, wird dort abgeschieden und über den Ofeneinlauf in den Drehrohfen aufgegeben. Aufgrund der Drehbewegung und einer geringen Neigung erfolgt im Drehrohr ein langsamer Guttransport in Richtung auf die Sinterzone. Die Ausbildung der für die hydraulischen Eigenschaften des Zementes entscheidenden Klinkerphasen findet schließlich in der Sinterzone bei einer Temperatur von ca. 1450 °C statt. Für die Gewährleistung dieser Temperatur ist am Ende des Drehrohres ein Brenner vorgesehen (Drehofen- bzw. Sinterzonenbrenner). Nach dem Verlassen der Sinterzone gelangt das Brenngut in die Vorkühlzone und anschließend in den Klinkerkühler. Bei den bei Vorcalciniieranlagen üblicherweise eingesetzten Pendel- oder Schubrostkühlern wird das Gut im Querstrom mit Luft durchströmt und dabei bis auf eine Temperatur von ca. 150 °C abgekühlt. Die bei diesem Vorgang aufgeheizte Luft wird dem Drehofenbrenner als ca. 1000°C heiße Sekundärluft bzw. dem Calcinator als Tertiärluft zugeführt.

2.2 Reaktionen im Brenngut

Bei der Aufheizung des Rohmehls im Vorwärmer finden bereits erste mineralische Umwandlungen statt. So bilden sich ab einer Temperatur von ca. 550°C die Zwischenverbindungen Calciumaluminat (CA), Dicalciumferit (C_2F) und Calciumaluminatferrit ($C_2(A,F)$, $C_{12}A_7$). Ab ca. 700°C startet die Umwandlung von bei der Entsäuerung gebildetem freiem CaO und aktiviertem SiO_2 (α -Quarz) zu C_2S (Belit). Diese Reaktion verläuft parallel zur Entsäuerung, kann aber nur bis zu einem gewissen Grade bereits im Calcinator ablaufen, da im Flugstrom kein ausreichender Stoffaustausch zwischen calcium- bzw. siliziumreichen Partikeln stattfindet. Erst der intensive Feststoffkontakt im Gutbett innerhalb des Drehrohres ermöglicht die Umsetzung des restlichen SiO_2 zu Belit. Ab einer Temperatur von ca. 1300°C reagiert Belit unter Aufnahme von freiem CaO zu Alit (C_3A). Der für diese Feststoffreaktion nötige intensive Stoffaustausch wird in der 1450°C heißen Sinterzone durch die Ausbildung einer aluminatischen und ferritischen Schmelze unterstützt. Die gebildeten Alit-, Belit-, Aluminat- und Ferritphasen verleihen später dem Zement seine hydraulischen Eigenschaften. Eine Übersicht über die aufgeführten Reaktionen bietet **Bild 2.2**.

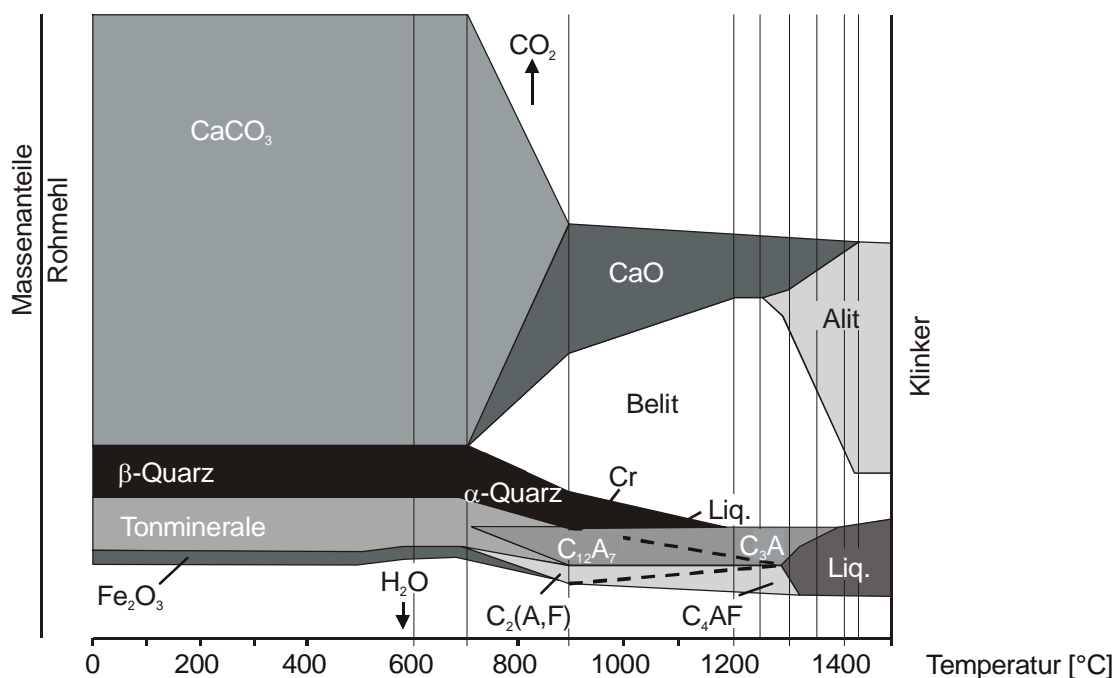


Bild 2.2: Schematische Darstellung der Brenngutreaktionen und Phasenneubildungen beim Klinkerbrennprozess [WOL 85]

2.3 Entsäuerung des Kalksteins im Calcinator

Im Calcinator finden Entsäuerungs- und Verbrennungsreaktionen parallel zueinander statt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in erster Linie reaktionskinetisch bestimmt und stark abhängig von der Feinheit des Mehles bzw. des Brennstoffes. In der Praxis ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Entsäuerungsreaktion höher als die der Verbrennung. Die Entsäuerung des Kalksteins verläuft nach folgender endothermer Reaktion:



Ihre Standardreaktionsenthalpie beträgt 1780 kJ pro kg CaCO_3 bzw. 2111 kJ pro kg Klinker [BAR 73]. Bei dieser heterogenen Gleichgewichtsreaktion stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur ein CO_2 -Gleichgewichts-Partialdruck an der Oberfläche der Kalksteinpartikel ein (**Bild 2.3**).

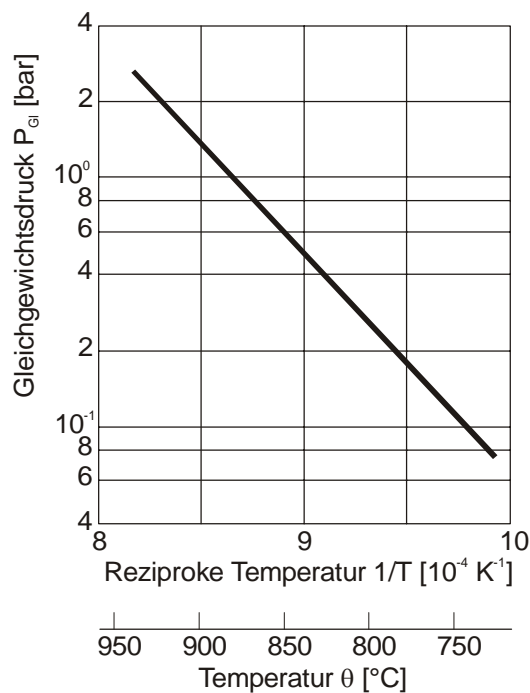


Bild 2.3: Gleichgewichtsdruck als Funktion der Temperatur im System, $\text{CaCO}_3 / \text{CaO} / \text{CO}_2$ [KAI 86]

Die CO_2 -Konzentration im Calcinator liegt in der Praxis zwischen 20 und 30 Vol%. Diesem Konzentrationsbereich entspricht eine theoretische Gleichgewichtstemperatur von ca. 800°C . Da Verbrennung und Calcination im selben Reaktionsraum ablaufen, wird die Energie, die bei der Verbrennung freigesetzt wird, unmittelbar bei der Entsäuerung umgesetzt. Aufgrund einer intensiven Wärmeübertragung liegt die tatsächliche Temperatur im Calcinator nur ca. $20 - 30^{\circ}\text{C}$ über der Gleichgewichtstemperatur der Entsäuerung. Von verschiedenen Autoren wurde der Entsäuerungsverlauf bereits detailliert beschrieben [KUP 84, MOH 02].

2.4 Interne Stoffkreisläufe

Die Verfahrensführung im Gegenstrom bewirkt, dass bei Aufheizung des Brenngutes bestimmte Stoffgruppen verdampfen und bei Abkühlung des Gases am Brenngut wieder auskondensieren. Insbesondere Chlor, Schwefel und Alkalien bilden im Bereich des Ofens, des Calcinators und der unteren Zyklonstufe intensive Stoffkreisläufe aus und verstärken dadurch die Bildung von Ansätzen. Ungünstige Ansatzbildung kann den stabilen Ofenbetrieb beeinträchtigen und muss daher regelmäßig abgereinigt werden, was zum Teil mit erheblichem Aufwand verbunden ist. Unter Umständen können die sauerstoffarmen Bedingungen in einer gestuften Feuerungsführung die Oxidation von SO_2 zu SO_4^{2-} behindern und dadurch den Austrag von Schwefel mit dem Klinker beeinträchtigen. Dies führt im Ofensystem zu erhöhten Schwefelkreisläufen [SYV 94, SCH 87].

3 Stand des Wissens

3.1 Theoretische Grundlagen der NO-Bildung und des NO-Abbaus

Unter der Bezeichnung Stickoxid (NO_x) versteht man die Summe der beim Verbrennungsprozess entstandenen Oxide des Stickstoffes, wobei den Verbindungen NO und NO₂ in der Praxis die mit Abstand größte Bedeutung zukommt. In einem ersten Reaktionsschritt findet zunächst die Bildung des NO statt. Im zweiten Reaktionsschritt wird bei niedrigen Temperaturen und ausreichender Verweilzeit das NO zu NO₂ oxidiert. Die NO_x-Emissionen eines Zementwerkes bestehen zu weniger als 10 % aus NO₂, da im Prozess relativ kurze Gasverweilzeiten bei hohen Temperaturen vorliegen [GAR 84, SCH 87]. Die Verbindung N₂O fällt nicht unter den zusammenfassenden Begriff NO_x, sondern wird meist gesondert aufgeführt. Beim Zementbrennprozess tritt es nur in sehr geringen Konzentrationen auf [VDZ 99].

3.1.1 Grundlegende Mechanismen der NO-Bildung

Die feuerungsbedingten NO-Bildungsreaktionen werden üblicherweise in folgende drei Gruppen eingeteilt: Prompt-NO-Bildung, Brennstoff-NO-Bildung und thermische NO-Bildung. Die über den Prompt-Mechanismus gebildete NO-Menge ist bei Drehofenanlagen der Zementindustrie so gering, dass sie in der Regel als vernachlässigbar gilt [SCH 87]. Von Bedeutung sind jedoch die thermische und die Brennstoff-NO-Bildung. Brennstoff-NO entsteht bei der Verbrennung der im Brennstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen (Brennstoff-N). Sowohl homogene Gasphasenreaktionen als auch heterogene Reaktionen an Restkoks können dabei eine Rolle spielen. Der Brennstoff-NO-Mechanismus ist für die NO-Bildung in der Calcinatorfeuerung von entscheidender Bedeutung.

Die Bildung von thermischem NO erfolgt durch die Oxidation von im Verbrennungsabgas enthaltenem molekularem Stickstoff. Die thermische NO-Bildungsrate steigt mit zunehmender Sauerstoff-Konzentration, Verweilzeit und Temperatur an [ZEL 92]. Der Anstieg mit der Temperatur erfolgt exponentiell. Die thermische NO-Bildung ist erst ab einer Temperatur von ca. 1600°C gegenüber der Brennstoff-NO-Bildung als relevant anzusehen [SCH 87]. Für die im Calcinator stattfindende Verbrennung gilt, dass die NO-Bildung überwiegend auf den Brennstoff-NO-Mechanismus zurückzuführen ist, da sie mit Ausnahme einiger lokal begrenzter Bereiche nahezu ausschließlich bei Temperaturen unterhalb von 1200°C abläuft. In der Drehrohrfeuerung hingegen wird aufgrund hoher Temperaturen und langer Verweilzeiten in erster Linie thermisches NO gebildet.

Je nach Rohmaterialzusammensetzung kann es bei der Aufheizung des Rohmehls im Wärmetauscher zusätzlich zu einer rohmaterialbedingten Entstehung von NO kommen [GAR 87]. Rohmaterialbedingtes NO lässt sich weder durch gestufte Feuerungsführung noch mit Hilfe des SNCR-Verfahrens mindern und wird im Folgenden nicht näher betrachtet.

3.1.2 NO-Bildung aus Brennstoff-Stickstoff

Die Brennstoff-NO-Bildung ist sehr eng an den Verbrennungsverlauf gekoppelt. Im Drehrohröfen der Zementindustrie werden in der Regel feste, zum Teil aber auch flüssige oder gasförmige Brennstoffe eingesetzt. Primär werden immer noch Kohle, Erdöl und Erdgas verfeuert. In letzter Zeit hat allerdings auch der Einsatz von Abfallbrennstoffen (Sekundärbrennstoffen) zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Der Ablauf der Feststoff-Verbrennung lässt sich grundsätzlich in die Einzelschritte Brennstoffpyrolyse, Verbrennung flüchtiger Verbindungen und Restkoksbrand aufteilen [GÖR 91]. Die Pyrolyseverlauf verläuft bei schneller Aufheizung der Partikel sehr rasch und ist üblicherweise bereits nach wenigen hundert Millisekunden abgeschlossen. Während des Pyrolysevorganges entstehen zum Einen gasförmige Verbindungen (leicht und schwer flüchtige Kohlenwasserstoffe, H₂, und CO) und zum Anderen fester Restkoks, in dem auch die mineralischen Anteile verbleiben. Im Anschluss an die Pyrolyse erfolgt die Entgasung des Partikels und die Verbrennung der brennbaren Gasbestandteile. Im dritten Schritt erfolgt die Verbrennung des Restkoks, wobei folgende zwei Hauptreaktionen auftreten:



Unter sauerstoffreichen Bedingungen laufen beide Reaktionen mit vergleichbarer Reaktionsrate ab, während unter sauerstoffarmen Bedingungen die obere an Bedeutung gewinnt. Das gebildete CO wird mit Sauerstoff zu CO₂ umgesetzt. Für einen vollständigen Brennstoffumsatz im Calcinator wird in der Regel eine Gasverweilzeit von 3 - 6 Sekunden veranschlagt. Im Vergleich zu vielen anderen Feuerungsprozessen liegt die Verbrennungsgeschwindigkeit damit relativ niedrig. Zum Einen liegen vergleichsweise niedrige Verbrennungstemperaturen vor. Zum Anderen bewirkt die hohe Feststoffbeladung im Calcinator eine Verzögerung der radikalischen Verbrennungsreaktionen, da es an Feststoffoberflächen zur Rekombination von Radikalen kommt [LÖF 01]. Darüber hinaus tritt eine Inhibitionswirkung durch Alkalien auf [KUP 86, SCH 86].

Der Brennstoff-Stickstoff liegt in festen Brennstoffen in Form stabiler aromatischer Verbindungen oder in Form von Aminosäuren vor. Für Kohlen beispielsweise fand Pels [PEL 95], dass aromatische Stickstoff-Verbindungen wie Pyrrol, Pyridin und Pyridon vorherrschen. Bei einzelnen Sekundärbrennstoffen hingegen können auch Aminosäuren in höheren Konzentrationen auftreten. Der Brennstoff-N-Gehalt von Kohlen liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 1,5 Masse-%, der von Sekundärbrennstoffen kann stärker variieren. In **Tafel 3.1** sind Beispielwerte für den Brennstoff-N-Gehalt und der Anteil an flüchtigen Verbindungen für verschiedene in der Zementindustrie eingesetzte Brennstoffe angegeben.

Tafel 3.1: Brennstoff-N-Gehalt von in der Zementindustrie eingesetzten Brennstoffen und Anteil der bei der Pyrolyse freigesetzten flüchtigen Verbindungen (Beispielwerte)

	Brennstoff-N-Gehalt [Masse-%]	Anteil an flüchtigen Verbindungen [Masse-%]
Altreifen	0,4	70 *
Altöl	0,1	100
aufbereitete Siedlungsabfälle	1,2	60 *
Braunkohle	0,8	45 *
aufbereitete Produktionsabfälle (Kunststoffe, Papier)	0,3	70 *
Petrolkoks	2	10 *
Steinkohle	1,5	30 *
Tiermehl	6	60 *

* Ermittelt nach DIN 51720. Unter realen Verbrennungsbedingungen können die Werte um den Faktor 1,2 bis 2 höher liegen [HEN 02].

Während der Pyrolyse des Brennstoffes werden die Brennstoff-N-Verbindungen aufgespalten und der Stickstoff anschließend entweder in Form stickstoffhaltiger Gase - in erster Linie als HCN und NH₃ - freigesetzt („Flüchtigen-N“) oder aber in den Restkoks eingelagert („Restkoks-N“). Die „Flüchtigen-N-Verbindungen“ werden bei dem Entgasungsvorgang aus dem Brennstoffpartikel ausgetrieben und gelangen in die umgebende Gasphase, wo sie zügig weiter zu NO, N₂ oder N₂O umgesetzt werden. Die Umsetzung des „Restkoks-N“ hingegen erfolgt erst bei der Verbrennung des Restkokes. Aus Sicht der Praxis ist die Aufteilung des Brennstoff-Stickstoffs auf „Flüchtigen-N“ und „Restkoks-N“ von erheblicher Bedeutung für die NO_x-Minderungswirkung einer gestuften Feuerung. So kann als erwiesen angesehen werden, dass der im Restkoks enthaltene Stickstoff in überwiegenderem Maße zu NO umgesetzt wird (siehe auch Kapitel 3.1.3.2). Die Umsetzung des „Flüchtigen-N“ hingegen ist sehr stark

von den Verbrennungsbedingungen abhängig und lässt sich somit in viel stärkerem Maße dahingehend beeinflussen, dass ein möglichst großer Anteil zu N_2 und ein möglichst geringer Teil zu NO umgesetzt wird.

Das Verhältnis von „Flüchtigen-N“ und „Restkoks-N“ kann je nach Brennstoffart und Verbrennungsbedingungen sehr unterschiedlich ausfallen. Bei Kohlen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und entsprechend hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, wie beispielsweise Braunkohle, wird angegeben, dass nur 30 - 50% des Brennstoff-N im Restkoks verbleiben. Bei hochinkohlten Kohlen (z.B. Steinkohle) hingegen kann der Brennstoff-Stickstoff zu deutlich höherem Anteil, in Einzelfällen sogar nahezu vollständig im Restkoks gebunden sein [HEN 02, PEL 95].

Untersuchungen haben gezeigt, dass HCN und NH_3 zum Teil in sehr unterschiedlichem Verhältnis zueinander freigesetzt werden. Für den Brennstoff Kohle gilt es mittlerweile als erwiesen, dass mit abnehmendem Inkohlungsgrad der Anteil von NH_3 gegenüber dem HCN ansteigt [BUR 91, BUS 98, JEN 99, JEN 97, GRE 98]. Bisher ist jedoch noch nicht endgültig geklärt, worauf dieser Zusammenhang zurückzuführen ist. Einige Autoren gehen davon aus, dass es bei den Brennstoffen in unterschiedlichem Maße zu einer Umwandlung von HCN zu NH_3 kommt. Es werden sowohl homogene Reaktionen als auch heterogene Reaktionen für die Hydrierung von HCN verantwortlich gemacht (siehe dazu [SCH 98]). Andere Autoren wiederum vermuten, dass das Verhältnis von HCN zu NH_3 in erster Linie mit dem Verhältnis zwischen dem im Brennstoff enthaltenen Sauerstoff und Stickstoff zusammenhängt (siehe dazu [HÄM 95]). Als gesichert gilt indes, dass das Verhältnis von HCN zu NH_3 in starkem Maße die Bildung bzw. den Abbau von NO beeinflussen kann (siehe Kapitel 3.1.3.1).

3.1.3 NO-Bildungs- und -Abbaureaktionen im Calcinator

Durch Optimierung der Verbrennungsbedingungen oder durch Wahl bestimmter Brennstoffe lässt sich die Bildung von NO zwar verringern aber nicht vollständig vermeiden. Ein entscheidendes Kriterium für die NO-Bildung ist das Sauerstoffangebot in der Verbrennungszone. Bei technischen Prozessen wird das Sauerstoffangebot üblicherweise mit Hilfe der Luftzahl beschrieben. Diese wiederum ist definiert als das Verhältnis von vorhandener Luftmenge zur Mindestluftmenge, welche für die vollständige Umsetzung des Brennstoffes benötigt wird.

$$\text{Luftzahl } (\lambda) = \frac{\text{tatsächlicher Luftvolumenstrom}}{\text{Mindestluftvolumenstrom}} \quad (4)$$

Die Mindestluftmenge kann mit Hilfe einer Verbrennungsrechnung ermittelt werden. Liegt die Luftzahl über 1, herrscht Sauerstoffüberschuss. Liegt sie unter 1, herrscht Sauerstoffmangel. Für die Berechnung der Luftzahl wird dabei allgemein von der Annahme ausgegangen, dass es zu einem sofortigen Umsatz von Brennstoff und Verbrennungsluft kommt. Dies hat den Vorteil, dass die Berechnung über eine einfache Bilanzierung der Brennstoff- und Luftmassenströme erfolgen kann. Die auf diese Weise ermittelte Luftzahl wird im Folgenden als Bilanzluftzahl bezeichnet. Demgegenüber lässt sich auch eine wirksame Luftzahl definieren, bei deren Berechnung zusätzlich die Verbrennungskinetik berücksichtigt wird. Hierauf wird in Kapitel 5.1.1 näher eingegangen.

Im Calcinator finden neben NO-Bildungs- auch NO-Abbaureaktionen statt. Für die NO_x -Minderungswirkung einer gestuften Feuerungsführung ist es dabei entscheidend, in welchem Maße der NO-Abbau gegenüber der NO-Bildung überwiegt. Die Reaktionsabläufe sind teilweise sehr komplex und noch immer Gegenstand der Forschung. Es finden sowohl homogene Gasphasenreaktionen als auch heterogene Reaktionen statt. Im Folgenden wird kurz auf die wichtigsten NO-Bildungs- und -Abbaureaktionen eingegangen.

In der Fachliteratur wird häufig eine systematische Aufteilung in NO-Entstehungs- und Abbaureaktionen vorgenommen. Für den Calcinator lassen sich diese Zusammenhänge jedoch übersichtlicher darstellen, wenn statt dessen in homogene und heterogene bzw. heterogen katalysierte Reaktionen untergliedert wird [JEN 99]. In allen drei Fällen finden NO-Abbau- und Bildungsreaktionen jeweils parallel zueinander statt. Es bildet sich lokal ein dynamisches Gleichgewicht aus, so dass es nicht sinnvoll erscheint, sie getrennt voneinander zu betrachten. Zudem ist der Einfluss der Feststoff-Konzentrationen auf diese Weise leichter zu diskutieren. Als katalytisch aktive Feststoffe gelten in diesem Zusammenhang in erster Linie der Restkoks und das nach Entsäuerung im Rohmaterial enthaltene CaO. Je nach lokaler Feststoffkonzentration gewinnen bzw. verlieren die heterogen bzw. heterogen katalysierten Reaktionen entsprechend gegenüber den homogenen Reaktionen im Calcinator an Bedeutung.

3.1.3.1 Homogene Reaktionen in der Gasphase

Der Ablauf der homogenen Reaktionen ist weniger komplex als der der heterogenen Reaktionen und daher deutlich besser erforscht. Mittlerweile existieren für die homogene Stickstoffchemie bei der Verbrennung sehr detaillierte Modelle [DSO 81, GLA 94, MIL 89, STA 98]. Einige davon wurden bereits zur mathematischen Modellierung der Verbrennung in Wirbelschichten und Calcinatoren eingesetzt [JEN 99, JEN 03, KLA 03, MOH 02, LÖF 01].

Bild 3.1 bietet eine stark vereinfachte Übersicht über die wichtigsten Reaktionspfade homogener Reaktionen.

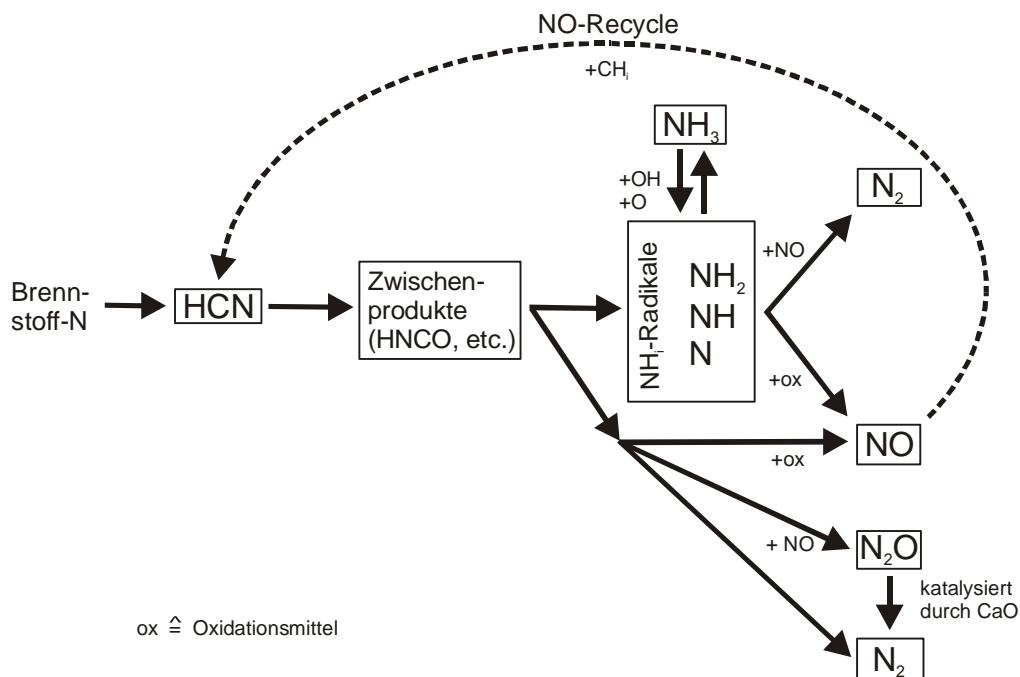


Bild 3.1: Stark vereinfachte Darstellung der Reaktionspfade von HCN und NH_3 bei Temperaturen um 850°C (angelehnt an [BON 91, DSO 81, STA 98])

Reaktionen des HCN und NH_3

Ein wesentlicher Reaktionspfad für das aus dem Brennstoff-N freigesetzte HCN ist die Reaktion zu N-, NH- bzw. NH_2 -Radikalen. Die Reaktion verläuft über einen Angriff von H-, O-, bzw. OH-Radikalen, wobei Zwischenprodukte wie beispielsweise NCO, HNCO, etc. auftreten. Sie läuft vergleichsweise langsam ab und ist daher geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtumsatz. Die gebildeten N-, NH- bzw. NH_2 -Radikale werden in diesem Kontext häufig als NH_i -Radikalpool bezeichnet, da sie über schnelle Radikalreaktionen miteinander im Gleichgewicht stehen. Aus dem NH_i -Pool ist über Gleichgewichtsreaktionen die Bildung von Ammoniak möglich. Umgekehrt kann das aus dem Brennstoff-N freigesetzte Ammoniak über den Angriff von O- bzw. OH-Radikalen in den NH_i -Radikalpool überführt werden. Im technischen Maßstab wird diese Reaktion für das SNCR-Verfahren genutzt (siehe auch Kapitel 3.3).

Ausgehend vom NH_i -Radikalpool erfolgt eine Reaktion mit Sauerstoff unter Bildung von NO oder aber eine Reaktion mit NO unter Bildung von N_2 . Beide Reaktionen stehen in Konkurrenz zueinander, wobei erstere zur Bildung von NO und letztere zum Abbau von NO beiträgt. Dabei hängt es entscheidend von den Reaktionsbedingungen ab, welche der beiden Reakti-

onen bevorzugt abläuft. Ist ausreichend Sauerstoff vorhanden, kommt es eher zur Entstehung von NO, wogegen bei Sauerstoffmangel verstärkt eine NO-Reduktion stattfindet. Mit steigender Temperatur gewinnt die NO-Abbaureaktion gegenüber der NO-Bildungsreaktion an Bedeutung.

Eine Konkurrenzreaktion zur Bildung von NH_2 -Radikalen aus HCN stellt die Oxidation zu NO dar. Sie verläuft ebenfalls über Zwischenprodukte. Darüber hinaus sind Reaktionen einiger Zwischenprodukte mit NO zu N_2O (Lachgas) oder aber zu N_2 möglich. Die Bildung von Lachgas wurde bisher vor allem an Wirbelschichtfeuerungsanlagen untersucht. Liegt die Temperatur über 1000°C , wird N_2O thermisch instabil und unter Bildung von N_2 zersetzt. In Anwesenheit katalytisch aktiver Materialien, wie beispielsweise CaO, findet dieser N_2O -Abbau auch bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen (oberhalb $500\text{-}600^\circ\text{C}$) statt [HAN 93, SCH 98].

NO-Abbau durch Kohlenwasserstoffradikale

Bei der Pyrolyse fester Brennstoffe oder bei der Verdampfung flüssiger Brennstoffe werden Kohlenwasserstoffverbindungen freigesetzt bzw. sie sind bereits Bestandteil gasförmiger Brennstoffe. Die Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe läuft über eine Reihe radikalischer Reaktionen in deren Verlauf als Zwischenprodukte Kohlenwasserstoffradikale auftreten (CH_i). Diese können mit NO reagieren, wobei sich überwiegend HCN bildet. Verschiedentlich wird die Reaktion in der Literatur auch als NO-Recycle-Reaktion [JAN 91, STA 98] bezeichnet, da das NO auf diese Weise in den Brennstoff-N-Mechanismus zurückgeführt wird. Im ungünstigen Fall bildet sich daraufhin aus dem HCN erneut NO, so dass die Gesamtreaktion NO-neutral verläuft. Wenn sich bei der Umsetzung von HCN hingegen vorwiegend N_2 bildet, führt die NO-Recycle-Reaktion zu einem NO-Abbau.

Die radikalische Reaktion zwischen Kohlenwasserstoffen und NO läuft im Verbrennungsprozess mit hoher Geschwindigkeit ab. Unter üblichen Verbrennungsbedingungen ist sie bereits nach wenigen hundert Millisekunden abgeschlossen [CHE 86, KOL 90]. Mit steigender Temperatur und NO-Konzentration nimmt der NO-Abbau durch die NO-Recycle-Reaktion zu [CHE 86, KOL 90, MEC 89, MUZ 77].

3.1.3.2 Heterogene Reaktionen am Restkoks

Der nach der Brennstoff-Pyrolyse entstandene Restkoks enthält Brennstoff-Stickstoff, der beim Restkoksausbrand überwiegend zu NO umgesetzt wird. Darüber hinaus können an der Koksoberfläche auch NO-Reduktionsreaktionen stattfinden. Inwieweit die NO-Bildung in ei-

ner direkten Reaktion oder aber über das Zwischenprodukt HCN erfolgt, ist noch nicht endgültig geklärt. Ausführliche Darstellungen des gegenwärtigen Wissensstandes über heterogene Bildungs- und Abbaureaktionen sind der Literatur zu entnehmen [LÖF 01, PEL 95, SCH 98].

Heterogene NO-Bildungs- und -Reduktionsreaktionen finden parallel zueinander statt. Ein Teil des gebildeten NO wird bereits innerhalb des Porenraumes eines Restkokspartikels reduziert, bevor es aus dem Partikel in die umgebende Gasphase gelangt. Ebenso kommt es zwischen den Partikeln eines Partikelkollektivs zu Wechselwirkungen hinsichtlich der NO-Bildung/-Reduktion (siehe **Bild 3.2** und **Bild 3.3**). Jensen bestimmte für die Brennstoffe Steinkohle, Anthrazit und Petrolkoks - unter Berücksichtigung der gleichzeitig stattfindenden NO-Reduktion- die NO-Netto-Bildung [JEN 99]. Je nach Brennstoff wurde zwischen 50 und 100% des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs zu NO umgesetzt. Von anderen Autoren werden Werte zwischen 35 und 80% angegeben (siehe dazu [LÖF 01]).

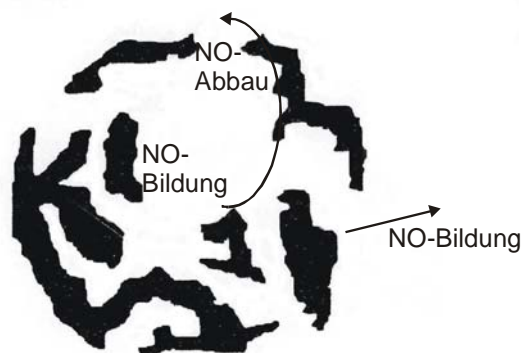


Bild 3.2: Simultane NO-Bildung und -Reduktion in einem porösen Restkokspartikel [JEN 99]

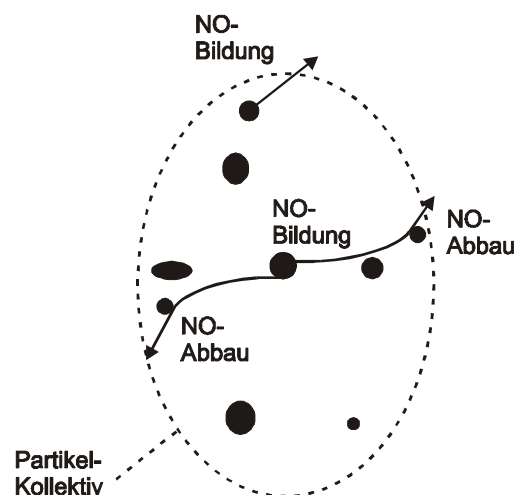


Bild 3.3: Simultane NO-Bildung und -Reduktion in einem Kollektiv von Restkokspartikeln [JEN 99]

Über den Einfluss der Temperatur auf die heterogene Netto-NO-Bildung werden unterschiedliche Aussagen gemacht. Vielen Literaturstellen ist zu entnehmen, dass die Netto-NO-Bildung mit steigender Temperatur zunimmt. Es sind aber auch experimentelle Untersuchungen bekannt, aus denen sich ein umgekehrter Zusammenhang ergibt, was in erster Linie auf die Zunahme der NO-Abbaurrate mit der Temperatur zurückgeführt wird. Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Netto-NO-Bildung ist ebenfalls noch nicht eindeutig ge-

klärt [JEN 99, LÖF 01]. In engem Zusammenhang mit den heterogenen Reaktionen steht der durch Restkoks katalysierte NO-Abbau. Er findet ebenfalls an der Restkoksoberfläche statt. Dabei wird NO mit CO bzw. H₂ katalytisch zu N₂ umgesetzt. Die NO-Umsatzrate steigt mit zunehmender NO- und CO- bzw. H₂-Konzentration als auch mit zunehmender Temperatur an [FUR 85, SCH 85].

Die Bedeutung heterogener Reaktionen gegenüber den homogenen Reaktionen nimmt insbesondere bei der Verbrennung von Brennstoffen mit geringem Anteil flüchtiger Verbindungen zu. Zum Einen entsteht bei der Pyrolyse dieser Brennstoffe mehr Restkoks, so dass für NO-Reduktionsreaktionen eine größere Feststoffoberfläche zur Verfügung steht. Zum Anderen gilt es für Kohlen als erwiesen, dass mit zunehmendem Inkohlungsgrad bei der Verbrennung des Restkokes auch mehr NO gebildet wird, da mehr Brennstoff-N in den Koks übergeht.

3.1.3.3 Heterogene Reaktionen am Rohmehl

Über den Einfluss von Kalkstein auf NO-Bildung und -Abbau wurden in den letzten Jahren insbesondere im Bereich der Wirbelschichtforschung neue Erkenntnisse gewonnen. Kalkstein wird Wirbelschichtfeuerungen mit der Intention zugegeben, eine Einbindung des im Brennstoff enthaltenen Schwefels und dadurch eine Minderung der SO₂-Emissionen zu erreichen. Häufig wurde dabei festgestellt, dass die Kalksteinzugabe ein Absinken der N₂O-Emission und eine Zunahme der NO_x-Emissionen zur Folge hatte [MJÖ 91, SCH 98]. Dies kann in erster Linie auf die katalytische Aktivität des CaO zurückgeführt werden.

Beim Klinkerbrennprozess stellt Kalkstein eine wesentliche Komponente des Rohmaterials dar (75 - 80 Masse-%). Bei einem Massenverhältnis Rohmaterial zu Brennstoff von ca. 10 ergibt sich daraus eine mittlere Kalksteinbeladung von ca. 1 kg/m³ im Calcinator. Bei einer BET-Oberfläche von ca. 65.000 cm²/g [GAR 84] errechnet sich daraus überschlägig eine spezifische Feststoffoberfläche von 6000 m²/m³_{Gas}. Die Kalksteinbeladung liegt damit um eine Größenordnung höher als bei einer Wirbelschichtfeuerung. Für die Bildung und den Abbau von NO- bzw. N₂O im Calcinator kommt dem Einfluss von Kalkstein daher sehr wahrscheinlich eine maßgebliche Bedeutung zu. Hierauf weist auch die Tatsache hin, dass bei Drehrohranlagen nahezu keine N₂O-Emissionen auftreten, obwohl die Temperaturen im Calcinator die Bildung von N₂O aus Brennstoffstickstoff begünstigen [PEL 95, VDZ 99]. Entsprechend dem bisherigen Wissensstand sollen an dieser Stelle einige der wesentlichen Reaktionen herausgegriffen werden, die für den Abbau von NO an Kalkstein bzw. Rohmehl im Calcinator von Bedeutung sind.

NO-Abbau durch CO

Der NO-Abbau an Rohmehl wurde 1978 ausführlich von Ono et al. an einer Laborapparatur untersucht [ONO 78]. Sie stellten fest, dass Rohmehl bei einer Temperatur von 800°C in Abwesenheit von O₂ eine deutliche katalytische Wirkung auf den NO-Abbau mit CO hat. Der NO-Umsatz ist dabei stark abhängig von der CO-Konzentration (**Bild 3.4**).

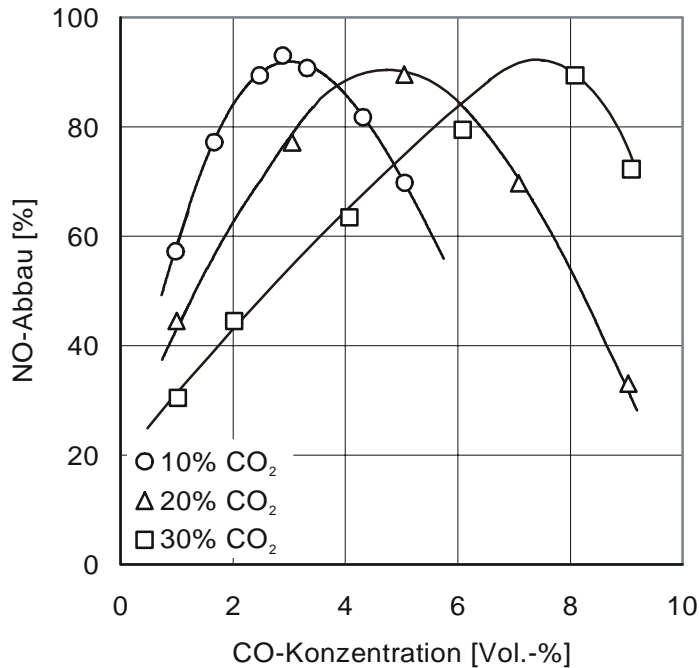


Bild 3.4: NO-Abbau durch CO an Rohmehl [ONO 78]

Mit zunehmender CO-Konzentration steigt der NO-Umsatz zunächst an. Vermutet wird, dass die Reaktion hinsichtlich der CO- und NO-Konzentration eine Reaktion erster Ordnung ist [FUR 82]. Bei einer CO-Konzentration zwischen 3 - 8 Vol.-% (je nach CO₂-Konzentration) erreicht der NO-Umsatz sein Maximum und fällt dann wieder ab. Diesen Umstand führen die Autoren auf eine Katalysatorpassivierung durch ein Übermaß an CO zurück [ONO 78]. Darüber hinaus stellten sie fest, dass die Reaktion durch die Anwesenheit von CO₂ gestört wird (vergleiche auch [HAN 93]). Für die katalytische Aktivität des Rohmehls machten sie neben der Komponente CaO bzw. CaCO₃ auch eisenhaltige Komponenten verantwortlich.

Heute gilt es als erwiesen, dass CaO ein starker Katalysator für die Umsetzung von CO mit NO ist, wogegen CaCO₃ und CaSO₄ nahezu keine katalytische Wirkung haben [FUR 82, HAN 93, MJÖ 91, WAL 93]. Literaturangaben zufolge ist die katalytische Wirkung von entsäuertem Kalkstein mit der von in situ gebildetem Restkoks vergleichbar [TSU 83]. Verschiedentlich lassen sich Hinweise darauf finden, dass die Reaktion durch Anwesenheit von O₂ deutlich verlangsamt wird [THO 98, WAL 93]. Über den Einfluss der Temperatur und der NO-

Konzentration auf die Umsetzung von NO mit CO über Rohmehl liegen bislang keine aussagekräftigen Literaturdaten vor.

Reaktionen von HCN und NH₃

In der aktuellen Literatur verdichten sich die Hinweise darauf, dass CaO eine katalytische Wirkung auf die Umsetzung von HCN zu NH₃ hat und somit die homogenen NO-Bildungs- bzw. Abbaureaktionen beeinflussen kann. Bei oxidierenden Bedingungen verursacht die Zugabe von Kalkstein einen erhöhten Umsatz von HCN zu NO [JEN 93, SHI 93]. Unter sauerstoffarmen Bedingungen hingegen kann HCN mit CaO zu CaCN₂ reagieren [JEN 97]. CaCN₂ kann unter Feuerraumbedingungen als eine vergleichsweise stabile Verbindung angesehen werden [SCH 98]. In Anwesenheit von Wasser wird CaCN₂ in einem weiteren Reaktionsschritt unter Bildung von NH₃ hydrolysiert. Die Hydrolyse wird durch Anwesenheit von CO beschleunigt, wogegen SO₂ einen hemmenden Einfluss hat [SCH 98]. Demnach bewirkt die Anwesenheit größerer Mengen an CaO im Brennraum, dass HCN in viel stärkerem Maße zu NH₃ umgesetzt wird, als wenn ausschließlich homogene Gasphasenreaktionen ablaufen.

CaO hat darüberhinaus einen Einfluss auf die Umsetzung von NH₃ und NO. Sowohl die Oxidation von NH₃ zu NO, als auch der NO-Abbau durch NH₃ werden katalysiert, wobei die NO-Bildungsreaktion bevorzugt wird [JEN 97, LEE 85, WAL 93].

3.2 NO_x-Minderung durch gestufte Verbrennung

3.2.1 Funktionsweise

In der Zementindustrie wurde das Verfahren der gestuften Verbrennung erstmals 1979 an einem Vorcalcinierofen umgesetzt (DD-Verfahren [MAT 80]). Das Prinzip der gestuften Verbrennung basiert in erster Linie auf der Schaffung einer sauerstoffarmen (oft als „reduzierend“ oder „unterstöchiometrisch“ bezeichneten) Reduktionszone, in der ein verstärkter NO-Abbau stattfindet. Erreicht wird dies durch eine Aufteilung und gestufte Zuführung der Luft bzw. Brennstoffmassenströme. Da in der Reduktionszone Luftmangel vorherrscht, verläuft die Verbrennung zunächst nur unvollständig. Um anschließend einen vollständigen Brennstoffausbrand zu erreichen, wird der Reduktionszone eine Ausbrandzone nachgeschaltet. Prinzipiell ist zwischen zweistufiger und dreistufiger Verbrennung zu unterscheiden (**Bild 3.5**).

Das Prinzip der zweistufigen Verbrennung scheidet für den Klinkerbrennprozess als NO_x-Minderungskonzept aus, da im Drehrohr (1. Stufe) ein Luftüberschuss benötigt wird. Ansons-

ten bestünde die Gefahr reduzierenden Klinkerbrennens. Bei der dreistufigen Verbrennung hingegen wird die erste Verbrennungszone sauerstoffreich betrieben und anschließend durch Zugabe von Reduktionsbrennstoff eine sauerstoffarme Zone nachgeschaltet. Diese Schaltung lässt sich auf Drehöfen der Zementindustrie anwenden, allerdings nur, wenn sie mit der Vorcalciniertechnik und einem Tertiärluftsystem ausgestattet sind.

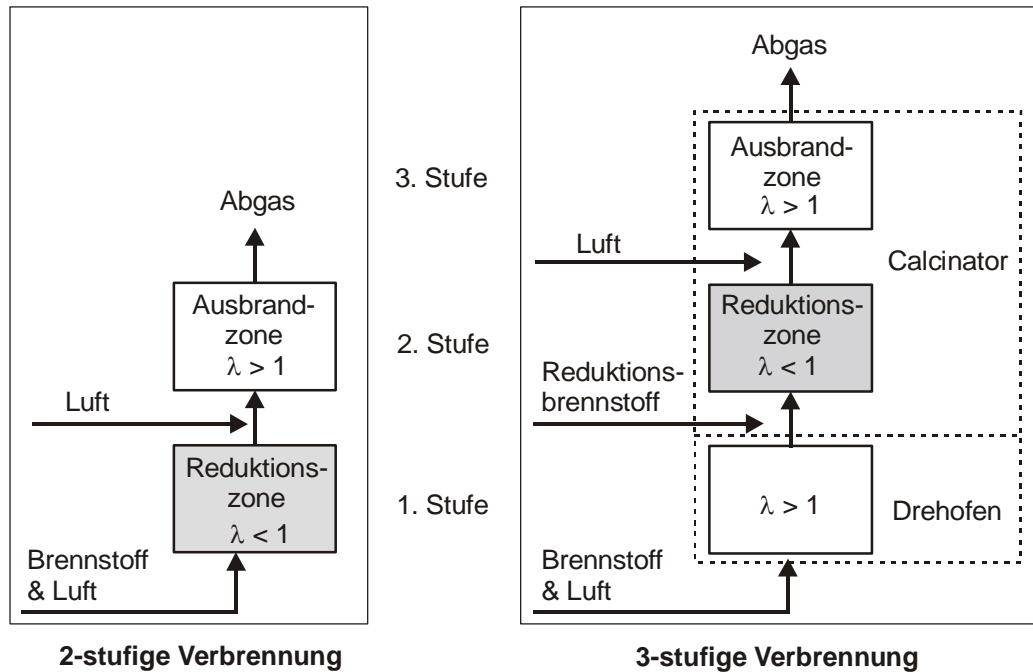


Bild 3.5: Grundlegende Varianten der gestuften Verbrennungsführung

In der ersten Stufe entsteht aufgrund des Sauerstoffüberangebotes zunächst eine gewisse Menge NO. Die zweite sauerstoffarme Stufe erfüllt dann die Aufgabe, sowohl das bereits gebildete NO wieder abzubauen, als auch die NO-Neubildung bei Umsetzung des Reduktionsbrennstoffes zu minimieren. In der Reduktionszone kann dies sowohl über homogene als auch über heterogene NO-Abbaureaktionen geschehen. Die dafür benötigten Reaktanten HCN, CO, H₂ und NH₃- sowie Kohlenwasserstoffradikale entstehen bei der Umsetzung des Reduktionsbrennstoffes. Durch die sauerstoffarmen Bedingungen wird sichergestellt, dass der NO-Abbau über den Brennstoff-N-Mechanismus gegenüber der NO-Bildung begünstigt wird.

3.2.2 Einflussgrößen

Die wesentlichen Einflussgrößen für die NO_x-Minderung durch gestufte Feuerungsführung sind:

- die Luftzahl in der Reduktions- und der Ausbrandzone
- die Brennstoffeigenschaften
- die Temperatur in der Reduktions- und der Ausbrandzone
- die NO_x-Beladung aus der 1. Stufe vor Eintritt in die Reduktionszone
- die Gasverweilzeit in der Reduktions- und der Ausbrandzone
- die Mischung der Gas- bzw. Feststoffströme

Aus Labor- und Technikumsversuchen ist bekannt, dass sich für die Luftzahl in der Reduktionszone ein Optimum finden lässt, an dem eine maximale NO_x-Minderung erreicht werden kann. Die Lage des Optimums wiederum ist abhängig vom Reduktionsbrennstoff, von der Verweilzeit und der Temperatur. Für gasförmige Reduktionsbrennstoffe, deren Minderungswirkung in erster Linie auf den NO-Abbau über Kohlenwasserstoffradikale basiert, wird die optimale Luftzahl häufig mit 0,7 bis 0,85 angegeben [HES 97, KOL 90, NAZ 99].

Das Optimum für die Luftzahl kommt dadurch zustande, dass ein sinkendes Sauerstoffangebot auf der einen Seite die NO-Reduktionsreaktionen begünstigt, auf der anderen Seite jedoch die stickstoffhaltigen Zwischenprodukte (z.B. HCN und NH_i) zunächst nur unvollständig umgesetzt werden können. Messungen der HCN und NH₃-Konzentration, die nach der Reduktionsstufe von Technikumsanlagen gemacht wurden, belegen dies. **Bild 3.6** zeigt die Ergebnisse eines Versuchs mit Erdgas als Reduktionsbrennstoff. Die Summe von NO, HCN und NH₃ wird als Total Fixed Nitrogen (TFN) bezeichnet.

Gelangen die Zwischenprodukte von der Reduktions- in die Ausbrandzone, erfolgt ihre weitere Umsetzung, wobei aufgrund der sauerstoffreichen Bedingungen überwiegend NO erzeugt wird. Dies führt bei Luftzahlen unterhalb der optimalen Luftzahl zum Wiederanstieg der NO-Konzentration nach der Ausbrandstufe (**Bild 3.7**). Dabei erfolgt die NO-Bildung überwiegend aus HCN und weniger aus NH₃ [CHE 86, KOL 92]. Die NO-Bildung aus HCN ist kaum zu beeinflussen, wogegen Laborversuche gezeigt haben, dass die NO-Bildung aus NH₃ durch Optimierung der Ausbrandzone minimiert werden kann [KRI 96].

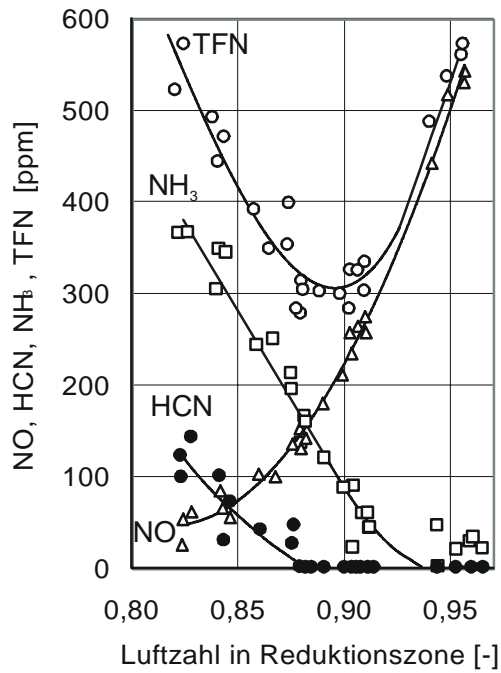


Bild 3.6: NO/NH₃/HCN-Konzentration nach der Reduktionsstufe in Abhängigkeit von der Luftzahl [KOL 92]

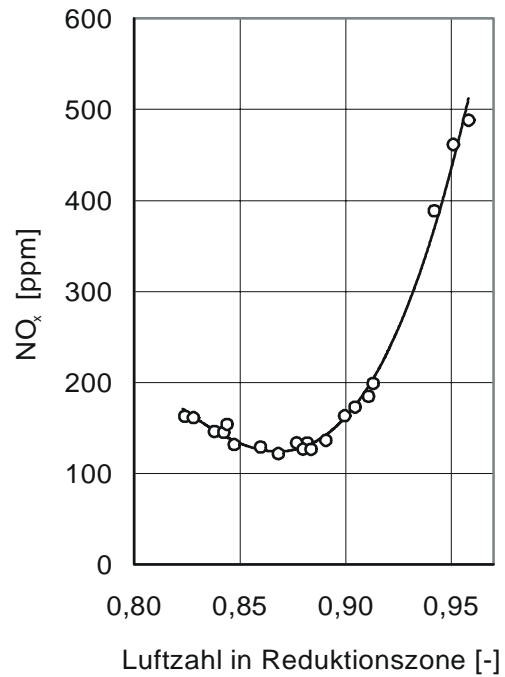


Bild 3.7: NO_x -Konzentration nach der Ausbrandstufe in Abhängigkeit von der Luftzahl [KOL 92]

Wird Kohle als Reduktionsbrennstoff verwendet, so wird die NO_x-Minderungswirkung in stärkerem Maße auch durch das bei der Pyrolyse freigesetzte HCN und NH₃ beeinflusst [MER 94]. Die optimale Luftzahl liegt bei ca. 0,85 bis 0,95 [BUR 91, GRE 98, SPL 02, TOK 98], wobei die Kurvenverläufe denen von gasförmigen Reduktionsbrennstoffen ähnlich sind (**Bild 3.8** auf der nächsten Seite).

Untersuchungen an Technikums- und Großanlagen haben gezeigt, dass der NO-Abbau in der Reduktionszone einer gestuften Feuerung durch hohe Temperaturen begünstigt wird [CHE 86, GRE 98, TAK 82]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Geschwindigkeiten der NO-Abbaureaktionen mit steigender Temperatur zunehmen (vergleiche Kapitel 3.1.3). Der NO-Abbau nimmt mit steigender NO-Konzentration am Eintritt der Reduktionszone zu (siehe dazu [FEN 72]) und ist darüberhinaus abhängig von der Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsluft.

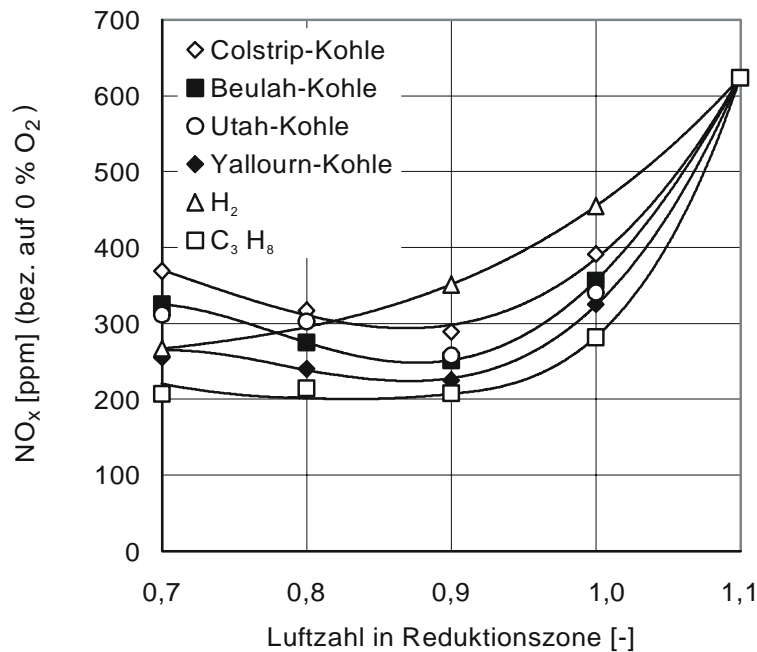


Bild 3.8: NO_x-Konzentration nach der Ausbrandzone in Abhängigkeit von der Luftzahl bei Einsatz verschiedener Reduktionsbrennstoffe [CHE 86]

Braunkohlen: Beulah, Yallourn

Steinkohlen: Colstrip, Utah

3.2.3 Stand der Technik bei den untersuchten Low-NO_x-Calcinatoren

International existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Bauarten von Calcinatoren mit gestufter Verbrennung. Moderne Low-NO_x-Calcinatoren unterscheiden sich im Wesentlichen durch die geometrische Gestaltung, den Ort der Brennstoffzugabe und durch die verfahrenstechnischen Maßnahmen, mit denen während des Betriebes eine Optimierung der gestuften Feuerung vorgenommen werden kann. Die Optimierung erfolgt dabei durch Aufteilung der Brennstoff- und Brenngutmassenströme und Tertiärluftvolumenströme. Im Folgenden sollen zwei Calcinatorbauarten beschrieben werden, an denen im Rahmen dieser Arbeit Messungen vorgenommen wurden. Ergänzend ist in **Abbildung A23** im Anhang eine dritte Calcinatorbauart gezeigt, von der bereits differenzierte Untersuchungsergebnisse vorliegen [JEN 99].

Bauart 1: Pyroclon-Low-NO_x-Calcinator (Hersteller: KHD Humboldt Wedag AG)

Bei diesem in **Bild 3.9** dargestellten Calcinortyp wird ein Teil des Brennstoffes mit der Tertiärluft unter sauerstoffreichen Bedingungen umgesetzt (Tertiärluftstrang), ein zweiter Teil wird in den Ofenabgasen unter Sauerstoffmangel verbrannt (Ofenstrang). Die Verbrennungszone im Ofenstrang stellt dabei die Reduktionszone der gestuften Feuerung dar. Durch gezielte Aufteilung des Calcinatorbrennstoffes auf die beiden Stränge ist eine Optimierung der NO_x-Minderung möglich. Das aus der zweituntersten Zyklonstufe kommende Mehl wird zur Entsäuerung auf den Ofen- bzw. Tertiärluftstrang aufgeteilt. Über eine Mehlweiche lässt sich die Aufteilung so steuern, dass Übertemperaturen auf beiden Strängen und damit ver-

stärkte Ansatzbildung und Schäden an der Feuerfestauskleidung vermieden werden können. Der sauerstoffreiche Gasstrom aus dem Tertiärluftstrang wird mit dem sauerstoffarmen aus dem Ofenstrang zusammengeführt und vermischt. Durch die gezielt langsame Vermischung der sich ausbildenden Strahlen soll eine ausreichende Gasverweilzeit in der Reduktionszone zur NO_x -Minderung sichergestellt werden. Um einen vollständigen Ausbrand des Brennstoffes zu erreichen, ist eine Mischkammer installiert, in der die brennstoff- und sauerstoffreichen Strahlen intensiv vermischt werden.

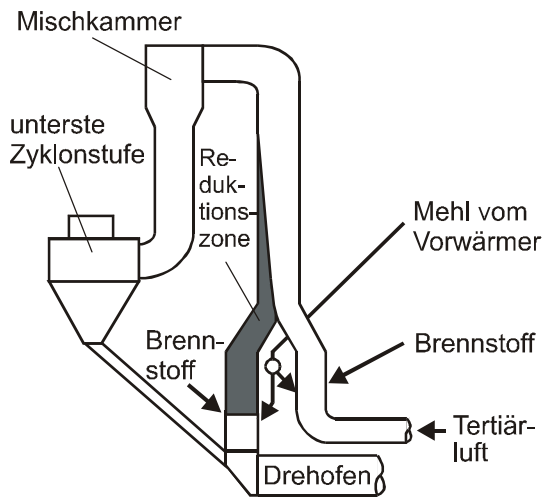


Bild 3.9: Calcinatorbauart 1, Pyroclon-Low- NO_x Calcinator

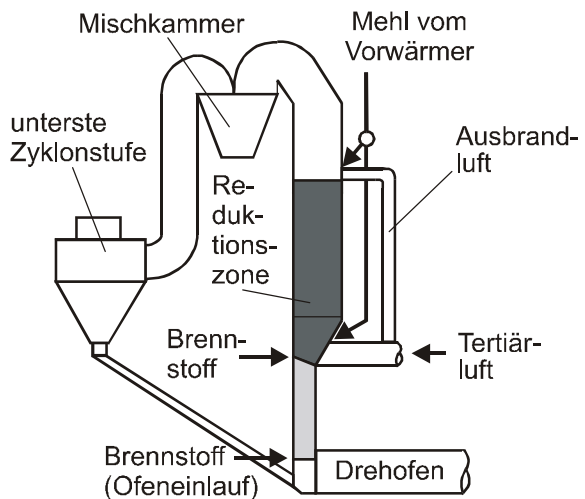


Bild 3.10: Calcinatorbauart 2, Prepol-MS-MS-Calcinator (MS=multi-stage-combustion)

Bauart 2: PREPOL-MS-MS-Calcinator (Hersteller: Krupp Polysius AG)

Bei dieser in **Bild 3.10** dargestellten Bauart sind für die Zugabe des Brennstoffes ein bis zwei Brennstellen im Calcinator vorgesehen. Eine gewisse Reduktionswirkung wird bereits im Ofeneinlauf mit Hilfe eines Ofeneinlaufbrenners angestrebt, über den etwa 10 % der Gesamtbrennstoffmenge zugegeben werden kann. Die Temperaturen in dieser ersten Zone liegen bei etwa 1050 - 1100 °C und damit höher als im Calcinator. Der restliche Calcinatorbrennstoff wird in der Reduktionszone unter Zugabe von Tertiärluft und Mehl aus der zweituntersten Zyklonstufe verbrannt. Durch die anschließende Zugabe der restlichen Tertiärluft und die darauf folgende Mischkammer wird der Brennstoffausbrand sichergestellt. Zur Optimierung der NO_x -Minderungswirkung lässt sich mit Hilfe einer Klappe der Anteil der Ausbrandluftmenge an der gesamten Tertiärluft und damit die Luftzahl in der Reduktionszone variieren. Darüber hinaus kann das Temperaturniveau in der Reduktionszone durch eine gestufte Mehlzugabe angehoben werden. Die Mehlzugabe in die Reduktionszone wird dabei mit Hilfe eines Mehlteilers so weit gedrosselt, dass die Gastemperatur durch die endotherme

Kalksteinentsäuerung nicht mehr bis auf die Gleichgewichtstemperatur von 810 - 850 °C absinkt. Das restliche Mehl wird in der Ausbrandzone aufgegeben.

3.2.4 Betriebserfahrungen mit Low-NO_x-Calcinatoren

Der Einfluss der Luftzahl auf die NO_x-Minderung in der gestuften Feuerung in Drehofenanlagen wurde erstmals von Scheuer [SCH 87] untersucht und dabei festgestellt, dass der NO-Abbau durch Absenken der Luftzahl deutlich ansteigt. Allerdings beziehen sich diese Erkenntnisse in erster Linie auf Messungen an Drehofenanlagen bei Einsatz von Altreifen und Gummischnitzel im Ofeneinlauf und weniger auf Vorcalcinieranlagen mit gestufter Feuerungsführung. Untersuchungen von Rother et al. [ROT 89] an einer älteren Calcinatorbauart mit gestufter Feuerung im Ofeneinlauf weisen den Zusammenhang zwischen Luftzahl und NO_x-Minderung lediglich für vergleichsweise hohe Luftzahlen und damit gering reduzierende Bedingungen nach (**Bild 3.11**). Für Luftzahlen zwischen 0,7 und 1,0 hingegen wurden sie bisher nur theoretisch postuliert [JEN 03, SCH 87]. Systematische Untersuchungen an modernen Vorcalcinieranlagen sind aus der Literatur bisher nicht bekannt.

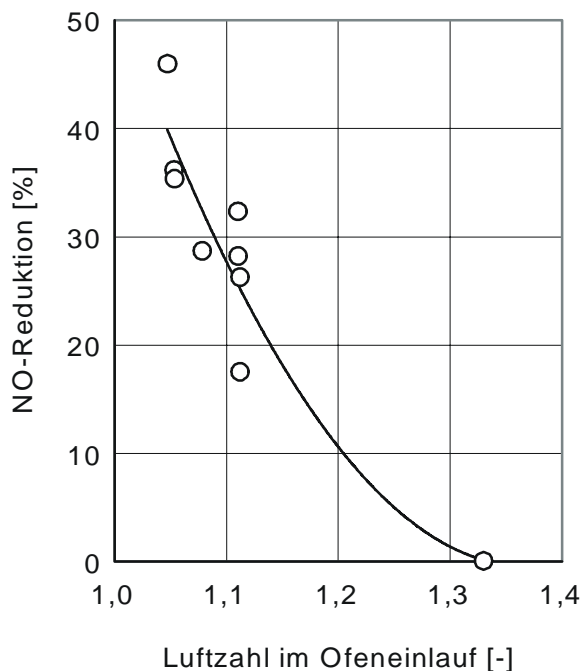


Bild 3.11: Einfluss der Luftzahl im Ofeneinlauf auf die NO-Reduktion in der Ofeneinlauffeuerung [ROT 89]

Die erreichbaren NO_x-Minderungsraten sind unter anderem stark von der Anlagenbauart und den eingesetzten Brennstoffen abhängig. So kann es bei der Umsetzung des Brennstoffes im Calcinator sowohl zu einer Netto-NO-Zunahme als auch zu einer Netto-NO-Abnahme kommen. Beispielsweise wird berichtet, dass der Calcinator zu 30 - 50 %, und damit nahezu in gleichem Maße wie die Drehofenfeuerung, an der NO-Bildung beteiligt sein kann [SYV

94]. An anderen Fällen hingegen wird angegeben, dass der NO-Massenstrom in Calcinatoren um bis zu 25 % abnehmen kann bzw. nahezu konstant bleibt [GAS 03, THO 98]. Als besonders günstig für die NO_x-Minderung erwiesen sich Brennstoffe mit hoher Reaktivität und hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, wie beispielsweise Braunkohle, Kunststoffabfälle, Tiermehl oder Schwachgas [AXE 03, KEH 98, TOK 98]. Vereinzelt wird sogar von einem linearen Zusammenhang zwischen Flüchtigengehalt und NO_x-Minderung im Calcinator ausgegangen (siehe **Bild 3.12**). Es ist jedoch bisher noch wenig darüber bekannt, welche Auswirkungen der gleichzeitige Einsatz unterschiedlicher Brennstoffe auf die NO_x-Minderung in der gestuften Feuerung hat.

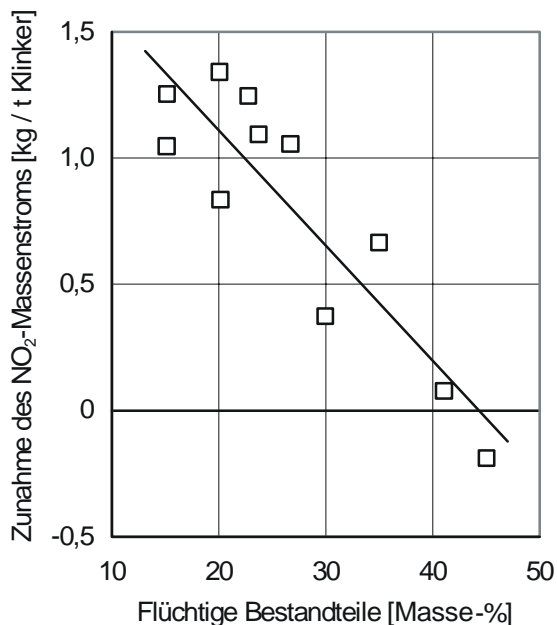


Bild 3.12: NO-Bildung im Calcinator als Funktion des Flüchtigengehaltes im Brennstoff (diverse Brennstoffe) [MEN 97]

Der Einfluss der Temperatur auf die NO_x-Minderung ist bereits verschiedentlich untersucht worden. Versuche, bei denen die Temperatur in der Reduktionszone mit Hilfe der Mehlstufung auf bis zu 925 - 1050 °C angehoben wurde, haben gezeigt, dass eine Temperaturerhöhung sowohl einen verstärkten Abbau des aus dem Drehrohr kommenden NO als auch eine geringere NO-Bildung im Calcinator bewirkt [THO 98]. Theoretische Untersuchungen bestätigen diesen Zusammenhang [JEN 99, JEN 03]. Betriebserfahrungen zeigen aber auch, dass der Temperaturanhebung durch Mehlstufung in der Praxis Grenzen gesetzt sind [VDZ 04, YOS 02].

Allgemein wird als erwiesen angesehen, dass der NO-Abbau im Calcinator mit zunehmender NO-Eingangslast ansteigt [AXE 03, CON 97, SYV 94]. Darüber hinaus wird der Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsluft eine erhebliche Bedeutung für die gestufte Feuerungsführung im Calcinator beigemessen. Inwieweit der NO-Abbau hingegen durch ei-

ne hohe oder niedrige Mischungsintensität begünstigt wird, ist noch ungeklärt. Einerseits kann eine eher langsame Vermischung von Vorteil sein, da sie die Gasverweilzeit in der Reduktionszone verlängert. Theoretischen Modellbetrachtungen zufolge gilt dies insbesondere dann, wenn gleichzeitig die Temperatur angehoben wird [JEN 99]. Verschiedentlich wird aber auch die Ansicht vertreten, dass eine schnelle und intensive Vermischung für die NO-Reduktion vorteilhaft ist, da sie einen vollständigeren Brennstoffumsatz in der Reduktionszone und damit verbunden einen geringeren Brennstoff-N-Eintrag in die Ausbrandzone zur Folge hat [SCH 87]. Je nachdem, welche Strategie verfolgt wird, sind Low-NO_x-Calcinatoren bewusst entweder für eine schnelle oder eine langsame Vermischung ausgelegt. Über den Einfluss der Gasverweilzeit in der Reduktionszone auf die NO_x-Minderung lassen sich der Literatur keine eindeutigen Angaben entnehmen. Bei der Auslegung von Calcinatoren werden je nach Bauart in der Reduktionszone Gasverweilzeiten zwischen 0,1 und 1 - 2 Sekunden vorgesehen [THO 98, CON 97]. Einige Hinweise über die NO-Bildung bzw. den NO-Abbau als Funktion der Verweilzeit geben Untersuchungen, bei denen der NO-Massenstrom gegenüber der Verweilzeit im Calcinator ermittelt wurde (**Bild 3.13**).

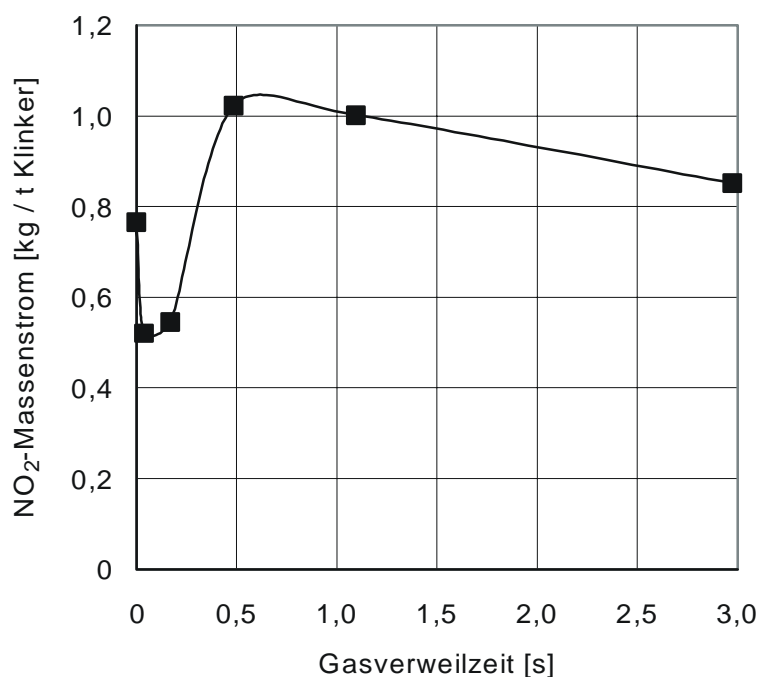


Bild 3.13: NO-Massenstrom als Funktion der Verweilzeit in einem Calcinator der Bauart ILC-Low-NO_x der Firma F. L. Smidth & Co. (NO gerechnet als NO₂) [THO 98]

(Siehe auch Abbildung A23 im Anhang)

Demnach findet in der Reduktionszone bereits innerhalb der ersten 100 Millisekunden ein erheblicher NO-Abbau statt. Mit Zuführung der Ausbrandluft kann es jedoch in erheblichem Maße wieder zu einer NO-Bildung kommen. Die Gasverweilzeit lässt sich bei einer bestehenden Anlage ausschließlich durch Umbaumaßnahmen verändern. Systematische Untersuchungen sind bisher nicht bekannt.

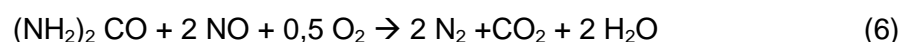
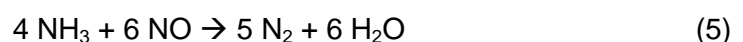
Das im Calcinator durch gestufte Feuerungsführung erreichbare NO_x-Minderungspotential wurde bereits mit Hilfe vereinfachter Modelle theoretisch bestimmt und maximale NO_x-Minderungsraten zwischen 30 und 85 % (gegenüber ungestufter Fahrweise) angegeben [JES 96]. Bei diesen Untersuchungen konnten viele der in der Praxis auftretenden Effekte - wie zum Beispiel Ansatz- und Strähnenbildung - nicht berücksichtigt werden. Mögliche Auswirkungen auf Ofenbetrieb und Klinkerqualität stellen zudem Grenzen für das Verfahren dar, die sich in theoretischen Betrachtungen kaum berücksichtigen lassen, da sie von Anlage zu Anlage sehr unterschiedlich sind. Die erhaltenen Werte sind daher nur als erste Näherung zu bewerten. In der Praxis konnten bisher im günstigsten Fall Minderungsraten bis zu 50 % an Neuanlagen gegenüber Drehöfen ohne Calcinator erreicht werden [MEN 97, RHI 00, SYV 94, THO 98, XEL 98]. Bei der Nachrüstung einer gestuften Feuerungsführung in eine bestehende Vorcalcinieranlage werden in der Regel noch geringere Minderungserfolge erzielt [DUS 95, CON 97, MEN 97].

3.3 NO_x-Minderung durch das SNCR-Verfahren

Das Verfahren der selektiven nicht-katalytischen Reduktion (selective non-catalytic reduction - SNCR) stellt eine sekundäre NO_x-Minderungsmaßnahme dar. Es wurde 1979 in der Zementindustrie erstmals erfolgreich getestet [ENK 79]. Mittlerweile gilt es für Anlagen ohne gestufte Feuerung in Europa als Stand der Technik zur NO_x-Minderung [EIP 01].

3.3.1 Funktionsweise

Das Verfahren basiert auf der Einbringung eines Reduktionsmittels in den heißen Abgasstrom, über das ein selektiver NO-Abbau herbeigeführt wird. Als Reduktionsmittel wird in der Zementindustrie häufig Ammoniakwasser eingesetzt, aber auch Harnstoff, Abwässer aus der Photoentwicklung und biogene Reststoffe werden verwendet [GÖR 03, VHA 98, HOE 03, YOU 99]. Die Reaktionen mit Ammoniak bzw. Harnstoff verlaufen nach folgenden Bruttoreaktionsgleichungen:



Die wichtigste reaktive Komponente gängiger SNCR-Reduktionsmittel ist das Ammoniak. Für eine direkte Umsetzung mit NO-Molekülen ist die Reaktivität von Ammoniak zu gering. Die Umsetzung kann erst erfolgen, nachdem in einem ersten Reaktionsschritt NH₂-Radikale aus

dem Ammoniak gebildet wurden. **Bild 3.14** zeigt eine vereinfachte Darstellung der wesentlichen Reaktionsschritte. Ausgehend vom NH_2 -Radikal ist, wie bereits im Kapitel 3.1.3.1 beschrieben, in einem zweiten Reaktionsschritt eine Reduktion des NO unter Bildung von N_2 möglich. Ebenso kann das NH_2 -Radikal aber auch zu NO oxidiert werden. Wie auch bei der gestuften Feuerung entscheiden die Reaktionsbedingungen darüber, welcher Reaktionspfad überwiegend beschritten wird. Die Reaktionen verlaufen über mehrere Zwischenschritte und sind teilweise noch Gegenstand der Forschung [MIL 99, ROT 01].

Bei manchen Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Harnstoff, spielt neben NH_3 zudem HNCO (Cyanursäure) eine Rolle. Die Mechanismen dieser Reaktion sind ebenfalls nur zum Teil bekannt. Inwieweit NO gemindert bzw. NO gebildet wird, hängt in ähnlicher Weise von den Reaktionsbedingungen ab wie bei der Reduktion mit Ammoniak.

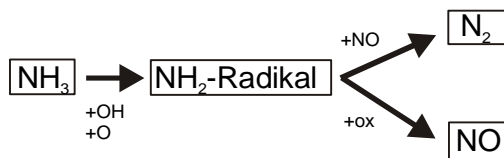


Bild 3.14: Vereinfachtes Reaktionsschema der SNCR-Reaktion mit NH_3 als Reduktionsmittel

Die für das SNCR-Verfahren notwendige Bildung des NH_2 -Radikals stellt eine Oxidationsreaktion dar. Die für diese Reaktion benötigten OH - und O -Radikale werden entweder durch thermischen Zerfall von O_2 oder H_2O -Molekülen in der Gasphase erzeugt oder entstehen bei der Umsetzung eines Brennstoffes. Beide Bildungswege setzen in der Praxis die Anwesenheit von Sauerstoff voraus [JUS 86, MIL 89, SUH 93]. Einerseits wird eine gewisse Mindestkonzentration an OH - und O -Radikalen benötigt, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. Andererseits ist eine zu hohe Konzentration von Nachteil: Die NH_2 -Radikale werden oxidiert und bilden NO , anstatt bereits vorliegendes NO abzubauen. Für eine effektive NO_x -Minderung durch die SNCR-Reaktion ist daher eine optimale Konzentration an OH - und O -Radikalen von entscheidender Bedeutung. Falls in der Gasphase kein wesentlicher Brennstoffumsatz mehr erfolgt, wird ihre Konzentration in erster Linie durch die Gastemperatur bestimmt. Da das SNCR-Verfahren üblicherweise erst in einer Zone angewendet wird, in der der Brennstoff bereits mehr oder weniger vollständig umgesetzt ist, wird anstelle der optimalen Radikalkonzentration häufig auch ein optimales Temperaturfenster angegeben. Für Ammoniak beispielsweise liegt es zwischen 800 und 1050°C mit der optimalen Temperatur bei $900 - 950^\circ\text{C}$. Für Harnstoff liegt es um ca. $50 - 100^\circ\text{C}$ höher [CAT 89, DUO 92, LEE 96, TEI 91, RØJ 00, WAL 93].

Zu den Grenzen des Temperaturfensters hin nimmt der Wirkungsgrad des SNCR-Verfahrens ab (**Bild 3.15**). Zu niedrigeren Temperaturen hin sinkt die OH- bzw. O-Radikaldichte. Der Reduktionsmittelumsatz wird in diesem Fall zusätzlich zur Temperatur auch durch die für die Reaktion zur Verfügung stehende Zeit bestimmt. In technischen Verbrennungsanlagen steht für die SNCR-Reaktion nur eine begrenzte Verweilzeit zur Verfügung, so dass ein Teil des Reduktionsmittels nicht umgesetzt, sondern wieder aus der Reaktionszone ausgetragen wird. Zu hohen Temperaturen hin steigt die Radikalkonzentration so weit an, dass das Reduktionsmittel in zunehmenden Maße zu NO umgesetzt wird. Der Wirkungsgrad der SNCR-Reaktion nimmt entsprechend ab.

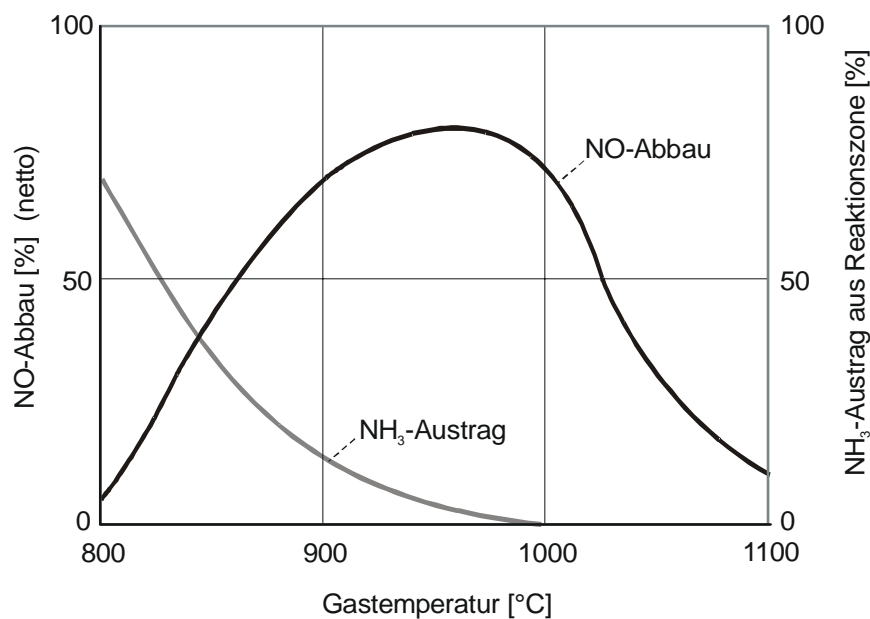


Bild 3.15: Wirkungsgrad der SNCR-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (schematisch)

Für den vollständigen Ablauf der SNCR-Reaktion werden Verweilzeiten zwischen 0,15 Sekunden bei 950°C und 0,3 bis 0,5 Sekunden bei 850°C bzw. 750°C angegeben [DUO 92, SUH 93]. Bei hoher Feststoffbeladung des Gases wird die Reaktion verzögert, da es zur Rekombination von Radikalen an Feststoffoberflächen kommt [LÖF 01].

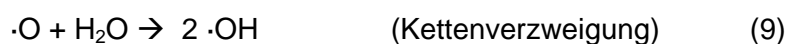
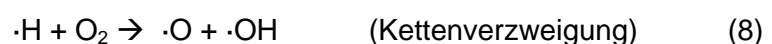
Heterogen katalysierter NO-Abbau durch Ammoniak

Neben der homogenen Reaktion ist auch ein heterogen katalysierter NO-Abbau durch Ammoniak möglich. Bei Laborversuchen hat sich gezeigt, dass eine Mischung aus Kalkstein, Kohlenasche und Koks, die dem Bett einer Wirbelschichtbrennkammer entnommen wurde, einen starken katalytischen Einfluss auf die Umsetzung von NH₃ mit NO zu N₂ hat [WAL 93].

Sie bewirkt, dass das Temperaturfenster der SNCR-Reaktion um ca. 250°C zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Oberhalb einer optimalen Temperatur von 700°C nahm der NO-Abbau wieder ab. Der dabei maximal erreichte NO_x-Minderungsgrad blieb jedoch gegenüber der homogenen Reaktion unverändert. Die heterogene katalytische Reaktion läuft nur in Anwesenheit von O₂ ab, da dieser für die Oxidation von NO zu NO₂ in einem Zwischenschritt benötigt wird. Vereinzelt wird berichtet, dass bei niedrigen CO-Konzentrationen auch inerte Materialien wie beispielsweise Quarzglas die SNCR-Reaktion beschleunigen können, was auf Oberflächeneffekte zurückgeführt wird [SUH 92, SUH 93]. Der Einfluss von Feststoffen auf das SNCR-Verfahren konnte bisher noch nicht quantifiziert werden. Die homogenen Reaktionen andererseits lassen sich bereits mit Hilfe mathematischer Modelle beschreiben [DUO 92, LEE 96, MIL 89, MIL 99].

3.3.2 Einfluss der Gaszusammensetzung

In Laborversuchen wurde ermittelt, dass die optimale Temperatur für die SNCR-Reaktion (und damit das Temperaturfenster) durch Zugabe von brennbaren Additiven zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben werden kann. Als Additive eignen sich beispielsweise Kohlenwasserstoffe, H₂ und CO [DUO 92, HUL 93, JUS 86, LEC 91, LEE 96, ØST 97, SUH 93]. Der Effekt besteht in der Bildung zusätzlicher OH- und O-Radikale bei der Verbrennung des Additivs. Das gleiche gilt auch, wenn das SNCR-Verfahren in einer Zone eingesetzt wird, in der noch eine Umsetzung eines Brennstoffes stattfindet, wie beispielsweise im Calcinator. In Vorcalcinieranlagen spielt vor allem die Verbrennung des CO für das SNCR-Verfahren eine entscheidende Rolle, da seine Umsetzung nur langsam und daher über die gesamte Länge des Calcinator erfolgt. Bei der Oxidation von CO werden zunächst OH-Radikale aufgebraucht, in mehreren Kettenverzweigungsreaktionen jedoch anschließend neu gebildet, so dass es insgesamt zu einer Zunahme an OH- und O-Radikalen kommt (gilt nicht für sehr hohe Temperaturen) [CAT 89, CHE 91, KRI 96, LÖF 01, SUH 93].



In Abhängigkeit von der CO-Konzentration wurde eine Verschiebung des Temperaturfensters um 50°C (bei ca. 1000 ppm CO), 100°C (bei 0,5 %CO) bzw. 250°C (bei 2% CO) zu niedrigeren Temperaturen hin beobachtet. Mehrfach wurde berichtet, dass die Erhöhung der OH-Radikalkonzentration auch zu einer verstärkten Oxidation des Reduktionsmittels zu

NO und somit zu einer Verringerung der bei optimaler Temperatur erreichbaren NO_x-Minderungswirkung um 10 - 30% führen kann [CAT 89, KRI 96, LEE 96, SUH 93].

Es gilt als gesichert, dass eine Mindestkonzentration an Sauerstoff benötigt wird, um ausreichend OH- und O-Radikale zur Verfügung zu stellen, so dass die SNCR-Reaktion starten kann. Für eine Temperatur von 750°C wird in der Literatur beispielsweise eine Mindestkonzentration von 0,5 % O₂ in Anwesenheit von 0,5 % CO angegeben. Mit sinkender Sauerstoffkonzentration wird der Temperaturbereich der SNCR-Reaktion zu höheren Temperaturen hin verschoben [CAT 89, GEN 03, MIL 99, SUH 93].

Mehrfach wurde berichtet, dass der Wirkungsgrad der SNCR-Reaktion abnimmt, wenn die Sauerstoffkonzentration ein gewisses Optimum überschreitet. Bei Temperaturen zwischen 800 und 1050°C wurde beispielsweise eine Abnahme des SNCR-Wirkungsgrades um 15 - 20 %-Punkte beobachtet, wenn die O₂-Konzentration von ca. 1 - 2 auf 10 % anstieg. Dies ist auf Oxidation des Reduktionsmittels zu NO zurückzuführen. Als optimale O₂-Konzentration werden je nach Temperatur und CO-Konzentration Werte zwischen 20 ppm und 5 % angegeben [CAT 89, GEN 03, KRI 96, SUH 93, ZAM 96].

Mit steigender NO-Konzentration nimmt der Wirkungsgrad des SNCR-Verfahrens zu. Die H₂O-Konzentration hingegen ist für das SNCR-Verfahren von untergeordneter Bedeutung [AXE 03, CAT 89, LEC 91, MIL 89]. **Tafel 3.2** gibt einen Überblick über die für das SNCR-Verfahren relevanten reaktionskinetischen Einflussgrößen.

Tafel 3.2: Reaktionskinetische Einflussgrößen für das SNCR-Verfahren

...hat Einfluss auf...	OH-/O-Radikal-Konzentration	Verschiebung des Temperaturoptimums	maximal erreichbarer Wirkungsgrad im Temperaturoptimum (bei konstantem NH₃/NO-Molverhältnis)
Anstieg von...			
Temperatur	nimmt zu	---	---
CO-Konzentration	nimmt zu	zu niedrigen Temperaturen hin	nimmt ab
O ₂ -Konzentration	nimmt zu	zu niedrigen Temperaturen hin	nimmt ab (oberhalb des Optimums)
NO-Konzentration	kein Einfluss	kein Einfluss	nimmt zu
Feststoff - Konzentration	nimmt ab (Rekombination)	zu niedrigen Temperaturen hin (wenn katalytisch)	(bisher noch ungeklärt)

3.3.3 Einfluss der Temperatur und Reduktionsmittelmenge

Ausführliche Untersuchungen an Drehrohröfen der Zementindustrie wurden von Scheuer [SCH 90] durchgeführt und als Haupteinflussgrößen für die Effizienz des Verfahrens die Gas-temperatur und die zugegebene Reduktionsmittelmenge angegeben. Ähnliche Verläufe wurden auch von anderen Autoren gefunden [GÖR 03, KUP 92]. **Bild 3.16** zeigt den NO-Abbau als Funktion der aufgegebenen Reduktionsmittelmenge. Die Reduktionsmittelmenge ist dabei wie folgt auf die anfänglich im Gas vorhandene NO-Menge bezogen:

$$\text{NH}_3/\text{NO} - \text{Molverhältnis} = \frac{\text{zugeführter NH}_3 - \text{Molenstrom}}{\text{Ausgangs - NO - Molenstrom}} \quad (10)$$

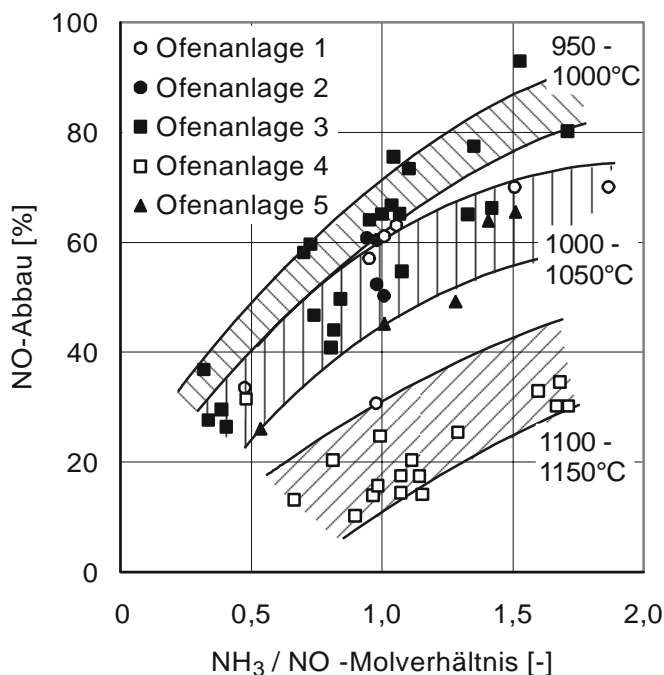


Bild 3.16: NO-Abbau als Funktion des NH₃/NO-Molverhältnisses bei Einsatz von NH₃-Wasser. (Ofenanlagen 2, 3 und 5 sind Zyklorvorwärmer-, Ofenanlagen 1 und 4 Rostvorwärmeranlagen) [SCH 90]

Die maximal erreichbare NO_x-Minderungsrate wird zum Einen dadurch begrenzt, dass sich nur bedingt Stellen im Prozess finden lassen, an denen Reduktionsmittel bei einer optimalen Temperatur von 950°C zugegeben werden können. Zum Anderen ist die Gasverweilzeit im für die Reaktion optimalen Temperaturfenster sehr kurz. Je mehr Reduktionsmittel zugegeben wird, desto unvollständiger erfolgt seine Umsetzung. Nicht umgesetztes Reaktionsmittel wird in Form von NH₃ aus dem Hochtemperaturbereich des Prozesses ausgetragen. Das ausgetragene NH₃ wird zu einem gewissen Teil emittiert (Ammoniakschlupf), zum überwiegenden Teil jedoch bei niedrigeren Temperaturen in den nachgeschalteten Anlagenteilen

(Verdampfungskühler, Rohmühle, Abgasfilter) in Form von Ammoniumverbindungen wieder abgeschieden. Aufgrund dieser Abscheidung kann es zur Anreicherung von Ammoniumverbindungen im "äußeren Kreislauf" zwischen Vorwärmer und Rohmühle kommen. Wenn aus dem Kreislauf ausgeschleuste Stäube dem Zement zugesetzt werden, können sich hohe NH_3 -Gehalte negativ auf die Produktqualität auswirken [SCH 00]. Eine nennenswerte Erhöhung der NH_3 -Emissionen tritt bei optimierter Eindüsung in der Regel erst ab einem NH_3/NO -Molverhältnis größer 1 auf [KUP 92].

3.3.4 Einfluss der Mischung

Die Qualität der Einmischung des Reduktionsmittels in das NO -beladene Abgas ist für das SNCR-Verfahren von erheblicher Bedeutung. Versuche und Modellrechnungen an Wirbelschichtanlagen haben gezeigt, dass grundsätzlich eine möglichst schnelle und vollständige Einmischung anzustreben ist. Dadurch wird verhindert, dass das Reduktionsmittel zu NO oxidiert wird, bevor es mit NO zu N_2 reagiert [LJU 01, ØST 97]. Im Sonderfall sehr geringer NO -Konzentrationen oder bei sehr hohen NH_3/NO -Molverhältnissen hingegen kann eine langsame Vermischung auch von Vorteil sein. Unter diesen Bedingungen findet in einer reduktionsmittelreichen Gassträhne nur eine geringe Oxidation des Reduktionsmittels zu NO statt. Die langsame Umsetzung des Reduktionsmittels ergibt in diesem Fall eine höhere NO_x -Minderungswirkung [RØJ 00].

Bei der Anwendung des SNCR-Verfahrens an Drehrohröfen der Zementindustrie ist in der Regel eine vollständige und schnelle Einmischung des Reduktionsmittels von Vorteil [GÖR 03, SCH 90]. Um dies in der Praxis zu erreichen, werden in der Regel Lanzen eingesetzt, über die das Reduktionsmittel an mehreren Stellen des Strömungsquerschnittes fein verdüst aufgegeben wird. Je größer die Klinkerleistung der Anlage und damit die Strömungsquerschnitte sind, desto schwieriger ist eine gleichmäßige Vermischung zu gewährleisten [ROS 01]. Unter Umständen kann es in diesen Fällen sogar sinnvoll sein, das Reduktionsmittel weniger fein zu verdüsen, um durch größere Flüssigkeitstropfen eine höhere Wurfweite und damit eine bessere Verteilung auf den Querschnitt zu erzielen. Einen Sonderfall wiederum stellt die Reduktionsmittelzugabe im Ofeneinlauf von Drehofenanlagen dar, bei dem die Ofeneinlaufftemperatur am oberen Ende des optimalen Temperaturfensters liegt. Durch langsame Einmischung lassen sich in diesem Fall bessere NO_x -Minderungsraten erreichen, weil nur ein Teil des Reduktionsmittels unter ungünstigen Bedingungen umgesetzt wird, der Rest jedoch in eine kältere Zone nach Mehlaufgabe gelangt und dort bei optimaler Temperatur reagieren kann [SCH 90].

3.4 Kombination von SNCR-Verfahren und gestufter Verbrennung

Bei Anwendung des SNCR-Verfahrens in Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie, die mit einer gestuften Feuerung ausgestattet sind, stellt sich grundsätzlich die Frage, welche Stelle des Calcinators sich am besten für die Zugabe des Reduktionsmittels eignet. Mit Ausnahme der Reduktionszone, in der die Temperatur bei einigen Anlagen durch Mehlstufung angehoben werden kann, ist die Temperatur im gesamten Calcinator durch die Gleichgewichtsreaktion der Entsäuerung weitgehend vorgegeben. Entsprechend kommt den Einflussparametern Gasverweilzeit, Gaszusammensetzung und Mischung für die Anwendung des SNCR-Verfahrens eine größere Bedeutung zu.

Je weiter die Reduktionsmittelaufgabe in Richtung auf das Ende des Calcinators verschoben wird, desto kürzer wird die für die SNCR-Reaktion verbleibende Verweilzeit. Bereits in der zweituntersten Zyklonstufe liegen die Temperaturen in der Regel unterhalb des SNCR-Temperaturfensters, so dass die Reaktion an dieser Stelle zum Stillstand kommt. Liegt die Reduktionsmittelzugabe zu weit am Ende des Calcinators, fällt einerseits die NO_x -Minderung geringer aus und andererseits wird das nicht umgesetzte Reduktionsmittel aus dem Vorwärmer ausgetragen. Je weiter die Reduktionsmittelaufgabe in Richtung auf die Reduktionszone am Calcinatoreintritt verschoben wird, desto stärker treten Wechselwirkungen zwischen der Verbrennung und dem SNCR-Verfahren auf. So führt beispielsweise die Verbrennung dazu, dass die Konzentration an OH-/und O-Radikalen zunimmt. Wird das SNCR-Verfahren bis in die Reduktionszone verlagert, liegen zudem geringere Sauerstoffkonzentrationen vor.

Über die Wechselwirkungen und deren Auswirkungen auf die NO_x -Minderung liegen bislang nur wenige Erkenntnisse vor. Es wurde von Versuchen an Vorcalcinieranlagen mit gestufter Verbrennung berichtet, bei denen sich geringere NO_x -Minderungsraten einstellen, wenn das Reduktionsmittel in die Reduktionszone statt in die Ausbrandzone gegeben wurde [ROS 01, SCH 90]. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass sowohl die SNCR-Reaktion als auch die CO-Oxidation OH-Radikale benötigen und es dadurch zu einer Konkurrenzsituation und zu einer gegenseitigen Behinderung kommt. Vor dem Hintergrund, dass bei der CO-Oxidation mehr OH-Radikale gebildet als verbraucht werden, ist dieser Erklärungsansatz allerdings kritisch zu überprüfen (vergleiche Kapitel 3.3.2).

Die Anwendung des SNCR-Verfahrens in der Verbrennungszone von Calcinatoren ergab neben einem geringen NO_x -Minderungsgrad häufig auch eine erhöhte CO-Emission [ROS 01, SCH 90]. Diese stieg mit zunehmendem NH_3/NO -Molverhältnis an. Ähnliches wurde bei der Anwendung des SNCR-Verfahrens in Verbrennungsanlagen mit zirkulierender Wirbel-

schicht berichtet [LEC 91, LJU 01, MJÖ 91]. Der Anstieg der CO-Emission wird darauf zurückgeführt, dass die SNCR-Reaktion deutlich schneller als die CO-Oxidation abläuft und dadurch einen Mangel an OH-Radikalen erzeugt. Dadurch wird eine Verzögerung des CO-Ausbrandes bewirkt [AXE 03, LJU 01, SUH 93]. Die Erfahrung, dass sowohl geringere NO_x-Minderungsraten als auch höhere CO-Emissionen auftreten können, veranlasst einige Autoren, eine räumliche Trennung von SCNR-Verfahren und Verbrennung zu empfehlen [LJU 01, ROS 01, SCH 90].

Es wurde allerdings auch von Versuchen an einer Vorcalcineranlage mit gestufter Verbrennungsführung berichtet, bei denen das Reduktionsmittel direkt zusammen mit dem Brennstoff aufgegeben und dadurch hohe NO_x-Minderungsraten erzielt wurden [AXE 03]. Diese gemeinsame Zugabe von Brennstoff und SNCR-Reduktionsmittel wird häufig als „Advanced Reburning“ bezeichnet [CHE 91, MAL 99, WÖR 03]. Verschiedentlich wird dazu noch angegeben, dass sich höhere NO_x-Minderungsraten erzielen lassen, wenn das Reduktionsmittel kurz nach dem Brennstoff aufgegeben wird. Dies soll dazu führen, dass durch die Umsetzung des Brennstoffes bereits ein Teil des überschüssigen Sauerstoffes verbraucht ist, bevor die SNCR-Reaktion beginnt [SPL 02, ZAM 96].

Von einigen Autoren wurde auch darauf hingewiesen, dass die Qualität der Mischung einen erheblichen Einfluss auf die erreichbare NO_x-Minderungsrate bei der Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Verfahren im Calcinator haben kann [ROS 01, THO 92]. Die Temperatur hingegen ist bei der Kombination der Verfahren eher mäßig von Bedeutung. Für einen Temperaturbereich zwischen 900 und 1000°C beispielsweise schwankt die mittlere NO_x-Minderungsrate lediglich zwischen 60 und 70% [THO 92].

4 Durchführung der Betriebsversuche

4.1 Zielsetzung

Ziel der Betriebsversuche war es, die wichtigsten Einflussgrößen für die NO-Bildung und den NO-Abbau in Calcinatoren von Drehrohröfen mit gestufter Feuerungsführung zu bestimmen. Ein weiteres Ziel war es, verschiedene verfahrenstechnische Maßnahmen zur NO_x-Minderung im Calcinator auf Ihre Wirkungsweise und ihr Potential hin zu untersuchen. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die betriebstechnischen Grenzen der einzelnen Maßnahmen gelegt. Darüber hinaus sollte zudem die Möglichkeit untersucht werden, die gestufte Feuerungsführung durch das SNCR-Verfahren zu ergänzen. Dabei stand insbesondere die Wechselwirkung zwischen den Verfahren im Vordergrund.

4.2 Vorgehensweise

Es wurden Betriebsversuche an 6 verschiedenen Ofenanlagen mit Calcinator und gestufter Feuerungsführung durchgeführt. Dabei wurden die Betriebseinstellungen systematisch variiert und deren Auswirkungen auf die NO_x-Emissionen erfasst. Durch intensive prozessinterne Messungen der NO-Konzentration wurde zudem untersucht, an welchen Stellen in der Ofenanlage und unter welchen Bedingungen NO-Bildungs- bzw. Abbaureaktionen ablaufen. Da die NO-Bildung eng an den Verbrennungsablauf gekoppelt ist, wurde dieser ebenfalls ermittelt. Um die Verdünnung des Gases durch die CO₂-Freisetzung berücksichtigen zu können, wurde darüber hinaus der Entsäuerungsverlauf erfasst. Eine Zusammenstellung der gemessenen und berechneten Größen enthalten **Tafel 4.1** bzw. **Tafel 4.2**.

Anhand der gemessenen NO-Konzentrationen allein lassen sich keine quantitativen Aussagen über NO-Bildung bzw. -Abbau treffen, da es durch die Prozesse der Verbrennung und Entsäuerung zu einer stetig zunehmenden Verdünnung des Gases kommt. Aus diesem Grund wurden NO-Massenströme berechnet. Der dafür benötigte Gasvolumenstrom im Calcinator kann aufgrund hoher Temperaturen und Feststoffkonzentrationen nicht messtechnisch, sondern nur durch Berechnung ermittelt werden. Dazu wurden während der Versuche die in die Ofenanlage ein- bzw. austretenden Gasvolumenströme, die Brennstoffmassenströme und deren Zusammensetzung bestimmt und anschließend eine Verbrennungsrechnung durchgeführt. Die Ermittlung der Gasvolumenstroms am Ofeneinlauf erfolgte entsprechend dem VDZ-Merkblatt Vt 10 [VDZ 92]. Der Gasvolumenstrom im Calcinator wurde anhand des Entsäuerungsgrades, des Koksausbrandes und der Mehl- und Brennstoffaufteilung ermittelt. Aus den so erhaltenen Größen konnten lokale Luftzahlen errechnet werden.

Tafel 4.1: Messgrößen und Messmethoden

Messgröße	Messmethode
NO-, O ₂ -, CO ₂ -, CO-Konzentration	kontinuierliche Gasanalytoren
NH ₃ - und HCN-Konzentration	diskontinuierliche nasschemische Bestimmung
Gastemperatur	Ni-Cr-Ni-Thermoelement
ein- und austretende Gasvolumenströme	Staudrucksonden
Feststoffmassenströme	Messdaten aus der Prozesskontrolle (Bandwaage, etc.)
Staubproben aus Calcinator	Probenahme durch Absaugung und anschließende Analyse der Proben (TOC, Entsäuerungsgrad)
Feststoffzusammensetzung (Rohmaterial, Brennstoffe, Klinker, etc.)	Probenahme und Analyse der Proben (RFA, Cl- und SO ₃ -Gehalt, etc.)

Tafel 4.2: Errechnete Größen

Errechnete Größe	In die Berechnung einfließende Messgrößen
Gasvolumenstrom im Calcinator, Luftzahl	ein- und austretende Gasvolumenströme, Brennstoff- und Mehlmassenströme, Brennstoffzusammensetzung, Staubproben aus Calcinator (TOC, Entsäuerungsgrad)
Verbrennungsverlauf	O ₂ -, CO ₂ -, CO- Konzentration, TOC-Gehalt der Staubproben aus dem Calcinator, Gasvolumenstrom im Calcinator
Entsäuerungsverlauf	CO ₂ -Konzentration, Rohmaterial- und Brenngutmassenströme, Entsäuerungsgrad der Staubproben aus dem Calcinator, Gasvolumenstrom im Calcinator
NO-Massenstromverlauf	NO-Konzentration, Gasvolumenstrom im Calcinator

Der Verbrennungs- und Entsäuerungsverlauf wurde aus den O₂-, CO- und CO₂-Konzentrationen und dem Restkoksausbrandgrad bzw. dem Entsäuerungsgrad ermittelt. Letztere wurden aus dem TOC-Gehalt bzw. CO₂-Gehalt von Staubproben bestimmt, die dem Calcinator entnommen wurden. Um die Entstehung von Zwischenprodukten bei der NO-Bildung in die Untersuchungen mit einzubeziehen, wurde an einigen Stellen im Calcinator zusätzlich die Konzentration der Komponenten NH₃ und HCN gemessen. Ein entscheidender Aspekt bei den Betriebsversuchen war darüber hinaus, zu ermitteln, inwieweit sich die eingestellten Betriebseinstellungen möglicherweise negativ auf die inneren Stoffkreisläufe oder die Produkteigenschaften auswirken. Aus diesem Grund wurde das Ofen- bzw. Rohmehl, das Heißmehl der untersten Zyklonstufe und der Klinker regelmäßig beprobt und auf Veränderungen hin untersucht.

4.3 Messstellen

Als mögliche Entstehungsorte für NO kommen bei Vorcalcineranlagen prinzipiell vier Hauptreaktionszonen in Frage: die Sinterzonenfeuerung, die Reduktionszone und Ausbrandzone im Calcinator und der Vorwärmer. Zur Untersuchung von NO- Bildung bzw. - Abbau wurden mehrere Messstellen eingerichtet, deren Lage und Bezeichnung in **Bild 4.1** und **Tafel 4.3** angegeben ist.

Bei der Wahl der Messstellen wurde darauf geachtet, dass diese zum Einen möglichst gleichmäßig auf die Länge des Calcinator verteilt und zum Anderen über entsprechende Arbeitsbühnen leicht zugänglich waren. Aufgrund starker Wärmeabstrahlung in Nähe der Ofenwände waren die Belastungen für Messpersonal und -equipment zum Teil erheblich.

Um den NO-Abbau bzw. die NO-Entstehung im Calcinator quantitativ zu ermitteln, wurden die Reduktions- und die Ausbrandzone zu einem Bilanzraum zusammengefasst. Frühere Untersuchungen haben ergeben, dass oberhalb der untersten Zyklonstufe, wo die Temperaturen durch die Zugabe des noch nicht entsäuerten Mehls stark absinken, in der Regel keine Verbrennung und keine relevante NO-Bildung mehr stattfindet [SCH 87, ZUN 02]. Diese Stelle wurde daher als obere Bilanzgrenze festgelegt. Für die untere Bilanzgrenze wurde eine Ebene im Gassteigschacht vor Zuführung des Calcinatorbrennstoffes gewählt. Zwar verfügen viele Werke über eine Messeinrichtung zur Bestimmung der Gaszusammensetzung am Ofeneinlauf. Aufgrund von Strähnenbildung und Falschlufteinbrüchen an der Ofeneinlaufdichtung ist diese Messung jedoch häufig mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. In Einzelfällen können zudem Reifenschleusen und Stocheröffnungen im Bereich des Ofeneinlaufs mögliche Falschluffquellen darstellen. An der Messstelle 2 kann die eintretende Falschluff miterfasst werden und in die Bilanz einfließen.

Aus vorhergehenden Untersuchungen ist bekannt, dass am Ofeneinlauf und im Calcinator kaum von einer gleichmäßig vermischten Gasströmung, sondern vielmehr von starker Strähnenbildung ausgegangen werden muss [VDZ 96]. Die Erfassung der Gaszusammensetzung wird zusätzlich dadurch erschwert, dass die Strähnenausbildung aufgrund wechselnder Ansatzverhältnisse auch zeitlichen Schwankungen unterliegt. Eine mögliche Lösung für dieses Problem stellt die Durchführung von Profilmessungen dar [GAJ 99, ZUN 02]. Bei Profilmessungen wird die Gaszusammensetzung an mehreren gleichmäßig auf den Strömungsquerschnitt verteilten Messpunkten ermittelt. Um zeitliche Schwankungen der Gaskonzentration zu berücksichtigen, wird jeder Punkt mindestens eine Stunde lang kontinuierlich beprobt.

Anschließend können für alle Messpunkte zeitliche Mittelwerte und aus diesen ein Mittelwert für den gesamten Strömungsquerschnitt errechnet werden.

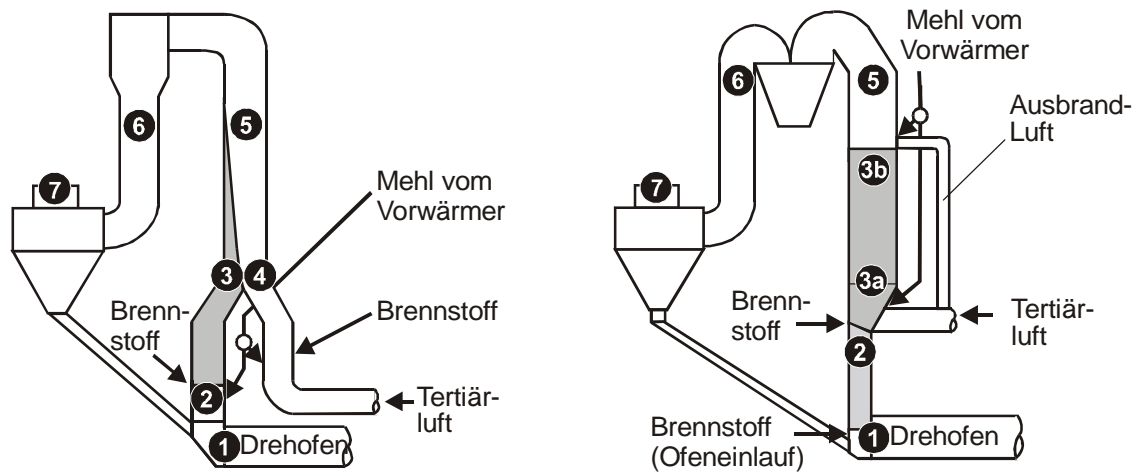


Bild 4.1: Lage der Messstellen bei den untersuchten Ofenanlagen (links Bauart 1, rechts Bauart 2)

Tafel 4.3: Messstellen bei den Betriebsversuchen

Messstellenummer	Bezeichnung	Gastemperatur	Art der Messung
1	Ofeneinlauf	1050 - 1250 °C	Punktmessung
2 (untere Bilanzgrenze)	Gassteigschacht	850 - 1250 °C	Profilmessung
3	Reduktionszone	850 - 1150 °C	Profilmessung
3a	Beginn Reduktionszone		Profilmessung
3b	Ende Reduktionszone	850 - 900 °C	Profilmessung
4	Tertiärluftstrang		Profilmessung
5	Beginn Ausbrandzone		Profilmessung
6	nach Mischkammer		Punktmessung
7 (obere Bilanzgrenze)	Über der untersten Zyklonstufe	650 - 820 °C	Punktmessung
8	Rohgas	280 - 360 °C	Punktmessung
9	Reingas	120 - 150 °C	Punktmessung

Bei den durchgeführten Betriebsversuchen wurden an den Messstellen 2 bis 5 Profilmessungen durchgeführt, da bei allen untersuchten Anlagen in diesen Bereichen mehr oder weniger ausgeprägte Strahlenbildung auftrat. An den Messstellen nach der Mischkammer und über der untersten Zyklonstufe ergaben stichprobenartige Profilmessungen, dass keine nennenswerte Strahlenbildung mehr auftrat. Dies bestätigt die Ergebnisse vorhergehender Untersuchungen, bei denen von einer vollständigen Vermischung der Gasstrahlen in der

Mischkammer und in der untersten Zyklonstufe berichtet wird [SCH 87, ZUN 02]. Entsprechend konnte an den Messstellen 6 und 7 auf eine Profilmessung verzichtet werden.

4.4 Messgasprobenahme

Die Gasprobenahme erfolgte mit Hilfe spezieller Sonden, die am Forschungsinstitut der Zementindustrie für diese Aufgabe entwickelt wurden. Für Messungen im Vorwärmer und im Calcinator haben sich in der Vergangenheit wassergekühlte Sonden bewährt [ROS 86, SCH 87, ZUN 02]. Eine Kühlung ist nötig, da auch hochlegierte Stähle bei den in diesen Bereichen vorherrschenden Temperaturen keine ausreichende Standfestigkeit aufweisen (siehe dazu Tafel 4.3). Damit die im Calcinator vorliegenden hohen Staubgehalte nicht zu einer Verstopfung der Probenahmesonden führten, wurden spezielle Vorkehrungen getroffen. Die Ansaugöffnungen für das Messgas an der Sondenspitze sind derart angeordnet, dass sie im Strömungsschatten liegen und auf diese Weise nur wenig Staub mit dem Gas in die Sonde gelangt. Um das Eindringen von Staubpartikel in die nachgeschalteten Analysegeräte weitgehend ausschließen zu können, sind die Sonden zusätzlich mit einem integrierten Partikelfilter versehen.

Der in die Sonde eingedrungene Staub wird in regelmäßigen Zeitintervallen mit Hilfe von Pressluft ausgeblasen, so dass eine kontinuierliche Gasprobenahme und Bestimmung der Gaszusammensetzung (O_2 , CO , CO_2 und NO) möglich ist. Die diskontinuierliche Messung der NH_3 - und HCN -Konzentration kann über die gleichen Sonden wie die kontinuierliche Gasprobenahme erfolgen.

Dabei sind jedoch zusätzlich Effekte zu berücksichtigen:

- Im Falle einer Taupunktunterschreitung kann es in der Sonde zum Auskondensieren von Wasserdampf kommen. Da Ammoniak und HCN in hohem Maße wasserlöslich sind, führt dieser Effekt zu NH_3 - bzw. HCN -Verlusten in der Sonde.
- Durch Adsorption an den Metalloberflächen der Sonde kann ein Teil des NH_3 vorübergehend gebunden werden. Erst nach einer gewissen Sättigungszeit tritt keine Adsorption mehr auf (Verschleppungseffekt).
- Es kann zur Adsorption von Ammoniak am Filterkuchen des Staubfilters und daraufhin zur Bildung von Ammoniumsalzen kommen. Dieser Effekt nimmt mit dem Aufwachsen des Filterkuchens zu.

Die aufgeführten Messeffekte bewirken unterschiedlich große Messfehler abhängig von der Probenahmedauer. Entsprechend wurden zunächst Vorversuche durchgeführt. Die besten Ergebnisse konnten bei einer Probenahmedauer von ca. 5 Minuten erzielt werden. Obwohl alle folgenden NH_3 - und HCN -Messungen mit dieser Probenahmezeit durchgeführt wurden, ließen sich die Fehlerquellen dadurch bestenfalls minimieren. Entsprechend lassen die im Calcinator/Wärmetauscher ermittelten Messergebnisse nur bedingt quantitative Aussagen über die NH_3 - und HCN -Konzentration zu. Sehr wohl sind jedoch qualitative Trends zu erkennen, die eine wichtige Basis für eine Beurteilung der Verbrennungsbedingungen darstellen.

Für die Gasprobenahme an den Messstellen 8 und 9 (Rohgas bzw. Reingas) werden aufgrund der niedrigen Temperaturen keine wassergekühlten Sonden benötigt. An beiden Messstellen kommen stattdessen Sonden aus temperatur- und korrosionsbeständigem Stahl zum Einsatz.

4.5 Messgasanalyse

Die Konzentration an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Messgas wurde kontinuierlich mit Hilfe von Infrarotanalysatoren ermittelt. Für die Bestimmung der Sauerstoff-Konzentration kamen verschiedene Messgeräte zum Einsatz, deren Messprinzip entweder auf den paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs oder auf elektrochemischer Potentialeinstellung beruht. Die NO -Konzentration wurde mittels Chemolumineszenz- oder UV-Analysatoren gemessen. Um neben der Komponente NO auch die Komponente NO_2 zu erfassen, sind den NO -Analysatoren entsprechende Konverter vorgeschaltet. Vor Eintritt in die Analysegeräte wird das Messgas zudem auf 4°C abgekühlt, um das enthaltene Wasser weitgehend auszukondensieren. Die verwendeten Messverfahren sowie die Messgasaufbereitung haben sich in der Zementindustrie bereits vielfach bewährt [VDZ 87].

Für die Bestimmung der NH_3 - und HCN -Konzentration haben sich nasschemische Verfahren als geeignet erwiesen [CHE 91, KAS 99]. Ammoniak wurde über eine 1-normale Schwefelsäure, HCN über eine 1-normale Natronlauge aufgefangen und anschließend im Labor mit Hilfe photometrischer bzw. potentiometrischer Verfahren quantitativ bestimmt. Während der Versuche mit dem SNCR-Verfahren wurden im Rohgas die Konzentration an organischen Verbindungen gemessen, um zu ermitteln, inwieweit der Betrieb der SNCR-Anlage Einfluss auf den Ausbrand organischer Verbindungen hat. Für diesen Zweck wurde ein Flammenionisationsdetektor eingesetzt (vergleiche [ZUN 02]).

4.6 Feststoffprobenahme

Die meisten der untersuchten Ofenanlagen verfügen über automatische Probenahmesysteme für das Ofen- bzw. Rohmehl, das Heißmehl der untersten Zyklonstufe und den Klinker. In den übrigen Fällen erfolgte eine Handprobenahme. Rohmehl- und Klinkerproben wurden stündlich gezogen und anschließend für jeden Versuchszeitraum eine Durchschnittsprobe gebildet. Bei allen Versuchen wurden manuell Heißmehlproben der beiden untersten Zyklonstufen genommen, um den scheinbaren Entsäuerungsgrad des Mehls vor Eintritt in den Ofen bzw. in den Calcinator zu bestimmen. Nach der Heißmehlprobenahme wurde der Probenahmebehälter schnell luftdicht verschlossen, um eine Recarbonatisierung des entsäuerten Mehls zu verhindern [ZUN 02]. Gleiches gilt auch für die Staubproben, die an unterschiedlichen Stellen aus dem Calcinator mit Hilfe einer speziellen wassergekühlten Lanze entnommen wurden. Über den Sulfat-, Chlor- und Alkaligehalt des Heißmehls aus der untersten Zyklonstufe lassen sich zusätzlich Rückschlüsse über die Ausbildung von inneren Stoffkreisläufen ziehen.

Aus den Heißmehlproben kann der scheinbare Entsäuerungsgrad ermittelt werden (siehe dazu [ROS 86]). Im Falle der zweituntersten Zyklonstufe liegt dieser um einiges höher als der tatsächliche Entsäuerungsgrad, da an dieser Stelle größere Staubkreisläufe auftreten können. Für die unterste Zyklonstufe und den Calcinator ist der Unterschied zwischen den beiden Entsäuerungsgraden eher gering, da bei allen Ofenanlagen ein sehr hoher Vorentsäuerungsgrad vorlag. Für die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Betrachtungen reicht die Ermittlung des scheinbaren Entsäuerungsgrades daher vollkommen aus.

4.7 Festlegung des Versuchszeitraums

Bei Drehrohröfen zur Klinkererzeugung können auch bei normaler Ofenfahrweise Schwankungen im Prozess auftreten, die das Betriebsverhalten der Öfen kennzeichnen. Davon ist auch die NO-Konzentration betroffen. Um eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu ermöglichen, muss diesem Umstand bei der Festlegung des Versuchszeitraumes Rechnung getragen werden. Prozessschwankungen können entweder durch externe Impulse (z.B. Schwankungen bei der Rohmehl- oder Brennstoffaufgabe bzw. -zusammensetzung) oder interne Impulse (z.B. Anzatzfall) ausgelöst werden [EDE 95, YOU 99].

Externe Impulse haben in der Regel einen direkten Einfluss auf die Brennbedingungen in der Sinterzone, indem sie entweder eine Änderung der Brennbarkeit des Materials oder des Energieein- bzw. austrags - und damit der Temperatur - in der Sinterzone bewirken. Verringert

sich beispielsweise die Brennbarkeit des Aufgabegutes, muss die Sinterzonentemperatur durch Erhöhung der Brennstoffaufgabe oder durch Verringerung der Rohmaterialaufgabe angehoben werden. Reagiert das Leitstandspersonal nicht rechtzeitig mit einer Nachjustierung, kann die Bildung der Schmelzphase soweit vermindert werden, dass es zu einem Abfallen der Klinkerphasenbildung und -granulation kommt. Ebenso müssen Heizwertschwankungen im Brennstoff adequat ausgegletzt werden. Interne Impulse wie beispielsweise Ansatzfall oder unregelmäßiger Abwurf des Klinkers vom Ofen in den Kühler führen häufig zu Veränderungen im Materialtransport. Dies wiederum hat direkte Folgen für die Brennbedingungen in der Sinterzone [EDE 95].

Das Schwingungsverhalten des Ofen-/Kühlersystems trägt generell zu einer Destabilisierung des Prozesses bei. Erhöht sich beispielsweise die Sekundärlufttemperatur aufgrund eines internen oder externen Impulses, so führt dies zu einer heißeren Ofenflamme und damit zu einem höheren Schmelzphasenanteil in der Sinterzone. Dadurch erhöht sich der Transportwiderstand des Brenngutes, was einen vorübergehend verringerten Klinkeraustrag des Drehofens zur Folge hat. Dadurch wiederum nimmt die Sekundärlufttemperatur und in der Folge auch der Schmelzphasenanteil ab. Je nach Ofensystem kann dieses Schwingungsverhalten eine Periode zwischen 15 Minuten und mehreren Stunden aufweisen.

Durch die wechselnden Brennbedingungen in der Sinterzone können sich Schwankungen der NO-Bildung im Drehrohr und damit in der NO_x-Emission ergeben. Maßgeblichen Einfluss hat insbesondere die Feuerraumtemperatur [GAJ 99]. Diese wiederum wird direkt von der Sekundärlufttemperatur, dem Brennstoffeintrag und der Abstrahlung von Brenngut, Ofenausmauerung und der Flamme beeinflusst. Der direkte Zusammenhang zwischen Brennbedingungen und NO_x-Entstehung lässt sich sogar als Basis für Regelkonzepte zur Vergleichmäßigung des Ofenbetriebes verwenden [EGE 82, SCH 87, WOL 87].

Vor diesem Hintergrund werden Untersuchungen von NO_x-Minderungsmaßnahmen an Drehrohröfen der Zementindustrie häufig auf langfristige Analysen wichtiger Kenndaten gestützt [GAJ 99, SCM 87, YOU 99]. Insbesondere bei der Untersuchung von Drehofenanlagen ohne Calcinator ist man auf Langzeituntersuchungen angewiesen, da die Verbrennungsbedingungen in der Drehofenfeuerung messtechnisch nur schwer erfasst werden können. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen zufälligen Prozessschwankungen und einer gezielten Veränderung des Ofenbetriebes ist in diesen Fällen nur bedingt möglich. Der Calcinator hingegen ist messtechnisch gut zugänglich, so dass sich ausreichend Informationen über die Verbrennungsbedingungen sammeln lassen. Zudem fällt die Schwankung der NO_x-Emission bei Vorcalcinieranlagen geringer aus als bei Anlagen ohne Calcinator, da bei ihnen mehr

Eingriffsmöglichkeiten zur Verbrennungsregelung bestehen und die gestufte Feuerung einen vergleichmäßigen Effekt auf die NO-Bildung im Ofensystem hat (siehe Kapitel 5.1.4). Für eine Untersuchung der gestuften Feuerung reichen daher deutlich kürzere Versuchszeiträume aus. Bei den durchgeführten Betriebsversuchen wurden für jede Versuchseinstellung in der Regel ein Versuchszeitraum von 12 Stunden, in Ausnahmen auch Versuchszeiträume von 6 bzw. 24 Stunden festgelegt. Der Vergleich der Versuche konnte anschließend auf Basis von Mittelwerten erfolgen. Die Tatsache, dass die NO-Bildung in der Hauptfeuerung von Versuch zu Versuch zum Teil deutlichen Schwankungen unterlag, ist bei der Analyse der Versuchsergebnisse angemessen zu berücksichtigen.

4.8 Untersuchte Ofenanlagen

Alle sechs untersuchten Ofenanlagen sind mit einem Zyklonvorwärmer, einem Calcinator und einer bzw. zwei Tertiärluftleitungen ausgestattet. Darüberhinaus verfügen alle Anlagen über einen Schub- oder Pendelrostkühler. **Tafel 4.4** gibt einen Überblick über die wichtigsten verfahrenstechnischen Merkmale und Kenndaten.

Tafel 4.4: Verfahrenstechnische Angaben zu den untersuchten Drehofenanlagen

Ofenanlage	Drehofenabmessung (D/L) [m]	Vorwärmerbauart	Calcinatorbauart	By-passanlage	Klinkerleistung [t/d]	Messstellen (siehe Abbildung im Anhang)
A	5,2 X 61	5-stufig, 2-strängig	Bauart 1, 2-strängig	ja	6500	A1
B	4,8 X 76	6-stufig, 2-strängig	Bauart 2, 1-strängig	ja	5000	A2
C	4,2 X 50	4-stufig, 1-strängig	Bauart 1, 1-strängig	ja	2500	A3
D	3,2/3,8 X 48	5-stufig, 1-strängig	Bauart 2, 1-strängig	nein	1600	A4
E	4,8 X 62	3-stufig, 2-strängig	Bauart 2, 1-strängig	nein	4800	A5
F	4,8 X 80	4-stufig, 2-strängig	Bauart 2, 1-strängig (nachgerüstet)	nein	3000	A6

Eine Besonderheit stellt die Ofenanlage A dar, bei der ein Teil der Calcinatorbrennstoffe in einer zirkulierenden Wirbelschicht vorvergast werden kann. Das entstehende Schwachgas besitzt einen Restheizwert und wird dem Calcinator als Brennstoff zugegeben. Eine weitere Besonderheit stellte die Ofenanlage F dar. Der Calcinator wurde im Rahmen einer Erneuerung des Vorwärmers und einer geringen Leistungssteigerung nachträglich in die Ofenlinie eingebaut. Daher ist er vergleichsweise klein und für eine geringe Brennstoffmenge ausgelegt, so dass sich statt der theoretisch möglichen 50 - 60% nur ca. 10 % der gesamten Feuerungswärmeleistung im Calcinator aufgeben lassen. Entsprechend ist auch die Tertiärluftlei-

tung verhältnismäßig klein dimensioniert. Die Brennstoffzugabe erfolgt bei Ofenanlage F ausschließlich über einen Ofeneinlaufbrenner. Bei Ofenanlage D wird ebenfalls ein Ofeneinlaufbrenner betrieben, über den 15% der gesamten Feuerungswärmeleistung zugeführt wird (Brennstoff: Braunkohle). Bei Anlage B ist es möglich, über eine Luftschleuse oberhalb des Ofeneinlaufs als Brennstoff Ganzreifen aufzugeben. Die Reifen verbrennen auf dem Gutbett in Nähe des Ofeneinlaufs.

4.9 Versuchsprogramm

Um verschiedene verfahrenstechnische Maßnahmen zur NO_x-Minderung im Calcinator zu untersuchen, wurden an allen sechs untersuchten Ofenanlagen eine systematische Variation bestimmter Betriebseinstellungen vorgenommen. **Tafel 4.5** auf der nächsten Seite enthält eine Übersicht über das komplette Versuchsprogramm.

Bei den Ofenanlagen A, B und F wurde die Luftzahl in der Reduktionszone des Calcinator verändert. Für die Ofenanlage B, die mit einem Calcinator der Bauart 2 ausgerüstet ist, wurde die Luftzahl mit Hilfe einer Klappe in der Ausbrandluftleitung eingestellt. Bei der Ofenanlage A, deren Calcinator vom Typ Bauart 1 ist, konnte die Luftzahl durch Dosierung der Brennstoff- und Mehlzufuhr auf den Ofen- bzw. Tertiärluftstrang eingeregelt werden. Bei Ofenanlage F wurde lediglich die dem Ofeneinlauf zugeführte Brennstoffmenge variiert.

Bei den Versuchen wurde an den Ofenanlagen A, B und C ein Brennstoffwechsel vorgenommen. Bei Ofenanlage A wurde im Calcinator Braunkohle oder ein Gemisch aus Steinkohle und Petrolkoks (90% / 10%) eingesetzt und zudem die zirkulierende Wirbelschicht betrieben. Bei Ofenanlage B wurde neben Braunkohle auch ein Brennstoff bestehend aus aufbereiteten Gewerbeabfällen eingesetzt und bei einem Versuch zusätzlich Altreifen aufgegeben. Bei der Ofenanlage C wurde neben Steinkohle ein Abfallbrennstoff eingesetzt, der in erster Linie aus Kunststoff und Papierreststoffen besteht und daher einen hohen Flüchtiganteil aufweist. In einer Versuchseinstellung wurde zudem die Feinheit der aufgegebenen Steinkohle variiert. Die Analysen der eingesetzten Brennstoffe sind in den **Tabellen A7** und **A8** im Anhang aufgeführt.

Eine Variation der Temperatur mit Hilfe der Mehlstufung wurde nur an Ofenanlage D vorgenommen. Bei allen anderen Ofenanlagen wurde darauf geachtet, die Temperaturen nach Möglichkeit konstant zu halten. Die Kombination von gestufter Verbrennung mit dem SNCR-Verfahren wurde an den Ofenanlagen B, C, D und E untersucht. Eine ausführlichere Übersicht über die SNCR-Versuchseinstellungen ist in Kapitel 5.2 zu finden.

Tafel 4.5: Versuchsprogramm der Betriebsversuche

Variation	Ofenanlage	Versuche	Eingesetzte Brennstoffe*	
			Calcinatorfeuerung	Drehofenfeuerung
Variation der Luftzahl	A	A1, A5, A7, A8 A2, A3, A4 A6 A9	BK, SG SK, PK, SG BK SK, PK	SK, PK
	B	B2, B3	BK	BK, G
	F	F0, F1, F2, F3	BK	BK
Variation der Brennstoffeigenschaften	A	A1, A5, A7, A8 A2, A3, A4 A6 A9	BK, SG SK, PK, SG BK SK, PK	SK, PK
	B	B2 B4 B5	BK BK, G ,R BK, G	BK, G
	C	C1, C2 C3 C6	SK, HF SK SK (fein gemalen) , HF	SK
Variation der Temperatur	D	D1, D2	BK	BK
Variation MSC + SNCR	B	B1	BK	BK, G
	C	C4, C5	SK, HF	SK
	D	D3, D4, D5, D6	BK	BK
	E	E2	SK, diverse Sekundär- brennstoffe	SK, AÖ

* AÖ =: Altöl , BK = Braunkohle , G = grober Brennstoff aus Gewerbeabfällen,
HF = Brennstoff mit hohem Flüchtigenanteil (Kunststoffe und Papierreststoffe),
PK = Petrolkoks, R = Ganzreifen, SG = Schwachgas, SK = Steinkohle

Allen Versuchseinstellungen war gemeinsam, dass eine möglichst hohe Klinkerleistung angestrebt wurde, um die NO_x-Minderungsverfahren bei entsprechender hoher Anlagenbelastung zu untersuchen. Die Ofenanlage D musste aus betriebsbedingten Gründen während der

Versuche D3 bis D6 auf eine andere Klinkersorte umgestellt werden. Diese wurde weniger scharf gebrannt, als die Klinkersorte bei den Versuchen D1 und D2, wodurch sich am Ofenlauf eine niedrigere NO-Konzentration einstellte (vergleiche [SCH 87]). Bei allen anderen Versuchen war es möglich, die Ofenlinie weitgehend konstant am angestrebten Betriebspunkt zu betreiben. Die **Tabellen A1** bis **A6** im Anhang enthalten für alle vorgenommenen Versuchseinstellungen eine detaillierte Aufstellung der wichtigsten Kennwerte.

5 Ergebnisse der Betriebsversuche

5.1 Gestufte Verbrennung

5.1.1 Einfluss der Luftzahl in der Reduktionszone auf die NO_x-Minderung

Ein wesentliches Ergebnis der Betriebsversuche ist, dass die Luftzahl in der Reduktionszone einen sehr deutlichen Einfluss auf die NO_x-Minderung im Calcinator haben kann. Ihr Einfluss ist jedoch je nach eingesetztem Brennstoff unterschiedlich stark ausgeprägt. Für den Einsatz von sehr reaktiven Brennstoffen, wie beispielsweise Brennstoffe mit hohem Gehalt an flüchtigen Verbindungen, spielt die Luftzahl eine entscheidendere Rolle als für gering reaktive Brennstoffe.

Der Einfluss der Luftzahl auf die NO_x-Minderung wurde systematisch an der Ofenanlage A untersucht. Es wurden 6 Versuchseinstellungen vorgenommen, bei denen drei verschiedene Luftzahlen in der Reduktionszone eingestellt und zwei unterschiedliche Brennstoffe im Calcinator eingesetzt wurden. Als Brennstoff wurde entweder Braunkohle oder Steinkohle verwendet, wobei der Steinkohle 10 % Petrolkoks zugemahlen worden war.

Bei den Versuchen wurde der Brennstoff zwischen Ofenstrang und Tertiärluftstrang so aufgeteilt, dass seine Verbrennung entweder unter stark unterstöchiometrischen, leicht unterstöchiometrischen oder überstöchiometrischen Bedingungen stattfand. Im ersten Fall ergab sich durch Aufgabe der gesamten Brennstoffmenge auf den Ofenstrang in der Reduktionszone eine Bilanzluftzahl von 0,4 - 0,6 (Versuche A9, A6). Im zweiten Fall wurde die Hälfte des Calcintorbrennstoffes auf den Ofenstrang, der Rest auf den Tertiärluftstrang gegeben, so dass sich im Ofenstrang eine Bilanzluftzahl von 0,8 einstellte (Versuche A3, A5). Im dritten Fall wurde der gesamte Brennstoff im Tertiärluftstrang aufgegeben, so dass sich an dieser Stelle eine Bilanzluftzahl von ca. 1,1 ergab (Versuche A1, A2). Diese Betriebsweise stellt gewissermaßen eine Verlagerung der Reduktionszone vom Ofen- auf den Tertiärluftstrang dar. Ein Teil der im Tertiärluftstrang aufgegebenen Feuerungswärmeleistung wurde bei den Versuchen A1, A2, A3 und A5 in Form von Schwachgas zugeführt (siehe Tabelle A1 im Anhang). In **Bild 5.1** ist die NO-Bildung bzw. der NO-Abbau im Calcinator bei den unterschiedlichen Versuchseinstellungen dargestellt.

Bei Einsatz des Steinkohle/Petrolkoks-Gemisches kam es im Calcinator der Ofenanlage A unabhängig von der Luftzahl zu einer Zunahme des NO-Massenstroms um ca. 0,7 kg NO₂/ t Klinker. Die genaueren Ursachen für diesen Zusammenhang werden in Kapitel 5.1.2 disku-

tiert. Der Einsatz von Braunkohle hingegen bewirkte eine nur geringe Zunahme bzw. sogar eine Abnahme des NO-Massenstroms um bis zu 0,3 kg NO₂ / t Klinker. Bemerkenswert dabei ist, dass sich bei einer Luftzahl von 0,6 eine höhere NO_x-Minderung ergab als bei einer Luftzahl von 0,8. Das Optimum für die Luftzahl in der Reduktionszone des Calcinators liegt offensichtlich deutlich unterhalb von 0,8. Dies steht im Widerspruch zu den Erkenntnissen über Kraftwerksfeuerungen, bei denen die optimale Luftzahl zwischen 0,85 und 0,95 liegt (siehe auch Kapitel 3.2.2).

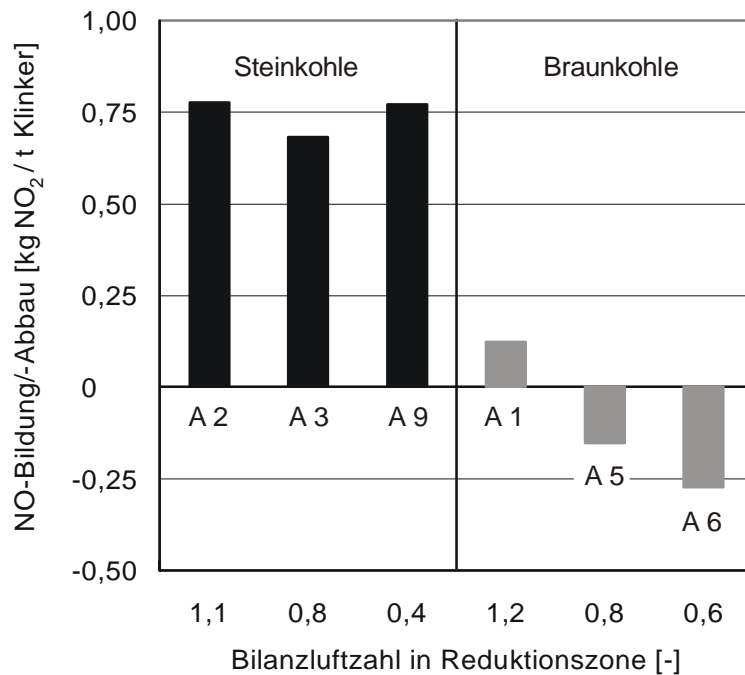


Bild 5.1: NO-Bildung und -Abbau in Abhängigkeit von der Luftzahl in der Reduktionsszone und der Brennstoffart (Ofenanlage A) Versuche A1, A2, A3, A5, A6, A9

Um der Ursache dieser Effekte nachzugehen, wurden in der Reduktionszone der Ofenanlagen A, B, C, D und E nasschemische Messungen der NH₃-Konzentration und bei den Ofenanlagen A, B und C zusätzlich nasschemische Messungen der HCN-Konzentration durchgeführt. Die Messergebnisse sind in **Bild 5.2** (nächste Seite) in Abhängigkeit von der Luftzahl in der Reduktionszone dargestellt.

Die gemessene NH₃-Konzentration steigt mit sinkender Luftzahl stetig an, was in guter Übereinstimmung mit Messungen an anderen technischen Verbrennungssystemen mit gestufter Feuerungsführung steht. Bei einer Luftzahl von 1 wurden für die NH₃-Konzentration Werte von ca. 50 - 100 ppm, bei sehr niedrigen Luftzahlen vereinzelt sogar Werte bis zu 700 ppm ermittelt. Demgegenüber konnte kein HCN nachgewiesen werden.

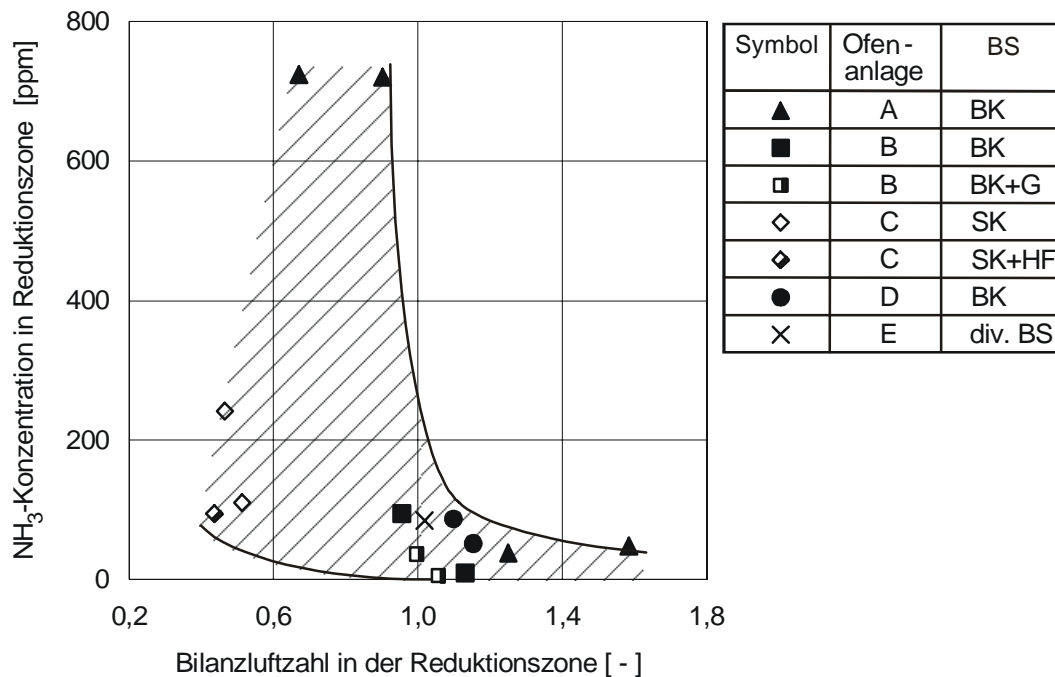


Bild 5.2: Gemessene NH_3 -Konzentrationen in der Reduktionszone in Abhängigkeit von der Bilanzluftzahl in der Reduktionszone (Ofenanlagen A, B, C, D und E)

Letzteres könnte dahingehend interpretiert werden, dass ein vollständiger Umsatz von HCN zu NO bzw. N_2 stattfindet. An den Messstellen in der Reduktionszone lagen jedoch sehr niedrige Sauerstoffkonzentrationen zwischen 0,1 - 1,5 % vor, so dass ein vollständiger Umsatz des HCN allein durch homogene Gasphasenreaktionen unwahrscheinlich ist. Vielmehr ist zu vermuten, dass das bei der Pyrolyse freigesetzte bzw. bei NO -Abbaureaktionen gebildete HCN im Calcinator katalytisch an CaO zu NH_3 umgesetzt wird. Diese Umsetzung bewirkt, dass weniger HCN in die Ausbrandzone gelangt und an dieser Stelle zu einer NO -Neubildung führt. Das bei der Umsetzung von HCN gebildete NH_3 kann in der Ausbrandzone sogar zu einem zusätzlichen NO -Abbau beitragen, da die Temperaturen innerhalb des für die SNCR-Reaktion günstigen Temperaturfensters liegen. Entsprechend verschiebt sich das Optimum der Luftzahl in der Reduktionszone zu niedrigeren Werten.

Für die Praxis bedeutet dies, dass bei Calcinatoren der Bauart 2 die Tertiärluft- und Ausbrandluftleitung so dimensioniert sein sollte, dass eine Absenkung der Luftzahl auf sehr niedrige Werte möglich ist. Bei Calcinatoren der Bauart 1 wäre anzustreben, einen möglichst großen Teil des Calcinatorbrennstoffes auf den Ofenstrang aufzugeben. Dies gilt offenbar insbesondere für den Brennstoff Braunkohle. Während der Versuche an den Ofenanlagen A und C zeigte sich allerdings auch, dass der Erhöhung der Brennstoffaufgabe im Ofenstrang in der Praxis bisher Grenzen gesetzt sind (siehe Kapitel 6).

Bei der Berechnung der Bilanzluftzahl wird von der vereinfachten Annahme ausgegangen, dass der Brennstoff sofort und vollständig umgesetzt wird und nicht, wie im realen Fall, einer Mischungs- und Verbrennungskinetik unterliegt (vergleiche Kapitel 3.1.3). Um zu untersuchen, inwieweit die Luftzahl und damit die NO-Bildung durch die Verbrennungskinetik beeinflusst wird, wurde die in der Reduktionszone effektiv wirksame Luftzahl berechnet. Der unvollständige Ausbrand in der Reduktionszone wurde dabei über die CO-Konzentration und den aus den Staubproben ermittelten Koksausbrandgrad ermittelt. Die für einige Versuche errechneten Luftzahlen sind in **Tafel 5.1** aufgeführt.

Tafel 5.1: Differenz zwischen Bilanzluftzahl und wirksamer Luftzahl

	Versuch Nr.						Mittelwert
	B2	B4	C1	D1	D2	E1	
Bilanzluftzahl	0,96	1,06	0,51	1,10	1,15	1,02	0,13
wirksame Luftzahl	1,01	1,16	0,68	1,30	1,29	1,13	
Differenz	0,05	0,10	0,17	0,20	0,13	0,11	

Die wirksamen Luftzahlen in der Reduktionszone lagen bei allen Betriebseinstellungen um ca. 0,1 - 0,2 (im Mittel um 1,3) höher als die aus der Bilanz errechneten. Offensichtlich ist der Einfluss der Verbrennungskinetik im Calcinator nicht zu vernachlässigen. Es ist vielmehr notwendig, diese bei der Auslegung und beim Betrieb eines Calcinator mit gestufter Feuerungsführung zu berücksichtigen. Dies gilt insbesondere beim Einsatz von Brennstoffen mit geringer Reaktivität (Versuche B4 und C1) und bei niedrigen Verbrennungstemperaturen (Versuch D1).

Der Einfluss der Luftzahl auf die NO_x-Minderung wurde ebenfalls an einer Vorcalcinieranlage mit einem Calcinator der Bauart 2 untersucht (Ofenanlage B). Als Brennstoff wurde im Calcinator Braunkohle eingesetzt. Bei einer Versuchseinstellung wurde die Anlage mit Luftstufung betrieben, wodurch sich eine wirksame Luftzahl in der Reduktionszone von 1,01 einstellte (Versuch B2). Ohne Luftstufung hingegen stieg die wirksame Luftzahl auf einen Wert von 1,23 an (Versuch B3). Dies führte zu einer deutlichen Zunahme des NO-Massenstroms im Calcinator um nahezu 0,4 kg/t Klinker (siehe **Bild 5.3** auf der nächsten Seite). Im Gegenzug sank die CO-Emission ab, wenn die Luftzahl in der Reduktionszone angehoben wurde (siehe dazu auch Kapitel 6). Der CO-Ausbrand wurde durch diese Maßnahme offensichtlich beschleunigt.

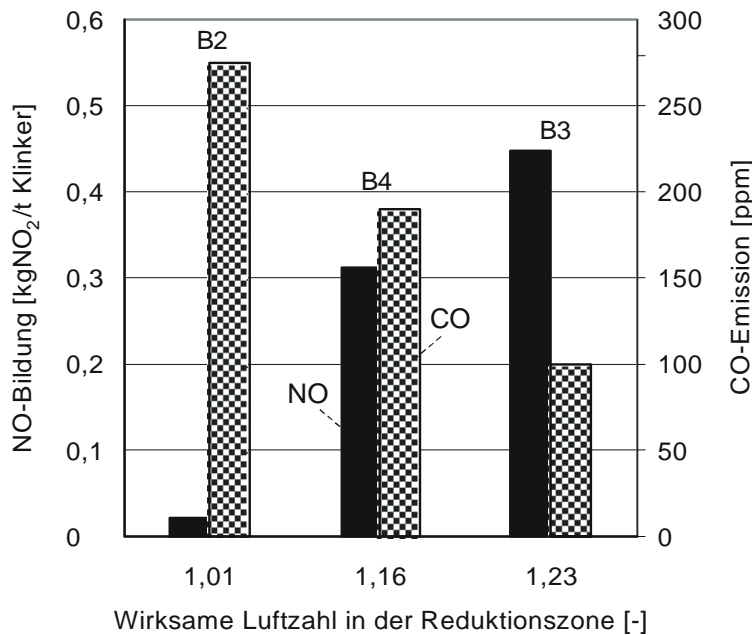


Bild 5.3: NO-Bildung im Calcinator und CO-Emission in Abhängigkeit von der wirksamen Luftzahl in der Reduktionszone (Ofenanlage B) Versuche B2, B3 und B4

Der Einsatz eines vergleichsweise grobstückigen Brennstoffes (Brennstoff G), durch den 30 % der im Calcinator eingesetzten Braunkohle substituiert wurde, führte dazu, dass die wirksame Luftzahl von 1,01 auf 1,16 anstieg (Versuch B4). In der Reduktionszone wurden Restkoksbrandgrade von 100 bzw. 90% ermittelt. Dies weist darauf hin, dass die Umsetzung des grobstückigen Brennstoffes aufgrund seiner geringeren Reaktivität langsamer als bei Braunkohle verläuft und die Verbrennung in stärkerem Maße erst in der Ausbrandzone stattfindet. Der Anstieg der Luftzahl geht mit einer Zunahme der NO-Bildung einher. Im folgenden Kapitel werden die Einflüsse der Brennstoffart auf die NO_x-Minderung ausführlicher diskutiert.

5.1.2 Einfluss der Brennstoffeigenschaften auf die NO_x-Minderung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Brennstoffeigenschaften einen sehr wesentlichen Einfluss darauf haben, welche maximal möglichen NO_x-Reduktionsgrade durch gestufte Verbrennung im Calcinator erreichbar sind. Entscheidend ist dabei zum Einen, in welchem Umfang das Brennstoff-N in Form von HCN und NH_i-Verbindungen bei der Brennstoffpyrolyse in der Reduktionszone freigesetzt wird bzw. zu welchem Anteil es im Restkoks verbleibt. Zum Anderen ist die Reaktivität des Brennstoffes von Bedeutung, da sie die Verbrennungskinetik, und damit die lokale Luftzahl beeinflusst. Die Reaktivität hängt eng mit dem Flüchtigengehalt und der Feinheit eines Brennstoffes zusammen. Eine weitere für die NO-Bildung bzw. den NO-Abbau relevante Eigenschaft des Brennstoffes ist dessen Stickstoffgehalt.

Der Einfluss der Brennstoffeigenschaften auf die NO_x -Minderung wurde durch Brennstoffwechsel an den Ofenanlagen A, B und C untersucht. Es wurden Braunkohle bzw. ein Gemisch aus Steinkohle (90 %) und Petrolkoks (10 %) eingesetzt. **Bild 5.4** zeigt für die an Ofenanlage A durchgeführten Versuche die berechneten NO -Verläufe gegenüber der Verweilzeit im Calcinator (vergleiche auch Bild 5.1).

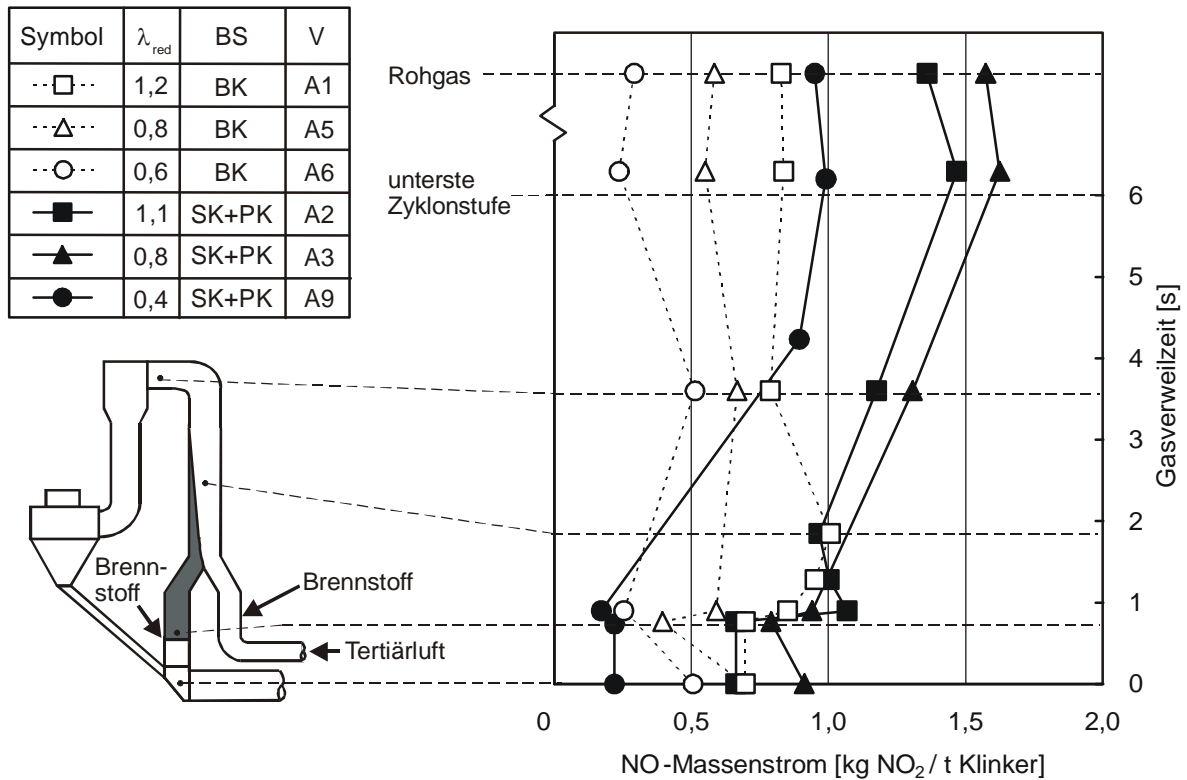


Bild 5.4: NO_x -Massenstromverläufe im Calcinator bei unterschiedlichen Brennstoffen und Variation der Luftzahl in der Reduktionszone (Ofenanlage A)

Bei den Versuchen, bei denen der Brennstoff unter überstöchiometrischen Bedingungen im Tertiärluftstrang umgesetzt wurde, nahm der NO -Massenstrom nach Zugabe des Brennstoffes zunächst zu, da die Verbrennung bei vergleichsweise hohen Sauerstoffkonzentrationen ablief und Brennstoff-N in erheblichem Maße zu NO umgesetzt wurde (Versuche A1 und A2). Bei Einsatz von Braunkohle kam es nach einer Verweilzeit von ca. 1 Sekunde wieder zu einer NO -Abnahme. Bei Einsatz des Steinkohle/Petrolkoks-Gemisches hingegen wurde über die gesamte Länge des Calcinators NO gebildet.

Dies liegt darin begründet, dass die Brennstoff-N-Verbindungen bei Braunkohle in verstärktem Maße während der Pyrolyse in Form von HCN und NH_3 -Verbindungen freigesetzt wurden. Nach Absinken des Sauerstoffgehaltes aufgrund fortschreitender Verbrennung findet

ein verstärkter NO-Abbau statt. Da nach einer Verweilzeit von ca. drei Sekunden keine Veränderungen im NO-Massenstrom auftreten, ist zu vermuten, dass der Brennstoff-Stickstoff innerhalb diesen Zeitraumes größtenteils umgesetzt wurde. Bei der Verbrennung von Steinkohle/Petrolkoks hingegen wird der Brennstoff-N kaum bei der Pyrolyse freigesetzt, sondern verbleibt größtenteils im Restkoks. Bei dessen Verbrennung wird das Brennstoff-N in erheblichem Maße zu NO umgesetzt. Die NO-Bildung erfolgte mit nahezu konstanter Reaktionsrate über die gesamte Calcinatorlänge und scheint daher eng an den Restkoksausbrand gekoppelt zu sein (siehe auch [JEN 99]).

Durch Aufgabe des Brennstoffes auf den Ofenstrang wurde die Bilanzluftzahl in der Verbrennungszone von 1,1 auf 0,8 bis 0,4 gesenkt (Versuche A3, A4, A5 und A9). Insbesondere kurz nach Brennstoffaufgabe fand bei diesen Versuchen ein erheblicher NO-Abbau statt. Dieser Effekt nahm mit dem im Ofenstrang eingesetzten Brennstoffanteil zu - insbesondere wenn Braunkohle eingesetzt wurde. Dieser Umstand und die hohe Reaktionsgeschwindigkeit deuten darauf hin, dass der NO-Abbau in Brennernähe in erster Linie auf Reaktionen mit Kohlenwasserstoff- und NH_i -Radikalen zurückzuführen ist.

Für das Brennstoffgemisch aus Steinkohle und Petrolkoks verlief die NO-Bildung im oberen Teil des Calcinator nahezu unbeeinflusst durch das Sauerstoffangebot bei der Verbrennung. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die NO-Entstehung in diesem Fall primär auf die Verbrennung von Restkoks-N zurückzuführen ist. Bei den Versuchen mit Braunkohle ist hingegen zu beobachten, dass der Verlauf des NO-Massenstroms von der Luftzahl in der Reduktionszone abhängt. So findet zwar nach Brennstoffaufgabe zunächst bei allen drei Betriebseinstellungen gleichermaßen eine NO-Bildung und anschließend wieder ein NO-Abbau statt.

Die Verweilzeit, bis zu der im oberen Teil des Calcinator noch ein NO-Abbau festzustellen ist, scheint mit sinkender Luftzahl zuzunehmen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das NH_3 bei niedriger Sauerstoffkonzentration nur langsam umgesetzt wird. Auf diese Zusammenhänge wird in Kapitel 5.1.5 näher eingegangen.

Die Reaktivität fester Brennstoffe wird von ihrem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und von ihrer Feinheit beeinflusst. Letztere hängt mit der Brennstoffaufbereitung zusammen. Beispielhaft sind in **Tafel 5.2** einige der häufig eingesetzten Calcinator-Brennstoffe hinsichtlich ihrer Reaktivität kategorisiert.

Tafel 5.2 : Kategorisierung von Brennstoffen hinsichtlich ihrer Reaktivität

		Reaktivität nimmt zu →	
		stückig/ grob aufbereitet	gemahlen
Feinheit			
Flüchtigenanteil			
Reaktivität nimmt zu ↓	gering (< 15%)		Petrolkoks, Anthrazit
	mittel (< 35%)	Bleicherde	Steinkohle
	hoch (>35%)	Gummischnitzel, aufbereitete Gewerbe- und Siedlungsabfälle	Braunkohle, Tiermehl

An der Ofenanlage C wurde der Einfluss von Feinheit und Flüchtigengehalt des Brennstoffes näher untersucht. Als Brennstoffe wurden Steinkohle (Brennstoff SK) und ein Brennstoff mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Verbindungen (Brennstoff HF, siehe Tabelle A8 im Anhang) eingesetzt. Der Brennstoff HF bestand größtenteils aus einer relativ fein aufbereiteten Kunststoff- und Papierfraktion eines Gewerbeabfallgemisches und wies einen Flüchtigengehalt von 70% auf. Es wurde sowohl eine Variation der Feinheit als auch der Art des der Reduktionszone (Ofenstrang) aufgegebenen Brennstoffes vorgenommen. **Tafel 5.3** gibt einen Überblick über die Versuchseinstellungen.

Tafel 5.3: Versuchseinstellungen an Ofenanlage C

Versuch	Brennstoffaufteilung [Anteil an gesamter Feuerungswärmeleistung]				Mahlfeinheit der SK im Ofen- strang [Rück- stand auf 90µm- Sieb]
	Tertiärluftstrang		Ofenstrang		
	Brennstoff HF	Brennstoff SK	Brennstoff HF	Brennstoff SK	
C1	15	10	0	25	8,7
C6	15	10	0	25	6,7
C2	0	25	15	10	-
C3	0	25	0	25	-

Die Mahlung der eingesetzten Steinkohle erfolgte in der werkseigenen Kohlemühle. Bei der Variation der Brennstofffeinheit (Versuche C1 bzw. C6) wurde diese von 8,7 auf 6,7 Masse-% Rückstand auf einem 90 µm-Sieb abgesenkt. Dem Ofenstrang wurde bei diesen Versuchen ausschließlich Steinkohle aufgegeben, dem TL-Strang zu einem gewissen Anteil auch der Brennstoff HF. Bei der Variation der Brennstoffart wurde dem Ofenstrang entweder aus-

schließlich Steinkohle (Versuch C3) oder zusätzlich der Brennstoff HF zugeführt (Versuch C2). Der Tertiärluftstrang wurde mit Steinkohle befeuert.

Im Ofenstrang lag die Bilanzluftzahl bei den Versuchen zwischen 0,4 und 0,5 und im Tertiärluftstrang zwischen 2,2 und 2,5. Die während der Versuche C2, C3 und C6 ermittelten NO-Massenstromverläufe sind in **Bild 5.5** aufgezeigt. Neben den Gesamt-NO-Massenströmen (Summe aus Tertiär- und Ofenstrang, durchgezogene Linie) sind zusätzlich die NO-Massenströme im Ofenstrang (weiße Symbole) dargestellt.

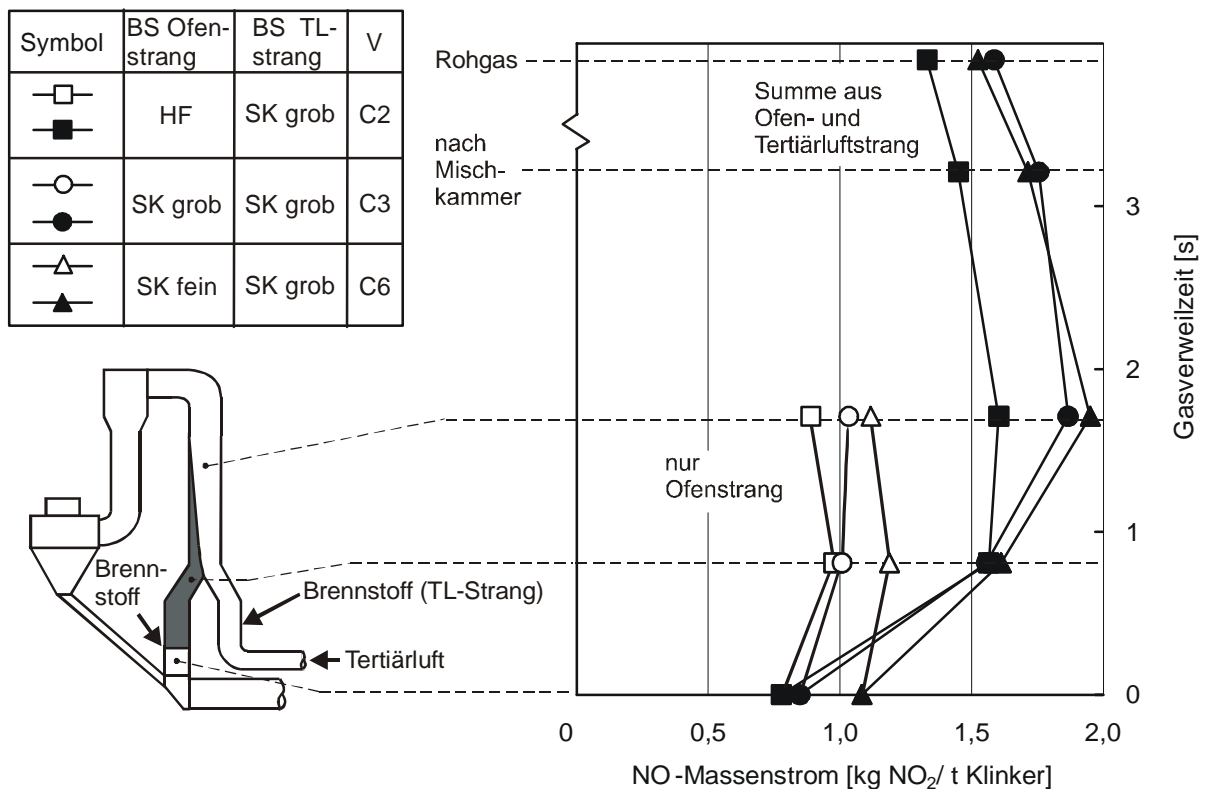


Bild 5.5: NO-Massenstromverläufe im Calcinator bei Variation der Brennstoffart und -feinheit (Ofenanlage C)

Bei allen Versuchseinstellungen stieg der NO-Massenstrom direkt nach Aufgabe des Brennstoffes deutlich an. Dies kann in erster Linie auf die Restkoks-NO-Bildung bei der Verbrennung von Steinkohle zurückgeführt werden. Wie auch an der Ofenanlage A festgestellt, wurde im Tertiärluftstrang deutlich mehr NO gebildet als im Ofenstrang.

Hierfür kommen mehrere Ursachen in Frage:

- Die NO-Bildung wird im Tertiärluftstrang aufgrund der hohen Luftzahlen gegenüber dem NO-Abbau prinzipiell begünstigt.

- Der NO-Abbau im Ofenstrang wird durch die hohe NO-Vorbelastung aus dem Drehrohr erhöht (vergleiche Kapitel 5.1.4). Im Tertiärluftstrang ist dies nicht der Fall, da zu Beginn des Brennstoffumsatzes keine NO-Vorbelastung vorliegt.
- Die NO-Reduktion über Kohlenwasserstoffradikale ist im Ofenstrang sehr effektiv. Im Tertiärluftstrang hingegen sind die Kohlenwasserstoffe aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes verbrannt, bevor sich ausreichend NO gebildet hat, mit dem sie reagieren können.

Die Feinmahlung der Kohle bewirkte im Ofenstrang eine Intensivierung des NO-Abbaus (Versuch C6). Messungen der NH_3 -Konzentration im Ofenstrang 0,8 Sekunden nach Brennstoffaufgabe ergaben im Fall der feinen Kohle deutlich höhere Werte als bei normal aufgemahlener Kohle (ca. 250 ppm bzw. ca. 100 ppm NH_3). Dies deutet darauf hin, dass die feine Aufmahlung die Freisetzung von Kohlenwasserstoff- und NH_3 -Radikalen in der Reduktionszone begünstigt. Auf diese Weise kann ein verstärkter NO-Abbau stattfinden. Bei Einsatz der feinen Kohle lag die O_2 -Konzentration 0,8 Sekunden nach Brennstoffaufgabe niedriger als bei Einsatz normal gemahlener Kohle (0,4 bzw. 0,8 Vol.-%). Die feinere Aufmahlung erhöht die Feststoffoberfläche und damit die Reaktivität des Brennstoffes, so dass dieser schneller umgesetzt wird. Ein niedriger Sauerstoffgehalt an dieser Stelle bewirkt, dass das bei der Pyrolyse freigesetzte und bei der NO-Reduktion durch Kohlenwasserstoffradikale gebildete HCN verstärkt zu NH_3 umgewandelt wird, anstatt mit O_2 zu NO zu reagieren. Auch steht bei einem feiner aufgemahlendem Brennstoff mehr Restkoksfläche zur Verfügung, an der NO-Abbaureaktionen stattfinden können. Insgesamt hatte die Feinmahlung der Kohle zur Folge, dass die NO-Bildung im Calcinator um 0,24 kg NO_2 /t Klinker abgesenkt wurde (**Bild 5.6**, Versuch C1 bzw. C6).

Bei Einsatz des Brennstoffes HF im Ofenstrang wurde ca. 0,2 kg NO_2 /t Klinker weniger NO gebildet, als bei Einsatz von Steinkohle (Versuche C2 bzw. C3). Wie aus Bild 5.5 zu ersehen, entsteht in Brennernähe bei beiden Versuchen vergleichbar viel NO, im weiteren Verlauf der Verbrennung kommt es aber bei Einsatz des Brennstoffes HF im Ofenstrang zu einer deutlichen Abnahme des NO-Massenstroms. Durch den Brennstoff HF fand aufgrund des höheren Flüchtigengehaltes ein intensiver NO-Abbau durch Kohlenwasserstoffradikale statt. Das dabei gebildete HCN wurde allerdings in höherem Maße zu NO umgesetzt, da in der Reduktionszone höhere Sauerstoffkonzentrationen vorlagen (0,9 Vol.-% bei Versuch C2 bzw. 0,6 Vol.-% bei Versuch C3). Hierauf deutet zumindest die gemessene NH_3 -Konzentration in der Reduktionszone hin, die bei beiden Versuchen ca. 100 ppm NH_3 betrug. Die Zunahme der NO_x -Minderung bei Einsatz des Brennstoffes HF ist daher weniger auf un-

terschiedliche Brennstoffreaktivitäten zurückzuführen, sondern vielmehr auf den niedrigen Brennstoff-N-Gehalt von Brennstoff HF von unter 0,1 Masse-%. Im Vergleich zur Steinkohle, die einem Brennstoff-N-Gehalt von 1,2 Masse-% aufweist, fällt die NO-Bildung aus Restkoks-N bei diesem Brennstoff sehr viel geringer aus, als bei Steinkohle.

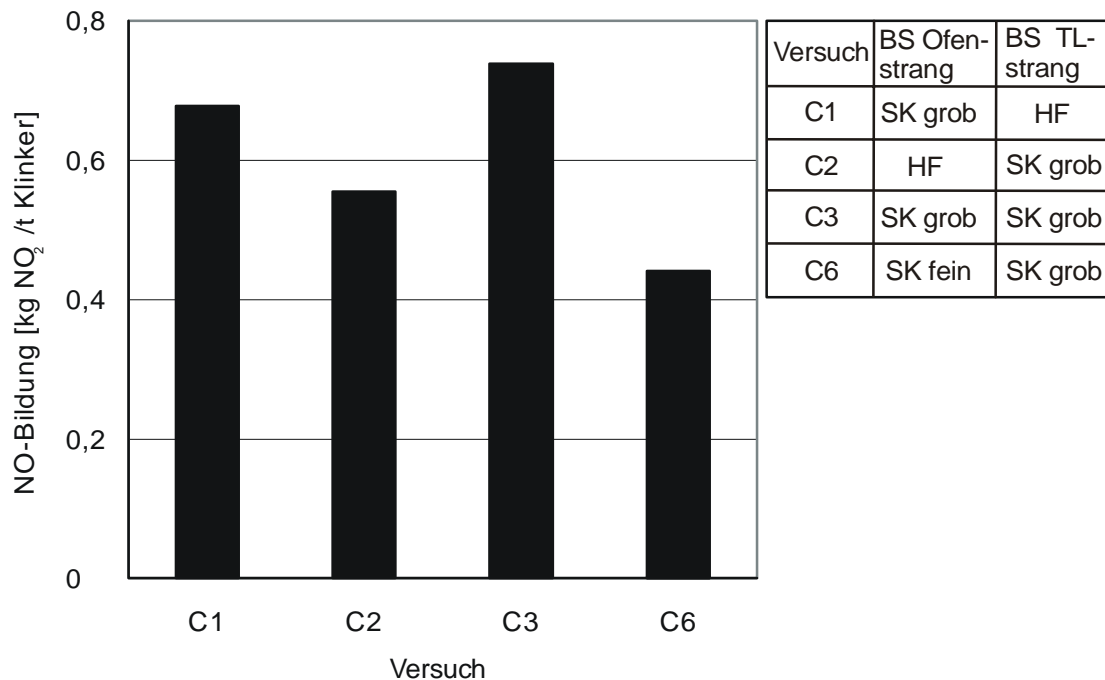


Bild 5.6: NO-Bildung im Calcinator bei Variation der Brennstoffart und -feinheit. Summe der NO-Massenströme aus Ofen- und Tertiärluftstrang (Ofenanlage C)

Eine Variation der Brennstoffart wurde auch an Ofenanlage B durchgeführt. Bei Versuch B2 wurde ausschließlich Braunkohle im Calcinator eingesetzt, bei Versuch B4 hingegen 30 % der dem Calcinator aufgegebenen Feuerungswärmeleistung über einen sehr groben und daher vergleichsweise reaktionsträgen Brennstoff (Brennstoff G, siehe Tabelle A7 im Anhang) zugeführt. Der Einsatz von Brennstoff G führte im Calcinator zu einem Anstieg der NO-Bildung um 0,24 kg NO₂/ t Klinker. Dies ist nur zum Teil auf den leicht höheren Brennstoff-N Gehalt von Brennstoff G zurückzuführen (0,7 statt 0,5 Masse-%). Eine weitere Ursache ist in der Erhöhung der wirksamen Luftzahl in der Reduktionszone von 1,01 auf 1,16 bei Einsatz von Brennstoff G zu sehen (siehe auch Bild 5.3). Diese Erhöhung bei ansonsten gleicher Betriebseinstellung ist darauf zurückzuführen, dass der reaktionsträge Brennstoff einer langsameren Verbrennungskinetik unterliegt als die Braunkohle. Der höhere Flüchtigengehalt von Brennstoff G (70 statt 48 Masse-%) konnte dabei kaum zu einem zusätzlichen NO-Abbau beitragen, da in der Reduktionszone der Ofenanlage B eine deutliche Strähnenbildung vorliegt (siehe Kapitel 5.1.5).

5.1.3 Einfluss der Temperatur auf die NO_x-Minderung

Der Einfluss der Temperatur auf die NO_x-Minderung wurde an Ofenanlage D untersucht. Der Calcinator wurde dabei mit und ohne Mehlstufung betrieben. Die Versuche ergaben, dass die Mehlstufung ein effektives Mittel darstellt, um die Temperatur in der Reduktionszone anzuheben. Die Temperaturerhöhung wiederum bewirkte im Calcinator eine Verstärkung des NO-Abbaus. Als Brennstoff kam Braunkohle zum Einsatz. Bei Versuch D1 wurde das gesamte Mehl im unteren Bereich der Reduktionszone zusammen mit der Tertiärluft und dem Brennstoff aufgegeben, wodurch sich sowohl in der Reduktions- als auch in der Ausbrandzone eine Temperatur von ca. 860°C einstellte (ohne Mehlstufung). Die Temperatur lag somit etwas oberhalb der Gleichgewichtstemperatur der Kalksteinsäuerung. **Bild 5.7** zeigt den Temperaturverlauf für die Versuche D1 und D2.

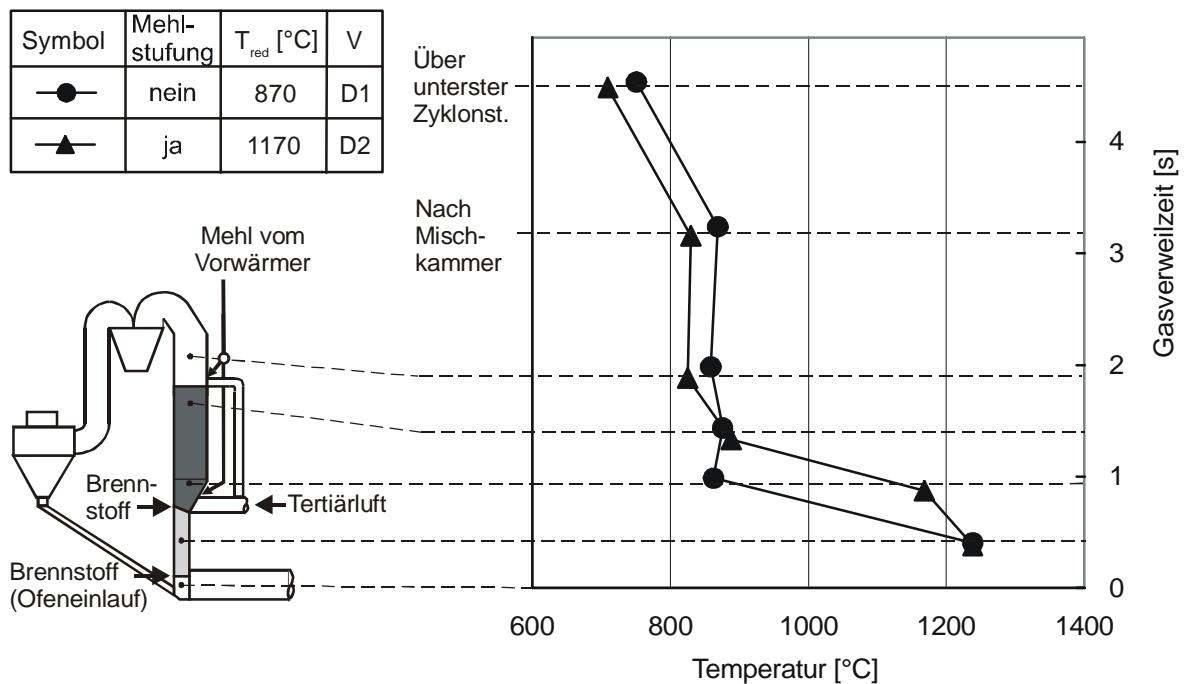


Bild 5.7: Temperaturverläufe im Calcinator bei unterschiedlich starker Mehlstufung (Ofenanlage D)

Bei der Betriebseinstellung mit Mehlstufung (Versuch D2) wurde ein erheblicher Teil des Mehls erst ca. 0,5 Sekunden nach der Brennstoffzugabe zugeführt. Dadurch ergab sich im unteren Teil des Calcinators eine Temperaturerhöhung. An einer Stelle nach Zuführung des Brennstoffs wurde eine Temperatur von 1170°C gemessen. Im mittleren Teil des Calcinators wurde die restliche Mehlmenge zugegeben, wodurch sich eine Temperatur von 830°C ergab. Dies stellt eine sehr extreme Fahrweise für die Ofenanlage dar, die aufgrund der hohen

Temperatur zu Ansatzbildung und Schäden an der Feuerfest-Auskleidung führen kann (vergleiche Kapitel 6). Sie wurde daher nur für einen kurzen Versuchszeitraum von ca. 12 Stunden aufrechterhalten. Die für beide Versuche ermittelten NO- und CO-Massenstromverläufe sind in **Bild 5.8** dargestellt.

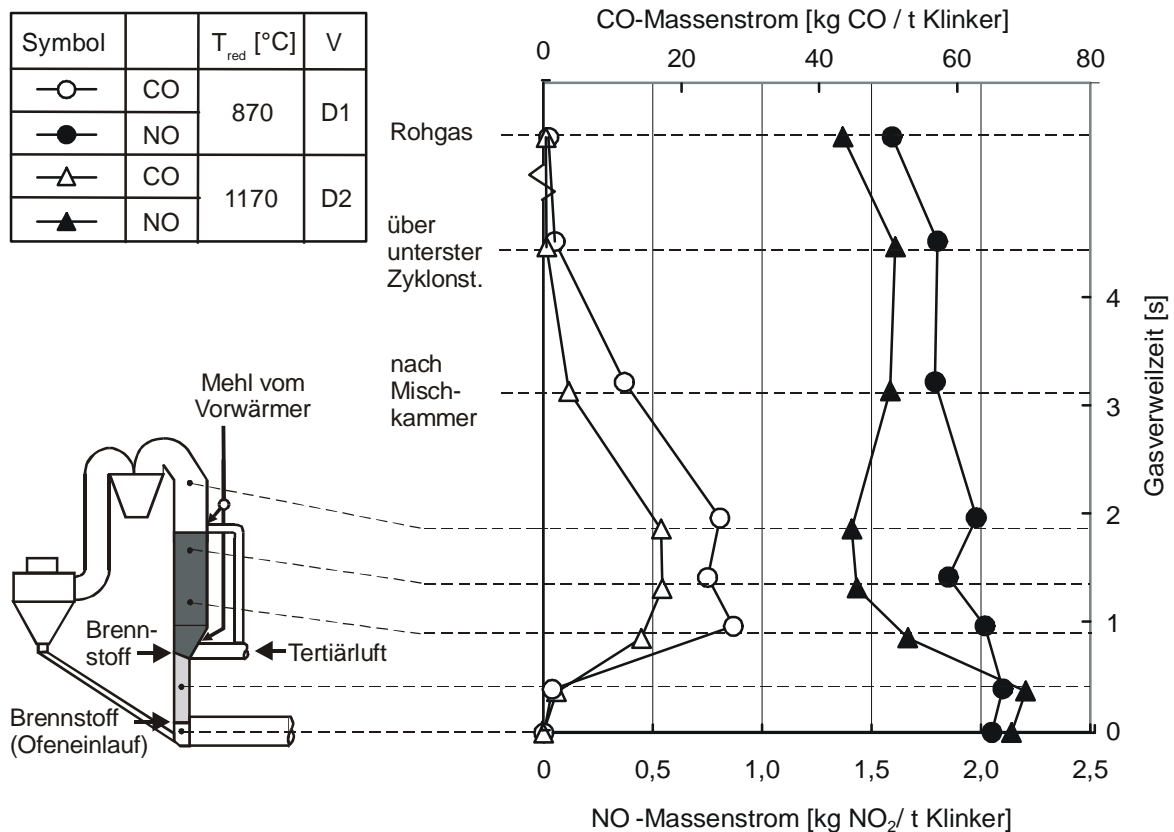


Bild 5.8: NO- und CO-Massenstromverläufe im Calcinator bei unterschiedlichen Temperaturen in der Reduktionszone (Ofenanlage D)

Die CO-Massenstromverläufe weisen darauf hin, dass die Temperaturerhöhung in der Reduktionszone eine Beschleunigung der Brennstoffumsetzung bewirkt. Dies zeigen auch die am Ende der Reduktionszone ermittelten Restkoks-Ausbrandgrade (89 bzw. 95%). Aufgrund der unterschiedlichen Mehlaufgabe ergaben sich nicht nur Änderungen in der Temperatur, sondern auch im Druckverlust im mittleren Calcinatorteil und damit in der Luftverteilung im Ofensystem. Auf diese Weise stellte sich bei beiden Versuchseinstellungen in der Reduktionszone trotz unterschiedlicher Brennstoffumsatzgrade die gleiche wirksame Luftzahl von 1,3 ein (siehe aus Kapitel 6).

Infolge der Temperaturerhöhung in der Reduktionszone verstärkt sich der NO-Abbau unmittelbar nach Zugabe des Brennstoffes. Offenbar hat die Temperatur einen erheblichen Ein-

fluss auf die für die NO_x -Minderung im Calcinator maßgeblichen Reaktionen. Hierauf wird in Kapitel 8 noch näher eingegangen. Die Temperaturanhebung in der Reduktionszone des Calcinars führte darüberhinaus zu einer Veränderung der inneren Schwefel- und Chlor-kreisläufe. Hierauf wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

5.1.4 Einfluss der NO -Eingangskonzentration auf die NO_x -Minderung

Die NO_x -Minderung in der gestuften Feuerung nimmt mit steigendem NO -Massenstrom am Eintritt des Calcinars, bzw. am Ofeneinlauf zu. In **Bild 5.9** sind für alle durchgeführten Ver-suche die Zu- bzw. Abnahme des NO -Massenstroms im Calcinator in Abhängigkeit des NO -Massenstroms am Calcinatoreintritt aufgetragen.

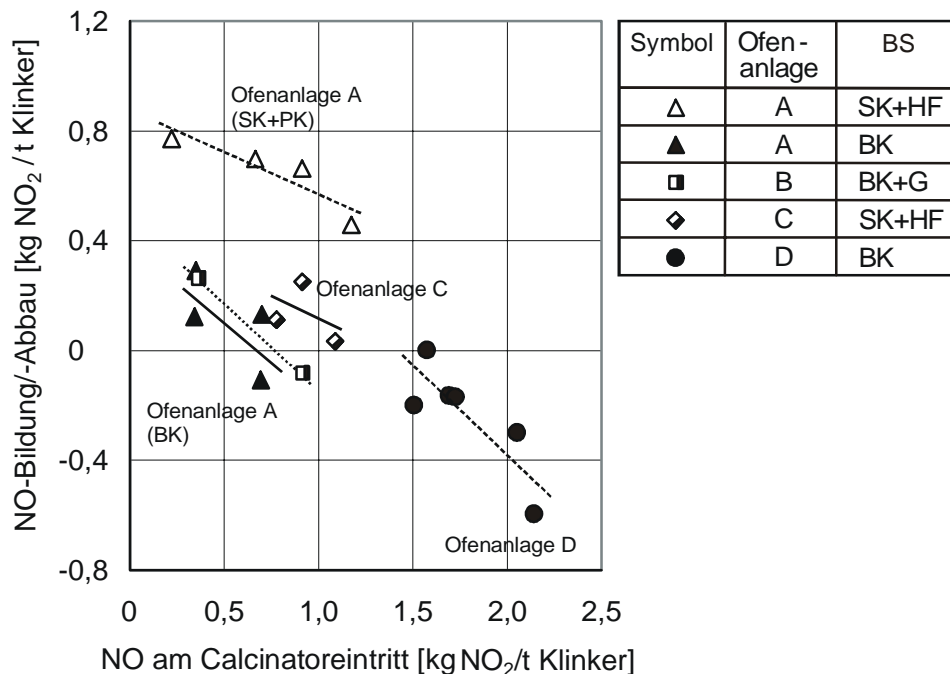


Bild 5.9: NO -Bildung und -Abbau im Calcinator in Abhängigkeit vom NO -Massenstrom am Eintritt des Calcinars (Ofenanlagen A, B, C und D)

Die für jede Ofenanlage eingezeichneten Trendlinien weisen für den untersuchten Bereich auf einen näherungsweise proportionalen Anstieg der NO_x -Minderung mit zunehmender NO -Eingangsbelastung hin. Die deutlichen Abweichungen einzelner Messwerte von den eingezeichneten Trendlinien hängen damit zusammen, dass bei den Versuchen andere für die NO -Bildung bzw. den NO -Abbau im Calcinator wichtige Einflussgrößen (Luftzahl und Temperatur in der Reduktionszone) zum Teil nicht konstant waren. Die geringste Streubreite weisen die Daten bei der Versuchsreihe mit Steinkohle an der Ofenanlage A auf, bei der die Tempe-

ratur konstant gehalten wurde und die Luftzahl keinen erkennbaren Einfluss auf die NO-Bildung hatte.

Anhand der Daten ist ersichtlich, dass der Zusammenhang zwischen NO-Eingangskonzentration und NO-Abbau sowohl für den Einsatz von hochreaktiven Brennstoffen als auch für den Einsatz von weniger reaktiven Brennstoffen gilt. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Tatsache, dass die Reaktionsrate der meisten NO-Abbaureaktionen aus reaktionskinetischen Gründen mit steigender NO-Konzentration zunimmt (vergleiche Kapitel 3.1.3).

Für den Betrieb einer Vorcalcinieranlage mit gestufter Feuerungsführung bedeutet dies, dass die NO_x-Minderung im Calcinator zunimmt, wenn in der Drehofenfeuerung mehr NO gebildet wird (siehe Kapitel 3.2.2). Daraus ergibt sich letztendlich ein vergleichmäßiger Effekt auf die NO_x-Emissionen. Messungen an Ofenanlage A zeigen allerdings auch, dass eine Zunahme der NO-Bildung in der Drehrohrfeuerung von der gestuften Verbrennung nur zum Teil aufgefangen werden kann. Die Messungen wurden durchgeführt während sich die Ofenanlage teilweise in einem instationären Zustand befand. In **Bild 5.10** sind die Halbstundenmittelwerte des NO-Massenstroms am Calcinatoreintritt und die NO-Zunahme im Calcinator über einen Zeitraum von fünf Stunden dargestellt.

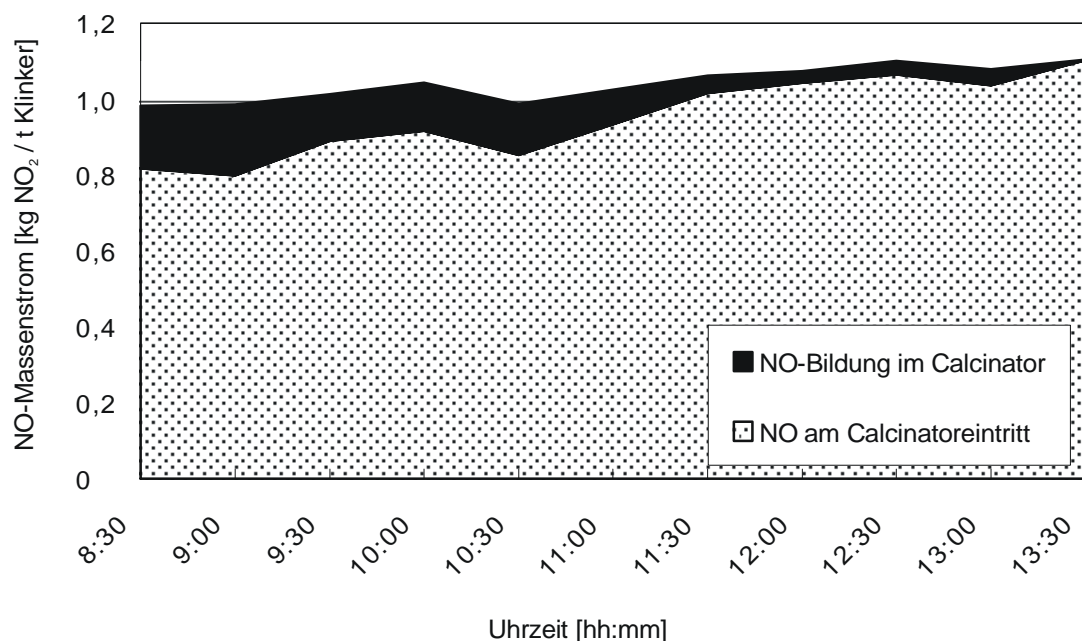


Bild 5.10: NO-Bildung im Calcinator in Abhängigkeit vom NO-Massenstrom am Calcinatoreintritt über ein Zeitintervall von fünf Stunden (Ofenanlage A)

Während des Messzeitraumes wurde die Betriebseinstellung des Calcinator und der Drehofenfeuerung nicht verändert. Das Temperaturniveau im Calcinator blieb nahezu konstant (ca. 850°C). Da zuvor die Sinterzonentemperatur aufgrund einer Unregelmäßigkeit im Betrieb abgefallen war, lag die NO-Bildung im Drehrohr - und damit auch der NO-Massenstrom am Calcinatoreintritt - zu Beginn der Messungen auf niedrigem Niveau. Mit ansteigender Sinterzonentemperatur nahm die NO-Bildung im Drehrohr zu. Dies führte dazu, dass die NO-Bildung im Calcinator abnahm. Die insgesamt gebildete Menge NO nahm allerdings weiter zu. Daraus lässt sich folgern, dass die Optimierung einer Vorcalcineranlage hinsichtlich minimaler NO_x-Emissionen neben der gestuften Verbrennung im Calcinator auch die Drehofenfeuerung umfassen muss.

Maßnahmen zur Optimierung der Hauptfeuerung wurden bereits ausführlich in der Literatur diskutiert [GAJ 99, SCH 87]. Die NO-Bildung in der Drehofenfeuerung hängt demnach unter anderem eng mit dem Sauerstoffgehalt zusammen. Bei Vorcalcineranlagen ist zu berücksichtigen, dass der Sauerstoffgehalt im Drehrohr direkt durch die am Calcinator eingestellten Betriebseinstellungen beeinflusst wird (siehe dazu auch Kapitel 6). Da bei den an den Ofenanlagen A, B, C, D und E durchgeführten Versuchen teilweise erhebliche Verstellungen im Calcinatorbetrieb vorgenommen wurde, ergaben sich deutliche Schwankungen in der NO-Bildung im Drehrohr. **Bild 5.11** zeigt die am Ofeneinlauf ermittelten NO-Massenströme in Abhängigkeit von der O₂-Konzentration am Ofeneinlauf.

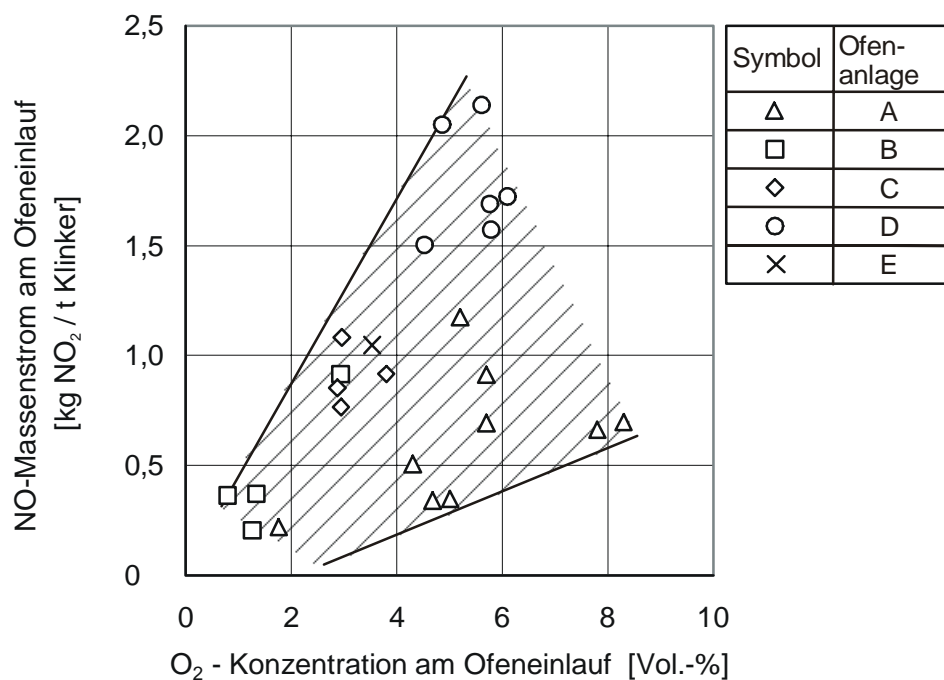


Bild 5.11: NO-Bildung in der Drehofenfeuerung in Abhängigkeit von der O₂-Konzentration am Ofeneinlauf

Der NO-Massenstrom nahm mit sinkender Sauerstoffkonzentration im Drehrohr signifikant ab. Bei den einzelnen Ofenanlagen zeigen die Unterschiede im NO-Massenstrom zudem deutlich, dass die NO-Bildung in der Drehofenfeuerung neben der Sauerstoffkonzentration auch noch von anderen Faktoren wie beispielsweise Art und Aufbereitung des Brennstoffes und Brennbarkeit des Brenngutes beeinflusst wird (siehe dazu [GAJ 99]).

5.1.5 Einfluss von Mischung und Verweilzeit auf die NO_x-Minderung

Die Profilmessungen haben gezeigt, dass es im Calcinator in erheblichem Maße zur Ausbildung von brennstoffreichen bzw. sauerstoffreichen Strähnen kommt, die sich erst allmählich vermischen. Dies gilt nicht nur für Calcinatoren der Bauart 1, die bewußt für eine Strähnenbildung ausgelegt sind, sondern in etwas geringerem Maße auch für die Bauart 2. Die Strähnenbildung führt dazu, dass der Brennstoff primär in brennstoffreichen Bereichen und damit unter lokal sauerstoffärmeren Bedingungen umgesetzt wird, als es bei schneller und vollständiger Vermischung von Brennstoff und Luft der Fall wäre. Ist die Ausbrandzone so gestaltet, dass die Strähnen erst langsam miteinander vermischt werden, ergibt sich daraus gewissermaßen eine Verlängerung der Reduktionszone. Da die Einflussgrößen Mischung und Verweilzeit auf diese Weise miteinander gekoppelt sind, werden sie in diesem Kapitel gemeinsam behandelt.

Im Folgenden soll zunächst die Mischung im Nahbereich nach Brennstoffaufgabe und ihr Einfluss auf NO-Bildung bzw. -Abbau betrachtet werden. In den **Abbildungen A7, A9, A11, A13, A15 und A17** im Anhang sind die wesentlichen Ergebnisse der in der Reduktionszone und Ausbrandzone durchgeführten Profilmessungen für alle untersuchten Ofenanlagen dargestellt. Anhand der Sauerstoffkonzentrationen lässt sich erkennen, dass bei der Ofenanlagen C eine relativ gleichmäßige Einmischung des Brennstoffs in den Gasstrom stattfindet. Das gleiche gilt für Ofenanlage A. Bei Ofenanlage D kann allerdings nur bedingt von einer gleichmäßigen Vermischung ausgegangen werden. Das gleichmäßige Temperaturprofil weist aber zumindest auf eine gute Einmischung des Heißmehls in den Gasstrom hin. Bei den Ofenanlagen B und E hingegen bilden sich in der Reduktionszone deutliche Brennstoff- und Mehlsträhnen aus. Neben einigen geometrischen Faktoren (Anordnung der Brennstoff- und Luftzufuhr) ist dies ganz wesentlich auch auf den unterschiedlich großen Strömungsquerschnitt an dieser Stelle zurückzuführen. Dieser ist beispielsweise bei den Ofenanlagen B und E um das ca. 5-fache größer ist als bei den Ofenanlagen A, C und D (20 m² bzw. 4 - 7 m²). Bei großen Querschnitten ist eine gleichmäßige Einmischung von Brennstoff, Mehl und Verbrennungsluft deutlich schwerer zu erreichen als bei kleinen.

Die Auswirkungen von Mischung bzw. Strahlenbildung auf die NO_x-Minderung kurz nach Brennstoffzugabe sind in **Bild 5.12** dargestellt.

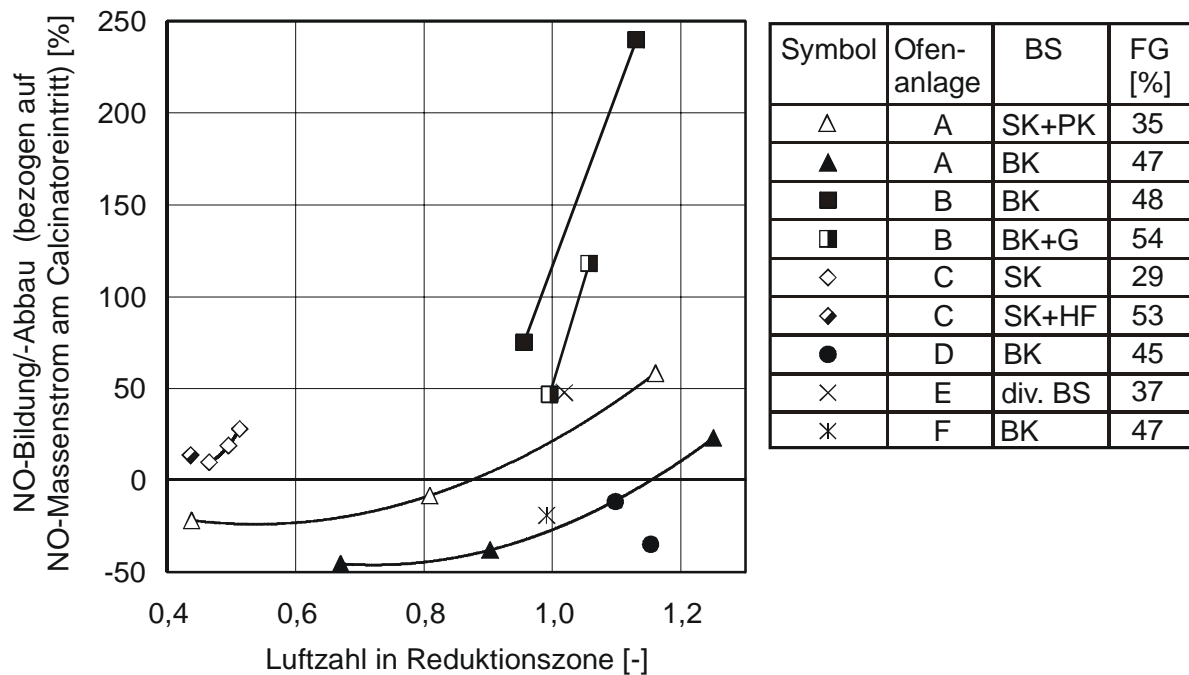


Bild 5.12: NO-Bildung bzw. -Abbau im Nahbereich der Brennstoffzugabe.

Verweilzeit zwischen Brennstoffaufgabe und Messstelle:

- 0,2 Sekunden bei den Ofenanlagen A und F
- 0,7 bis 1,0 Sekunden bei den Ofenanlagen B, C, D und E

Aufgetragen ist der NO-Abbau bzw. die NO-Bildung gegenüber der Bilanzluftzahl in der Reduktionszone für die Ofenanlagen A, B, C, D und E. Angegeben ist zudem die Art und der mittlere Flüchtige-Gehalt der eingesetzten Brennstoffe. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Versuche herzustellen, wurde die Zu- bzw. Abnahme des NO-Massenstroms auf die NO-Belastung am Calcinatoreintritt bezogen. Hierbei wird die vereinfachte Annahme zugrunde gelegt, dass sich die NO_x-Minderung im Calcinator näherungsweise proportional zum NO-Massenstrom am Calcinatoreintritt verhält (vergleiche Bild 5.9).

Im Bereich kurz nach Brennstoffzufuhr traten zunächst zwei Phänomene auf, die bereits in den vorigen Kapiteln diskutiert wurden. Sowohl niedrige Luftzahlen als auch hohe Flüchtige-Gehalte im Brennstoff wirkten sich günstig auf die NO_x-Minderung aus. Bei den Ofenanlagen A, C und D kam es mit Ausnahme der Versuche, bei denen hohen Luftzahlen eingestellt wurden, zu einer NO-Abnahme bzw. die NO-Zunahme fiel nur sehr gering aus. Bei den Ofenanlagen B und E hingegen, bei denen eine deutliche Strahlenbildung auftritt, fand im Bereich nach Brennstoffzufuhr eine NO-Bildung statt. Dies weist darauf hin, dass eine

schnelle und gleichmäßige Einmischung des Brennstoffs in der Reduktionszone den NO-Abbau entscheidend verbessert. Durch diese Maßnahme kann sehr gut gewährleistet werden, dass CH_i - und NH_i -Radikale mit NO reagieren, anstatt direkt unter Bildung von H_2O , CO_2 und NO zu verbrennen. Die Ofenanlage F stellt einen Sonderfall dar, da die Brennstoffaufgabe am Ofeneinlauf entgegen der Hauptströmungsrichtung erfolgt. Trotz einer vergleichsweise schlechten Einmischung des Brennstoffes kommt es aufgrund hoher Temperaturen (1200°C) innerhalb der ersten 0,2 Sekunden zu einem deutlichen NO-Abbau.

Zusätzlich zur Strähnenbildung in der Reduktionszone ist auch die Strähnenbildung durch Einmischung der Ausbrandluft für die NO_x -Minderung im Calcinator von Relevanz und wurde daher ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse der nach Ausbrandluftzuführung durchgeführten Profilmessungen sind in den **Abbildungen A8, A10, A12, A14, A16 und A18** im Anhang dargestellt. Bei den Ofenanlagen A und C der Calcinatorbauart 1 tritt sehr deutliche Strähnenbildung auf, aber auch bei den Ofenanlagen D, E und F der Bauart 2 ist eine - wenn auch geringere - Strähnenbildung in diesem Bereich des Calcinator festzustellen. Bei den untersuchten Ofenanlagen ist daher davon auszugehen, dass die Ausbrandluft erst in der Mischkammer vollständig mit der Gasströmung vermischt wird. Die Auswirkungen der Ausbrandluftzugabe auf die Bildung bzw. den Abbau von NO zeigt **Bild 5.13**.

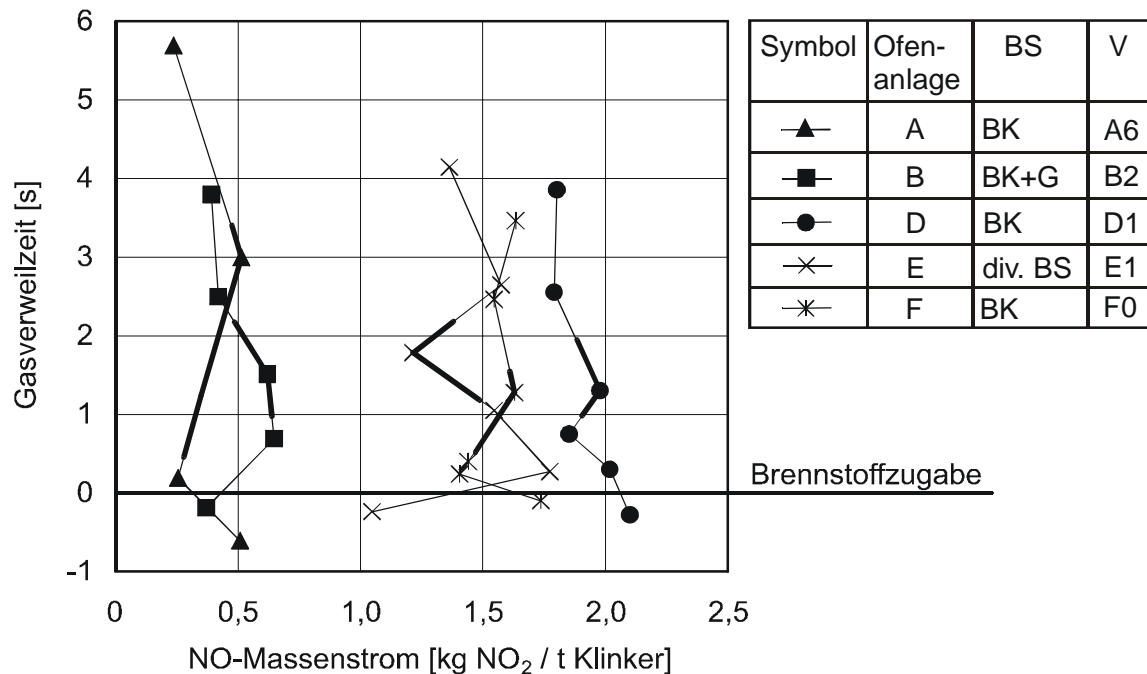


Bild 5.13: Auswirkungen der Ausbrandluftzugabe auf die Bildung bzw. den Abbau von NO im Calcinator. Gezeigt sind die NO -Massenstromverläufe in Ofenanlagen, bei denen ein Brennstoff mit hohem Flüchtigenanteil eingesetzt wurde. Der Bereich der Ausbrandlufteinmischung ist mit höherer Linienstärke gekennzeichnet

Im Diagramm sind die NO-Massenstromverläufe derjenigen Versuche aufgetragen, bei denen Brennstoffe mit hohem Flüchtigenanteil eingesetzt wurden. Die Versuche, bei denen überwiegend Steinkohle bzw. Petrolkoks eingesetzt wurden, sind nicht dargestellt, da die Sauerstoffkonzentration und damit die Ausbrandluftzugabe bei Brennstoffen mit geringem Flüchtigengehalt nahezu keine Auswirkung auf die NO-Bildung hat. Der Bereich zwischen Zugabe der Ausbrandluft und der Messstelle 5 (nach Mischkammer), in dem aufgrund von Turbulenz und Diffusionsprozessen eine stetig fortschreitende Einmischung von Sauerstoff in die brennstoffreichen Strahlen stattfindet, ist mit höherer Linienstärke hervorgehoben.

Die Zuführung der Ausbrandluft (Beginn der dicken Linie) führte in drei von fünf Fällen zunächst zu einer Bildung von NO. Eine NO-Bildung trat insbesondere dann auf, wenn die Verweilzeit in der Reduktionszone - wie beispielsweise bei der Ofenanlage F - nur sehr kurz war (0,5 Sekunden). Dies ist auf eine NO-Bildung aus der Umsetzung von HCN zurückzuführen. Sehr wahrscheinlich benötigt die Reaktion von HCN zu NH₃ an CaO ausreichend Zeit, um abzulaufen. Ist die Verweilzeit in der Reduktionszone dagegen zu kurz, gelangt HCN mit Ausbrandluft in Kontakt, was zu einer NO-Bildung führt.

Auf die anfängliche Zunahme des NO-Massenstroms folgte bei allen Ofenanlagen (Ausnahme: Ofenanlage E) im weiteren Verlauf wieder eine Abnahme. Offenbar finden NO-Abbaureaktionen statt, die mit der Einmischung der Ausbrandluft zusammenhängen. Es ist anzunehmen, dass dabei eine NO-Reduktion analog zur SNCR-Reaktion abläuft (siehe auch [KIL 99]). Hierauf weisen insbesondere die NO-Massenstromverläufe an den Ofenanlagen A, B und D hin. **Tafel 5.4** enthält eine Zusammenstellung der in diesem Zusammenhang relevanten Versuchsdaten.

Tafel 5.4: NO-Bildung/-Abbau in der Ausbrandzone. Vergleich der Versuche A1, A6, B2, B3, D1 und D2

Versuch	NH ₃ -Konzentration in Reduktionszone (Messstelle 3 bzw. 3b) [ppm]	NO-Bildung/-Abbau nach Zuführung der Ausbrandluft [kg NO ₂ /t Klinker]	Calcinorbauart
A1	22	-0,17	1
A6	720	-0,25	
B2	9	-0,1	2
B3	95	-0,23	
D1	8	+0,2	2
D2	52	-0,18	

Bei allen Versuchen lagen Sauerstoffgehalt und Temperatur in der Ausbrandzone in einem für die SNCR-Reaktion günstigen Bereich (siehe Kapitel 3.3). Als Brennstoff wurde Braunkohle eingesetzt. Der NO-Abbau in der Ausbrandzone nahm bei der Ofenanlage A von 0,17 auf 0,25 kg NO₂/t Klinker zu, wenn die NH₃ Konzentration an der Messstelle 3 von 22 auf 740 ppm anstieg. Ähnlich verhielt es sich bei den Ofenanlagen B und D. Die NO-Reduktion in der Ausbrandzone erhöht sich, wenn aus der Reduktionszone mehr NH₃ in die Ausbrandzone gelangt. Dies gilt sowohl für Calcinatoren der Bauart 1, bei denen eher eine langsame Einmischung der Ausbrandluft stattfindet als auch bei Calcinatoren der Bauart 2, bei denen die Einmischung schneller abläuft. In qualitativer Hinsicht besteht dieser Zusammenhang offenbar unabhängig von der Einmischungsgeschwindigkeit. Aussagen über eine optimale Verweilzeit bzw. Einmischungsgeschwindigkeit lassen sich allerdings nicht treffen, da es nicht möglich war, diese Parameter bei den Versuchen systematisch zu variieren.

5.2 Kombination der gestuften Verbrennung mit dem SNCR- Verfahren

Ausgangspunkt für die Untersuchungen war es, in der gestuften Feuerung nach Möglichkeit bereits eine hohe NO_x-Minderung zu erzielen und darauf aufbauend das SNCR-Verfahren einzusetzen. Durch diese Art der Optimierung können die Reduktionsmittelkosten niedrig gehalten werden. Entsprechend wurde die gestufte Feuerung im Rahmen der betriebstechnischen Möglichkeiten zunächst optimiert, bevor mit dem SNCR-Betrieb begonnen wurde. Ziel der Untersuchungen war es dann, den Einfluss des Reduktionsmittel-Aufgabeortes und den Einfluss der aufgegebenen Reduktionsmittelmenge auf die NO_x-Minderungsrate und den CO-Ausbrand zu ermitteln. Mögliche Auswirkungen auf NH₃-Anreicherungen im äußeren Kreislauf waren hingegen nicht Gegenstand der Untersuchungen. Ebenso wenig wurde ermittelt, welchen Einfluss die Temperatur im Calcinator auf die Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Verfahren hat. Beides hätte den Umfang dieser Arbeit gesprengt. Eine Übersicht über die an 4 Ofenanlagen durchgeführten Versuche enthält **Tafel 5.5** auf der nächsten Seite.

Um eine maximale NO_x-Minderung durch die gestufte Feuerungsführung zu erreichen, wurde - mit Ausnahme der Versuche D3 und D4 - bei allen Versuchseinstellungen eine möglichst niedrige Luftzahl in der Reduktionszone eingestellt. Aus dem gleichen Grund wurde bei den Ofenanlagen B und D eine Temperaturanhebung auf 1080 bzw. 920°C mit Hilfe der Mehlstufung vorgenommen.

Tafel 5.5: Versuchsprogramm für die SNCR-Versuche

Ver-such	Luft-stufung	Zugabeort für Reduktionsmittel	Calcina-tor-bauart	Redukti-onsmittel	Äquivalente NH ₃ -Konzentration	Anzahl Lanzen
B1	maximal	Ausbrandzone (vor unterster Zyklonstufe)	Bauart 2	NH ₃ -Lösung	25 %	4
E2	maximal	Ausbrandzone (vor Mischkammer)	Bauart 2	NH ₃ -Lösung	25%	4
C4	verglei-che	Ausbrandzone (vor Mischkammer)	Bauart 1	Abwässer aus der Photo-industrie	5%	1
C5	Versuch C1	Reduktionszone (nach Brennstoffaufgabe)				
D3	minimal	Ausbrandzone (zusammen mit Ausbrandluft)	Bauart 2	Abwässer aus der Photo-industrie	5%	2
D4		Reduktionszone (nach Brennstoffaufgabe)				
D5	maximal	Ausbrandzone (zusammen mit Ausbrandluft)				
D6		Reduktionszone (nach Brennstoffaufgabe)				

Als Zugabeorte für das Reduktionsmittel kamen zum Einen die Reduktionszone und zum Anderen die Ausbrandzone in Betracht. An den Ofenanlagen C und D wurden beide Zugabestellen untersucht, an den Ofenanlagen B und E erfolgte lediglich eine Eindüsung in die Ausbrandzone. In der Reduktionszone wurde die Eindüsung in allen Fällen ca. 0,6 - 0,9 Sekunden nach Aufgabe des Brennstoffes vorgenommen. In der Ausbrandzone hingegen erfolgte die Zugabe an unterschiedlichen Stellen: Bei Ofenanlage B kurz vor der untersten Zyklonstufe, bei den Ofenanlagen C und E direkt vor der Mischkammer und bei der Ofenanlage D auf gleicher Höhe mit der Zufuhr der Ausbrandluft. Die Zugabestellen sind in den **Abbildungen A2, A3, A4 und A5** im Anhang eingezeichnet. Als Reduktionsmittel wurde bei den Ofenanlagen C und D eine Lösung aus aufbereiteten Photoabwässern mit einer äquivalenten NH₃-Konzentration von ca. 5% verwendet. Aufbereitete Photoabwässer enthalten verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen mit NO-reduzierender Wirkung. In der Regel sind dies Ammonium (ca. 1,5 - 1,7 %) und Harnstoff. Letzterer wird dem Photoabwasser zur Einstellung der gewünschten äquivalenten NH₃-Konzentration zugesetzt. Bei den Ofenanlagen B und E kam eine 25 %ige Ammoniakwasserlösung zum Einsatz. Zur Einbringung des Reduktionsmittels standen bei der Ofenanlage C eine, bei der Ofenanlage D zwei und bei den Ofenanlagen B und E jeweils vier Eindüselanlagen zur Verfügung. Die Sonden wurden recht-

winkelig zur Hauptströmungsrichtung und gleichmäßig über den Umfang angeordnet, um eine möglichst gute Verteilung des Reduktionsmittels auf den Strömungsquerschnitt zu erreichen. Die Sondenpositionen sind den **Abbildungen A19 bis A22** im Anhang zu entnehmen. Die Zerstäubung erfolgte mit Hilfe von Zweistoffdüsen.

Der Wirkungsgrad des SNCR-Verfahrens konnte bei den Versuchen dadurch bestimmt werden, dass die Ofenanlage wechselseitig mit und ohne Reduktionsmitteleindüsung betrieben wurde. Ausgehend von dem jeweils für die gestufte Feuerung eingestellten Betriebszustand wurde die Reduktionsmittelmenge dabei sprunghaft vom Nullniveau auf ein bestimmtes Maß erhöht, 40 - 60 Minuten auf einem konstanten Niveau gehalten und dann wieder auf Null reduziert. Aus der Sprungantwort der NO_x -Emission ließ sich trotz schwankender Ausgangskonzentration, die erreichte NO_x -Minderung errechnen. Bei den Versuchen D5 und D6 kam es bei Zugabe sehr hoher Reduktionsmittelmengen zu einer starken Zunahme der CO -Konzentration nach WT, die für den Betrieb des Abgasfilters kritisch wurde. In diesen Fällen musste die der Ofenanlage zugeführte Verbrennungsluftmenge mit Hilfe der WT-Gebläse erhöht werden, um den Ofenbetrieb nicht zu gefährden.

5.2.1 Einfluss von Reduktionsmittelmenge / -zugabeort auf die NO_x -Minderung

Zusätzlich zur Variation des Zugabeortes wurde bei den Versuchen an den Anlagen C und D eine Variation der Reduktionsmittelmenge vorgenommen. Die Versuchsreihe an Ofenanlage D umfasste darüber hinaus eine Variation der Luftstufung. Bei den Versuchen D3 und D4 wurde die gestufte Feuerung im Calcinator mit einer minimalen, bei den Versuchen D5 und D6 einer maximalen Luftstufung betrieben. Die bei den Versuchen erreichte Minderung der NO_x -Emission ist in **Bild 5.14** gegenüber dem NH_3/NO -Molverhältnis an der Reduktionsmittelzugabestelle aufgetragen.

Es lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Die Variation der Luftzahl in der Reduktionszone bei Ofenanlage D hatte keinen signifikanten Einfluss auf die NO_x -Minderung durch das SNCR-Verfahren.
- Die Wirksamkeit des SNCR-Verfahrens variierte von Ofenanlage zu Ofenanlage erheblich. An der Ofenanlage C ließen sich sehr hohe, an den Ofenanlagen B und E mittlere, an der Ofenanlage D hingegen nur vergleichsweise geringe NO_x -Minderungen erreichen. Bei einem NH_3/NO -Molverhältnis von 0,6 ergaben sich beispielsweise NO_x -Minderungsraten zwischen 10 und 45 %.

- Die Reduktionsmittelzugabe in die Ausbrandzone ergab sowohl bei Ofenanlage C als auch bei Ofenanlage D eine um ca. 15 - 25 % höhere NO_x -Minderung, als die Zugabe in der Reduktionszone.

Bei allen Versuchen nahm die NO_x -Minderung mit steigendem NH_3/NO -Molverhältnis zu.

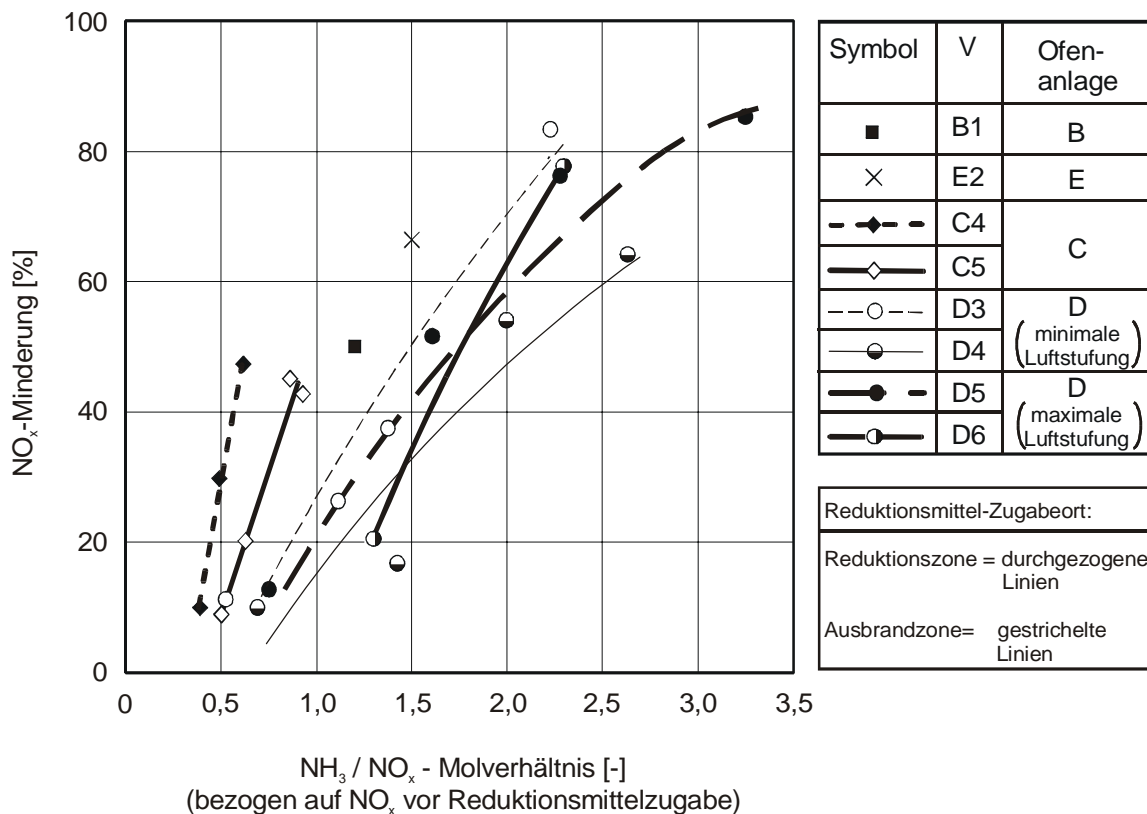


Bild 5.14: NO_x -Minderung in Abhängigkeit vom NH_3/NO -Molverhältnis bei verschiedenen Reduktionsmittel-Aufgabeorten (SNCR-Verfahren + gestufte Verbrennung)

Für eine genauere Analyse der Reaktionsbedingungen sind in **Tafel 5.6** (nächste Seite) die der Theorie nach entscheidenden Parameter der SNCR-Reaktion zusammengestellt. Für jeden Versuch ist jeweils die über den Strömungsquerschnitt gemittelte O_2 , CO - und NO -Konzentration und die Temperatur kurz nach Zugabe des Reduktionsmittels aufgeführt. Die Gasverweilzeit, die für die SNCR-Reaktion innerhalb des üblicherweise angegebenen günstigen Temperaturfensters ($800 - 1000^\circ\text{C}$) zur Verfügung steht, ist ebenfalls angegeben. Die Tabelle enthält zudem eine qualitative Abschätzung der Gleichmäßigkeit der Reduktionsmittelaufgabe auf den Strömungsquerschnitt im Bereich nach Reduktionsmittelaufgabe. Die Gleichmäßigkeit wurde dabei über eine Auswertung der Profilmessungen nach Reduktionsmittelzugabe qualitativ bewertet.

Tafel 5.6: Reaktionsparameter für die SNCR-Reaktion bei den durchgeführten Betriebsversuchen

Ver-such	Zugabeort für Reduktionsmittel	O ₂ -Konz. [Vol.-%]	CO-Konz. [Vol.-%]	NO-Konz. [mg NO/m ³]	Temp [°C]	Verweilzeit bei T>800°C [s]	Reduktionsmittel-Einmischung
B1	Ausbrandzone	4,5	0,3	200	850	1,3	sehr gut
E2	Ausbrandzone	9,0	0,5	500	840	3,1	gut
C4	Ausbrandzone	4,0	0,5	1270	840	3,8	sehr gut
C5	Reduktionszone	0,4	0,8	1480	850	5,2	schlecht
D3*	Ausbrandzone	5,0	0,5	880	850	1,8	mäßig
D4*	Reduktionszone	4,0	1,0	1070	920	2,5	schlecht
D5	Ausbrandzone	6,0	0,8	870	860	1,8	mäßig
D6	Reduktionszone	2,0	1,2	1120	920**	2,5	schlecht

* gestufte Verbrennung mit minimaler Luftstufung

** extrapolierter Wert

Im Folgenden soll versucht werden, eine qualitative Bewertung der für die Wirksamkeit des SNCR-Verfahrens im Calcinator relevanten Parameter vorzunehmen. Die Sauerstoffkonzentration lag bei den meisten Versuchen zwischen 4 und 6 Vol.-%, also im oberen Bereich der in der Literatur als optimal angegebenen Spanne. Die Versuche E2 und C5 zeigen allerdings, dass sich auch bei sehr niedrigen (0,4 Vol.-%) bzw. sehr hohen (9 Vol.-%) O₂-Konzentrationen akzeptable NO_x-Minderungsraten erreichen lassen. Es hat sich zudem gezeigt, dass die Veränderung der Luftstufung bei Ofenanlage D keine signifikanten Auswirkungen auf die NO_x-Minderung hatte. Es konnten also keine Hinweise darauf gefunden werden, dass die O₂-Konzentration einen sehr wesentlichen Einfluss auf den NO-Abbau durch das SNCR-Verfahren im Calcinator hat.

Die CO-Konzentration an der Aufgabestelle lag bei den meisten Versuchseinstellungen in einem engen Bereich zwischen 0,5 und 0,8 Vol.-%. Offenbar hat auch die CO-Konzentration keinen sehr maßgeblichen Einfluss auf den NO-Abbau durch das SNCR-Verfahren. Wäre dies der Fall, so hätten sich bei der Variation der Luftstufung an Ofenanlage D signifikant unterschiedliche NO_x-Minderungsraten ergeben (Versuche D3 und D5).

Die Verweilzeit, die für die SNCR-Reaktion bei einer Temperatur von über 800°C zur Verfügung stand, lag in allen Fällen deutlich über einer Sekunde. Dies ist vermutlich ausreichend für einen weitgehend vollständigen Reduktionsmittelumsatz, da kaum NH₃-Schlupf festgestellt wurde (siehe unten). Die Temperatur in dem Bereich, in dem die SNCR-Reaktion ablief, betrug bei allen Versuchen mit Ausnahme der Versuche D4 und D6 zwischen 840 und

860°C. Weder die Temperaturen noch die Verweilzeit erklären daher die sehr unterschiedlichen NO-Abbauraten. Eine Besonderheit bei den Versuchen an der Ofenanlage C war, dass relativ hohe NO-Ausgangskonzentrationen vorlagen. Dies ist eine der Ursachen dafür, dass bei den Versuchen C4 und C5 hohe NO_x-Minderungsraten erreicht werden konnten.

Die Tatsache, dass auch bei den Versuchen B1 und E2 trotz niedriger NO-Ausgangskonzentration hohe NO-Abbauraten erzielt wurden, weist darauf hin, dass insbesondere bei diesen Versuchen ein weiterer maßgeblicher Faktor die SNCR-Reaktion begünstigt hat. Von entscheidender Bedeutung scheint die unterschiedlich gute Einmischung des Reduktionsmittels in den Abgasstrom zu sein. Bei Versuch B1 beispielsweise wurde durch die Verwendung von vier Eindüselanlagen eine gute Verteilung des Reduktionsmittels auf den Strömungsquerschnitt erreicht. Dessen Zugabe erfolgte zudem kurz vor der untersten Zyklonstufe, wodurch eine sehr vollständige und schnelle Vermischung auftrat. Obwohl die Zugabe auf den ersten Blick sehr weit in Richtung auf das Ende der Verbrennungszone erfolgte, war für die SNCR-Reaktion offenbar noch eine ausreichende Verweilzeit gegeben. Im Hinblick auf die Verweilzeit war bei der Ofenanlage B allerdings von Vorteil, dass die zweitunterste Zyklonstufe bei einer vergleichsweise hohen Temperatur (780°C) betrieben wurde. Bei den Versuchen E2 und C4 wurde ebenfalls eine gute Einmischung des Reduktionsmittels erreicht. Die Zugabe erfolgte bei Versuch E2 über vier Lanzen kurz vor und bei Versuch C4 über eine Lanze unmittelbar vor der Mischkammer. Alle Versuche, bei denen eine gute bis sehr gute Vermischung gewährleistet werden konnte (B1, E2, C4), ergaben hohe NO_x-Minderungsraten.

Bei den Versuchen D3 und D5 wurde das Reduktionsmittel zusammen mit der Ausbrandluft und mit Hilfe von zwei Lanzen zugeführt, was eine mäßig gute Vermischung zur Folge hatte. Die NO_x-Minderung fiel geringer aus, als bei den drei oben erwähnten Versuchen. Bei den Versuchen C5, D4 und D6 wurde das Reduktionsmittel in die Reduktionszone der gestuften Feuerung gegeben. Wie aus den Profilmessungen nach Zugabe des Reduktionsmittels zu erkennen ist, trat dabei eine deutliche Strahlenbildung auf. Die Einmischung des Reduktionsmittels war in allen drei Fällen vergleichsweise schlecht und die NO_x-Minderung lag niedriger als bei den jeweils vergleichbaren Versuchen (Versuch C4, D3 und D6). Die Tatsache, dass sowohl bei Ofenanlage C als auch bei Ofenanlage D höhere NO-Abbauraten erzielt werden konnten, wenn das Reduktionsmittel in die Ausbrandzone statt in die Reduktionszone gegeben wurde, ist weniger auf die unterschiedliche Gaszusammensetzung, sondern primär auf die unterschiedliche Mischungsintensität zurückzuführen. In der Ausbrandzone wird durch die Mischkammer, die Zyklonstufen und in Einzelfällen auch durch die Ausbrand-

Luftzugabe eine höhere Turbulenz erzeugt, als in der Reduktionszone. Dies ist für die Anwendung des SNCR-Verfahrens im Calcinator von entscheidender Bedeutung. Ein detailliertes Bild über den genauen Ablauf bei der SNCR-Reaktion vermittelt ein Vergleich der NO-Massenstromverläufe bei den Versuchen D3 und D4 (**Bild 5.15** und **Bild 5.16**).

Die Verläufe zeigen zumindest bei höheren Reduktionsmittelmengen deutlich, dass die SNCR-Reaktion inklusive Mischung mehr als 0,5 Sekunden benötigte, um bei Anwendung im Calcinator vollständig abzulaufen. Die Reaktionszeit liegt damit höher, als in der Literatur angegeben. Bei Versuch D3 kam es kurz nach Reduktionsmittelzugabe zu einer erheblichen NO-Bildung, die allerdings im Folgenden durch einen sehr intensiven NO-Abbau durch das Reduktionsmittel wieder aufgefangen wurde. Bei Versuch D4 hingegen ist keine NO-Zunahme zu erkennen und der NO-Abbau fällt im Vergleich zu Versuch D3 deutlich geringer aus. Die NOZunahme ist dabei auf eine teilweise Oxidation des Reduktionsmittels zu NO und die NO-Reduktion auf die SNCR-Reaktion zurückzuführen. Üblicherweise tritt die Oxidationsreaktion beim SNCR-Verfahren erst ab einer Temperatur von 950°C in relevantem Maße auf. Möglicherweise ist es auf den katalytischen Einfluss von CaO zurückzuführen, dass im Calcinator auch bereits bei einer Temperatur von 850°C zu einem gewissen Grad eine Umsetzung des Reduktionsmittels zu NO stattfand (vergleiche Kapitel 3.1.3.3).

Die unterschiedliche Höhe der NO-Bildung bzw. des NO-Abbaus bei den Versuchen D3 und D4 lässt sich auf unterschiedliche Mischungsintensitäten und Sauerstoffgehalte am Ort der Reduktionsmittelzugabe zurückführen. Am Beginn der Ausbrandzone der Ofenanlage D wird die Ausbrandluft entgegen der Hauptströmungsrichtung aufgegeben und erzeugt auf diese Weise eine Zunahme der Turbulenz. Dieser Effekt wird durch die Zugabe von Mehl aus der zweituntersten Zyklonstufe an dieser Stelle noch verstärkt, da die zu Beginn sehr intensiv ablaufende Entsäuerung eine zusätzliche Durchmischung des Gases bewirkt. Im oberen Teil der Reduktionszone des Calcinator ist die Mischungsintensität eher gering, was sich an der Bildung von Brennstoff- und Luftstrahlen erkennen lässt.

Bei Versuch D3 wurde das Reduktionsmittel zusammen mit der Ausbrandluft zugegeben. Die starke Oxidation des Reduktionsmittels ist sehr wahrscheinlich auf sehr sauerstoffreiche Strömungswirbel zurückzuführen, die bei der Ausbrandluftzuführung entstehen. Wie **Abbildung A14** im Anhang zeigt, liegen an der Messstelle 5 (Beginn der Ausbrandzone) lokal Sauerstoffkonzentrationen von bis zu 9 Vol.-% vor. Dadurch findet an dieser Stelle eine verstärkte Oxidation des Reduktionsmittels zu NO statt.

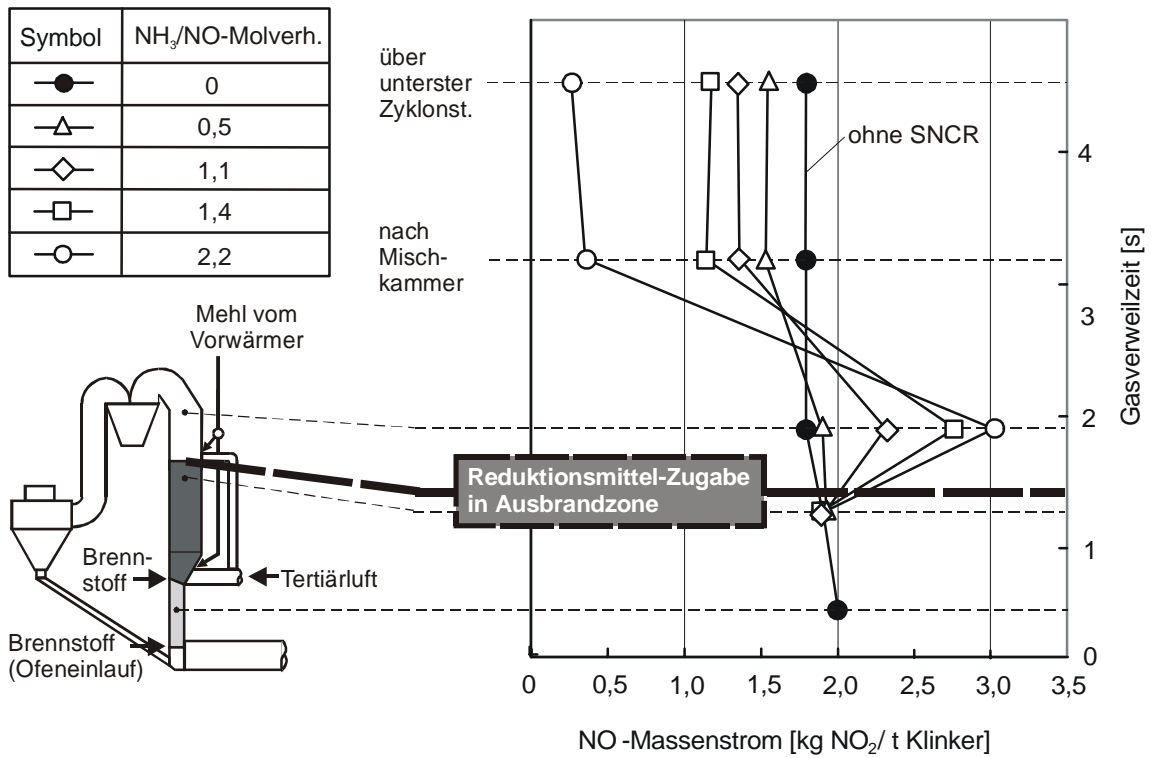


Bild 5.15: NO-Massenstromverläufe bei Zugabe des SNCR-Reduktionsmittels in der Ausbrandzone der gestuften Verbrennung (Versuch D3)

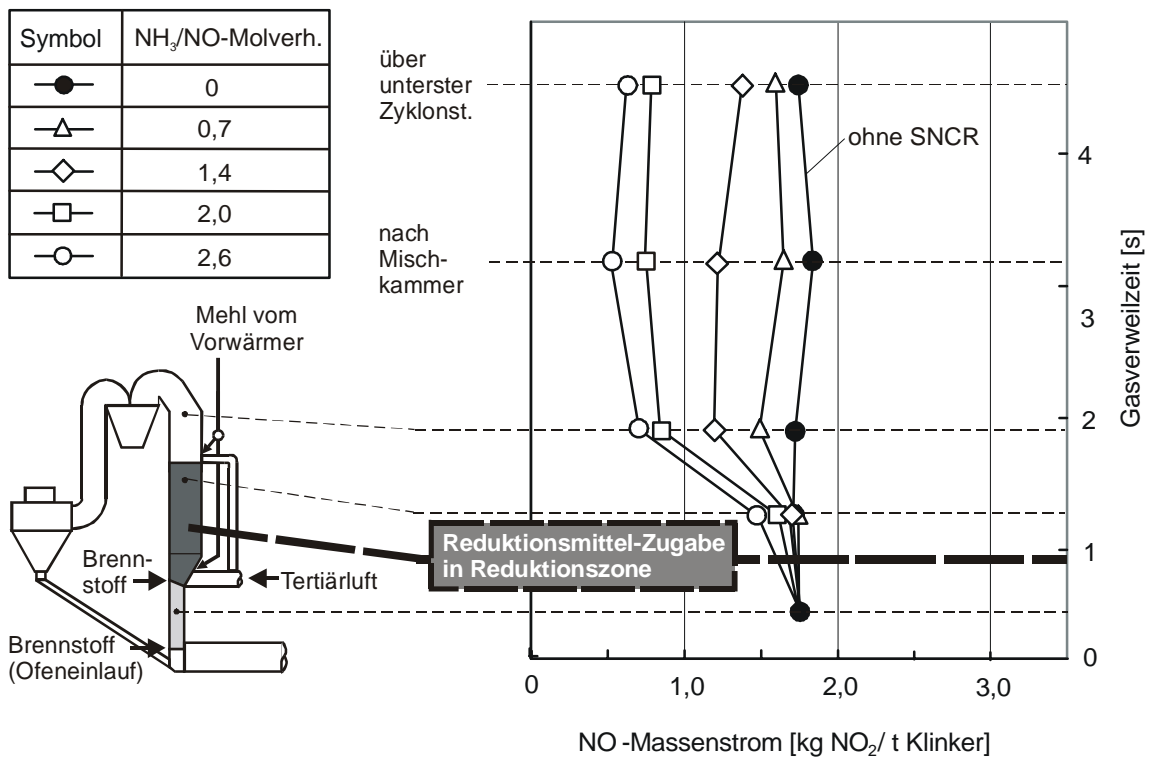


Bild 5.16: NO-Massenstromverläufe bei Zugabe des SNCR-Reduktionsmittels in der Reduktionszone der gestuften Verbrennung (Versuch D4)

Mit fortschreitender Vermischung von Reduktionsmittel, Ausbrandluft und aufsteigendem Rauchgas allerdings bestehen im weiteren Strömungsverlauf sehr gute Bedingungen für einen NO-Abbau durch das Reduktionsmittel. Der NO-Abbau wird zusätzlich dadurch begünstigt, dass aufgrund der anfänglichen NO-Bildung eine hohe NO-Konzentration im Gas vorliegt (siehe Kapitel 3.3.2).

Bei Versuch D4 deutet die Ausbildung von NO-armen Strähnen in der Reduktionszone darauf hin, dass das Reduktionsmittel bei Aufgabe in der Reduktionszone nur schlecht in den Rauchgasstrom eingemischt wurde. Dadurch lief die SNCR-Reaktion in diesem Fall vor allem in reduktionsmittelreichen Strähnen ab. Innerhalb der Strähnen kam es zu einem sehr weitgehenden NO-Abbau. Durch die lokal stark gesunkene NO-Konzentration ging die NO-Abbaurrate zurück und das nicht umgesetzte Reduktionsmittel wurde zunehmend zu NO oxidiert. Auf diese Weise wurde das Reduktionsmittel aufgebraucht ohne das NO in den reduktionsmittellarmen Strähnen wirkungsvoll abzubauen. Obwohl bei Versuch D3 zunächst aufgrund hoher Sauerstoffkonzentration an der Reduktionsmittelzugabestelle in der Ausbrandzone eine erhebliche NO-Bildung stattfand, führte die schnelle und vollständige Vermischung des Reduktionsmittels mit dem Abgasstrom in Summe zu einer höheren NO_x-Minderung als bei Versuch D4, bei dem zwar die anfänglich starke NO-Bildung nicht auftrat, aber die SNCR-Reaktion aufgrund langsamer Einmischung zu sehr verzögert wurde und dadurch ineffizient ablief.

Bei Ofenanlage D hatte die Reduktionsmittelzugabe in die Ausbrandzone einen ähnlich hohen Ammoniak schlupf im Direktbetrieb zur Folge wie die Zugabe in die Reduktionszone (siehe **Tafel 5.7**). Dies deutet darauf hin, dass der Umsetzungsgrad des Reduktionsmittels trotz unterschiedlicher Verweilzeiten (1,8 bzw. 2,5 Sekunden bei über 800°C) auf vergleichbarem Niveau lag. Die Verweilzeit von 1,8 Sekunden bei über 800°C war bei Ofenanlage D ausreichend, um einen nahezu vollständigen Umsatz zu gewährleisten.

Die NH₃-Reingas-Konzentrationen im Verbundbetrieb lagen deutlich unter den bei Direktbetrieb gemessenen und weisen auf eine Einbindung des NH₃ in der Rohmühle hin. Die NH₃-Schlupfwerte sind nicht repräsentativ für den Dauerbetrieb, da der Versuchszeitraum zu kurz war, um von einem vollständig aufgebauten äußeren NH₃-Kreislauf ausgehen zu können. Um NH₃-Anreicherungs effekte berücksichtigen zu können, wären Versuchszeiträume von über einer Woche nötig [HOE 03].

Tafel 5.7: NH₃-Schlupf im Reingas während der SNCR-Versuche

Versuch	NH ₃ /NO- Mol- verhältnis	NH ₃ -Konzentration im Reingas [mg NH ₃ / m ³]				
		Direktbetrieb (ohne Rohmühle)			Verbundbetrieb (mit Rohmühle)	
		ohne SNCR	mit SNCR	Differenz	ohne SNCR	mit SNCR
B1	1,2	-	-	-	5	5
E2	1,5	-	-	-	2	4
C4	0,7	-	-	-	4	4
C5	0,9	-	33	-	-	-
D3	2,2	41	47	5	0	1
D4	2,6	56	62	6	1	2
D5	3,3	46	58	12	3	2
D6	2,3	43	52	9	1	3

5.2.2 Verzögerung des CO-Ausbrandes

Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass hinsichtlich des CO-Ausbrandes eine unmittelbare Wechselwirkung zwischen dem SNCR-Verfahren und der gestuften Verbrennung besteht. Die Auswirkung bei Zugabe des Reduktionsmittels in die Ausbrandzone sind besonders deutlich bei Versuch E2 an Ofenanlage E zu erkennen. **Bild 5.17** auf der nächsten Seite zeigt die Verläufe des NO- bzw. CO-Massenstroms. Die Zugabe des SNCR-Reduktionsmittels kurz vor der Mischkammer bewirkte einen Abfall des NO-Massenstroms und gleichzeitig eine Verringerung der CO-Oxidation. Die Verzögerung der CO-Oxidation kann somit direkt auf die Anwendung des SNCR-Verfahrens zurückgeführt werden. Die Reduktion der Konzentration an OH-Radikalen durch die SNCR-Reaktion spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Um den genauen Ablauf der Ausbrandverzögerung zu untersuchen, wurde an der Ofenanlage D der Verlauf des CO-Massenstroms an vier Messstellen im Calcinator ermittelt. Die Darstellung in **Bild 5.18** und **Bild 5.19** (übernächste Seite) erfolgt für die Versuche D3 und D4 analog zu der in Bild 5.15 bzw. Bild 5.16, um einen Vergleich mit dem Verlauf der NO-Massenströme zu ermöglichen (Reduktionsmittelzugabe in die Ausbrand- bzw. Reduktionszone).

Direkt nach Zugabe des Reduktionsmittels stieg der CO-Massenstrom gegenüber dem Referenzfall (ohne SNCR-Betrieb) deutlich an. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Verzögerung des CO-Ausbrandes mit steigendem NH₃/NO-Molverhältnis zunahm. Eine Verzögerung

tratt insbesondere bei Zugabe des Reduktionsmittels in der Reduktionszone auf (Versuch D4). Es ist anzunehmen, dass dies mit der lokalen CO-Abbaurrate zusammenhängt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Oxidation hängt in hohem Maße von der CO-Konzentration und der Temperatur und in geringerem Maße von der O₂-Konzentration ab [GÖR 91]. Da bei den Versuchen D3 und D4 in der Reduktionszone aufgrund der hohen CO-Bildungsrate deutlich höhere CO-Konzentrationen und etwas höhere Temperaturen als in der Ausbrandzone vorlagen (siehe auch Tafel 5.6), ist anzunehmen, dass die CO-Oxidation in der Reduktionszone intensiver verlief. Entsprechend wurde der CO-Ausbrand stärker verzögert, wenn die SNCR-Reaktion in der Reduktionszone statt in der Ausbrandzone stattfand.

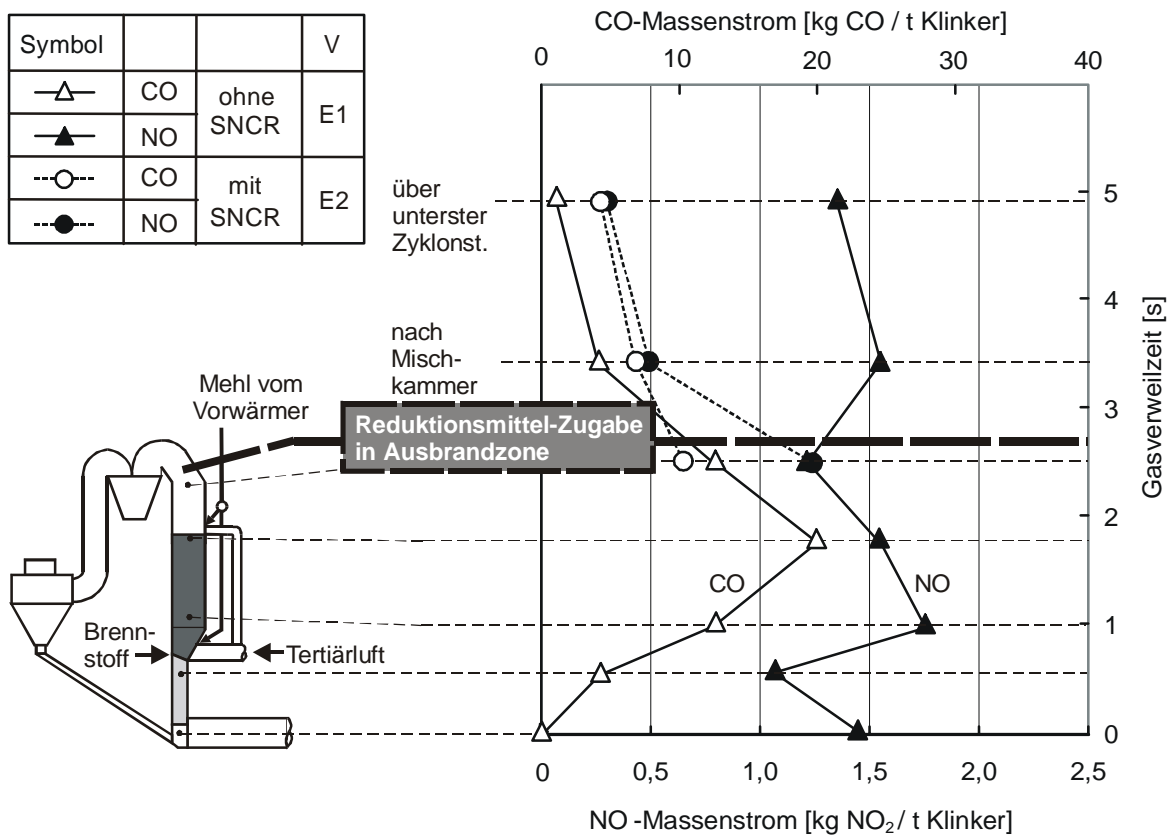


Bild 5.17: NO- und CO-Massenstromverläufe bei Zugabe des SNCR-Reduktionsmittels vor Mischkammer (Versuch E2)

Die Verweilzeit von 1,8 bis 2,5 Sekunden zwischen Reduktionsmittelaufgabe und dem Austritt aus der untersten Zyklonstufe - also dem Ende der Verbrennungszone - reichte bei den Versuchen an Ofenanlage D offensichtlich nicht aus, um die Verzögerung des CO-Ausbrandes vollständig aufzufangen (Temperaturniveau: 780 - 860°C). Sie führte daher zu einer Zunahme der CO-Konzentration im Rohgas (nach Wärmetauscher). Da nach Wärmetauscher kein CO-Abbau mehr stattfand, erhöhte sich auch die CO-Emission.

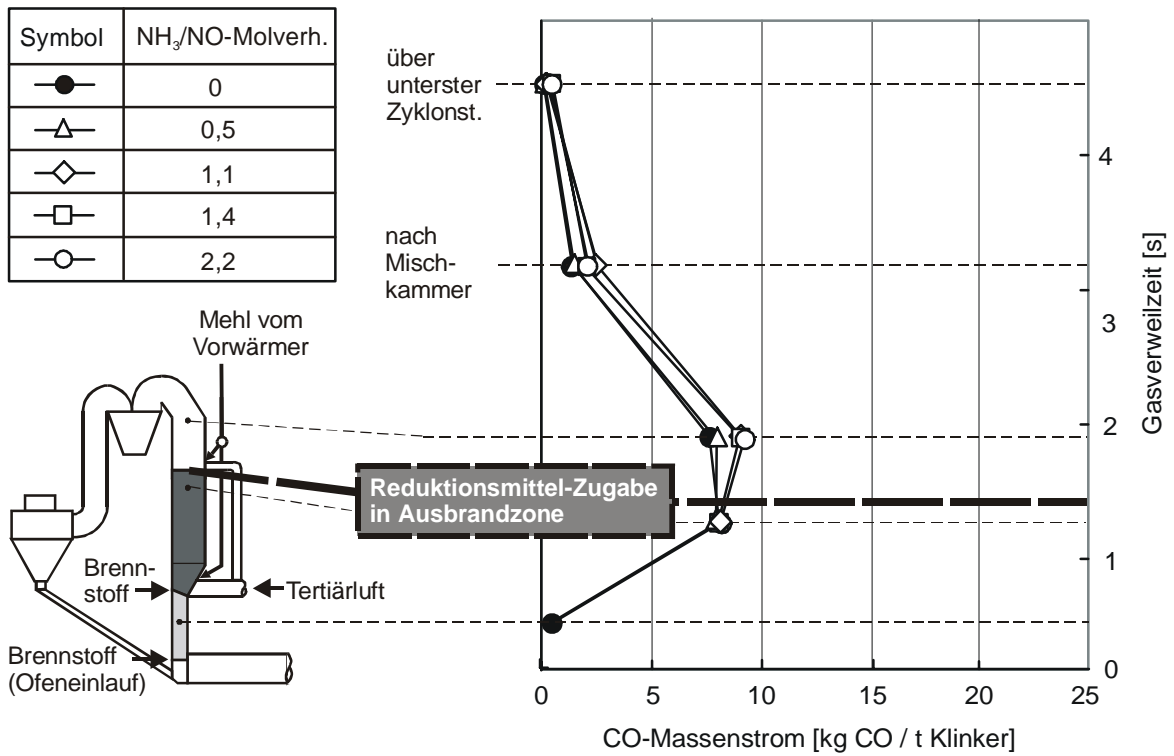


Bild 5.18: CO-Massenstromverläufe bei Zugabe des SNCR-Reduktionsmittels in der Ausbrandzone der gestuften Verbrennung (Versuch D3)

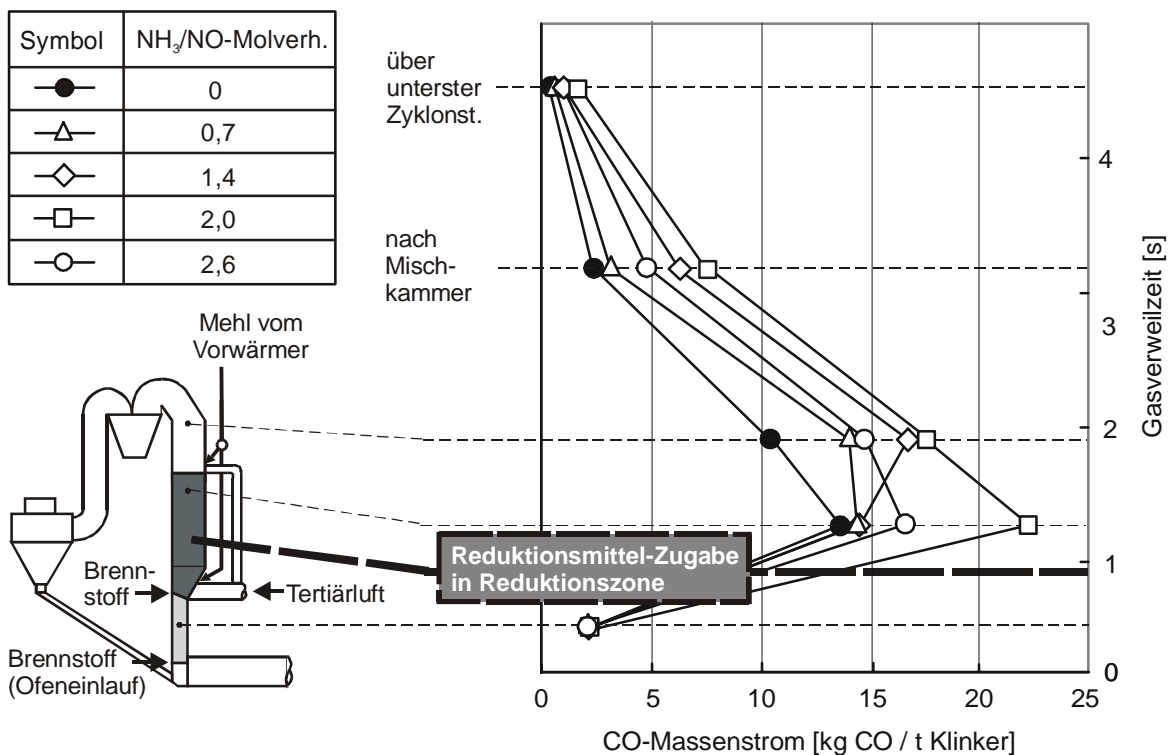


Bild 5.19: CO-Massenstromverläufe bei Zugabe des SNCR-Reduktionsmittels in der Reduktionszone der gestuften Verbrennung (Versuch D4)

Bild 5.20 zeigt die CO-Konzentration im Rohgas in Abhängigkeit von der Reduktionsmittelmenge und des Zugabeortes. Zusätzlich ist in **Bild 5.21** die Zunahme der CO-Konzentration nach Mischkammer (Messstelle 6) dargestellt, um auch in der Nähe des Reduktionsmittel-Zugabeortes die Verzögerung des CO-Ausbrandes zu betrachten. Die Angabe der CO-Konzentrations-Differenz (mit/ohne SNCR-Betrieb) ermöglicht dabei eine Darstellung, die frei von betriebsbedingten zeitlichen Schwankungen der CO-Konzentration ist.

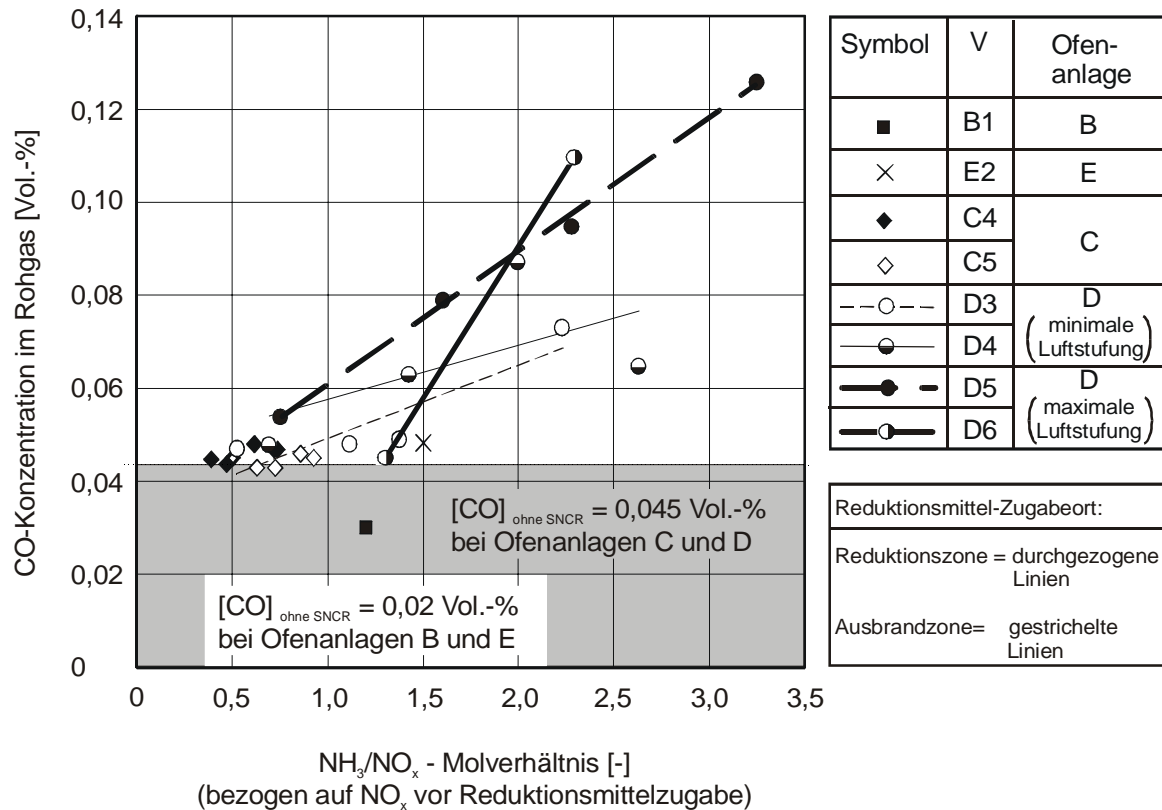


Bild 5.20: CO-Konzentration im Rohgas (nach Wärmetauscher) in Abhängigkeit vom NH_3/NO -Molverhältnis bei verschiedenen Reduktionsmittel-Aufgabeorten

Bei drei von vier der untersuchten Ofenanlagen wurde in Zusammenhang mit dem SNCR-Betrieb eine Zunahme der CO-Konzentration im Rohgas festgestellt. Je nach Ofenanlage und Betriebseinstellung fiel die Zunahme unterschiedlich hoch aus. Ausgehend von einem Grundniveau von ca. 0,02 bzw. 0,045 Vol.-% stieg die CO-Konzentration im Rohgas beispielsweise um ca. 50 bis 100% an, wenn Reduktionsmittel mit einem NH_3/NO - Molverhältnis zwischen 1,2 und 1,5 zugegeben wurde (Ofenanlagen B, D und E). Bei den Versuchen an Ofenanlage D wurde zudem näherungsweise festgestellt, dass die CO-Konzentration im Rohgas mit zunehmendem NH_3/NO -Molverhältnis linear anstieg. Wie aus Bild 5.21 zu er-

sehen, bestand auch bei den Versuchen an Ofenanlage C ein linearer Zusammenhang zwischen dem NH_3/NO -Molverhältnis und der Verzögerung des CO-Ausbrandes.

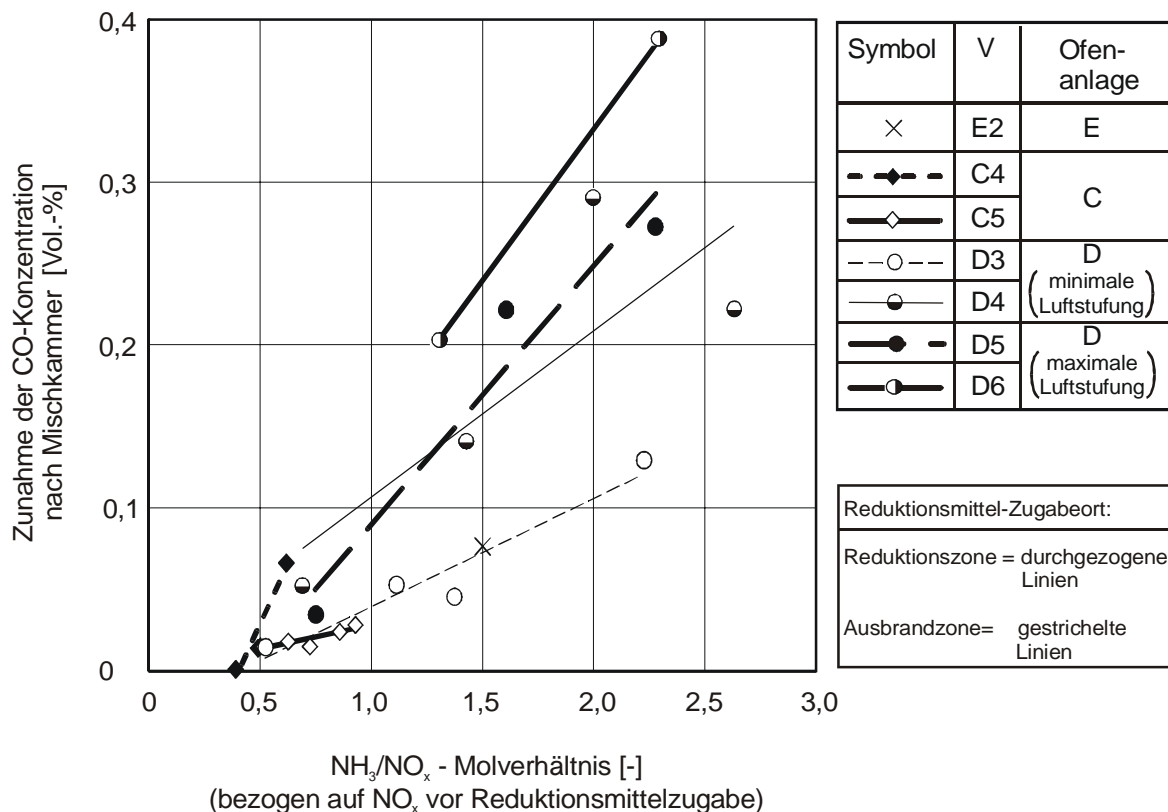


Bild 5.21: Zunahme der CO-Konzentration nach Mischkammer in Abhängigkeit vom NH_3/NO -Molverhältnis bei verschiedenen Reduktionsmittel-Aufgabeorten

Ein Vergleich der Versuche D3 (minimale Luftstufung) und D5 (maximale Luftstufung) bzw. D4 und D6 zeigt, dass die Anhebung der Luftzahl in der Reduktionszone eine Verbesserung des CO-Ausbrandes bewirkt. Dies stellt somit eine mögliche Maßnahme dar, um die Zunahme der CO-Konzentration im Rohgas - und damit die CO-Emission - bei Betrieb des SNCR-Verfahrens zu verringern. Der Wegfall der Luftstufung hatte allerdings auch eine Abnahme der NO_x -Minderung in der gestuften Feuerung um 6 % zur Folge. Um das gleiche NO_x -Zielniveau zu erreichen, müsste die Reduktionsmittelzugabe bei Verwendung einer Lösung aus Photoabwässern (mit einem NH_3 -Äquivalent von fünf Prozent) um 150 l/h erhöht werden. Läge man bei Ofenanlage D beispielsweise eine durchschnittliche Reduktionsmittelmenge von 1200 l/h zugrunde, würde dies einem Mehrverbrauch von 13 % entsprechen. Es ist im Einzelfall zu beurteilen, inwieweit eine derartige Maßnahme unter betriebstechnischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvoll erscheint.

Inwieweit die Verzögerung der CO-Oxidation durch die SNCR-Reaktion tatsächlich zu einer Zunahme der CO-Emission führt, hängt neben dem NH_3/NO -Molverhältnis, der Luftzahl, der

CO-Konzentration und der Temperatur zusätzlich von der Verweilzeit ab, die für den CO-Ausbrand nach Reduktionsmittelzugabe zur Verfügung steht.

In **Tafel 5.8** sind für alle Versuche die Gasverweilzeiten für den CO-Ausbrand zwischen Zugabeort und der Messstelle nach Mischkammer und zwischen Zugabeort und Ende der Verbrennungszone dargestellt.

Tafel 5.8: Zusammenstellung der Gasverweilzeiten für den CO-Ausbrand bei SNCR-Betrieb

Versuch	Zugabeort für Reduktionsmittel	Gasverweilzeit vom Zugabeort bis zur Messstelle nach Mischkammer [s]	Gasverweilzeit vom Zugabeort bis zum Ende der Hauptverbrennungszone (>750°C) [s]
B1	Ausbrandzone	---	2,6
E2	Ausbrandzone	0,9	3,1
C4	Ausbrandzone	1,0	3,8
C5	Reduktionszone	2,5	5,2
D3	Ausbrandzone	1,5	2,8
D4	Reduktionszone	2,2	3,5
D5	Ausbrandzone	1,5	2,8
D6	Reduktionszone	2,2	3,5

Aus Bild 5.20 und Bild 5.21 wird ersichtlich, dass es bei Ofenanlage D hinsichtlich der CO-Emission günstiger ist, das Reduktionsmittel in der Ausbrandzone aufzugeben als in der Reduktionszone. Bei Zugabe in der Reduktionszone steht zwar eine um 0,7 Sekunden höhere Verweilzeit zur Verfügung, um die CO-Zunahme abzubauen, es findet aber auch eine stärkere Verzögerung des CO-Ausbrandes statt (siehe dazu Bild 5.18 und Bild 5.19). Offensichtlich überwiegt bei Ofenanlage D der zweite der beiden Faktoren. Bei Ofenanlage C trat der umgekehrte Fall ein, dass die Reduktionsmittelzugabe in der Reduktionszone zu einer geringeren CO-Zunahme nach Mischkammer führte, als die Zugabe kurz vor der Mischkammer. Maßgebend dafür war die Tatsache, dass die Zugabe in der Reduktionszone bereits sehr früh erfolgte, wodurch bis zur Messstelle nach Mischkammer eine sehr lange Verweilzeit von 2,5 Sekunden für den CO-Abbau zur Verfügung stand. Die Zugabe in der Ausbrandzone hingegen erfolgte erst kurz vor der Mischkammer und die Verweilzeit bis zur Messstelle betrug nur eine Sekunde. Hinsichtlich der CO-Emission stellte dies im Falle der Ofenanlage C allerdings kein Problem dar, da die Verweilzeit nach Mischkammer noch ausreichte, um die Zunahme der CO-Konzentration wieder abzubauen. Wäre dies nicht der Fall, so hätte die Reduktionsmittelzugabe in der Ausbrandzone zu einer höheren CO-Emission geführt, als die Zugabe in der Reduktionszone.

Messungen über der obersten bzw. zweitobersten Zyklonstufe haben gezeigt, dass die Reduktionsmittelzufuhr bei den Versuchen zu keiner nachweisbaren Verschlechterung des Ausbrandes der aus dem Brennstoff freigesetzten Kohlenwasserstoffverbindungen und somit auch nicht zu einer erhöhten Emission organischer Verbindungen geführt hat. Sowohl mit als auch ohne SNCR-Betrieb ließen sich an diesen Messstellen nahezu keine Kohlenwasserstoffverbindungen nachweisen.

6 Auswirkungen auf Anlagenbetrieb und Produktqualität

6.1 Auswirkungen der Calcinatoreinstellung auf die Luftverteilung

Bereits in den Kapiteln 5.1.3 und 5.1.4 wurde darauf hingewiesen, dass einige Veränderungen der Betriebseinstellung im Calcinator direkte Auswirkungen auf die Luftverteilung im Ofensystem und damit auf die Verbrennungsbedingungen in der Drehofenfeuerung haben. Wird beispielsweise bei Calcinatoren der Bauart 1 ein Teil des Brennstoffes vom Tertiärluft auf den Ofenstrang verlagert, muss entsprechend mehr Mehl im Ofenstrang aufgegeben werden, um Übertemperaturen an dieser Stelle zu vermeiden. Das Mehl stellt für die Gasströmung einen Strömungswiderstand dar und bewirkt dadurch an dieser Stelle einen zusätzlichen Druckverlust. Dies wiederum hat zur Folge, dass weniger Verbrennungsluft durch den Ofenstrang und damit das Drehrohr gezogen wird. Im Gegenzug dazu erhöht sich der Tertiärluftvolumenstrom.

Bei Calcinatoren der Bauart 2 treten, wenn auch in geringerem Maße, ähnliche Effekte auf. Bei Versuch D1 beispielsweise wurde das gesamte Mehl in den unteren Teil des Calcinator gegeben, was zur Folge hatte, dass der Druckverlust im Gasteigschacht anstieg und dadurch vergleichsweise wenig Verbrennungsluft durch das Drehrohr gezogen wurde. Demgegenüber wurde bei Versuch D2 ein Teil des Mehls erst kurz vor der Ausbrandluftzufuhr zugegeben (Mehlstufung) und entsprechend im Steigschacht weniger Druckverlust erzeugt. Dadurch gelangte mehr Luft durch den Ofen und weniger Luft durch die Tertiärluftleitung. Neben der Mehlstufung kann auch eine Veränderung der Luftstufung im Calcinator Auswirkungen auf die Verteilung der Luftmengen im Ofensystem haben. So stieg beispielsweise der Tertiärluftvolumenstrom um 10% an, als die Luftstufung im Calcinator von minimal (Versuche D3 und D4) auf maximal (Versuche D5 und D6) umgestellt wurde.

Eine Veränderung der Luftverteilung im Ofensystem wirkt sich direkt auf den Sauerstoffgehalt und damit auf die NO-Bildung im Drehrohr aus. **Tafel 6.1** zeigt die bei unterschiedlichen Calcinatorbetriebsweisen gemessene O₂-Konzentration am Ofeneinlauf von Ofenanlage A.

Tafel 6.1: Zusammenhang zwischen der Betriebseinstellung im Calcinator und der O₂-Konzentration am Ofeneinlauf (Ofenanlage A)

Betriebseinstellung	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Anteil Brennstoff auf Ofenstrang [% d. ges. Feuerungswärmeleistung]	0	0	38	31	34	54
O ₂ -Konzentration am Ofeneinlauf [Vol.-%]	8,5	7,8	5,7	5,2	5,7	4,3

Je mehr Brennstoff auf den Ofenstrang gegeben wurde, desto niedriger lag auch der Sauerstoffgehalt im Ofeneinlauf. Dies wiederum wirkte sich mindernd auf die NO-Bildung in der Drehofenfeuerung aus (vergleiche Bild 5.11). Bei Calcinatoren der Bauart 1 ist es also sogar in doppelter Hinsicht von Vorteil, möglichst viel Brennstoff dem Ofenstrang aufzugeben, da dadurch erstens der NO-Abbau im Calcinator erhöht und zweitens die NO-Bildung in der Drehofenfeuerung verringert werden kann (vergleiche Kapitel 5.1.1). Moderne Vorcalcinierranlagen verfügen über Klappen oder Schieber in der Tertiärluftleitung, mit denen sich der Luftüberschuss im Drehrohr in gewissen Grenzen gezielt beeinflussen lässt. Auf diese Weise kann einer Veränderung der Luftverteilung, die sich durch eine Verstellung der Calcinatorbetriebsweise ergibt, entgegengewirkt werden.

6.2 Grenzen der NO_x-armen Fahrweise

Eine Änderung der Betriebseinstellungen der gestuften Feuerung im Calcinator mit dem Ziel der NO_x-Minderung kann bei zu extremer Vorgehensweise negative Folgen für den Ofenbetrieb und/oder für die Klinkereigenschaften haben. Daraus ergeben sich für die NO_x-arme Ofenfahrweise gewisse Grenzen. **Tafel 6.2** enthält eine Übersicht über die bei den durchgeführten Betriebsversuchen festgestellten Auswirkungen. Da einige Phänomene direkt mit der Beeinflussung der Luftverteilung im Ofensystem durch Luft-/Brennstoffstufung (Variation der Luftzahl) zusammenhängen, ist diese in der Tabelle als Auswirkung mit aufgeführt.

Tafel 6.2: Bei den Betriebsversuchen festgestellte Auswirkungen auf Ofenbetrieb und Klinkereigenschaften bei extremer Anwendung NO_x-mindernder Maßnahmen im Calcinator

Einfluss Maßnahme	Veränderung der Luftverteilung	Reduzierend gebrannter Klinker	Brenngutkugelbildung	Verstärkte Ansatzbildung	Anstieg innerer Schwefelkreisläufe	Feuerfestschäden [VDZ 04, YOS 02]	Zunahme der CO-Konzentration im Rohgas
Luft-/BS-stufung (Bauart 1)	X	X	X	X			X
Luftstufung (Bauart 2)	X						X
Mehlstufung (Bauart 2)	X					X	
Brennstoffwechsel				X	X		
Kombination mit SNCR-Verfahren							X

Sinkt die Sauerstoffkonzentration im Drehrohr aufgrund der Veränderung der Luftverteilung zu weit ab, besteht die Möglichkeit, dass der Klinker unter reduzierenden Bedingungen gebrannt wird. Unter diesen Bedingungen kann dreiwertiges Eisen zu zweiwertigem reduziert werden. Die Reduzierung des Eisens hat Auswirkungen auf die Klinkerfarbe (Braunverfärbung) und auf die Zusammensetzung der Klinkerphasen. Durch reduzierendes Brennen wird die Bildung von Aluminatferrit unterbunden und das zur Aluminatferritbildung zur Verfügung stehende Aluminium dann zusätzlich zu Aluminat umgesetzt. Im ungünstigen Fall kann die Stabilität des Alit vermindert, und das C_2S in die hydraulisch inaktive γ -Modifikation umgewandelt werden. Dies wird allerdings verhindert, wenn in der Vorkühlzone im Drehrohr bei Temperaturen oberhalb 1200 °C ausreichende Verweilzeiten bei oxidierenden Bedingungen vorherrschen, so dass an dieser Stelle reduziertes Eisen wieder aufoxidiert wird [HOE 98]. Während der Versuche an Ofenanlage C traten kurzzeitig reduzierende Brennbedingungen auf, als die Brennstoff- und Mehlaufgabe im Ofenstrang so weit erhöht wurde, dass der Sauerstoffgehalt im Ofeneinlauf unter 1,5 Vol.-% sank bzw. die Bilanzluftzahl in der Reduktionszone der gestuften Feuerung nur noch 0,4 betrug. Ansonsten hatte keine der an den Ofenanlagen vorgenommenen Versuchseinstellungen reduzierend gebrannten Klinker zur Folge.

Bei zu niedrigem Sauerstoffgehalt im Drehrohr kann die Bildung von Brenngutkugeln und Ansätzen derart zunehmen, dass der Ofenbetrieb nicht mehr aufrecht zu erhalten ist. Versuch A9 musste aus diesen Gründen frühzeitig abgebrochen werden. Bei dem Versuch wurde die Bilanzluftzahl in der Reduktionszone der gestuften Feuerung durch Verlagerung der Brennstoff- und Mehlzugabe auf 0,4 abgesenkt, was den Sauerstoffgehalt im Ofeneinlauf auf 1,8 Vol.-% sinken ließ.

Wenn im Calcinator ein sehr grobstückiger Brennstoff eingesetzt wird, der nicht ausreichend flugfähig ist, wird am Ofeneinlauf ein zusätzlicher Sauerstoffüberschuss benötigt. Bei Ofenanlage E beispielsweise wurde nachgewiesen, dass ein erheblicher Teil eines groben Brennstoffes (Partikelgröße bis zu 20 cm) nicht mit dem Gasstrom mitgerissen wird, sondern in den Ofeneinlauf fällt und dort verbrennt. Wenn an dieser Stelle jedoch kein ausreichendes Sauerstoffangebot zur Verfügung steht, wird die Einbindung von Schwefel verringert und der innere Schwefelkreislauf steigt deutlich an. Dadurch erhöht sich die Ansatzbildung und der Ofenbetrieb ist auch bei erheblichem Abreinigungsaufwand kaum noch aufrecht zu erhalten. Einer feinere Aufbereitung der Brennstoffe sind zum Teil aus betriebswirtschaftlichen Gründen Grenzen gesetzt. Um einen sicheren Ofenbetrieb zu gewährleisten, musste die Ofenanlage E daher mit einer O_2 -Mindestkonzentration im Ofeneinlauf zwischen 3 und 5 Vol.-% betrieben werden.

Bei den Versuchen D1 und D2, bei denen die Mehlstufung im Calcinator variiert wurde, war eine leichte Veränderung der inneren Schwefel- und Chlorkreisläufe festzustellen. Bei starker Mehlstufung (Versuch D2) kam es im Heißmehl der untersten Zyklonstufe zu einer Abnahme des Chlorgehaltes von 0,9 auf 0,6 Masse-%, zu einer Abnahme des SO_3 -Gehaltes von 1,43 auf 1,27 Masse-% und zu einer Abnahme des Kaliumoxidgehaltes von 1,83 auf 1,36 Masse-% gegenüber ungestufter Fahrweise. Inwieweit dadurch allerdings die Gefahr der Ansatzbildung im Bereich des Ofeneinlaufs zurückging, ist aufgrund der kurzen Versuchszeit nicht zu beurteilen. Die Maßnahme der Mehlstufung ist zwar hinsichtlich ihrer NO_x -Minderungswirkung sehr effektiv, jedoch sind ihr dadurch Grenzen gesetzt, dass bereits ab einer Temperatur von 900 - 950°C [VDZ 04] bzw. 980°C [YOS 02] verstärkte Ansatzbildung und Feuerfestschäden auftreten können.

Eine Absenkung der Luftzahl in der Reduktionszone kann im Extremfall einen Anstieg der CO-Konzentration im Rohgas bzw. im Reingas zur Folge haben, da die Verbrennungsgeschwindigkeit bei zunehmendem Sauerstoffmangel abnimmt. Bei Ofenanlage A beispielsweise stieg die CO-Konzentration im Rohgas von 0,06 auf 0,08 Vol.-% an, als die Bilanzluftzahl in der Reduktionszone von 0,8 auf 0,6 abgesenkt wurde. Bei Ofenanlage B war ein ähnlicher Effekt zu beobachten (siehe Bild 5.3). Bei den meisten Versuchen konnte allerdings kein signifikanter Einfluss der Calcinatorbetriebsweise auf die CO-Konzentration nach Wärmetauscher festgestellt werden. Wenn die CO-Konzentration im Rohgas ein gewisses Maß übersteigt, besteht bei Ofenanlagen mit Elektrofilter die Gefahr, dass es zu einem Ofenstillstand kommt, da das Elektrofilter aus Gründen des Explosionsschutzes mit einer Sicherheitsabschaltung versehen ist. Im Hinblick auf einen störungsfreien Anlagenbetrieb und einen vollständigen Brennstoffausbrand ist eine Absenkung der Luftzahl in der Reduktionszone bei den untersuchten Anlagen nur begrenzt möglich. Dem Einsatz des SNCR-Verfahrens in Kombination mit der gestuften Verbrennung können hierdurch ebenfalls Grenzen gesetzt sein (siehe Kapitel 5.2.2).

Einige der am Calcinator vorgenommenen Betriebseinstellungen führten zu einer geringfügigen Veränderung des Vorentsäuerungsgrades, also des Heißmehl-Entsäuerungsgrades, bei Eintritt in den Ofeneinlauf. Bei keinem der Versuche gab es jedoch Probleme, den Freikalkgehalt des Klinkers innerhalb der üblicherweise vorgegebenen Grenzen zu halten. Entsprechend traten in dieser Hinsicht keine nachteiligen Auswirkungen der Calcinatorbetriebsweise auf die Klinkerqualität auf.

7 Ergänzende Laborversuche zur NO-Reduktion an Rohmehl

Von den für den NO-Abbau im Calcinator relevanten Reaktionen wurde die NO-Abbaureaktion mit CO über Rohmehl bisher am wenigsten untersucht. Um die Relevanz dieser Reaktion für den NO-Abbau im Calcinator besser abschätzen zu können, wurden im Rahmen von Laborversuchen einige der wichtigsten reaktionskinetischen Einflussgrößen ermittelt. Die Versuche wurden unter vergleichbarer Temperatur und Gaszusammensetzung durchgeführt, wie sie im Calcinator vorherrschen (einzige Abweichung: in der Gasatmosphäre war kein O₂ anwesend).

7.1 Versuchsaufbau

Für die Untersuchungen wurde ein durchströmter Festbettreaktor verwendet. Der Versuchsaufbau ist schematisch in **Bild 7.1** gezeigt.

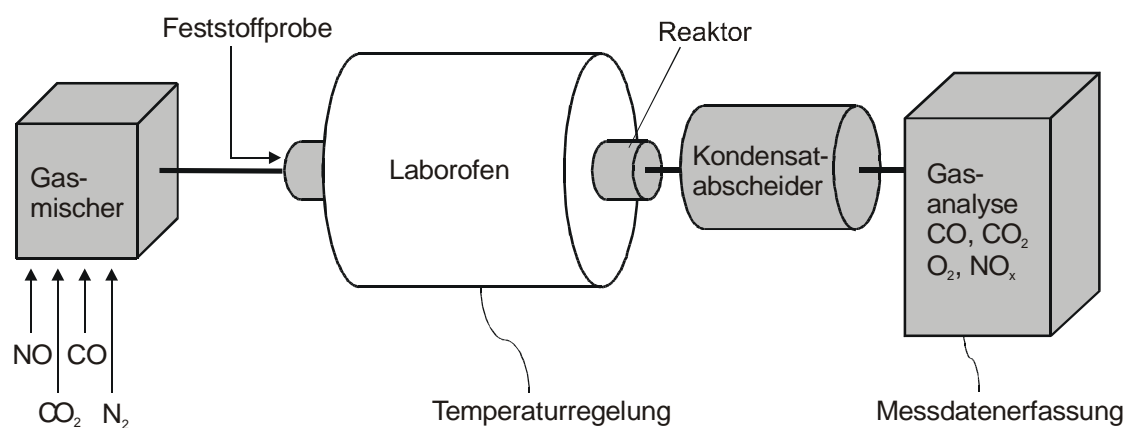


Bild 7.1: Versuchsaufbau im Labor (schematisch)

Über einen Gasmischer kann eine Gasatmosphäre definierter Zusammensetzung (Bestandteile: NO, N₂, CO₂, CO) hergestellt werden. Das Gas wird mit konstanter Durchflussrate durch den Reaktor geleitet. Der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr, das von einem Laborofen auf eine Temperatur zwischen 20 und 1000°C aufgeheizt werden kann. Durch Messung der Gaszusammensetzung nach Austritt aus dem Reaktor lassen sich Rückschlüsse über die Reaktionen zwischen Feststoff und Gasphase ziehen. Die Messung der Abgaszusammensetzung erfolgt kontinuierlich durch in Reihe geschaltete Gasanalysatoren. Eine zusätzliche Kontrollmessung der Sauerstoffkonzentration dient dazu, Undichtigkeiten in der Apparatur ausschließen zu können. Um die Gasanalysatoren vor Feuchtigkeit zu schützen,

wird das Abgas zuvor in einem Glaskühler mit Kondensatabscheider auf 2 °C gekühlt. **Bild 7.2** zeigt den durchströmten Festbettreaktor.

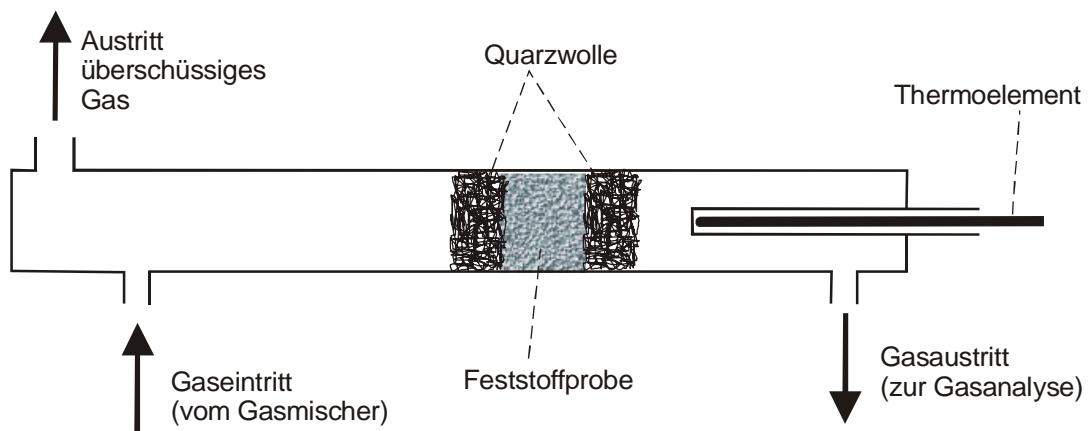


Bild 7.2: Skizze des Festbettreaktors

Der Reaktor verfügt über zwei Gasaustritte. Über den Einen wird das Gas durch den Reaktor und über die Feststoffprobe zur Gasanalyse gesaugt. Über den Anderen kann überschüssiges Gas unter Atmosphärendruck entweichen. Dadurch wird sichergestellt, dass die Versuche trotz Schwankungen des Gasvolumenstroms am Reaktoreintritt bei konstantem Druck stattfinden. Die Temperaturmessung erfolgt über ein gekapseltes Ni-Cr-Ni-Thermoelement, das entlang der Reaktorachse angebracht ist. Der Temperaturmesswert wird als Ist-Wert für die Regelung des Laborofens verwendet, so dass die Temperatur im Festbett zuverlässig auf einen Soll-Wert eingeregelt werden kann. Vermutlich liegt die tatsächliche mittlere Temperatur im Festbett aufgrund von Wärmeleitwiderständen jedoch etwas höher als die gemessene. Die Aufzeichnung der Temperatur- und Gaskonzentrations-Messwerte erfolgt über eine Messdatenerfassung.

Es wurden 3 verschiedene Rohmehle und ein Inertmaterial, das keine katalytische Wirkung auf die Reaktion von CO mit NO hat, untersucht. Als Inertmaterial eignete sich Normsand mit hohem Quarzanteil (Jahr 2002) (siehe auch [LÖF 01]). Die bei den Versuchen untersuchten Feststoffe sind in **Tafel 7.1** auf der nächsten Seite aufgeführt. Um einerseits eine ausreichende Oberflächengröße und andererseits einen geringen Durchströmungswiderstand zu erreichen, wurde aus jeder Feststoffprobe eine enge Partikelfractionen (200 - 400 µm) ausgesiebt. Die Rohmehle lagen in fein aufgemahlener Form vor (fast vollständig unter 150 µm) und mussten entsprechend in einem ersten Aufbereitungsschritt zu größeren Partikeln agglomeriert werden. Die BET-Oberfläche sank von diesem Vorgang nur geringfügig von

68.000 auf 62.000 cm²/g ab. Für die Versuche wurde vom Feststoff jeweils 2 Gramm eingewogen. Die Probe wurde in den Reaktor gegeben und dort mit Quarzwolle fixiert.

Tafel 7.1: Eingesetzte Feststoffe

Kurzbezeichnung	Beschreibung	CaO-Gehalt	Fe ₂ O ₃ -Gehalt
Inertmaterial	Normsand 2002	k.a.	k.a.
Rohmehl 1	Rohmehl Werk F	43,5	0,88
Rohmehl 2 (a/b)	Rohmehl Werk A	42,8	1,59
Rohmehl 3	Rohmehl Werk B	43,0	1,44

7.2 Versuchsdurchführung

Bei den Versuchen wurden jeweils die Parameter CO₂-, NO-, und CO-Gehalt und Temperatur variiert. Der Gasdurchfluss durch die Feststoffprobe betrug dabei konstant 40 Liter in der Stunde. **Tafel 7.2** enthält das Versuchsprogramm.

Tafel 7.2: Versuchsprogramm der Laborversuche

Variation	Versuch Nr.	Feststoffprobe	Temperatur (Ofen) [°C]	Gaszusammensetzung			
				NO [mg]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂
CO-Variation	1	Rohmehl 1	850	1500	0 - 7	30	Rest
	2	Rohmehl 2a					
	3	Rohmehl 2b					
	4	Rohmehl 3					
	5	Inertmaterial					
CO ₂ -Variation	6	Rohmehl 1	850	1500	1	0 - 60	
Temperaturvariation	7	Rohmehl 1	500 - 1000	1500	1	30	
	8	Inertmaterial					
NO-Variation	9	Rohmehl 1	850	250 - 2000	1	30	

Die Versuchsdurchführung erfolgte nach folgendem Schema: Nach Einbringen des zu untersuchenden Feststoffes wurde der Reaktor zunächst auf eine Temperatur von mindestens 900°C aufgeheizt, um das Rohmehl vollständig zu entsäuern. Anschließend wurde mit den Versuchsmessungen begonnen. Zu Beginn und zum Ende jedes Versuchs wurde ein Gasgemisch aufgegeben, das außer 30 % CO₂ und einer vorgegebenen NO-Konzentration aus-

schließlich Stickstoff enthielt. Auf diese Weise wurde das Grundniveau für die NO-Konzentration ermittelt (kein Umsatz). Der Versuchsstart erfolgte jeweils durch die Aufgabe von CO. Nach Zugabe des CO sank die NO-Konzentration am Reaktorausgang durch die heterogene Reaktion zunächst sprunghaft ab, um jedoch anschließend langsam wieder anzusteigen bis sich nach ca. 20 - 30 Minuten ein stabiler Gleichgewichtszustand einstellte. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass das an der Feststoffoberfläche vorliegende CaO durch Reduktion mit CO bis zu einem gewissen Anteil in eine katalytisch inaktive Form überführt wird (vergleiche [ONO 78]). Um die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messergebnisse zu gewährleisten, wurde daher bei der Versuchsdurchführung eine ausreichende Verweilzeit für die Einstellung von Gleichgewichtszuständen vorgesehen.

7.3 Ergebnisse

Die Versuche ergaben, dass der NO-Abbau durch CO an Rohmehl für die in der Praxis relevanten NO-Konzentrationen oberhalb 500 mg/m³ nahezu unabhängig von der NO-Konzentration verläuft. Es besteht jedoch eine Abhängigkeit von der CO- und CO₂-Konzentration und von der Temperatur.

7.3.1 Einfluss der CO-Konzentration

Mit steigender CO-Konzentration nahm der NO-Abbau zu (**Bild 7.3**).

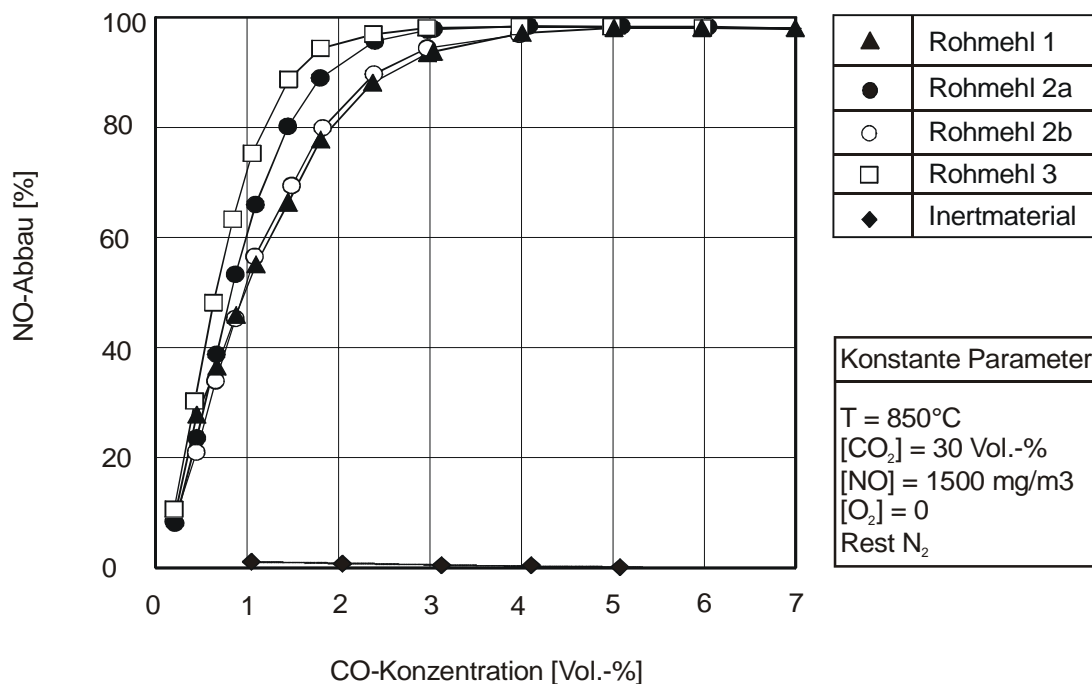


Bild 7.3: Reaktion von NO und CO über Rohmehl. Abhängigkeit von der CO-Konzentration

Bei CO-Konzentrationen unter 1 Vol.-% ist dieser Zusammenhang nahezu linear. Es konnte jedoch kein Absinken der katalytischen Aktivität bei hohen CO-Konzentrationen festgestellt werden, weder bei Anwesenheit von viel noch von wenig CO₂ (vergleiche Bild 3.4).

Wie in Bild 7.3 zu erkennen, lag der NO-Abbau bei den 3 Rohmehlen nur geringfügig in unterschiedlicher Höhe. Der unterschiedliche Eisenoxidgehalt, der bei Rohmehl 1 ca. 0,9, bei Rohmehl 2 ca. 1,6 und bei Rohmehl 3 ca. 1,4 betrug, hatte nicht den selben signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität des Rohmehls, wie er von Ono et al. beschrieben wird [ONO 78].

7.3.2 Einfluss der CO₂-Konzentration

Der Einfluss von CO₂ auf den Umsatz von NO mit CO an Rohmehl ist in **Bild 7.4** dargestellt.

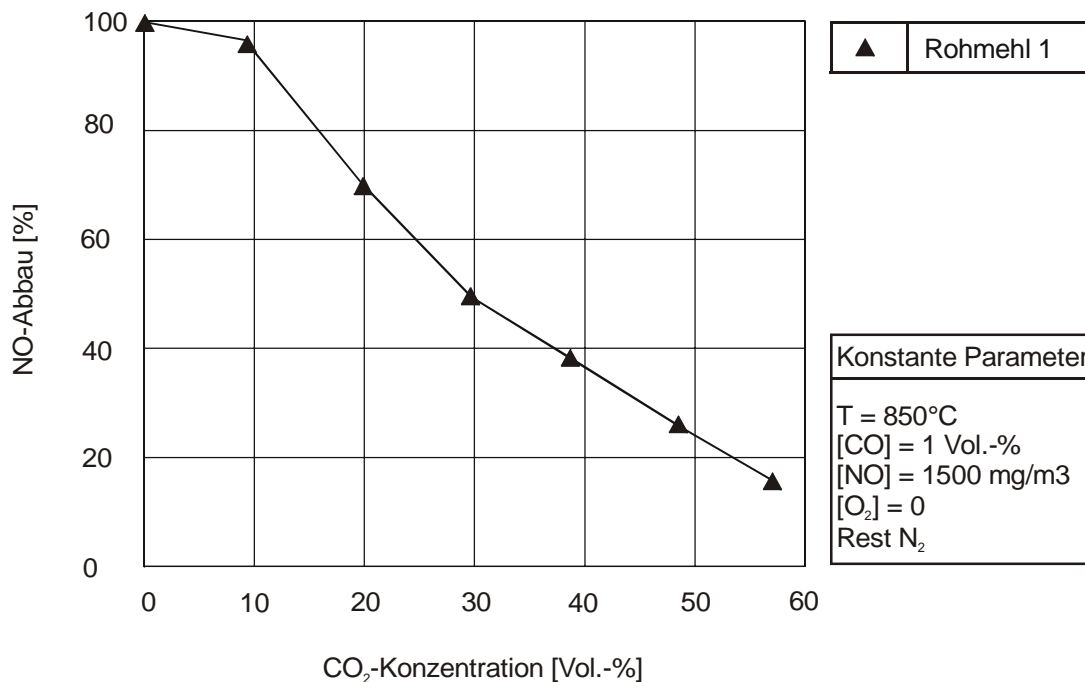


Bild 7.4: Reaktion von NO und CO über Rohmehl. Abhängigkeit von der CO₂-Konzentration

Mit steigendem CO₂-Gehalt in der Gasatmosphäre nimmt der NO-Abbau stark ab. Bei Abwesenheit von CO₂ ist der Umsatz im Reaktor vollständig, bei sehr hohen Konzentrationen von über 50 % hingegen beträgt der NO-Umsatz nur 10 bis 20 %. Dies ist auf eine Inhibierung der Katalysatoroberfläche durch CO₂ zurückzuführen. Durch die Anwesenheit von CO₂ wird das Entsäuerungsgleichgewicht an der Oberfläche des Feststoffes von CaO in Richtung CaCO₃ verschoben. CaCO₃ hat keine katalytische Wirkung auf die Reaktion von CO mit NO

(siehe Kapitel 3.1.3.3). Durch die Verringerung des freien CaO an der Oberfläche nimmt die katalytische Wirkung insgesamt ab. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Literaturdaten [ONO 78].

7.3.3 Einfluss der Temperatur

Bild 7.5 zeigt die gemessene NO-Abbaurrate in Abhängigkeit von der Temperatur.

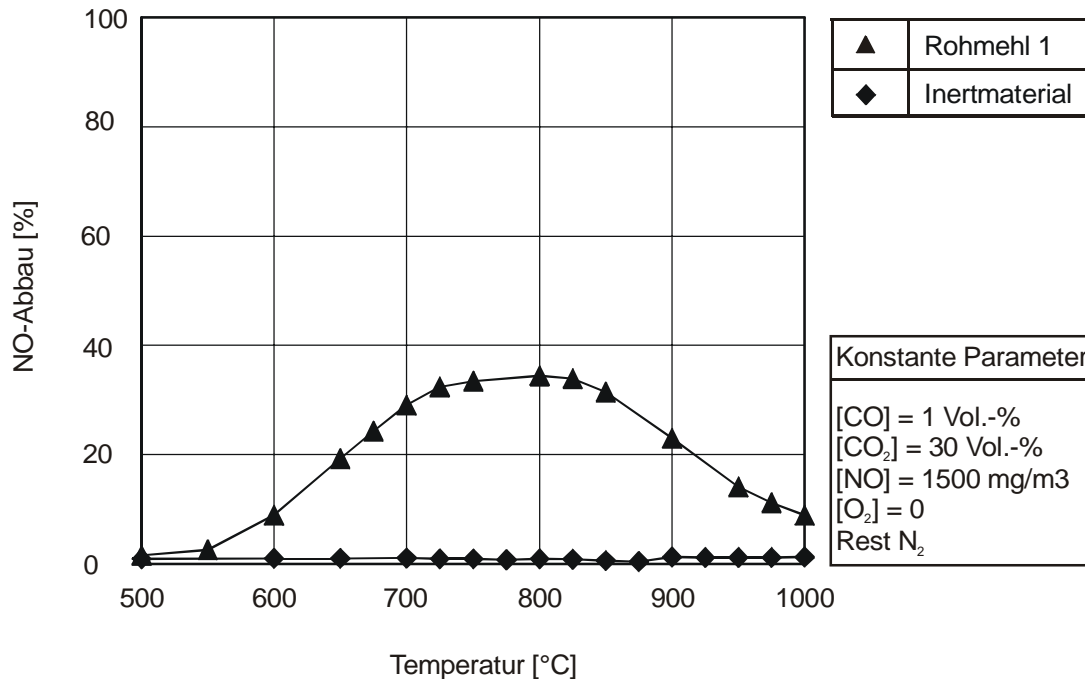


Bild 7.5: Reaktion von NO und CO über Rohmehl. Abhängigkeit von der Temperatur

Die höchste NO-Abbaurrate wird bei einer Temperatur etwas unterhalb 800 °C erreicht. Berücksichtigt man, dass die mittlere Temperatur im Festbett durch den Versuchsaufbau bedingt etwas über der gemessenen lag, entspricht dies näherungsweise der Gleichgewichtstemperatur der Entsäuerungsreaktion bei 30 % CO₂ in der Gasatmosphäre. Vermutlich liegt bei Erreichung des CO₂-Gleichgewichts-Partialdruckes eine maximale Konzentration freier CaO-Moleküle an der Feststoffoberfläche vor. Unterhalb dieser Temperatur sinkt der Entsäuerungsgrad und damit die Konzentration an CaO und dadurch wiederum die katalytische Aktivität des Rohmehls ab. Oberhalb von 800 °C nimmt der NO-Abbau ebenfalls deutlich ab. Vergleichsversuche, bei denen Kalkstein (97 Masse-% CaO) statt Rohmehl eingesetzt wurde, zeigten vergleichbare Ergebnisse. Die Abnahme der Reaktivität dürfte daher weniger darauf zurückzuführen sein, dass CaO mit steigender Temperatur zunehmend in Silikat-, Aluminat- und Ferritphasen eingebunden wird [QUI 63]. Zu vermuten wäre allerdings

ein Zusammenhang zwischen Reaktivität und freier Oberfläche des Rohmehles. Letztere nimmt in diesem Temperaturbereich mit steigender Temperatur deutlich ab [GAR 84].

8 Diskussion der Ergebnisse

8.1 NO-Abbaureaktionen bei der gestuften Verbrennung im Calcinator

Bei den Laborversuchen konnte der katalytische Einfluss von Zementrohmehl auf die Umsetzung von NO mit CO in Abwesenheit von O₂ erneut nachgewiesen werden (vergleiche [ONO 78]). Der NO-Abbau steigt mit zunehmender CO-Konzentration und abnehmender CO₂-Konzentration an und erreicht bei ca. 800°C ein Maximum. Die Reaktion ist aber auch bei niedrigeren Temperaturen bis hinab zu 500°C wirksam. Dies bedeutet, dass theoretisch auch im Zyklonwärmetauscher eine NO-Reduktion stattfinden kann, wenn ein ausreichender CO-Partialdruck vorliegt. Eine Abnahme des NO-Massenstroms im Wärmetauscher zwischen 0,05 und 0,25 kg NO₂/t Klinker wurde bei Versuchen an den Ofenanlagen E und F festgestellt. Bei Ofenanlage F lässt sich der NO-Abbau mit einer durch die speziellen Versuchseinstellungen bedingten erhöhten CO-Konzentration im Wärmetauscher in Verbindung bringen, bei der Ofenanlage E hingegen nicht. In der Regel liegen die CO-Konzentrationen in diesem Bereich sehr niedrig, da der Ausbrand des Brennstoffs abgeschlossen ist. Dies erklärt, warum bei den Ofenanlagen A, B, C und D nahezu kein NO-Abbau in den Zyklonstufen festgestellt wurde. In einigen Fällen trat sogar eine NO-Bildung in diesem Bereich auf, der auf eine Umsetzung rohmaterialgebundener Stickstoffverbindungen zurückzuführen ist. Eine Quantifizierung der NO-Abbaurrate im Wärmetauscher lässt sich aus diesem Grund nicht vornehmen. Es bleibt noch zu klären, inwieweit die Sauerstoffkonzentration einen Einfluss auf den durch Kalkstein katalysierten NO-Abbau durch CO hat.

Für die NO-Reduktion in der gestuften Feuerung könnte die durch Rohmehl katalysierte Reaktion eine deutlich größere Rolle spielen, da in der Reduktionszone im Mittel CO-Konzentrationen zwischen 1 und 2 Vol.-%, lokal sogar bis zu 8 Vol.-% auftreten können. Sie stellt jedoch mit Sicherheit nicht die maßgebende NO-Abbaureaktion im Calcinator dar. Ansonsten würde eine Temperaturanhebung (durch Mehlstufung) eine NO-Zunahme bewirken, da die Reaktionsrate der katalytischen Reaktion bei Temperaturen oberhalb 800°C mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei den Versuchen wurde allerdings eindeutig nachgewiesen, dass eine Temperaturanhebung den NO-Abbau in der Reduktionszone deutlich erhöht. Dies weist darauf hin, dass in erster Linie diejenigen Reaktionen eine NO-Reduktion bewirken, deren Reaktionsrate mit steigender Temperatur zunimmt. Darunter fallen sowohl die Abbaureaktionen über Kohlenwasserstoffradikale, NH₃-Verbindungen als auch die Reduktion über Restkoks. Auf die hohe Relevanz dieser Reaktionen wurde bereits vereinzelt hingewiesen [TOK 98, JEN 99].

Die Ergebnisse der Versuche, bei denen Brennstoffe mit hohem Flüchtigenanteil eingesetzt wurden, bestätigen, dass insbesondere Kohlenwasserstoff- und NH_3 -Radikale einen sehr intensiven NO-Abbau bewirken können. Die Reaktion von NO mit NH_i -Verbindungen spielt nicht zuletzt in der Ausbrandzone eine entscheidende Rolle. Sie verläuft dabei analog zur SNCR-Reaktion (vergleiche auch [AXE 03]). Alle erwähnten Reaktionen haben gemeinsam, dass die NO-Abbaurate mit steigender NO-Konzentration zunimmt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den Betriebsversuchen, denn die NO-Anfangskonzentration bei Eintritt in den Calcinator hat einen deutlichen Einfluss auf die NO_x -Minderungswirkung der gestuften Feuerung. Die heterogen über Rohmehl katalysierte Reaktion erwies sich bei den Laborversuchen als weitgehend unabhängig von der NO-Konzentration - ein weiterer Hinweis darauf, dass diese Reaktion für den NO-Abbau im Calcinator eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Die Betriebsversuche haben gezeigt, dass die NO_x -Minderungswirkung der gestuften Feuerung in anderer Hinsicht sehr wohl durch die Anwesenheit von Rohmehl beeinflusst wird. Messungen der NH_3 - und HCN-Konzentration deuten daraufhin, dass es zu einer Umwandlung von HCN zu NH_3 über Kalkstein bzw. CaO kommt. Es ist anzunehmen, dass dabei als Zwischenprodukt CaCN_2 auftritt. Dass durch diese Reaktionen ein erheblicher Teil des bei der gestuften Verbrennung gebildeten HCN zu NH_3 umgesetzt werden kann, ist bereits aus Untersuchungen an zirkulierenden Wirbelschichtanlagen bekannt [KAS 99]. Das aus der Amidgruppe gebildete NH_3 wiederum kann in einer Folgereaktion NO-abbauend wirken. Bei der Zugabe von amidhaltigem Kalkstein am Ofeneinlauf einer Drehofenanlage wurden ähnliche Effekte festgestellt [KRE 94].

8.2 Verfahrenstechnische Einflussgrößen bei der gestuften Verbrennung

Luftstufung und Mehlstufung stellen zwei der wesentlichen verfahrenstechnischen Einflussmöglichkeiten für die gestufte Verbrennung im Calcinator dar. Wie die Betriebsversuche gezeigt haben, sind ihrer Anwendung durch betriebsbedingte Faktoren Grenzen gesetzt. Viele der bereits bekannten begrenzenden Faktoren wurden bei den Untersuchungen bestätigt. So wurde in einigen Fällen eine Zunahme der CO-Emission bei extrem niedrigen Luftzahlen in der gestuften Feuerung beobachtet (vergleiche [CON 97, MEN 97]). In anderen Fällen kam es zur Erhöhung des inneren Schwefelkreislaufs und damit zu verstärkter Ansatzbildung insbesondere im Ofeneinlauf und im Steigschacht, wodurch der Abreinigungsaufwand zum Teil extrem anstieg (siehe auch [POT 99, RHI 00, TOR 98, XEL 98]). Letzteres ist offensichtlich vor allem darauf zurückzuführen, dass eine Veränderung der Mehl- bzw. Luftstufung im Calcinator auch direkte Auswirkungen auf die Luftverteilung im Ofensystem und damit auf den Sauerstoffgehalt im Drehrohr haben kann. Bei sehr niedrigen Luftzahlen im Drehrohr können

neben verstärkter Ansatzbildung auch reduzierender Klinkerbrand und eine erhebliche Zunahme der Brennkugelbildung auftreten [HOE 03].

Die Luftstufung stellt eine wirkungsvolle Maßnahme zur Optimierung der gestuften Feuerung im Calcinator dar. Theoretische Untersuchungen gingen bisher von einer optimalen Luftzahl zwischen 0,8 und 1,0 aus [JES 96]. Aus den Betriebsversuchen allerdings geht hervor, dass die Bilanzluftzahl in der Reduktionszone deutlich weiter als auf 0,8 abgesenkt werden kann, ohne dass es zu einem Wiederanstieg der NO-Bildung in der Ausbrandzone kommt. Selbst bei Absenkung der Bilanzluftzahl auf 0,4 konnte an Ofenanlage C kein Anstieg der NO-Bildung festgestellt werden. Die Ursache hierfür dürfte die Umsetzung von HCN zu NH_3 über CaO sein. Durch die hohe Konzentration an entsäuertem (also CaO-haltigem) Rohmehl im Calcinator gelangt nur wenig HCN von der Reduktions- in die Ausbrandzone und die Neubildung von NO bei niedrigen Luftzahlen bleibt gering. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass in der Reduktionszone ausreichend Verweilzeit für die Umsetzung von HCN zur Verfügung steht. Bei einer Verweilzeit von 0,5 Sekunden kommt es beispielsweise nach Zuführung der Ausbrandluft noch zu einer deutlichen NO-Bildung (vergleiche [THO 98, KAS 03]).

Die Nachrüstung einer bestehenden Anlage mit einem sehr kleinen Calcinator mit gestufter Verbrennungsführung bringt hinsichtlich einer NO_x -Minderung nahezu keinen Erfolg (Ofenanlage F). Zum Einen ist bei sehr begrenztem Calcinatorvolumen keine ausreichende Verweilzeit in der Reduktionszone zu realisieren. Zum Anderen wird die maximal zuführbare Brennstoffmenge dadurch begrenzt, dass der CO-Ausbrand bei kurzer Verweilzeit in der Ausbrandzone schwerer zu gewährleisten ist. Es lassen sich daher keine niedrigen Luftzahlen in der Reduktionszone einstellen.

Die Betriebsversuche haben darüberhinaus gezeigt, dass der Brennstoff in der Regel zunächst nur unvollständig in der Reduktionszone umgesetzt wird, da er unter Luftmangel verbrennt und die Verbrennungstemperaturen vergleichsweise niedrig sind. Dadurch liegt die wirksame Luftzahl in der Reduktionszone um 0,1 - 0,2 höher als die Bilanzluftzahl (siehe auch [JEN 03]).

Die Mehlstufung stellt eine weitere effektive Maßnahme zur Erhöhung der NO_x -Minderung im Calcinator dar. Die Ergebnisse der Betriebsuntersuchungen decken sich in dieser Hinsicht mit denen vorhergehender Untersuchungen [JEN 99, JEN 03, THO 98]. Da sich eine Temperaturerhöhung sowohl auf die NO-relevanten Reaktionen als auch auf die Verbrennungsgeschwindigkeit und damit auf die wirksame Luftzahl auswirkt, kommt es zur Überlagerung von zwei Effekten. Bisher war nicht eindeutig geklärt, inwieweit eine NO_x -Minderung ausschließ-

lich auf die Absenkung der Luftzahl oder auch auf die Begünstigung von NO-Abbaureaktionen zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der Betriebsversuche zeigen allerdings, dass die Erhöhung der Temperatur in der Reduktionszone in der Tat einen positiven Einfluss auf die NO-Abbaureaktionen hat. Auf die betriebstechnischen Grenzen dieser Maßnahme wurde bereits hingewiesen (siehe Kapitel 3.2.4).

Mit zunehmender NO-Bildung in der Drehofenfeuerung nimmt die Effektivität des NO-Abbaus im Calcinator zu (siehe auch [JEN 99]). Die Ergebnisse zeigen, dass näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen NO-Massenstrom am Calcinatoreintritt und NO-Abbau im Calcinator besteht. Dabei muss allerdings auch erwähnt werden, dass eine Zunahme der NO-Bildung im Drehrohr im praktischen Betrieb nur zum Teil durch die Zunahme der NO-Reduktion im Calcinator kompensiert werden kann.

Von entscheidender Bedeutung für den NO-Abbau bzw. die NO-Bildung im Calcinator sind unter anderem die Brennstoffeigenschaften. In der Vergangenheit wurde bereits mehrfach festgestellt, dass Brennstoffe mit hohem Flüchtigengehalt die NO_x-Minderung durch gestufte Feuerung begünstigen [JEN 99, MEN 97, SYV 94]. Aus den Betriebsversuchen lässt sich nun die allgemeinere Aussage ableiten, dass die gestufte Feuerung bei höher reaktiven Brennstoffen einen effektiveren NO-Abbau bewirkt, als bei niedrig reaktiven Brennstoffen (bei vergleichbarem Brennstoff-N-Gehalt). Eine höhere Reaktivität bewirkt eine schnellere Freisetzung der flüchtigen Verbindungen und eine schnellere Brennstoffumsetzung und damit eine niedrigere Luftzahl in der Reduktionszone. Der Begriff der Reaktivität sollte dabei nicht nur den Flüchtigengehalt des Brennstoffes, sondern auch die Feinheit bzw. die Aufbereitungsgüte umfassen (vergleiche [MEN 97, SYV 94]). So kann beispielsweise durch feinere Aufmahlung von Steinkohle eine Verbesserung der NO_x-Minderung erreicht werden (siehe auch [BEN 02]).

Dass allein der Parameter Flüchtigengehalt nicht ausreicht, um die Auswirkungen eines Brennstoffwechsels auf die NO_x-Minderung in der gestuften Feuerungsführung zu beschreiben, zeigen die Versuche, bei denen gleichzeitig zwei Brennstoffe mit unterschiedlicher Reaktivität im Calcinator eingesetzt wurden. Wird der eher reaktionsträge Brennstoff Steinkohle teilweise durch einen reaktiven Brennstoff mit hohem Flüchtigengehalt ersetzt, lässt sich dadurch eine NO_x-Minderungswirkung erzielen (siehe auch [TOK 98]). Wird allerdings der reaktive Brennstoff Braunkohle durch einen Brennstoff ersetzt, der zwar einen höheren Flüchtigengehalt hat, jedoch sehr viel gröber aufbereitet ist, kann dies zu einer NO-Zunahme führen. Gegebenfalls kann es sinnvoll sein, den groben Brennstoff feiner aufzubereiten, um eine

schnellere Umsetzung und damit verbunden eine niedrigere wirksame Luftzahl in der Reduktionszone zu erzielen.

Die Messungen im Calcinator haben gezeigt, dass eine schnelle und gleichmäßige Einmischung des Brennstoffes in den Abgasstrom von Vorteil ist. Dies bestätigt Erkenntnisse aus der Verbrennungsforschung, nach denen eine optimale Einmischung insbesondere für die NO-Reduktion durch Kohlenwasserstoffe entscheidend ist. [KOL 88, CHE 86]. Bei großen Querschnitten kann eine bessere Einmischung durch eine Erhöhung der Brennstoffaufgabestellen erreicht werden. Auch eine Neigung der Brennerachse entgegen der Hauptströmungsrichtung scheint in dieser Hinsicht ein vielversprechender Ansatz zu sein [VDZ 04]. Für die Einmischung der Ausbrandluft am Ende der Reduktionszone ist entscheidend, dass die Verweilzeit in der Reduktionszone ausreicht, um die Umwandlung des HCN zu NH_3 an Rohmehl zu ermöglichen. Das dabei gebildete NH_3 kann in der Ausbrandzone NO-reduzierend wirken.

8.3 Anwendung des SNCR-Verfahrens bei gestufter Verbrennung

Die Versuche haben gezeigt, dass die SNCR-Reaktion in einem sehr weiten O_2 - bzw. CO-Konzentrationsbereich effektiv ablaufen kann. Das Reduktionsmittel kann sowohl in der Reduktions- als auch in der Ausbrandzone zugegeben werden. In der Ausbrandzone lässt sich allerdings eine höhere NO_x -Minderung erzielen. Von sehr maßgeblicher Bedeutung für die Wirksamkeit des SNCR-Verfahrens bei Anwendung im Calcinator ist eine schnelle und gleichmäßige Einmischung des Reduktionsmittels in den NO-beladenen Abgasstrom. Wird das Reduktionsmittel zu langsam eingemischt oder bilden sich aufgrund unvollständiger Mischung Reduktionsmittelstrahlen, wird das Reduktionsmittel zum Teil zu NO oxidiert, was dazu führt, dass der Wirkungsgrad des SNCR-Verfahrens absinkt. 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 (siehe dazu [WAL 93]). Die Oxidationsreaktion wird insbesondere durch hohe Sauerstoffkonzentrationen begünstigt.

Bei den durchgeführten Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass der CO-Ausbrand durch die SNCR-Reaktion verzögert wird. Dass es zwischen der SNCR-Reaktion und der CO-Oxidationsreaktion zu einer Konkurrenzsituation um OH-Radikale kommt, wurde bereits mehrfach vermutet [ROS 01, SCH 90]. Eine maßgebliche Beeinflussung der SNCR-Reaktion

durch die CO-Oxidation, wie sie zum Teil angenommen wird [ROS 01], wurde bei den Versuchen allerdings nicht festgestellt. Eine Verlangsamung der SNCR-Reaktion ist denn auch nicht sehr wahrscheinlich. Zum Einen verläuft die SNCR-Reaktion schneller als die CO-Oxidation [SUH 93], zum Anderen werden bei der CO-Oxidation (im Temperaturbereich um 850°C) zusätzliche OH-Radikale gebildet, anstatt verbraucht (siehe dazu [CAT 89, CHE 91, KRI 96, LÖF 01, SUH 93]). Theoretisch ist es zwar möglich, dass es aufgrund der höheren OH-Radikalendichte zu einer verstärkten Oxidation des Reduktionsmittels zu NO kommt. Es wurden bei den Versuchen allerdings keine Hinweise darauf gefunden, dass dieser Effekt die NO_x-Minderung durch das SNCR-Verfahren maßgeblich beeinflusst.

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 von anderen Autoren festgestellt, besteht in diesem Fall zwischen der CO-Emission und dem NH₃/NO-Molverhältnis ein unmittelbarer Zusammenhang [ROS 01]. Anhand der erhaltenen Versuchsergebnisse lässt sich nun zeigen, dass dieser Zusammenhang nicht - wie bisher vermutet - exponentiell, sondern linear verläuft. Darüberhinaus wurde festgestellt, dass der CO-Ausbrand umso stärker beeinflusst wird, je höher die CO-Abbaurrate an der Stelle ist, an der das Reduktionsmittel aufgegeben wird. Die Zugabe des Reduktionsmittels in die Reduktionszone führt daher zu einer stärkeren Verzögerung des CO-Ausbrandes, als die Zugabe in die Ausbrandzone. Je weiter der Reduktionsmittelaufgabeort von der Reduktions- in Richtung auf die Ausbrandzone verlagert wird, desto geringer wird die CO-Oxidation beeinflusst, desto kürzer wird allerdings auch die Verweilzeit, die für einen vollständigen CO-Ausbrand noch zur Verfügung steht.

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. Dies hat allerdings den Nachteil, dass zur Kompensierung der geringeren NO_x-Minderungswirkung mehr Reduktionsmittel zugegeben werden muss. Weiterführende Untersuchungen sind nötig, um die Verfahrenskombination in dieser Hinsicht zu optimieren.

Dass sich bei den Versuchen eine höhere NO_x-Minderung ergab, wenn das Reduktionsmittel in die Ausbrandzone statt in die Reduktionszone gegeben wurde, ist entgegen bisheriger Erkenntnisse vor allem auf Mischungseffekte zurückzuführen (vergleiche [ROS 01]). 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-Abbaurrate 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 [LJU 01]. Das Temperaturniveau von 850°C in der Ausbrandzone reicht aus, um bei einem NH₃/NO-Molverhältnis von ca. 1,5 eine NO_x-Minderung zwischen 30 und 65% zu erzielen. Die bei den Versuchen ermittelten Minderungsraten entsprechen weitgehend denen vorhergehender Untersuchungen [ROS 01].

Ein besonders günstiger Aufgäbeort 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 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.

Der SNCR-Betrieb hat, wie bereits an anderer Stelle beschrieben, in der Regel einen Anstieg der NH₃-Emission im Direkt- und Verbundbetrieb zur Folge (vergleiche [ROS 01]). 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. Inwieweit aufgrund des Ammoniakschlupfes ein äußerer Ammoniakkreislauf aufgebaut wird, sollte in weiteren Arbeiten untersucht werden. Der Einfluss der Temperatur auf die Kombination von SNCR-Verfahren und gestufter Verbrennung konnte nicht systematisch untersucht werden. Entsprechende Untersuchungen hierzu stehen ebenfalls noch aus.

9 Zusammenfassung

An sechs Drehofenanlagen der Zementindustrie wurde die gestufte Feuerungsführung als primäre NO_x -Minderungsmaßnahme untersucht. Dazu wurden systematische Veränderungen der Betriebseinstellungen vorgenommen und mit Hilfe umfangreicher Messungen die Auswirkungen auf die NO-Bildung und den NO-Abbau in der gestuften Feuerung ermittelt. Dabei wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Zu den wichtigsten NO_x -Minderungsreaktionen in der gestuften Feuerung gehören der NO-Abbau über NH_2 - und Kohlenwasserstoffradikale. Diese werden durch eine Erhöhung der Temperatur in der Reduktionszone (z.B. durch Mehlstufung) begünstigt.
- Die durch Ofenmehl katalysierten NO-Reduktion durch CO steigt mit zunehmender CO-Konzentration und abnehmender CO_2 -Konzentration an und erreicht bei ca. 800°C ein Maximum. Die durchgeführten Betriebsversuche haben ergeben, dass dieser Art des NO-Abbaus in der Praxis allerdings nur eine geringe Bedeutung zukommt.
- Die wichtigsten betriebstechnischen Einflussgrößen auf den NO-Abbau durch gestufte Feuerung sind die Luftzahl und die Temperatur in der Reduktionszone, die Eigenschaften des Brennstoffes (insbesondere Reaktivität, Flüchtigengehalt und Brennstoff-N-Gehalt), die Gasverweilzeit in der Reduktionszone, die NO-Konzentration am Calcinatoreintritt und die Einmischung des Brennstoffes bei Aufgabe in die Reduktionszone.
- Luftstufung und Mehlstufung stellen effektive Mittel zur Optimierung der gestuften Feuerung dar. Beide Maßnahmen können allerdings dadurch begrenzt sein, dass es bei extremer Anlagenfahrweise zu verstärkter Ansatzbildung, Feuerfestschäden, Brennkugelbildung oder zu erhöhten CO-Emissionen kommt. Für jede Ofenanlage sind diese Grenzen individuell zu bestimmen.
- Die optimale Bilanzluftzahl in der Reduktionszone liegt deutlich unterhalb von 0,8 und damit niedriger, als bisher angenommen. Als Ursache hierfür ist die katalytische Umwandlung des Zwischenproduktes HCN zu NH_3 über Kalkstein zu sehen. Die NO-Bildung aus HCN wird durch diese Umwandlung verringert, während gleichzeitig der NO-Abbau durch NH_3 zunimmt.
- Der Brennstoff wird nur unvollständig in der Reduktionszone des Calcinator umgesetzt. Dadurch erhöht sich die wirksame Luftzahl in der Reduktionszone gegenüber der aus einer Brennstoff/Luft-Bilanz errechneten (Bilanzluftzahl). Bei der Optimierung und bei der Auslegung einer gestuften Feuerung ist dies insbesondere dann zu berücksichtigen, wenn reaktionsträge oder grobe Brennstoffe eingesetzt werden.

- Brennstoffe mit hoher Reaktivität sind für eine NO_x-Minderung durch gestufte Verbrennung am besten geeignet, da sie primär in der Reduktionszone umgesetzt werden und dabei in erheblichem Maße NH_i- und Kohlenwasserstoffradikale freisetzen. Die Reaktivität eines Brennstoffes steigt mit wachsendem Flüchtigengehalt und mit zunehmender Feinheit. Durch eine feinere Aufbereitung des Brennstoffes lässt sich seine Reaktivität entsprechend erhöhen.
- Der NO-Abbau im Calcinator nimmt näherungsweise linear mit steigendem NO-Massenstrom am Ofeneinlauf zu. Eine Zunahme der NO-Bildung in der Sinterzonenfeuerung kann daher zu einem gewissen Anteil durch die gestufte Feuerung aufgefangen werden.
- Im Allgemeinen sollte eine schnelle und gleichmäßige Einmischung des Brennstoffes in den Abgasstrom angestrebt werden, um insbesondere einen NO-Abbau durch Kohlenwasserstoffradikale zu ermöglichen.
- Die Gasverweilzeit in der Reduktionszone sollte mindestens 0,5 Sekunden betragen, um eine effektive NO_x-Minderung zu bewirken (bei reaktionsträgen Brennstoffen eher länger). Dies ist ein Grund dafür, warum durch die Nachrüstung einer bestehenden Anlage mit einem kleinem Calcinator mit gestufter Feuerung nur eine geringe NO_x-Minderung erzielt werden kann.

Zusätzlich zur gestuften Feuerung wurde die Möglichkeit untersucht, das Verfahren mit dem SNCR-Verfahren zu kombinieren. Schien die Kombination der Verfahren aus theoretischer Sicht zunächst schwierig zu sein, da bei der gestuften Verbrennung sauerstoffarme und beim SNCR-Verfahren sauerstoffreiche Bedingungen angestrebt werden, stellte sich bei den Versuchen dennoch heraus, dass eine Kombination der Verfahren prinzipiell möglich ist. Der Sauerstoffgehalt reicht in nahezu allen Zonen des Calcinators aus, um genügend OH-Radikale für die SNCR-Reaktion zur Verfügung zu stellen. Dies gilt auch für die Reduktionszone der gestuften Verbrennung. Im einzelnen wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Sehr entscheidend für den NO-Abbau ist eine schnelle und gleichmäßige Einmischung des Reduktionsmittels. Der Einfluss der CO- bzw. O₂-Konzentration auf die SNCR-Reaktion sollte demgegenüber nicht zu hoch bewertet werden.
- Durch das SNCR-Verfahren wird der CO-Ausbrand der gestuften Feuerung verzögert. Dieser Effekt, der auf eine Wechselwirkung zwischen beiden Verfahren zurückzuführen ist, nimmt mit steigender Reduktionsmittelmenge zu.

- Die Reduktionsmitteleindüsung sollte nach Möglichkeit kurz vor der Mischkammer erfolgen. Erstens wird dadurch eine schnelle Reduktionsmitteleinmischung gewährleistet und Zweites fällt die Verzögerung des CO-Ausbrandes geringer aus, wenn die Verbrennung am Zugabeort bereits weitgehend abgeschlossen ist. Die Temperatur an dieser Stelle ist in der Regel hoch genug, um ausreichend OH-Radikale für die SNCR-Reaktion zur Verfügung zu stellen.
- Ist die Gasverweilzeit nach Reduktionsmittelzugabe für einen vollständigen CO-Ausbrand zu kurz, kann es durch den Betrieb der SNCR-Anlage zu einer erhöhten CO-Emission kommen. Bei begrenztem Reduktionsmitteleinsatz (NH_3/NO -Molverhältnis < 1) ist eine Gasverweilzeit von 2,5 Sekunden bei Temperaturen oberhalb 800°C als ausreichend anzusehen. Eine Verbesserung des CO-Ausbrandes lässt sich durch Anhebung der Luftzahl in der Reduktionszone erreichen.
- Neben einer Zunahme der CO-Emission kann die Anwendung des SNCR-Verfahrens im Calcinator auch eine Erhöhung der NH_3 -Emission zur Folge haben.

Die Erhöhung der CO- und NH_3 -Emissionen kann in der Praxis eine Begrenzung für die Anwendbarkeit des SNCR-Verfahrens in Kombination mit der gestuften Verbrennung darstellen. Je kürzer die für den CO-Ausbrand zur Verfügung stehende Verweilzeit im Calcinator ist, desto eher ist dieser Effekt zu berücksichtigen.

10 Abkürzungen, Formelzeichen und Indices

Abkürzungen

AÖ	Altöl
BAT	Best Available Technique
BK	Braunkohle
BS	Brennstoff
FG	Flüchtigen-Gehalt
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
G	Brennstoff aus Gewerbeabfällen (grob aufbereitet)
HF	Brennstoff mit hohem Flüchtiganteil (Kunststoffe und Papierreststoffe)
OE	Ofeneinlauf
ox	Oxidationsmittel
PK	Petrolkoks
R	Ganzreifen
SG	Schwachgas
SK	Steinkohle
SNCR	selektive nicht-katalytische Reduktion
TFN	Total Fixed Nitrogen
TOC	Total Organic Carbon (Organischer Kohlenstoff)
V	Versuch

Formelzeichen

T	Temperatur
λ	Luftzahl

Indices

red	Reduktionszone
-----	----------------

11 Literaturverzeichnis

- [AXE 03] Axelsen, E. P.; Tokheim, L.-A.; Bjerketvedz, D.; Effect of alternative Fuel Properties on NO Reduction; Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Verein Deutscher Zementwerke, Düsseldorf, 2003
- [BAR 73] Barin, I.; Knacke, O.; Thermochemical properties of inorganic substances; Springer - Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1973
- [BON 91] Bonn, B.; Baumann, H.; Kenntnisstand der N₂O-Bildung in verschiedenen Feuerungsanlagen; VDI-Berichte 922 (1991), S. 625
- [BUR 91] Burch, T. E.; Tillmann, F. R.; Chen, W.Y.; Lester, T. W.; Conway, R. B.; Sterling, A. M.; Partitioning of Nitrogenous Species in the Fuel-Rich Stage of Reburning; Energy Fuels 5 (1991), Heft 2, S. 232 - 237
- [BUS 98] Buser, S.; Brandt, G.; HCN- und N₂O-Emissionen bei der Verbrennung von Klärschlamm in einer Wirbelschichtverbrennung; Gefahrst.-Reinhaltung der Luft, Berlin 58 (1998), Heft 4, S. 161 - 165
- [CAT 89] Caton, J. A.; Siebers, D. L.; Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia; Combust. Sci. Technol. 65 (1989), S. 277 - 293
- [CHE 86] Chen, S. L.; McCarthy, J. M.; Clark, W. D.; Heap, M. P.; Seeker, W. R.; Pershing, D. W.; Bench and pilot scale process evaluation of reburning for infurnace NO_x-reduction; 21st Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, 1986
- [CHE 91] Chen, S. L.; Lyon, R. K.; Seeker, W. R.; Advanced non-catalytic post combustion NO_x control; Environ. Progr. 10 (1991), Heft 3, S. 182 - 185, ENVPDI
- [CON 97] Conroy, G. H.; Industrial application and results of low NO_x precalciner systems; World Cement, July 1997, S. 62 - 69
- [DSO 81] de Soete, G. G.; Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickoxidbildung industrieller Flammen; Gas-Wärme-International 30 (1981), S. 15 - 23
- [DUO 92] Duo, W.; Dam-Johansen, K.; Østergaard, K.; Kinetics of Gas Phase Reaction Between Nitric Oxide, Ammonia and Oxygen; Can. J. Chem. Eng. (1992), 70, S. 1188 ff
- [DUS 95] Dusome, S. A.; Staged Combustion for NO_x control at the Calaveras Tehachapi plant; World Cement Feb 1995, S. 2 - 8
- [EDE 95] Edelkott, D.; Regelung des Energiestroms zur Drehofenfeuerung bei der Herstellung von Portlandzementklinker; Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 57, 1995
- [EGE 82] Egelöv, A. H.; Erfahrungen mit NO-Messungen bei der Fuzzy-Logic-Regelung von Drehöfen; ZKG 35 (1982), Heft 3, S. 122 - 126
- [EIP 01] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries; EIPPCB, Seville, December 2001
- [ENK 79] Enkegaard, T.; NO_x Emission from Modern Dry Process Kilns; I.C.S. Proceedings (1979), S. 42 - 47

- [FEN 72] Fenimore, C. P.; Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames; *Combustion and Flame* 19 (1972), S. 289 - 296
- [FUR 82] Furusawa, T.; Kunii, D.; Tsujimura, M.; Tsunoda, M.; Calcined Lime and in situ formed char Char as Catalysts for NO Reduction by Reducing Gases; *Proceedings of the Seventh International Conference on Fluidized-Bed Combustion*, 1982
- [FUR 85] Furusawa, T.; Tsunoda, M.; Tsujimura, M.; Adschiri, T.; Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide; *Fuel* (1985), No. 64, S. 1306 - 1309
- [GAJ 99] Gajewski, S.; Theoretische und Betriebliche Untersuchung feuerungstechnischer Maßnahmen zur NO_x-Minderung an Drehofenanlagen der Zementindustrie; *Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 60*, 1999
- [GAR 84] Gardeik, H. O.; Rosemann, H.; Sprung, S.; Rechenberg, W.; Verhalten der Stickstoffoxide in Drehofenanlagen der Zementindustrie; *ZKG* 37 (1984), Heft 2, S. 499 - 507
- [GAR 87] Gartner, E. M.; Wilk, C. M.; The Influence of raw Materials on nitrogenous emissions from cement kilns; *ZKG International* 40 (1987), Heft 2, S. 95 - 10
- [GAS 03] Gastout, B.; Delcour, F.; Betriebserfahrungen mit einem RSP-Minox-Calculator im Zementwerk Lixhe; *ZKG International* 56 (2003), Heft 4, S. 64 - 68
- [GEN 03] Gentemann, A. M. G.; Caton, J. A.; Flow Reactor Experiments on the Selective Non-Catalytic Removal (SNCR) of Nitric Oxide using a Urea-Water Solution; *VDI-Berichte Nr. 1750* (2003), S. 497 - 502
- [GLA 94] Glarborg, P.; Johnsson, J. E.; Dam-Johansen, K.; Kinetics of Homogeneous Nitrous Oxide Decomposition; *Combustion and Flame* 99 (1994), S. 523 - 532
- [GÖR 91] Görner, K.; *Technische Verbrennungssysteme - Grundlagen, Modellbildung, Simulation*; Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1991
- [GÖR 03] Görtzen, J.; Brem, G.; Luijten, M.; Jongen, H.; NO_x-Reduktion durch SNCR mit unterschiedlichen Reagenzien in Zementdrehrohöfen; *ZKG International* 56 (2003), Heft 2, S. 35 - 43
- [GRE 98] Greul, U.; Spliethoff, H.; Hein, K. R. G.; Konzepte für niedrigste NO_x-Emissionen bei der Kohlenstaubverbrennung; *Chem.-Ing.-Tech.* 70 (1998), Heft 1&2, S. 165 - 170
- [HÄM 95] Hämäläinen, J.; Effect of Fuel Composition on the Conversion of Fuel-N to Nitrogen Oxides in the Combustion of Small Particles; PhD Thesis, Department of Chemistry, University of Jyväskylä, 1995
- [HAN 93] Hansen, P. F. B.; Dam-Johansen, K.; Limestone Catalysed Reduction of NO and N₂O under Fluidized Bed Combustion Conditions; *ASME* 1993, Vol 3, S. 779 - 787
- [HEN 02] Henning, B.; Experimentelle und numerische Untersuchung zur Flash-Pyrolyse von Kraftwerkskohlen im Hinblick auf ihre NO_x-Bildungsneigung; *Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 487*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2002
- [HES 97] Hesselmann, G. J.; Optimisation of combustion by fuel testing in a NO_x reduction test facility; *Fuel* 76 (1997), Heft 13, S. 1269 - 1275
- [HOE 98] Hoenig, V.; Sylla, H.-M.; Technische Klinkerkühlung unter Berücksichtigung der Zementeigenschaften; *ZKG International* 51 (1998), Heft 6, S. 318 - 333

- [HOE 03] Hoenig, V.; Bodendiek, N.; Hoppe, H.; NO_x abatement in the German Cement Industry; V Coloquios de directores y técnicos de fábricas de cemento 25 - 27 de febrero de 2003, Sevilla (España) : Volumen I, S. 129 - 142
- [HUL 93] Hulgaard, T.; Dam-Johansen, K.; Homogeneous Nitrous Oxide Formation and Destruction under Combustion Conditions; AiChE Journal, Vol. 39 (1993), Nr. 8, S. 1342 - 1354
- [JEN 91] Jensen, A.; Johnsson, J. E.; Dam-Johansen, K.; Formation of nitric oxide from heterogeneous oxidation of hydrogen cyanide at fluidized bed combustion conditions; 12th Int. Conference of Fluidised Bed Combustion (1991), ASME, S. 1027 - 1033
- [JEN 03] Jennes, R. ; Optimierung der Verbrennung im Calcinator einer Anlage zur Herstellung von Portlandzementklinker; Dissertation Technische Universität Clausthal, 2003
- [JEN 93] Jensen, A.; Johnsson, J. E.; Dam-Johansen, K.; Formation of Nitric Oxide and Nitrous Oxide From Heterogeneous Oxidation of Hydrogen Cyanide at Fluidized Bed Combustion Conditions; Fluidized Bed Combustion - Vol 1, ASME 1993, S. 447 - 453
- [JEN 97] Jensen, A.; Johnsson, J. E.; Dam-Johansen, K.; Catalytic and Gas-Solid Reactions Involving HCN over Limestone; AiChE J: New York 43 (1997), Heft 11, S. 3070 – 3084
- [JEN 99] Jensen, L. S.; NO_x from cement production - reduction by primary measures; PhD thesis, Technical University of Denmark, 1999
- [JES 96] Jeschar, R.; Jennes, R.; Kremer, H.; Kellerhoff, T.; Optimierung der Verbrennung im Calcinator einer Zementdrehofenanlage; ZKG International 49 (1996), Heft 6, S. 304 - 317
- [JUS 86] Just, T.; Kelm, S.; Mechanismen der NO_x-Entstehung und Minderung bei technischer Verbrennung; Die Industriefeuerung 38, Vulkan-Verlag, Essen, 1986
- [KAI 86] Kainer, H.; Specht, E.; Jeschar, R.; Die Porendiffusions- Reaktions- und Wärmeleitkoeffizienten verschiedener Kalksteine und ihr Einfluss auf die Zersetzungszeit; ZKG 39 (1986), Heft 5, S. 259 - 268
- [KAS 99] Kassman, H.; Karlsson, M.; Amand, L. E.; Influence of air-stagig on the concentration profiles of NH₃ and HCN in the combustion chamber of a CFB boiler burning coal; Proceedings of the 15th international conference on fluidized bed combustion, Savannah, Georgia, USA, 1999
- [KAS 03] Kasch, K. H.; Experiences with the FLS Calciner at the Lengerich Plant; Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Verein Deutscher Zementwerke, Düsseldorf, 2003
- [KEH 98] Kehl, P.; Scharf, K.-F.; Scur, P.; Wirthwein, R.; Die Betriebsergebnisse aus den ersten 30 Monaten mit der neuen Ofenlinie 5 im Zementwerk Rüdersdorf; ZKG International 51 (1998), Heft 8, S. 410 - 426
- [KIL 99] Kilpinen, P.T.; Läppälähti, J. K.; Coda Zabetta, E. G. ; Hupa, M. M.; Gas-Phase Conversion of NH₃ to N₂ in Gasification. Part 1: A Kinetic Modelling Study on the Potential of the Method; IFRF Combustion Journal, Article No. 199901, 1999

- [KLA 03] Klasen, T.; Görner, K.; Machbarkeitsstudie zur Simulation von Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie mittels mathematischer Modelle; VDI-Fachtagung Abfallbehandlung und Energieverfahrenstechnik, Würzburg, 07.-09.04.2003
- [KOL 88] Kolb, T.; Jansohn, P.; Leuckel, W.; Reduction of NO_x emission in turbulent combustion by fuel staging / effects of mixing and stoichiometry in the reduction zone; 22nd Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, 1988
- [KOL 90] Kolb T.; Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Minderung der NO_x-Emission technischer Flammen durch gestufte Verbrennungsführung; Dissertation, Universität Karlsruhe, 1990
- [KOL 92] Kolb T.; Sybon, G.; NO_x-Emissionsminderung durch 3-stufige Verbrennung: Optimierung der Reduktionsstufe; BrWäK 44 (1992), Heft 11, S. 481 ff
- [KRE 94] Kreimes, H.; Rauen, A.; Gallersdörfer, F.; NO_x-Minderung durch Einsatz eines stickstoffhaltigen Sekundärrohstoffes in einer Zement-Drehrohanlage; Informationsveranstaltung „Emissionsminderung bei Zementwerken“ des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz am 26.04.1994 in Wackersdorf
- [KRI 96] Kristensen, P. G.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K.; Nitrogen Chemistry during Burnout in Fuel-Staged Combustion; Combust. Flame (1996), 10, S. 211 ff
- [KUP 84] Kupper, D.; Entsäuerungsverhalten von Zement-Rohstoffgemischen. Dissertation Technische Universität Clausthal, 1984
- [KUP 86] Kupper, D.; Kreft, W.; Menzel, K.; Über den Einfluß von Salzverbindungen aus Kreislaufvorgängen auf die Verbrennung fester Phasen in Rohmehlcacinatoren; ZKG 39 (1986), Heft 3, S. 149 - 154
- [KUP 92] Kupper, D.; Brentrup, L.; SNCR technology for NO_x reduction in the cement industry; World Cement, March 1992, S. 4 - 8
- [LEC 91] Leckner, B.; Karlson, M.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C. E.; Kilpinen, P.; Hupa, M.; Influence of Additives on Selective Noncatalytic Reduction of NO with NH₃ in Circulating Fluidized Bed Boilers; Ind. Eng. Chem. Res. (1991), 30, S. 2396 ff
- [LEE 85] Lee, Y.; Sekthira, A.; Wong, C.; The Effects of Calcined Limestones on the NH₃-NO-O₂ Reaktion; Proceedings of the Eight International Conference on Fluidized-Bed Combustion, Volume 3 (1985), Texas, S. 1208 - 1218
- [LEE 96] Lee, J. B.; Kim, S. D.; Kinetics of NO_x Reduction by Urea Solution in a Pilot Scale Reactor; J. Chem. Eng. Japan (1996), 30, S. 161 ff
- [LJU 01] Ljungdahl, B.; Larfeldt, J.; Optimised NH₃ injection in CFB boilers; Powder Technol. 120 (2001), S. 55 - 62
- [LÖF 01] Löffler, G.; A Modelling Study on Fuel-nitrogen Conversion to NO and N₂O Related to Fluidized Bed Combustion; Dissertation Technische Universität Wien, 2001
- [MAL 99] Maly, P. M.; Zamansky, V. M.; Ho, L.; Payne, R.; NO_x-Reduktion durch Nachverbrennung mit alternativen Brennstoffen; Fuel 78 (1999) 3, S. 327 - 334
- [MAT 80] Matsuoka, M.; Ono, T.; Ichikawa, Y.; Leistungssteigerung im Nihon Cement-Werk Kamiiso durch Umwandlung eines 1680-t-Naßofens in einen 3600-t-DD-Vorcalcinier-Ofen; ZKG 33 (1980), Heft 7, S. 327 - 333

- [MEC 89] Mechenbier, R.; Experimentelle Untersuchung der Stickoxid-Reduktion durch Brennstoffstufung mit Methan bei der Kohlestaubverbrennung; Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1989
- [MEN 97] Menzel, K; Bertschinger, P.; Losing NO_x without losing money. Experience of the PREPOL MSC Calciner; International Cement Review; June 1997, S. 65 - 72
- [MER 94] Mereb, J. B.; Wendt, J. O. L.; Air Staging and Reburning Mechanisms for NO_x Abatement in a laboratory Coal Combustor; Fuel (1994) Volume 73, Nr. 7, S. 1020 - 1026
- [MIL 89] Miller, J. A.; Bowman, C. T.; Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion; Prog. Energy Combust. Sci. 15 (1989), S. 287 - 338
- [MIL 99] Miller, J. A.; Glarborg, P.; Modelling the Thermal De-NO_x-Process: Closing in on a Final Solution; Int. J. Chem. Kinet. (1999), 31, S. 757 ff
- [MJÖ 91] Mjörnell, M.; Leckner, B.; Karlsson, M.; Lyngfelt, A.; Emission Control with Additives in CFB Coal Combustion; Proceedings of the 1991 International Conference on Fluidized Bed Combustion, Montreal, The American Society of Engineers, New York, S. 65 ff
- [MOH 02] Mohr, M.; Numerische Simulation der simultanen Reaktion von Kalkstein und Kohle bei der Zementherstellung; Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 2002
- [MUZ 77] Muzio, L. J.; Arand, J. K.; Teixera, D. P.; Gas phase decomposition of nitric oxide in combustion products; 16th Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, 1977
- [NAZ 99] Nazeer, W. A.; Jackson, R. E.; Peart, J. A.; Tree, D. R.; Detailed measurements in a pulverized coal flame with natural gas reburning; Fuel 78 (1999), 6, S. 689 - 699
- [ONO 78] Ono, M.; Katsuki, T.; Akita, M.; Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Kohlenmonoxid über Zementrohmehl; ZKG (1978), Heft 5, S. 242 - 244
- [ØST 97] Østberg, M.; Dam-Johansen, K.; Johnsson, J. E.; Influence of Mixing on the SNCR-Process; Chem. Eng. Sci. (1997), 52, S. 2511 ff
- [PEL 95] Pels, J. R.; Nitrous Oxide in Coal Combustion; Eburon (Delft), 1995
- [POT 99] Pott, G.; Reducing Emissions at Slite; World Cement Aug. 1999, S. 49 - 54
- [QUI 63] Quittkat, W.; Die Phasenumbildungsvorgänge beim Zement-Klinkerbrennen aus Rohmehlen mit Brannkalk-, Kalkhydrat- und Kalksteinkomponente und ihre Bedeutung für den technischen Brennprozeß; Dissertation Bergakademie Clausthal-Zellerfeld, 1963
- [RHI 00] Rhin, C.; Die Verfeuerung von Petrolkoks im RSP-MINOX-Calculator; ZKG International 53 (2000), Heft 4, S. 196 - 203
- [RØJ 00] Røjel, H.; Jensen, A.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K.; Mixing Effects in the Selective Noncatalytic Reduction (SNCR) of NO; Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000), 9, S. 3221 – 3232
- [ROS 86] Rosemann, H.; Theoretische und betriebliche Untersuchungen zum Brennstoffenergieverbrauch von an Zementdrhofenanlagen mit Vorcalcinerung; Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 48, 1986

- [ROS 01] Rose, D.; Adler, K.; Erpelding, R.; NO_x-Minderung mit dem SNCR-Verfahren in Ofenanlagen mit gestufter Verbrennung; ZKG International 54 (2001), Heft 7, S. 362-371
- [ROT 89] Rother, W.; Kupper, D.; Brennstoffstufung - ein wirksames Mittel zur NO_x-Emissionsminderung; ZKG 42 (1989), Heft 9, S. 444 - 447
- [ROT 01] Rota, R.; Chemical kinetic analysis of the thermal DeNO_x process at high reactant concentration; Chem. Eng. Technol. 24 (2001), 5, S. 539 - 541
- [SCH 85] Schulz, W.; Experimentelle Untersuchung der Bildung von Stickstoffoxiden bei der Kohlenstaubverbrennung; Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1986
- [SCH 86] Schulz, W.; Kremer, H.; Inhibitorwirkung von Salzdämpfen bei der Kohlenstaubverbrennung in Vorcalcinationsanlagen; ZKG 39 (1986), Heft 2, S. 87 - 89
- [SCH 87] Scheuer, A.; Theoretische und betriebliche Untersuchungen zur Bildung und zum Abbau von Stickstoffmonoxid in Zementdrehofenanlagen; Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 49, 1987
- [SCH 90] Scheuer, A.; Nichtkatalytische Reduktion des NO mit NH₃ beim Zementbrennen; ZKG International 43 (1990), Heft 1, S. 1 - 12
- [SCH 98] Schäfer, S.; Stickoxidbildung über die Zwischenprodukte HCN und NH₃ bei der Verbrennung von Kohle; Dissertation Universität GH Essen, 1998
- [SCH 00] Schneider, M.; Hoenig, V.; Hoppe, H.; Anwendung der „Best Available Techniques“ (BAT) in der Deutschen Zementindustrie; ZKG International 53 (2000), Heft 1, S. 1 - 11
- [SCM 87] Schmidt, K. D.; Ruhland, W.; Abschlussbericht zum BMFT-Forschungsvorhaben: Einfluss der Betriebsbedingungen und -zustände auf die NO_x-Emission beim Zementbrennen, 1987
- [SHI 93] Shimizu, T.; Ishizu, K.; Kobayashi, S.; Kimura, S.; Shimizu, T.; Inagaki, M.; Hydrolysis and Oxidation of HCN over Calcined Limestone under Fluidized Bed Conditions; Energy & Fuels 1993, Vol. 7, S. 645 - 647
- [SPL 02] Spliethoff, H.; Hein, K. R. G.; Feuerungstechnische Maßnahmen zur NO_x-Minderung in Kohlefeuerungen; VGB Powertech 82 (2002), 4, S. 88-94 u. S. 96 - 99
- [STA 98] Stapf, D.; Experimentell basierte Weiterentwicklung von Berechnungsmodellen der NO_x-Emission technischer Verbrennungssysteme; VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 6, Nr. 395, VDI Verlag, 1998
- [SUH 92] Suhlmann, J.; Rotzoll, G.; Der Einfluss von Quarzglasoberflächen auf die Reduktion von NO mit NH₃ bei hohen Temperaturen; Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992), Nr. 6, S. 580 - 581
- [SUH 93] Suhlmann, J.; Rotzoll, G.; Experimental Characterization of the Influence of CO on the High-Temperature Reduction of NO by NH₃; Fuel, 72 (1993), S. 175 - 179
- [SYV 94] Syverud, T.; Thomassen, A.; Hoidalen, O.; NO_x-Reduzierung im norwegischen Zementwerk Brevik; ZKG International 47 (1994), Heft 1, S. 40 - 42

- [TAK 82] Takahashi, Y.; Masayasu, S.; Kunimoto, T.; Haneda, H.; Kawanuwa, T.; Kaneko, S.; Development of MACT in-furnace NO_x removal process for utility steam generators; Proceedings of the American Power Conference (1982), Vol 44, S.402 - 412
- [TEI 91] Teixeira, D. P.; Muzio, L. J.; Montgomery, T. A.; Effect of trace combustion species on SNCR performance; AFRC/JFRC International Conference on Environmental Control of Combustion Processes, Honolulu, Hawaii, 1991
- [THO 92] Thomsen, K.; Hundebøl, S.; NO_x-Reduzierung durch Injektion von Ammoniak in das Zementofensystem; ZKG International 45 (1992), Heft 5, S. 231 - 237
- [THO 98] Thomsen, K.; Jensen, L.S.; Schomburg, F.; Inbetriebnahme und Betrieb des ILC-LowNO_x-Calcinators bei Lone Star in St.Cruz, Kalifornien; ZKG International 51 (1998), Heft 10, S. 542 - 550
- [TOK 98] Tokheim, L. A.; Bjerketvedt, D.; Husum, I.; Hoidalen, O.; NO_x-Minderung in einem Zementofen mit Vorcalciniierung durch reduzierende Verbrennung von Kunststoff; ZKG International 51 (1998), Heft 1, S. 12 - 23
- [TSU 83] Tsujimura, M.; Furusawa, T.; Kunii, D.; Catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over calcined limestone; Journal of Chemical Engineering of Japan 16 (1983), Heft 2, S. 132 - 136
- [VDZ 87] VDZ-Merkblatt: Kontinuierliche Gasanalyse in Zementwerken; Verein Deutscher Zementwerke, Düsseldorf, 1987
- [VDZ 92] VDZ-Merkblatt: Durchführung und Auswertung von Drehofenversuchen; Verein Deutscher Zementwerke, Düsseldorf, 1982
- [VDZ 96] Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie, Tätigkeitsbericht 1993 - 96
- [VDZ 99] Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie, Tätigkeitsbericht 1996 - 99
- [VDZ 04] VDZ-Merkblatt: Betriebsverhalten von Vorcalciniieranlagen; Verein Deutscher Zementwerke, Düsseldorf, 2004
- [VHA 98] von Harpe, T.; Modified NO_x-OUT and NO_x Control; World Cement, December 1998, S. 28 - 33
- [WAL 93] Wallmann, P. H.; Carlsson, R.C.J.; NO_x Reduction by Ammonia: The Effects of Pressure and Mineral Surface; Fuel, 72 (1993), S. 187 ff
- [WÖR 03] Wörner, H. P.; Maier, J.; Hein, K. R. G.; Abschätzung des Reduktionspotentials von Stickoxidemissionen für unterschiedliche Feuerungskonzepte bei Eindüsung eines N-Reduktionsmediums; VDI Berichte Nr. 1750 (2003), S. 577 - 582
- [WOL 85] Wolter, A.; Einfluss des Ofensystems auf die Klinkereigenschaften; ZKG 38 (1985), Heft 10, S. 612 - 614
- [WOL 87] Wolter, A.; Gasspurenanalyse als Mittel zur Prozessoptimierung und Schadstoffminderung in Zementanlagen; ZKG 35 (1987), Heft 3, S. 122 - 126
- [XEL 98] Xeller, H.; Neue Entwicklungen bei der NO_x - Minderung in der Zementindustrie, Teil 1 bzw. 2; ZKG International 51 (1998), Heft 3 bzw. 4, S. 144 - 150 bzw. 208 - 218

- [YOS 02] Yoshida, S.; Taguchi, S.; Advanced Technology; World Cement, December 2002, S. 41 - 45
- [YOU 99] Young, G. L.; Seebach, M.; NO_x-Minderung an Ofenanlagen der Zementindustrie; ZKG International 52 (1999), Heft 6, S. 304 - 321
- [ZAM 96] Zamansky, V. M.; Ho, L.; Maly, P. M.; Seeker, W.R.; Reburning promoted by Nitrogen- and Sodium-Containing Compounds; 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996
- [ZEL 92] Zel'dovich, Y. B.; Ostriker, J. P.; Selected Work of Yakov Borisovich Zel'dovich; Band 1, Princeton University Press (Princeton, N. J.), 1992
- [ZUN 02] Zunzer, U.; Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess; Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 63, 2002

Anhang

Tabellen

Tabelle A1: Kennwerte für die an Ofenanlage A vorgenommenen Versuchseinstellungen

Tabelle A2: Kennwerte für die an Ofenanlage B vorgenommenen Versuchseinstellungen

Tabelle A3: Kennwerte für die an Ofenanlage C vorgenommenen Versuchseinstellungen

Tabelle A4: Kennwerte für die an Ofenanlage D vorgenommenen Versuchseinstellungen

Tabelle A5: Kennwerte für die an Ofenanlage E vorgenommenen Versuchseinstellungen

Tabelle A6: Kennwerte für die an Ofenanlage F vorgenommenen Versuchseinstellungen

Tabelle A7: Brennstoffzusammensetzung (Ofenanlagen A und B)

Tabelle A8: Brennstoffzusammensetzung (Ofenanlagen C, D, E und F)

Abbildungen

Abbildung A1: Messstellen an Ofenanlage A

Abbildung A2: Messstellen an Ofenanlage B

Abbildung A3: Messstellen an Ofenanlage C

Abbildung A4: Messstellen an Ofenanlage D

Abbildung A5: Messstellen an Ofenanlage E

Abbildung A6: Messstellen an Ofenanlage F

Abbildung A7: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Reduktionszone Ofenanlage A

Abbildung A8: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Ausbrandzone Ofenanlage A

Abbildung A9: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Reduktionszone Ofenanlage B

Abbildung A10: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Ausbrandzone Ofenanlage B

Abbildung A11: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Reduktionszone Ofenanlage C

Abbildung A12: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Ausbrandzone Ofenanlage C

Abbildung A13: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Reduktionszone Ofenanlage D

Abbildung A14: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Ausbrandzone Ofenanlage D

Abbildung A15: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Reduktionszone Ofenanlage E

Abbildung A16: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Ausbrandzone Ofenanlage E

Abbildung A17: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Reduktionszone Ofenanlage F

Abbildung A18: gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Ausbrandzone Ofenanlage F

Abbildung A19: Position der Reduktionsmittel-Eindüsung bei Versuch C5

Abbildung A20: Position der Reduktionsmittel-Eindüsung bei Versuch C4

Abbildung A21: Position der Reduktionsmittel-Eindüsung bei den Versuchen D4 und D6

Abbildung A22: Position der Reduktionsmittel-Eindüsung bei den Versuchen D3 und D5

Abbildung A23: ILC-Low-NO_x-Calcinator der Firma F. L. Smidth & Co. (schematisch)

Abbildung A6:
Messstellen an
Ofenanlage A

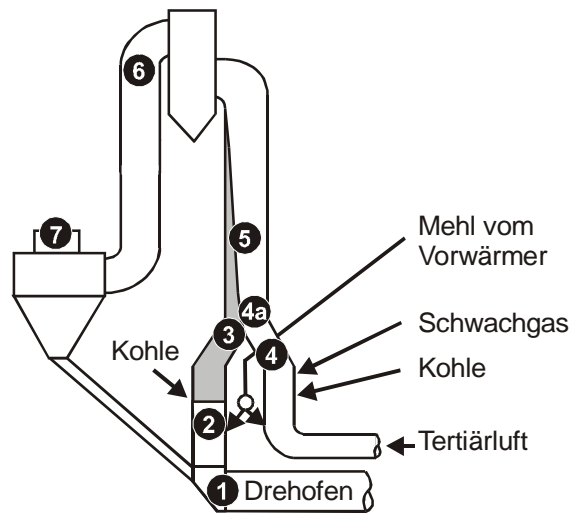


Tabelle A3: Kennwerte für die an Ofenanlage A vorgenommenen Versuchseinstellungen

Physikalische Größe [Einheit]		Versuch (* = verringerter Ofenstrang-Querschnitt)								
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7*	A8*	A9*
Klinkermassenstrom [t/h]		236	237	240	234	239	238	265	263	272
Brennstoffe (Anteil an gesamter Feuerungswärme- leistung) [%]	Kohle Ofenstrang	0	0	36	31	32	54	0	0	59
	Kohle TL-Strang	28	32	0	0	0	0	21	26	0
	Schwachgas	28	27	26	29	28	0	39	36	0
	Calcinator gesamt	57	60	62	60	60	54	59	62	59
Mehlteilerstellung (abgeschätzter Anteil auf Ofenstrang) [%]		25	25	75	75	75	100	25	25	100
Tertiärluftanteil (Anteil an ges. Verbr.-luft) [%]		41	38	41	41	53	53	51	52	67
Bilanz-Luftzahl in Ofenstrang		1,87	1,81	0,81	0,87	0,83	0,63	1,26	1,31	0,44
Bilanz-Luftzahl in Tertiärluftstrang		1,22	1,04	5,14	4,92	6,80	k.a.	1,51	1,23	k.a.
Gaszusammensetzung am Calcinatoreintritt (Messstelle 2)	O ₂ [Vol.-%]	8,3	7,8	5,7	5,2	5,7	4,3	7,9	8,7	1,9
	CO [Vol.-%]	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,10	0,01	0,00	1,03
	NO _x [mg NO ₂ /m ³ (bez. 10% O ₂)]	1280	1170	1410	1710	1340	890	650	670	150
O ₂ -Konzentration im Rohgas [Vol.-%]		3,9	3,7	3,5	3,3	3,3	3,9	3,7	3,7	4,3
Scheinb. Vorentsäuerungsgrad [%]		98	98	k.a.	98	k.a.	97	97	99	97
Freikalkgehalt im Klinker [%]		0,8	1,0	1,0	1,0	1,4	1,4	1,6	2,0	2,1
SO ₃ /Cl-Geh. Mehl unterste Zyklonst.	SO ₃ -Geh. [M.-%]	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	2,2	2,0	1,7
	Cl-Gehalt [M.-%]	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	k.a.	0,8	0,7	0,3

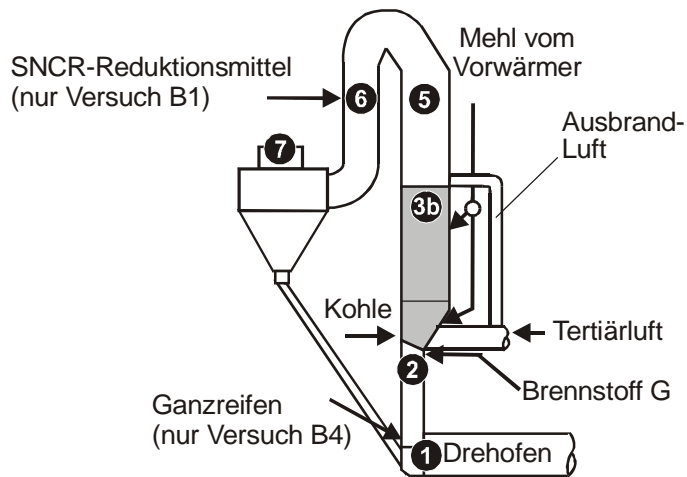


Abbildung A7:
Messstellen an
Ofenanlage B

Tabelle A4: Kennwerte für die an Ofenanlage B vorgenommenen Versuchseinstellungen

Physikalische Größe [Einheit]		Versuch				
		B1	B2	B3	B4	B5
Klinkermassenstrom [t/h]		188	187	188	188	188
Brennstoffe (Anteil an gesamter Feuerungswärme- leistung) [%]	Kohle (Calcinator)	50	49	50	32	38
	Brennstoff G (Calcinator)	0	0	0	14	14
	Ganzreifen (Ofeneinlauf)	0	0	0	3	0
	Calcinator gesamt	50	49	50	49	52
Mehlteilerstellung (abgeschätzter Anteil auf untere Aufgabestelle) [%]		50	50	50	50	50
Tertiärluftanteil (Anteil an ges. Verbr.-luft) [%]		42	44	41	43	41
Ausbrandluftanteil (Anteil an Tertiärluft) [%]		46	45	22	39	45
Bilanz-Luftzahl in Reduktionszone		0,93	0,95	1,13	1,06	1,00
Gaszusammen- setzung am Calcinatoreintritt (Messstelle 2)	O ₂ [Vol.-%]	4,9	4,3	4,3	3,8	5,9
	CO [Vol.-%]	0,13	0,20	0,10	0,18	0,13
	NO _x [mg NO ₂ /m ³] (bez. 10% O ₂)	620	400	220	380	1080
O ₂ -Konzentration im Rohgas [Vol.-%]		4,0	3,7	3,3	3,2	3,7
Scheinbarer Vorentsäuerungsgrad [%]		91	91	92	92	91
Freikalkgehalt im Klinker [%]		0,6	1,6	1,5	0,7	0,8
SO ₃ /Cl-Geh. Mehl unterste Zyklonst.	SO ₃ -Gehalt [M.-%]	2,7	2,5	1,9	2,3	2,0
	Cl-Gehalt [M.-%]	1,0	1,0	1,2	1,2	1,3

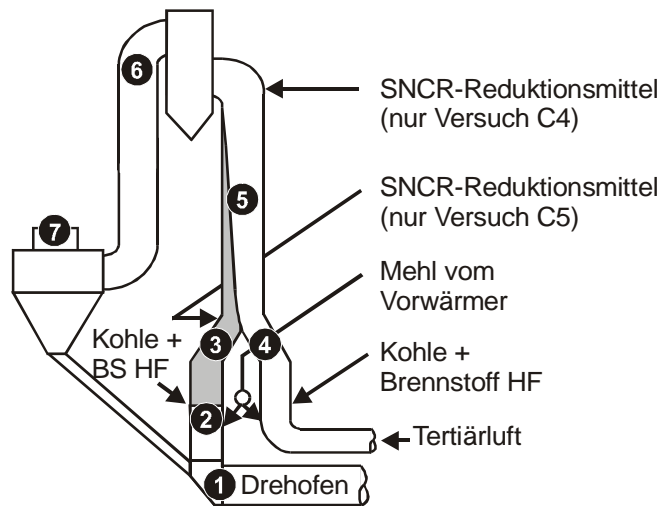


Abbildung A8:
Messstellen an
Ofenanlage C

Tabelle A5: Kennwerte für die an Ofenanlage C vorgenommenen Versuchseinstellungen

Physikalische Größe [Einheit]		Versuch					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Klinkermassenstrom [t/h]		101	101	101	103	103	103
Brennstoffe (Anteil an gesamter Feuerungswärme- leistung) [%]	Kohle Ofenstrang	26	11	26	27	27	26
	Brennstoff HF Ofenstrang	0	15	0	0	0	0
	Kohle TL-Strang	11	28	25	11	12	15
	Brennstoff HF TL-Strang	15	0	0	15	15	15
	Calcinator gesamt	52	54	51	53	54	56
Mehlteilerstellung (abgeschätzter Anteil auf Ofenstrang) [%]		40	40	40	40	40	40
Tertiärluftanteil (Anteil an ges. Verbr.-luft) [%]		56	53	57	50	58	58
Bilanz-Luftzahl in Ofenstrang		0,51	0,44	0,50	0,43	0,44	0,47
Bilanz-Luftzahl in Tertiärluftstrang		2,47	2,36	2,78	2,17	2,39	2,16
Gaszusammen- setzung am Calcinatoreintritt (Messstelle 2)	O ₂ [Vol.-%]	3,8	2,9	2,9	2,8	2,8	3,0
	CO [Vol.-%]	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
	NO _x [mg NO ₂ /m ³] (bez. 10% O ₂)	1330	1080	1180	1380	1510	1510
O ₂ -Konzentration im Rohgas [Vol.-%]		4,3	4,1	3,7	3,7	4,3	3,9
Scheinbarer Vorentsäuerungsgrad [%]		97	98	99	98	98	99
Freikalkgehalt im Klinker [%]		1,1	1,2	1,4	0,8	0,8	1,1
SO ₃ /Cl-Geh. Mehl unterste Zyklonst.	SO ₃ -Geh. [M.-%]	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,7
	Cl-Gehalt [M.-%]	0,6	0,7	0,7	0,6	0,5	0,4

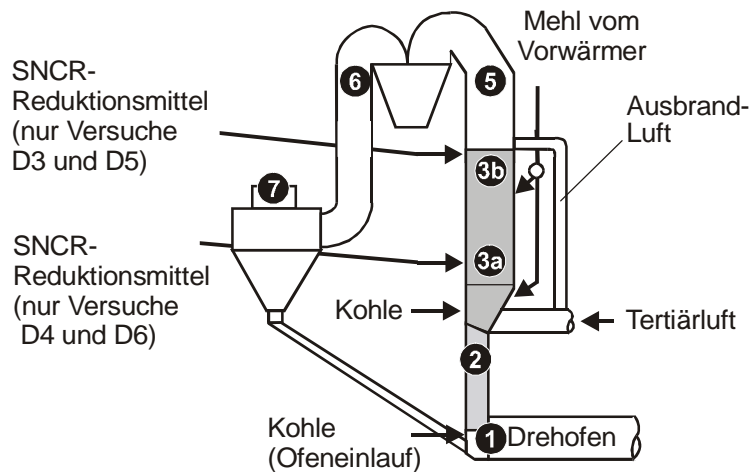


Abbildung A9:
Messstellen an
Ofenanlage D

Tabelle A6: Kennwerte für die an Ofenanlage D vorgenommenen Versuchseinstellungen

Physikalische Größe [Einheit]		Versuch					
		D1	D2	D3	D4	D5	D6
Klinkersorte		Spezialklinker		Normalklinker			
Klinkermassenstrom [t/h]		64	64	69	69	70	69
Brennstoffe (Anteil an gesamter Feuerungswärme- leistung) [%]	Kohle (Calcinator)	41	41	44	45	47	46
	Kohle (Ofeneinlauf)	14	14	13	13	13	13
	Calcinator gesamt	55	54	57	58	60	58
Mehlteilherstellung (abgeschätzter Anteil auf untere Aufgabestelle) [%]		100	30	60	60	60	60
Tertiärluftanteil (Anteil an ges. Verbr.-luft) [%]		52	52	52	55	51	55
Ausbrandluftanteil (Anteil an Tertiärluft) [%]		37	42	29	30	29	37
Bilanz-Luftzahl in Reduktionszone		1,10	1,15	1,31	1,20	1,17	1,12
Gaszusammensetzung am Calcinatoreintritt (Messstelle 2)	O ₂ [Vol.-%]	2,1	3,0	4,3	3,1	4,0	3,6
	CO [Vol.-%]	0,18	0,26	0,07	0,27	0,32	0,10
	NO _x [mg NO ₂ /m ³] (bez. 10% O ₂)	2251	2335	2266	1857	2148	2367
O ₂ -Konzentration im Rohgas [Vol.-%]		4,5	4,9	4,2	4,2	4,0	4,2
Scheinbarer Vorentsäuerungsgrad [%]		98	94	98	94	98	99
Freikalkgehalt im Klinker [%]		0,2	0,3	0,6	0,7	0,7	0,8
SO ₃ /Cl-Geh. Mehl unterste Zyklonst.	SO ₃ -Gehalt [M.-%]	1,4	1,3	1,4	1,2	1,3	1,3
	Cl-Gehalt [M.-%]	1,0	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7

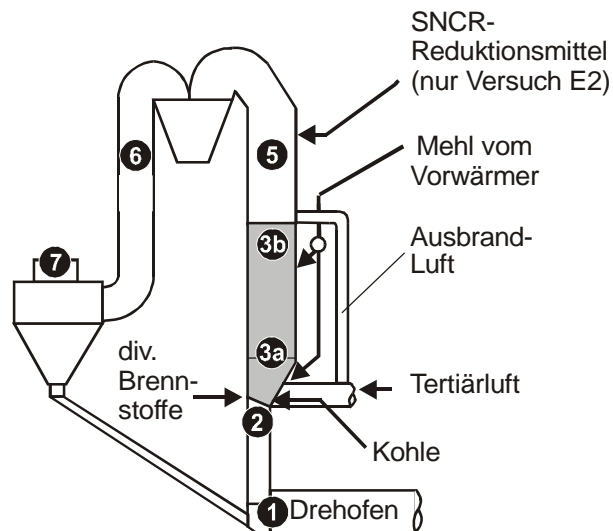


Abbildung A10:
Messstellen an
Ofenanlage E

Tabelle A7: Kennwerte für die an Ofenanlage E vorgenommenen Versuchseinstellungen

Physikalische Größe [Einheit]		Versuch	
		E1	E2
Klinkermassenstrom [t/h]		195	192
Brennstoffe (Anteil an gesamter Feuerungswärme- leistung) [%]	Kohle (Calcinator)	28	30
	div. Brennstoffe (Calcina- tor)	40	38
	Calcinator gesamt	68	68
Mehlteilerstellung (abgeschätzter Anteil auf un- tere Aufgabestelle) [%]		100	100
Tertiärluftanteil (Anteil an ges. Verbr.-luft) [%]		58	62
Ausbrandluftanteil (Anteil an Tertiärluft) [%]		26	26
Bilanz-Luftzahl in Reduktionszone		1,01	1,03
Gaszusammen- setzung am Calcinatoreintritt (Messstelle 2)	O ₂ [Vol.-%]	4,8	k.a.
	CO [Vol.-%]	0,65	k.a.
	NO _x [mg NO ₂ /m ³] (bez. 10% O ₂)	1720	1950
O ₂ -Konzentration im Rohgas [Vol.-%]		11,7	11,6
Scheinbarer Vorentsäuerungsgrad [%]		96	k.a.
Freikalkgehalt im Klinker [%]		0,5	0,3
SO ₃ /Cl-Geh. Mehl unterste Zyklonst.	SO ₃ -Gehalt [M.-%]	1,8	1,5
	Cl-Gehalt [M.-%]	k.a.	k.a.

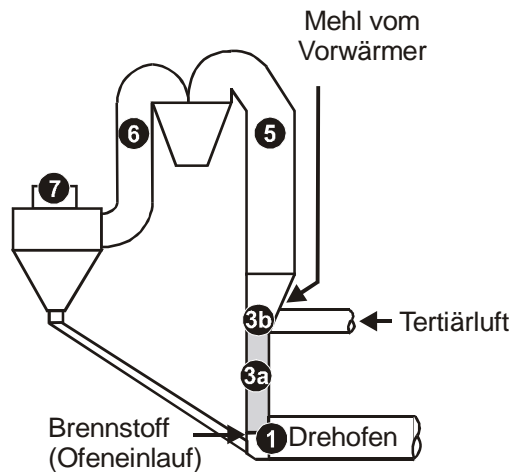


Abbildung A11:
Messstellen an
Ofenanlage F

Tabelle A8: Kennwerte für die an Ofenanlage F vorgenommenen Versuchseinstellungen

Physikalische Größe [Einheit]		Versuch			
		F0	F1	F2	F3
Klinkermassenstrom [t/h]		123	126	127	127
Kohle Ofeneinlauf (Anteil an gesamter Feuerungswärmeleistung) [%]		8	7	13	0
Tertiärluftanteil (Anteil an ges. Verbr.-luft) [%]		k.a.	10	11	10
Bilanz-Luftzahl in Reduktionszone		1,00	1,00	1,01	1,08
Gaszusammensetzung am Calcinatoreintritt (Messstelle 2)	O ₂ [Vol.-%]	0,7	0,2	0,9	0,0
	CO [Vol.-%]	0,2	0,4	0,1	0,5
	NO _x [mg NO ₂ /m ³ (bez. 10% O ₂)	1160	1010	1330	620
O ₂ -Konzentration im Rohgas [Vol.-%]		2,4	2,2	2,5	2,4
Scheinbarer Vorentsäuerungsgrad [%]		13	k.a.	k.a.	k.a.
Freikalkgehalt im Klinker [%]		0,2	0,2	0,4	0,4
SO ₃ /Cl-Geh. Mehl unterste Zyklonst.	SO ₃ -Gehalt [M.-%]	0,3	0,4	0,4	0,4
	Cl-Gehalt [M.-%]	0	0	0	0

Tabelle A9: Brennstoffzusammensetzung (Ofenanlagen A und B)

Komponente bzw. Eigen- schaft	Anteil [M.-%]				
	Ofenanlage A		Ofenanlage B		
	Steinkohle + Petrolkoks	Braunkohle	Braunkohle	Brennstoff G (grob)	Ganzreifen
C	75,2	53,3	57,5	50,0	48,8
H	4,4	4,4	5,1	6,6	6,3
N	1,3	0,7	0,5	0,7	0,60
O	8,3	24,0	21,3	20,2	24,9
S	0,8	0,6	0,6	0,2	0,1
Cl	0,17	0,11	k.a.	k.a.	k.a.
Asche	8,2	5,9	5,6	11,1	11,9
Feuchte	1,7	11,7	9,8	14,5	12,4
Flüchtige	28	47	48	68	69
Koks	61,6	35,7	36,5	5,9	6,6
Feinheit (R 90)	12	29	27	(grob aufbereitet)	k.a.

Tabelle A10: Brennstoffzusammensetzung (Ofenanlagen C, D, E und F)

Komponente bzw. Eigen- schaft	Anteil [M.-%]				
	Ofenanlage C		Ofenanlage D	Ofenanlage E	Ofenanlage F
	Steinkohle [M.-%]	Brennstoff HF (hoher flüchtig- gehalt)	Braunkohle	Steinkohle	Braunkohle
C	73,1	58,8	60,0	71,8	59,6
H	4,2	9,3	4,7	4,5	5,1
N	1,2	<0,1	0,7	1,9	0,7
O	5,5	2,7	19,6	5,2	19,4
S	0,7	k.a.	0,3	0,7	0,3
Cl	0,1	k.a.	k.a.	k.a.	0,1
Asche	14,1	10,1	3,8	10,4	4,2
Feuchte	1,2	19,2	10,9	2,1	10,7
Flüchtige	29	69	46	33	47
Koks	55,7	1,9	39,9	55,1	39,0
Feinheit (R 90)	9	(fein aufbereitet)	15	18	30

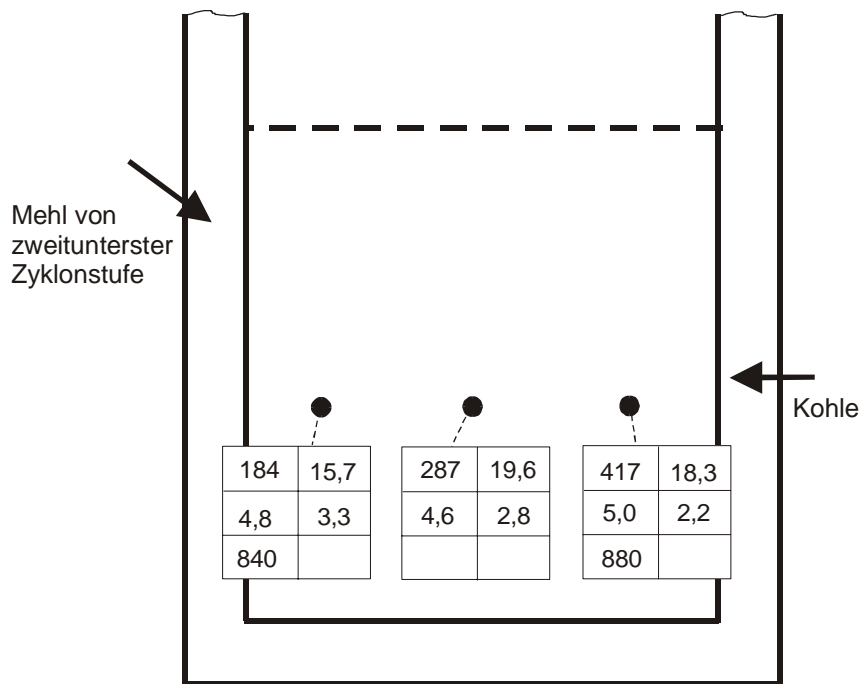


Abbildung A12:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Reduktionszone
Ofenanlage A

Versuch A6
Messstelle 3

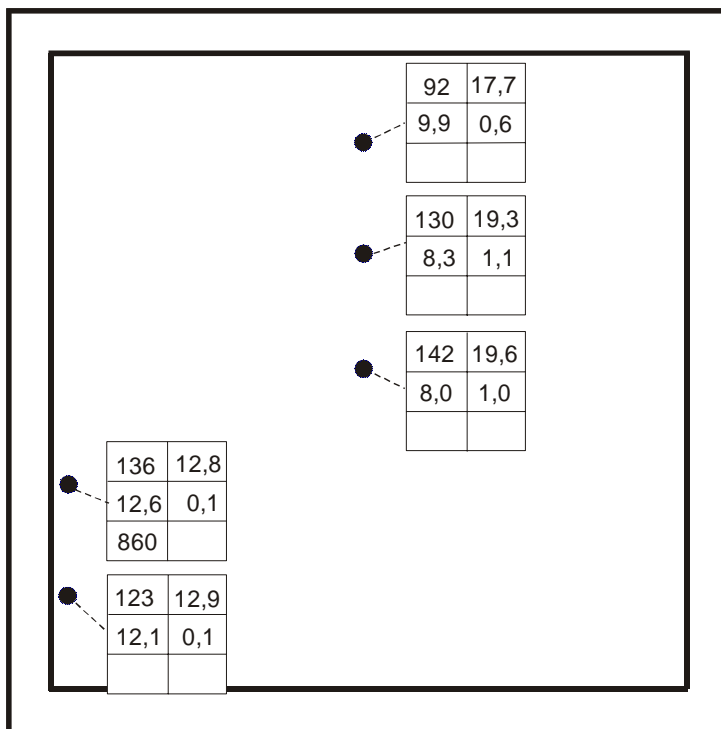


Abbildung A13:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Ausbrandzone
Ofenanlage A

Versuch A7
Messstelle 5

NO [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]
O ₂ [Vol.-%]	CO [Vol.-%]
Temp. [°C]	

→
Richtung Drehofen

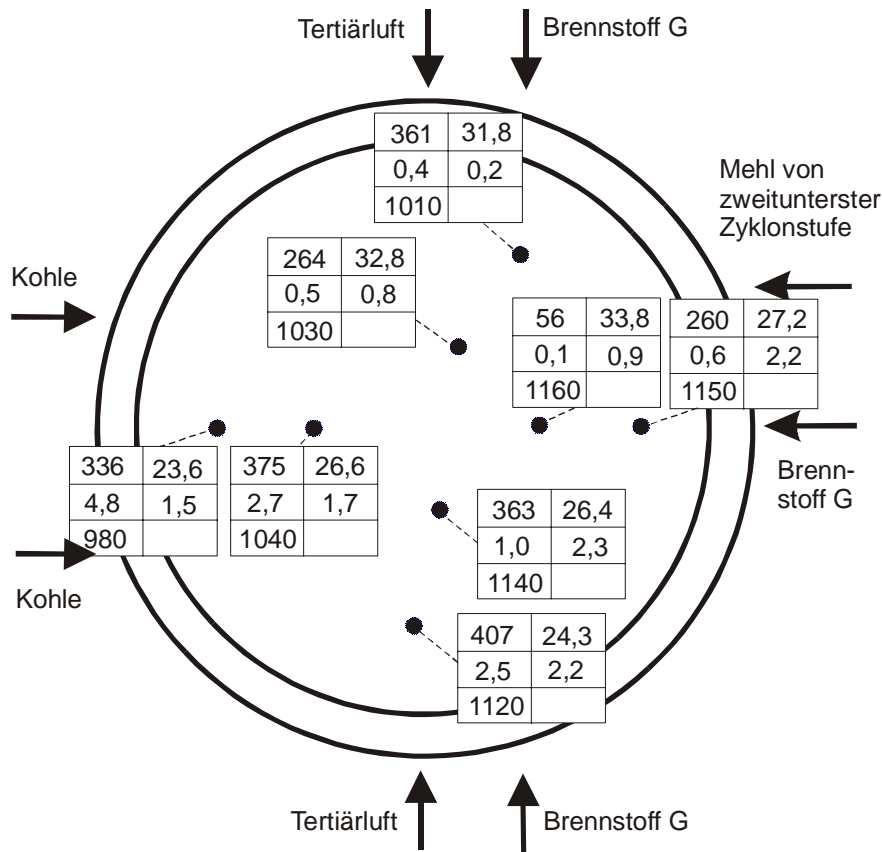


Abbildung A14:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Reduktionszone
Ofenanlage B

Versuch B2
Messstelle 3b

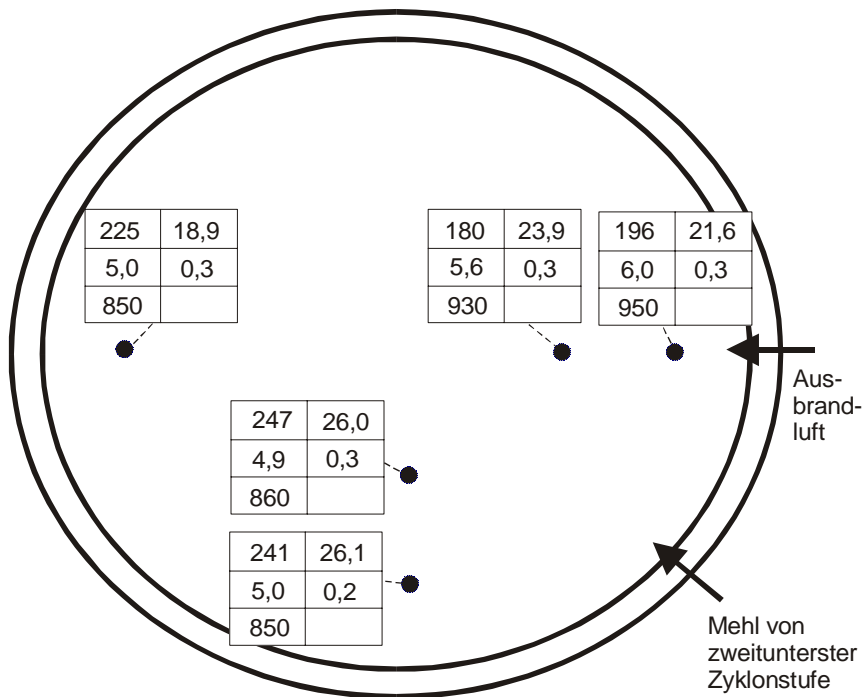


Abbildung A15:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Ausbrandzone
Ofenanlage B

Versuch B2
Messstelle 5

NO [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]
O ₂ [Vol.-%]	CO [Vol.-%]
Temp. [°C]	

→
Richtung Drehofen

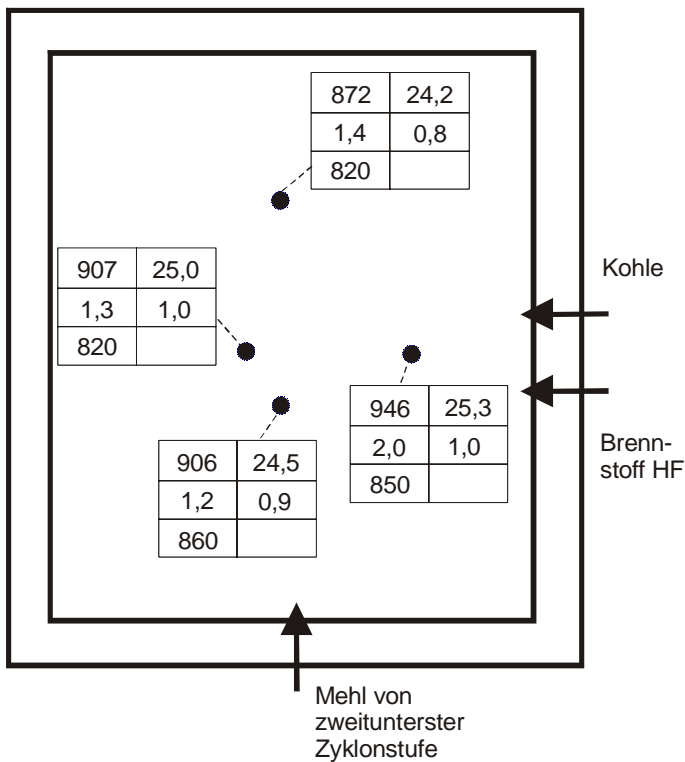


Abbildung A16:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Reduktionszone
Ofenanlage C

Versuch C2
Messstelle 3

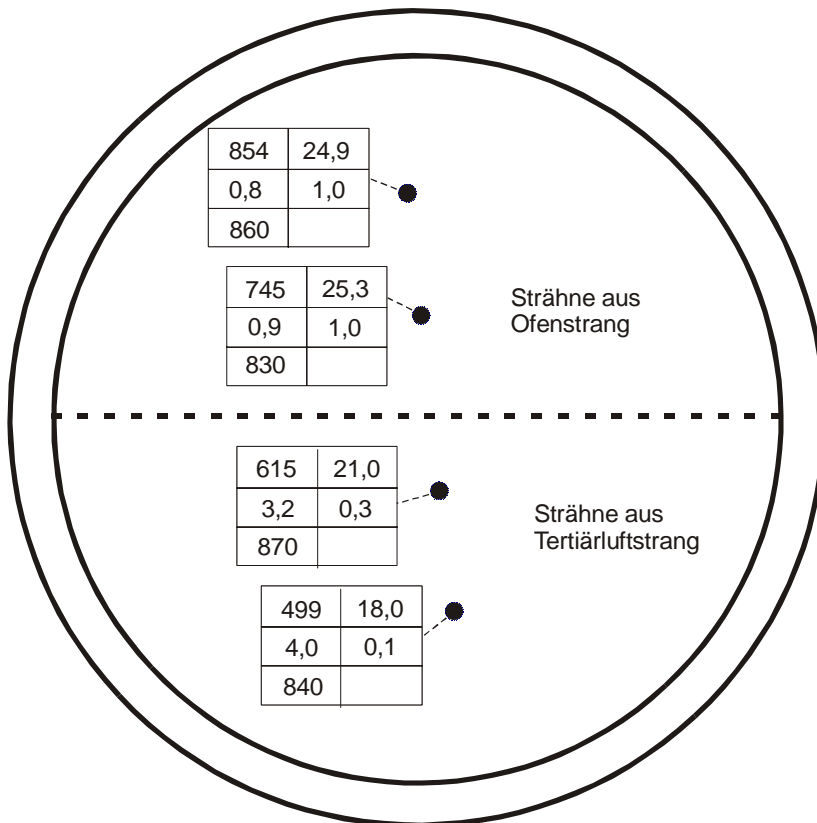


Abbildung A17:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Ausbrandzone
Ofenanlage C

Versuch C2
Messstelle 5

NO [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]
O ₂ [Vol.-%]	CO [Vol.-%]
Temp. [°C]	

→
Richtung Drehofen

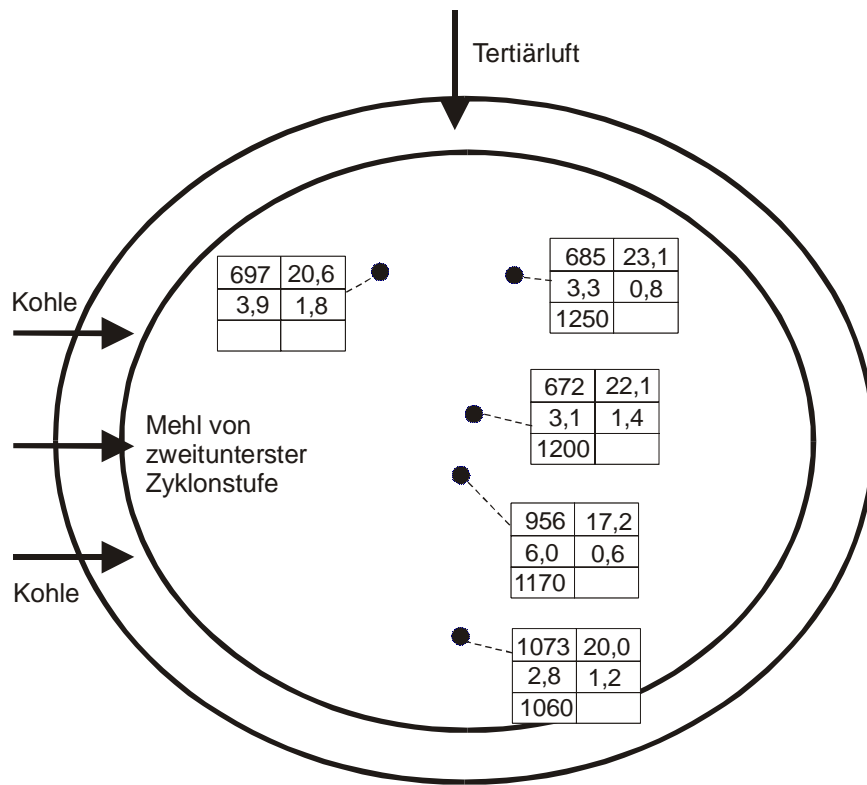


Abbildung A18:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Reduktionszone
Ofenanlage D

Versuch D2
Messstelle 3a

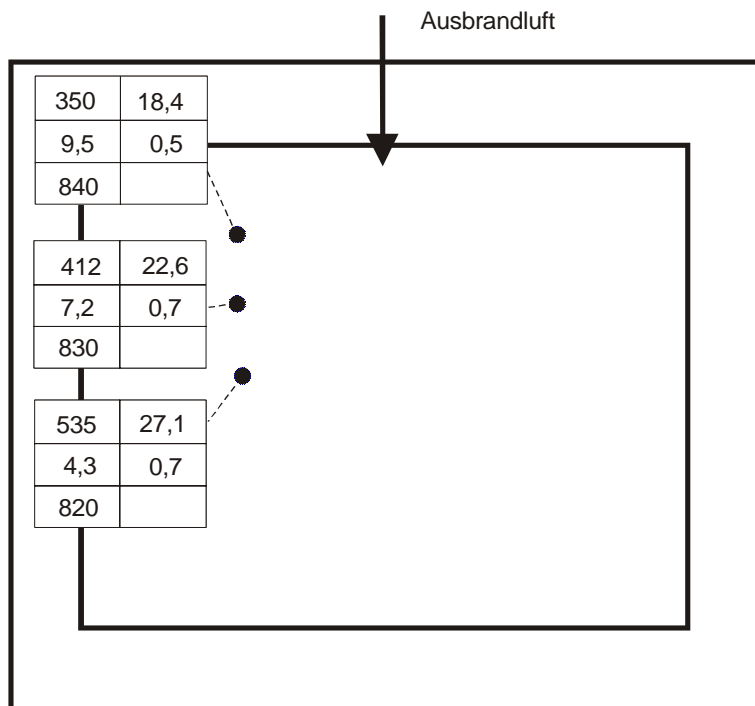


Abbildung A19:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Ausbrandzone
Ofenanlage D

Versuch D2
Messstelle 5

NO [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]
O ₂ [Vol.-%]	CO [Vol.-%]
Temp. [°C]	

→
Richtung Drehofen

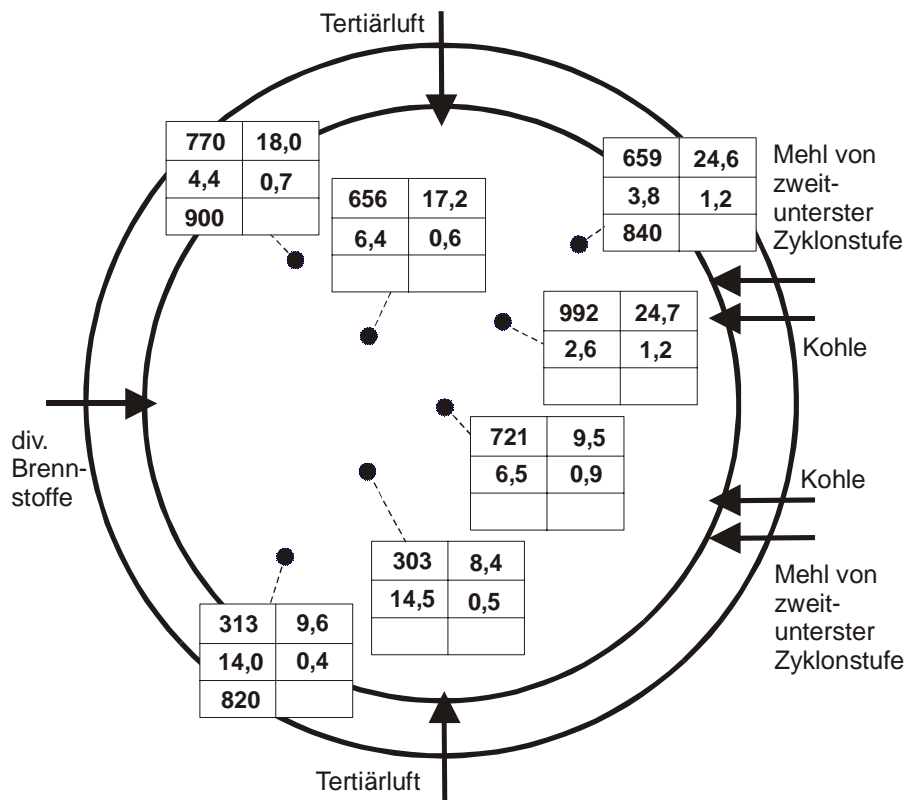


Abbildung A20:
gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Reduktionszone Ofenanlage E

Versuch E1
Messstelle 3a

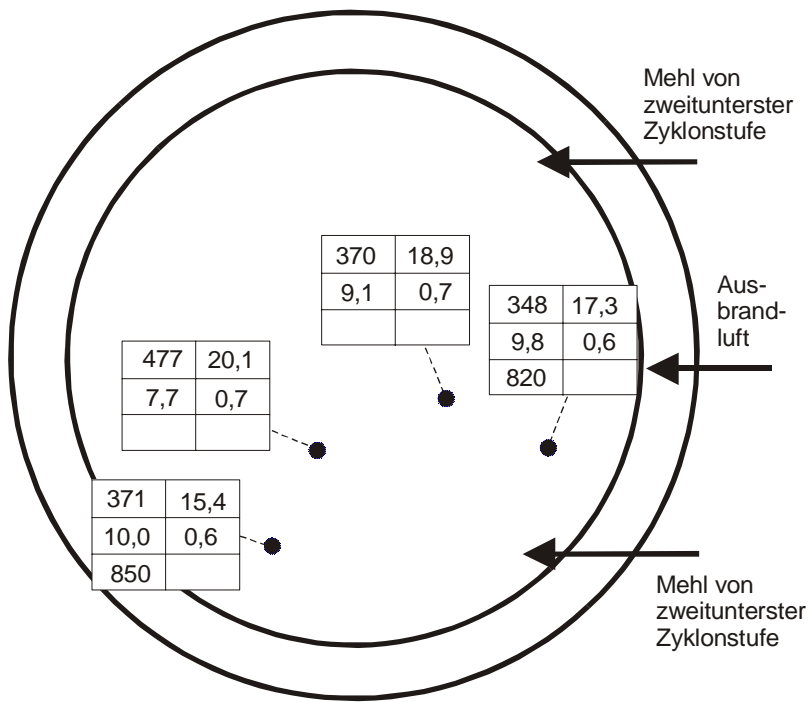


Abbildung A21:
gemessene Gaskonzentrationen und Temperaturen, Ausbrandzone Ofenanlage E

Versuch E1
Messstelle 5

NO [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]
O ₂ [Vol.-%]	CO [Vol.-%]
Temp. [°C]	

→
Richtung Drehofen

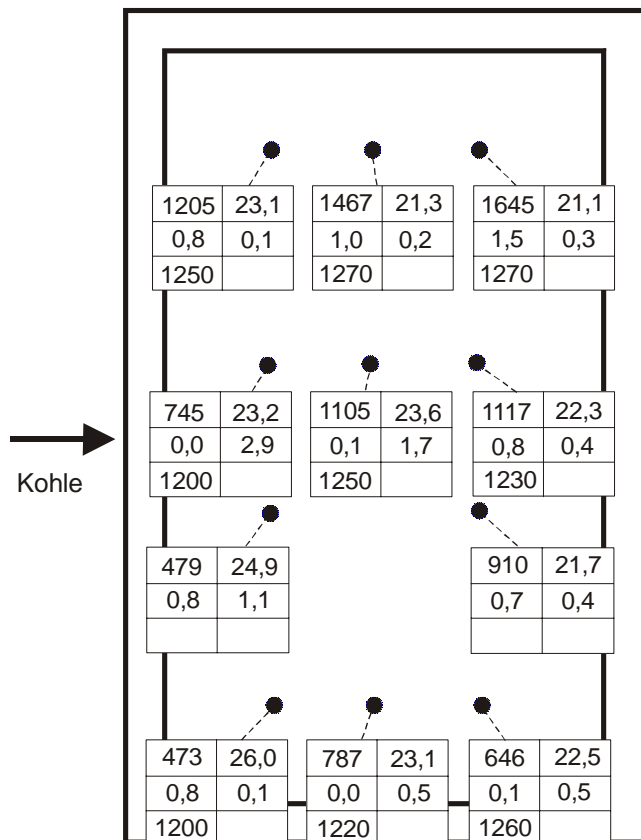


Abbildung A22:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Reduktionszone
Ofenanlage F

Versuch F0
Messstelle 3a

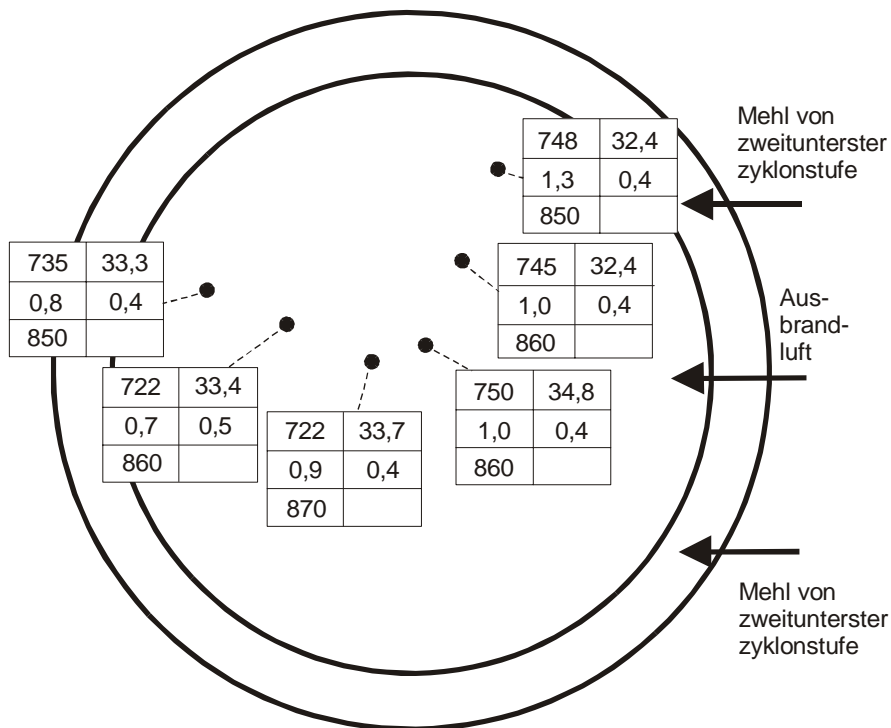


Abbildung A23:
gemessene
Gaskonzentrationen
und Temperaturen,
Ausbrandzone
Ofenanlage F

Versuch F0
Messstelle 5

NO [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]
O ₂ [Vol.-%]	CO [Vol.-%]
Temp. [°C]	

→
Richtung Drehofen

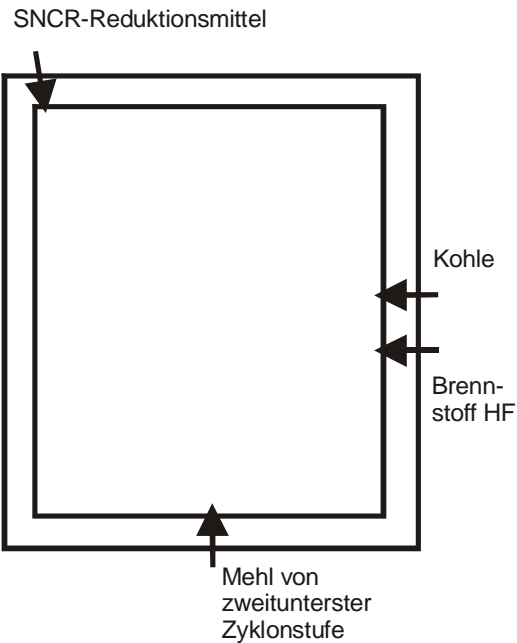


Abbildung A24: Position der Reduktionsmittel-Eindüsung bei Versuch C5 (Zugabe in die Reduktionszone)

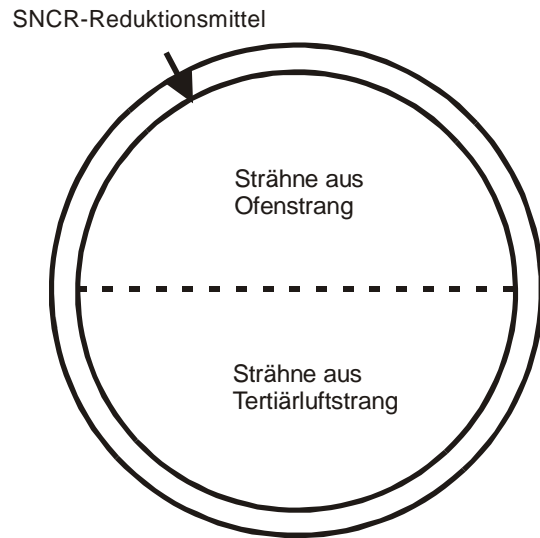


Abbildung A25: Position der Reduktionsmittel-Eindüsung bei Versuch C4 (Zugabe in die Ausbrandzone)

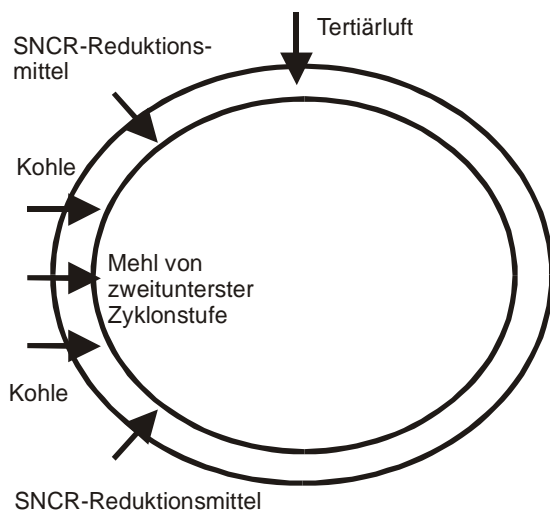


Abbildung A26: Position der Reduktionsmittel-Eindüsung bei den Versuchen D4 und D6 (Zugabe in die Reduktionszone)

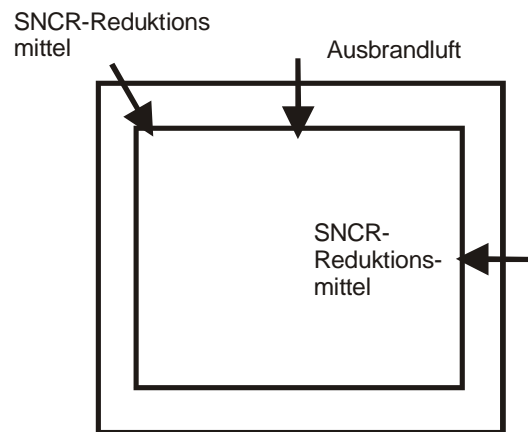


Abbildung A27: Position der Reduktionsmittel-Eindüsung bei den Versuchen D3 und D5 (Zugabe in die Ausbrandzone)

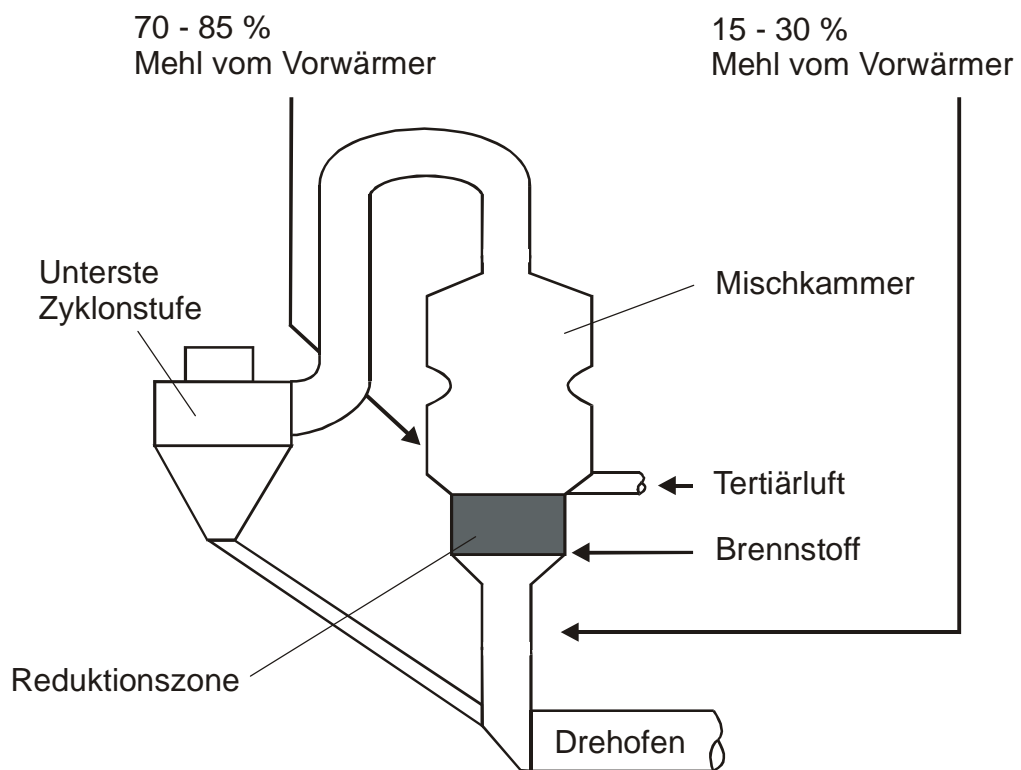


Abbildung A28: ILC-Low-NO_x-Calcinator der Firma F. L. Smidth & Co. (schematisch)