



Abschlussbericht

Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Technik bei einer klassischen Drehrohrofenanlage der Zementindustrie



vdz.

 **Märker** ... mehr als Zement

Umwelt**Spezial**



Abschlussbericht

Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Technik bei einer klassischen Drehrohrofenanlage der Zementindustrie

vdz.

Impressum

Abschlussbericht zum Forschungsprojekt:

„Möglichkeit und Grenzen der SNCR-Technik bei einer klassischen Drehrohrofenanlage der Zementindustrie“

im Zementwerk Harburg der Märker Zement GmbH

Fortsetzung der Langzeituntersuchungen

ISBN (Online-Version): 978-3-940009-33-3

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: (0821) 90 71 - 0

Fax: (0821) 90 71 - 55 56

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

Dr. Ing. Ute Zunzer (vdz), Dr. Ing. Martin Oerter (vdz), Gerald Ebertsch (LfU), Rainer Zwick (Märker Zement GmbH)

vdz. Forschungsinstitut der Zementindustrie – Umweltmessstelle

Tannenstraße 2

40476 Düsseldorf

Tel.: (0211) 4578 - 1

Fax: (0211) 4578 - 296

E-Mail: info@vdz-online.de

Internet: www.vdz-online.de

Märker Zement GmbH

Oskar-Märker-Str. 24

86655 Harburg

Tel.: (09080) 8-0

Fax: (09080) 8 - 370

E-Mail: info@maerker-grupe.de

Internet: www.maerker-gruppe.de

Druck:

Eigendruck Bayer. Landesamt für Umwelt

Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

November 2007

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1 | Projekthalt und Projektdurchführung | 5 |
| 2 | Einführung in die Problemstellung der Entstickung von Zementwerksabgasen | 6 |
| 2.1 | Stickstoffoxide | 6 |
| 2.2 | Rechtliche Vorgaben | 6 |
| 2.3 | Ursachen für die Entstehung von Stickstoffoxiden beim Klinkerbrennprozess | 7 |
| 2.4 | Maßnahmen zur Minderung der NO _x -Emissionen | 7 |
| 2.4.1 | Primärmaßnahmen | 7 |
| 2.4.2 | Sekundärmaßnahmen | 8 |
| 3 | Verfahrensbeschreibung der Drehrohrofenanlage sowie der SNCR-Anlage | 11 |
| 3.1 | Beschreibung der Drehrohrofenanlage | 11 |
| 3.2 | Maßnahmen zur NO _x - Minderung | 13 |
| 3.2.1 | Primärmaßnahmen | 13 |
| 3.2.2 | Sekundärmaßnahmen | 13 |
| 4 | Planung und Ablauf der Arbeiten | 16 |
| 5 | Darstellung der wesentlichen Untersuchungsergebnisse | 18 |
| 5.1 | Betriebsbedingungen während der Messungen | 18 |
| 5.2 | Ergebnisse der NO _x -Messungen im Ofeneinlauf sowie der Emissionsmessungen im Reingas | 19 |
| 5.2.1 | Stickstoffoxide und NH ₃ -Schlupf | 19 |
| 5.2.2 | Auswirkungen auf die SO ₂ - und CO-Emissionen | 24 |
| 6 | Berechnung von NO-Abbau, NH₃-Ausbeute und NH₃/NO-Molverhältnis | 25 |
| 7 | Untersuchung der Ammoniumgehalte in Feststoffen | 30 |
| 8 | Kostenabschätzung | 31 |
| 9 | Vergleichende Betrachtung der Umwelteinwirkungen von NO_x- und NH₃-Emissionen | 32 |
| 9.1 | Beitrag der Zementindustrie zu den NO _x - und NH ₃ -Emissionen in Bayern | 32 |
| 9.2 | Auswertung der Ergebnisse der Langzeituntersuchungen im Zementwerk Harburg im Hinblick auf die Minderung der Gesamtstickstoffemissionen | 33 |
| 10 | Zusammenfassende Bewertung | 36 |

1 Projektinhalt und Projektdurchführung

Im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt führte die Fa. Märker Zement GmbH im Jahr 2006 ein Forschungsprojekt zur Minderung der beim Brennen von Zementklinkern im Drehrohrofen entstehenden Stickstoffoxidemissionen durch. Im Projekt sollten die Möglichkeiten und Grenzen der an der Drehrohrofenanlage im Zementwerk Harburg installierten hocheffizienten SNCR-Anlage (Selective Non Catalytic Reduction) aufgezeigt werden. Ein Schwerpunkt des Projektes war es, im Dauerbetrieb im Reingas ein möglichst niedriges Emissionsniveau an Stickstoffoxidemissionen bei minimalem Ammoniakverlust zu erreichen.

Das auf sechs Monate angelegte Projekt war in zwei Phasen unterteilt. In der ersten Versuchsphase sollte zunächst über einen Zeitraum von drei Monaten ein NO_x -Zielwert¹ von 200 mg/m^3 als Tagesmittelwert eingehalten werden. In einem sich anschließenden weiteren Zeitraum von drei Monaten wurde die Einhaltung eines NO_x -Zielwertes von 350 mg/m^3 als Tagesmittelwert vorgegeben. Im Rahmen der beiden Versuchsphasen sollten die Auswirkungen des Reduktionsmitteleinsatzes (Ammoniakwasser) auf den Ammoniakverlust ermittelt werden. Zur Auswertung der Versuche wurden die NO_x -Emissionen im ungereinigten Abgas (Ofeneinlauf) und im Abgas nach der SNCR - Anlage (Reingas) mit kontinuierlich arbeitenden Emissionsmessgeräten ermittelt und aufgezeichnet. Im Reingas wurde zusätzlich der Ammoniakgehalt kontinuierlich gemessen. Darüber hinaus wurde der Ammoniumgehalt im Rohmehl bzw. im Elektrofilterstaub analytisch untersucht. Die für Zementwerke typischen Betriebsweisen wie Verbund- und Direktbetrieb, wurden jeweils getrennt nach Betriebszustand ausgewertet.

Das Forschungsprojekt führt ein mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz finanziertes Forschungsvorhaben aus dem Jahr 2004 fort, bei dem mit der bei der Fa. Märker Zement GmbH installierten SNCR-Anlage erstmals ein NO_x -Reingaswert von 200 mg/m^3 über den Zeitraum von einigen Tagen erreicht werden konnte. Da während der damaligen Versuchsphase im ungereinigten Abgas der Drehrohrofenanlage (Ofeneinlauf) ein sehr niedriges NO_x -Ausgangsniveau vorlag, waren die Ergebnisse jedoch nur eingeschränkt repräsentativ. Gleichzeitig stiegen der NH_3 -Verlust, insbesondere im Direktbetrieb, sowie der Ammoniumgehalt im Rohmehl und Elektrofilterstaub deutlich an.

Im vorliegenden Abschlussbericht werden die Ergebnisse der Langzeituntersuchungen dargestellt und die wesentlichen Kenndaten für den Betrieb der SNCR-Anlage auf einem dauerhaft niedrigen Emissionsniveau ermittelt. Zu den Kenndaten gehören im Wesentlichen die NO_x - Reduktionsrate, die NH_3 -Ausbeute sowie das über das eingesetzte Reduktionsmittel einzustellende NH_3/NO -Molverhältnis. Darüber hinaus werden die Betriebskosten sowie die spezifischen Kosten der Entstickung, bezogen auf eine Tonne Klinker, abgeschätzt.

¹ NO_x : Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, angegeben als Stickstoffdioxid

2 Einführung in die Problemstellung der Entstickung von Zementwerksabgasen

2.1 Stickstoffoxide

Mit dem Begriff Stickstoffoxide (NO_x) werden die Komponenten Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) zusammengefasst. NO_x -Emissionskonzentrationen werden üblicherweise als Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid ermittelt und durch molare Umrechnung als Stickstoffdioxid angegeben, um dadurch einen einheitlichen Bezug beim Vergleich mit Grenzwerten zu erhalten. Stickstoffoxide werden bei allen Hochtemperaturprozessen gebildet. Bei den hohen Temperaturen im Drehofen entsteht in erster Linie NO . Der Anteil liegt im Reingas einer Drehrohrofenanlage bei etwa 95 %, der Anteil an NO_2 beträgt etwa 5 %.

2.2 Rechtliche Vorgaben

Die Anforderungen zur Emissionsbegrenzung von Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen ergeben sich aus der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft). Beim Einsatz von Abfällen (Sekundärbrennstoffen) sind zudem die Anforderungen der Verordnung über die Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV einzuhalten. Die Novellierungen der TA Luft im Jahr 2002 sowie der 17. BImSchV im Jahr 2003 haben zu einer Absenkung der NO_x -Emissionsgrenzwerte für Zementöfen geführt. Für Anlagen zur Herstellung von Zementklinkern oder Zementen, in denen mehr als 60 % der jeweils gefahrenen Feuerungswärmeleistung über Abfälle gedeckt werden, gelten ab dem 31.10.2007 Emissionsgrenzwerte zwischen 200 - 500 mg/m^3 (Tagesmittelwert). Bei einem Abfalleinsatz in einem Anteil von 100% oder bei einem Einsatz von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen mit einem Anteil von 40 % an der gefahrenen Feuerungswärmeleistung ist grundsätzlich ein NO_x -Emissionsgrenzwert von 200 mg/m^3 als Tagesmittelwert einzuhalten. Die Entwicklung der NO_x -Grenzwerte in unterschiedlichen Regelwerken ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1: Entwicklung der NO_x -Grenzwertsituation für Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie in Deutschland (Bezugssauerstoffgehalt 10%)

| Regelwerk | Jahr | NO_x -Emissionsgrenzwert | |
|---|------|-----------------------------------|---|
| Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft | 1986 | 1,3 g/m^3 | Zyklonvorwärmer mit Abwärmenutzung |
| | | 1,8 g/m^3 | Zyklonvorwärmer ohne Abwärmenutzung |
| | | 1,5 g/m^3 | Rostvorwärmer |
| Dynamisierte TA Luft | 1990 | 0,5 g/m^3 | Neuanlagen |
| | | 0,8 g/m^3 | Altanlagen |
| TA Luft | 2002 | 500 mg/m^3 | Für Neuanlagen, ab 30.10.2007 für Altanlagen |
| 17. BImSchV | 2003 | 500 mg/m^3 | Bis zu einem Abfallanteil ≤ 60 % |
| | | 200 – 500 mg/m^3 | Abfallanteil > 60 % Mischgrenzwertberechnung; mit Übergangsfrist bis 30.10.2007 |
| | | 200 mg/m^3 | Anteil an besonders überwachungsbedürftigen Abfällen > 40 % |

2.3 Ursachen für die Entstehung von Stickstoffoxiden beim Klinkerbrennprozess

Beim Klinkerbrennprozess sind in der Hauptfeuerung einer Drehrohrofenanlage aus Qualitätsgründen hohe Flammentemperaturen und Luftüberschuss erforderlich. Dabei bildet sich aus Sauerstoff und Stickstoff aus der Verbrennungsluft vor allem sogenanntes thermisches NO. Die Reaktion ist temperaturabhängig, mit steigender Temperatur nimmt die Menge des gebildeten NO stark zu.

Auch aus dem im Brennstoff vorhandenen Stickstoff wird NO gebildet. Dieses sogenannte „Brennstoff-NO“ ist bei Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie im Bereich der Primärfeuerung allerdings von untergeordneter Bedeutung. Bei Drehrohrofenanlagen mit Calcinatorfeuerung kann für den Bereich der Zweitfeuerung der Einfluss des Brennstoff-NO eine Rolle spielen.

Die NO_x-Konzentrationen im Abgas von Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie liegen ohne Minderungsmaßnahmen bei 0,8 bis 1,8 g/m³ (angegeben als NO₂).

2.4 Maßnahmen zur Minderung der NO_x-Emissionen

Aus wirtschaftlichen Gründen werden zur NO_x-Minderung zunächst die möglichen prozessintegrierten Maßnahmen ausgeschöpft. Hierzu zählen:

- Vergleichmäßigung und Optimierung der Ofenmehlaufgabe bzw. der Brennstoffaufgabe
- gleichmäßige Ofenfahrweise (Expertensystem bzw. Schulung der Leitstandfahrer)
- NO_x-arme Feuerungstechnik
- Flammenkühlung
- Einsatz von Mineralisatoren (z.B. Zugabe von CaF₂-haltigen Sekundärrohstoffen zum Ofenmehl)

Falls die Maßnahmen nicht ausreichen, um die geforderten Grenzwerte einhalten zu können, kommen Sekundärmaßnahmen zum Einsatz. Hierzu zählen:

- gestufte Feuerungstechnik
- selektive-nichtkatalytische Reduktion (SNCR-Verfahren)

Als weitere Maßnahme kommt die selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) in Frage. Dieses Verfahren ist an einer Drehrohrofenanlage in Deutschland und seit Ende 2006 in einem italienischen Zementwerk installiert. Bei beiden Anlagen wurden im Dauerbetrieb Reingas NO_x-Emissionswerte im Bereich von 500 mg/m³ bei vernachlässigbarem Ammoniakschlupf erreicht. Langzeiterfahrungen mit NO_x Emissionswerten deutlich unterhalb von 500 mg/m³ liegen derzeit nicht vor. Die Frage darüber, inwieweit die SCR-Technik für die Zementindustrie als „Stand der Technik“ anzusehen ist, wird derzeit bei der Überarbeitung des BAT-Referenzdokuments in Sevilla intensiv diskutiert.

2.4.1 Primärmaßnahmen

Die erste primäre Maßnahme zur NO_x-Minderung ist die Vergleichmäßigung und Optimierung des Ofenbetriebs. Durch die Vergleichmäßigung der Stoffströme sowie eine optimale Betriebsweise der Drehrohrofenanlage wird es möglich, den Luftüberschuss zu minimieren und die NO_x-Bildung soweit wie möglich einzuschränken. Expertensysteme können helfen, prozessbedingte Spitzen in den Stoff- und Gasströmen zu verringern. Einer nahstöchiometrischen Ofenfahrweise sind jedoch dadurch Grenzen gesetzt, dass aus Qualitätsgründen der Klinker in oxidierender Ofenatmosphäre gebrannt werden muss.

Bei Low-NO_x-Brennern wird im Vergleich zu konventionellen Brennern der Primärluftanteil deutlich reduziert und der Zündabstand der Flamme vom Brenner verringert. Beide Maßnahmen tragen dazu bei, die Entstehung von NO_x zu verringern.

Durch den Einsatz von Mineralisatoren kann die Sinterzonentemperatur in gewissem Umfang gesenkt und die NO-Bildung tendenziell verringert werden. Die Zugabe von Wasser zum Brennstoff oder direkt zur Drehofenflamme führt ebenfalls zu einer gewissen Temperaturabsenkung. Beide Verfahren werden allerdings nur in Einzelfällen eingesetzt.

2.4.2 Sekundärmaßnahmen

Gestufte Feuerungstechnik

Die gestufte Feuerungstechnik kommt nur bei Wärmetauscheröfen mit Vorcalcinator und Tertiärluftleitung zur Anwendung. Ein Einsatz an Rostvorwärmeröfen ist nicht möglich. Bei Zyklonvorwärmeröfen ohne Vorcalcinator sind bei einem nachträglichen Einbau einer gestuften Zweitfeuerung erhebliche Anlagenänderungen und Umbauten notwendig.

Das in der Hauptfeuerung gebildete NO kann abgebaut werden, indem im Calcinator durch Brennstoffzugabe zunächst eine reduzierende Atmosphäre geschaffen wird, in der NO durch Reaktionen z. B. mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen oder stickstoffhaltigen Radikalen zu molekularem Stickstoff reduziert wird. In einer weiteren Stufe erfolgt der Ausbrand der Abgase unter Luft- und ggf. weiterer Brennstoffzugabe.

Die Temperaturen im Calcinator liegen oberhalb von 1000 °C; die mittlere Verweilzeit der Gase beträgt etwa 4 s.

Selektive nicht-katalytische Reduktion

Das Prinzip der selektiven nicht-katalytischen Reduktion beruht darauf, dass in einem bestimmten Temperaturbereich eine selektive Umsetzung eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels, meist NH₃, mit NO erfolgen kann. Dabei werden zunächst NH₂-Radikale gebildet, die mit NO in Gegenwart von Sauerstoff zu molekularem Stickstoff und Wasser reagieren.

Die Reaktion ist stark temperaturabhängig. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 800 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, dass es zu Emissionen von nicht umgesetztem Ammoniak, sogenanntem „NH₃-Schlupf“ kommen kann. Erst ab 800 °C werden aus NH₃ größere Mengen NH₂ gebildet und damit ein merklicher NO-Abbau möglich. Oberhalb von etwa 1 250 °C führt die Oxidation von NH₃ zu einer zusätzlichen NO-Bildung. Auch ein erhöhtes NH₃/NO-Molverhältnis von über 1,2 kann NH₃-Schlupf verursachen.

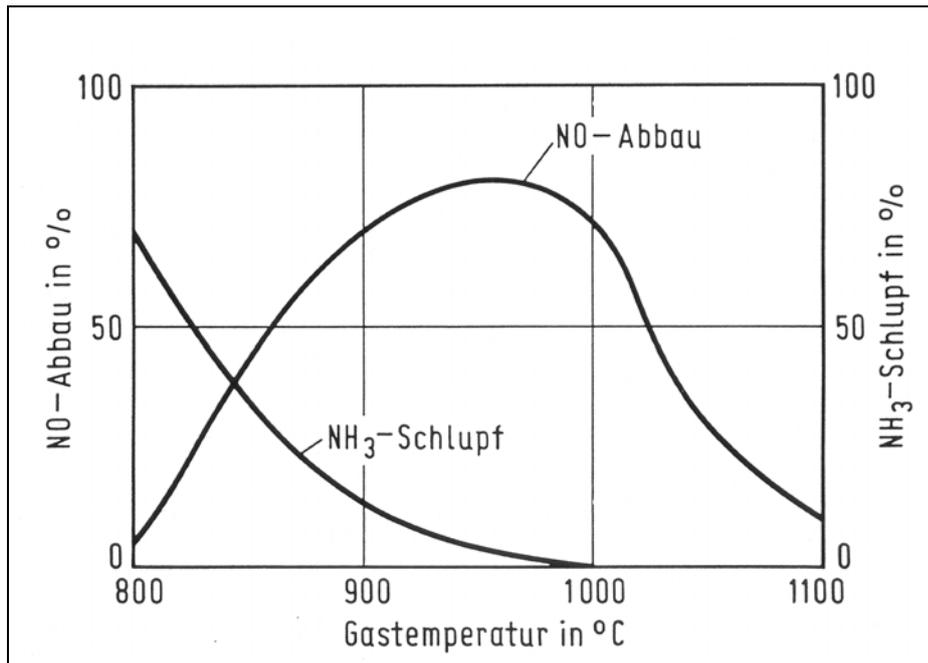


Abb. 1:
NO-Abbau und NH₃-Schlupf als Funktion der Temperatur

Optimale Bedingungen für die Reduktion von NO mit NH₃ liegen im sogenannten „Temperatur-Fenster“ von etwa 900 bis 1 000 °C vor. Die sogenannten Nebenreaktionen führen dazu, dass auch innerhalb des Temperaturfensters eine stöchiometrische Umsetzung des Reduktionsmittels von 100 % nicht möglich ist. Theoretische Abschätzungen ergeben Ausbeuten von maximal 80 %, die jedoch unter technischen Bedingungen nicht erreicht werden können.

Der günstige Temperaturbereich von etwa 900 – 1 000 °C liegt bei Drehrohrofenanlagen mit Zyklonvorwärmern üblicherweise im Bereich des Gassteigschachts vor. Anlagen mit Rostvorwärmern zeigen im Übergangsbereich von Rostvorwärmer und Ofeneinlauf um etwa 150 °C höhere Temperaturen.

Das am häufigsten verwendete NH₃-haltige Reduktionsmittel ist 25-%ige Ammoniakwasserlösung. Darüber hinaus können auch Harnstofflösung, getrockneter Harnstoff oder stickstoffhaltige Abwässer aus anderen Produktionsprozessen verwendet werden.

Die SNCR-Technik wird zwischenzeitlich an ca. 100 Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie in Europa eingesetzt. Die vorliegenden Betriebserfahrungen zeigen, dass das mit dem SNCR-Verfahren erreichbare NO_x-Emissionsniveau stark vom NO_x-Gehalt im Ofeneinlauf (ohne Minderungsmaßnahme) abhängt. In den meisten Fällen ließen sich mit Hilfe des SNCR-Verfahrens NO_x-Minderungsraten von 50 bis 60 % (teilweise auch noch darüber) erreichen. Dabei ist bei hohem NO_x-Ausgangsniveau auch das erreichbare Emissionsniveau höher als bei Ofenanlagen mit geringeren NO_x-Ausgangskonzentrationen.

Die bislang in der Zementindustrie installierten SNCR-Anlagen sind dafür ausgelegt, NO-Minderungsraten zwischen 10 und 50 % und ein NO_x-Emissionsniveau von 500 mg/m³ als Tagesmittelwert einzuhalten. Mit dem steigenden Einsatz geeigneter Abfälle ist aufgrund der Vorgaben der 17. BImSchV eine weitere Reduzierung der NO_x – Emissionen erforderlich (siehe Abschnitt 2.2).

Die SCR-Technik liegt in den Investitionskosten derzeit über den Kosten der SNCR-Technik, bei jedoch niedrigeren Betriebskosten. Platzgründe bei bestehenden Anlagen können in Abhängigkeit des Einzelfalls gegen die Nachrüstung eines SCR-Katalysators sprechen.

Die folgende Tabelle zeigt die mit dem Einsatz der unterschiedlichen NO_x-Minderungsverfahren verbundenen Kosten.

Tab. 2: Kosten der unterschiedlichen NO_x-Minderungstechniken

| Maßnahmen | Verfahren | Kosten ¹⁾ | | |
|-------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------|
| | | Anlagenbauart | Investitionskosten | Betriebskosten |
| Primärmaßnahmen | Flammenkühlung | alle | bis zu 0,2 | bis zu 0,5 |
| | Low-NO _x -Brenner | alle | 0,45 | 0,07 |
| Sekundärmaßnahmen | Stufenverbrennung | Calcinator | 0,1 - 2 | - |
| | | Vorwärmer | 1 - 4 | - |
| | SNCR | Zyklonvorwärmer mit Calcinator | 0,5 - 1,2 | 0,1 - 1,7 |
| | SNCR | Rostvorwärmer ohne Zweitfeuerung | 0,5 | 0,84 |
| | SCR | alle | 2,5 (UBA) 3,2 - 4,2 (VDZ) | 0,3 - 0,5 0,5 - 0,9 |

¹⁾ Investitionskosten in 10⁶ Euro und Betriebskosten in Euro/t Klinker

Quelle: Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries (Pre-draft review November 2006)

Die Investitions- und Betriebskosten sind ungeprüft aus dem Entwurf des BAT-Referenzdokumentes (Stand November 2006) zur bestverfügbaren Technik in der Zement- und Kalkindustrie entnommen worden.

3 Verfahrensbeschreibung der Drehrohrofenanlage sowie der SNCR-Anlage

3.1 Beschreibung der Drehrohrofenanlage

Die Drehrohrofenanlage der Fa. Märker Zement GmbH arbeitet nach dem Trockenverfahren und besteht aus einem vierstufigen, doppelsträngigen Zyklonvorwärmer, Drehofen und Satellitenkühler mit einer Klinkerleistung von 3000 t/d. Die folgenden Verfahrensfliessbilder verdeutlichen den Ablauf des Produktionsprozesses. Zudem ist die unterschiedliche Führung der Ofenabgase im Verbund- und Direktbetrieb dargestellt.

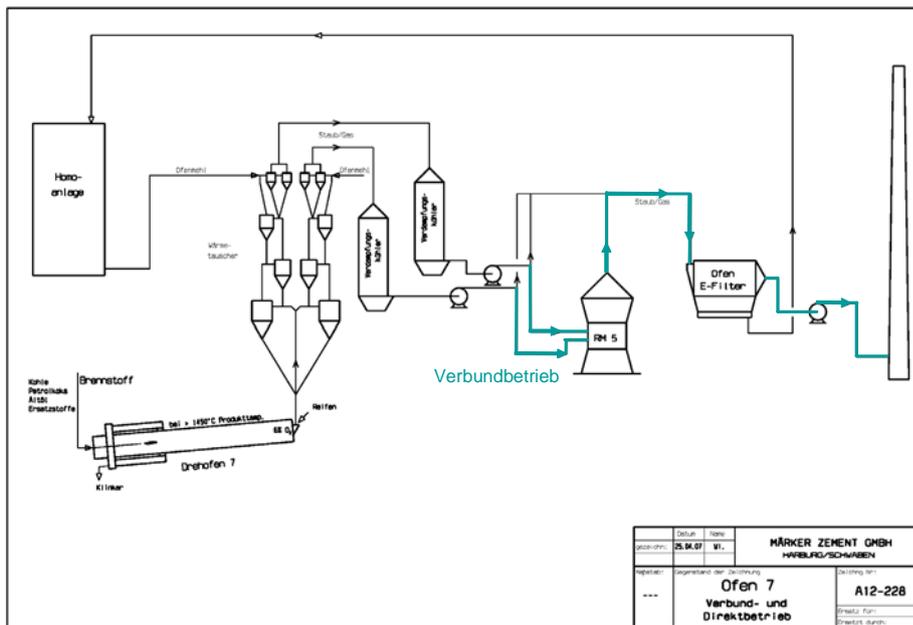


Abb. 2: Verfahrensfliessbild mit Abgasführung im Verbundbetrieb

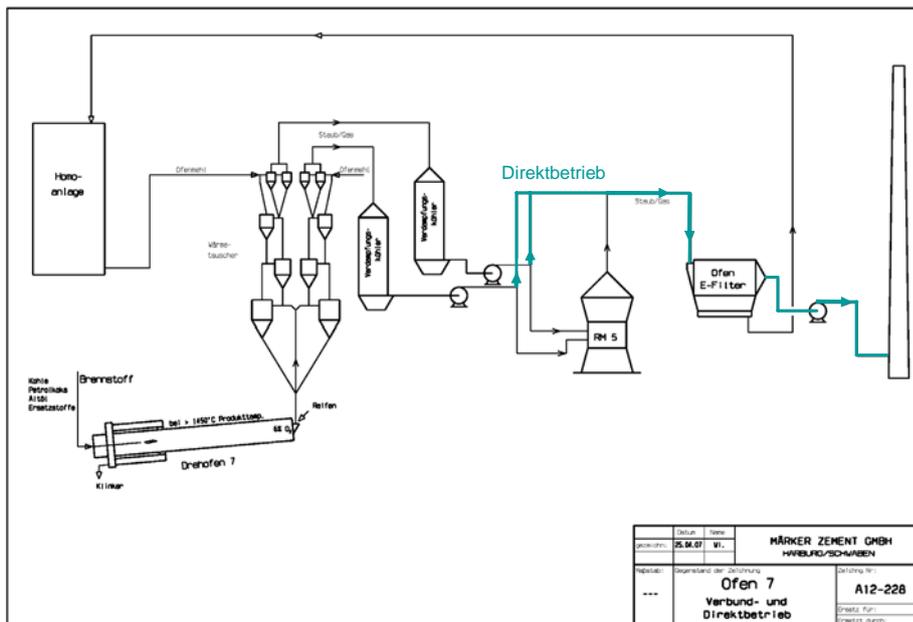


Abb. 3: Verfahrensfliessbild mit Abgasführung im Direktbetrieb

Stoffströme

Die Rohstoffe Kalkstein/Ton und verschiedene Korrekturmaterialien werden in der Rohmühle gemahlen und von dort in ein Rohmehlsilo gefördert. Über eine Dosierstation wird das Rohmehl dem Zyklonvorwärmer aufgegeben und vom heißen Drehofenabgas im Gegenstrom erhitzt. Die Entsäuerung des Kalksteins erfolgt überwiegend im Vorwärmer. Im Drehrohrofen wird das Brenngut dann bei ca. 1 450 °C zu Klinker gesintert. Am Ofenauslauf fällt der gebrannte Klinker in einen Satellitenkühler und wird dort mit Umgebungsluft abgekühlt. Bis zur Zementmahlung wird der Zementklinker in Silos zwischengelagert.

Gasströme

Das heiße Drehofenabgas (Ofeneinlauf) durchströmt den Zyklonvorwärmer im Gegenstrom zum Rohmehl. Nach den obersten Zyklonstufen wird das Ofenabgas nach Strängen getrennt, in zwei Verdampfungskühler geleitet und bei Verbundbetrieb zur Trocknung des Rohmaterials der Rohmühle zugeführt. Ein Teilgasstrom vom Ofenabgas kann ferner in der Kohlenmühle zur Trocknung der Rohkohle verwertet werden. Anschließend werden die Abgase der Rohmühle in das Drehofenelektrofilter geleitet und entstaubt. Die Abgase der Kohlenmühle werden separat in einem Elektrofilter gereinigt. Die gereinigten Abgase gelangen gemeinsam über den Reingaskamin des Drehofens ins Freie.

Bei Direktbetrieb werden die Abgase des Drehofens direkt im Verdampfungskühler konditioniert und im anschließenden Elektrofilter entstaubt.

Ofenfeuerung

Die am Ofenauslauf installierte Hauptfeuerung (Mehrkanalbrenner) des Drehofens kann mit den genehmigten Brennstoffen betrieben werden. Am Ofeneinlauf werden über die installierte Doppelpendelklappe Ganzreifen dem Drehofen aufgegeben. Ein hoher Anteil (> 60 %) der Feuerungswärmeleistung wird über Sekundärbrennstoffe gedeckt.

Technische Daten der Anlage

Vorwärmer

| | |
|-------------|--|
| Hersteller: | FLS |
| Baujahr: | 1974 |
| Bauart: | vierstufiger Zyklonvorwärmer, zweisträngig |

Drehofen

| | |
|-------------------------|--|
| Hersteller: | FLS |
| Baujahr: | 1972 |
| Bauart: | Drehrohrofen mit Zyklonvorwärmer |
| Durchmesser: | 5,5 m |
| Länge: | 89 m / 117 m |
| Feuerungswärmeleistung: | 117 MW |
| Klinkernennleistung: | 3 000 t/d (Werksangabe) |
| Brennstoffe: | Ofenkopf: Kohle, Erdgas, Heizöl „S“ und -Altöl / Lösemittel, Altholz, feste Sekundärbrennstoffe, Ofeneinlauf: Ganzreifen |

Brenner

| | |
|-------------|---|
| Hersteller: | Rockteq |
| Baujahr: | 2005 |
| Brennertyp: | Low-NO _x -Brenner, 6-Kanal-Brenner |

Klinkerkühler

| | |
|-----------------------|------------------|
| Hersteller: | FLS |
| Baujahr: | 1974/1986/1987 |
| Bauart: | Satellitenkühler |
| Anzahl der Kühlrohre: | 10 |
| Abmessungen: | Ø 2,25 m x 22 m |
| Neigung: | 3,5 % |

3.2 Maßnahmen zur NO_x- Minderung**3.2.1 Primärmaßnahmen**

An der Drehrohrofenanlage im Zementwerk Märker sind verschiedene Primärmaßnahmen umgesetzt worden, um die NO_x-Bildung in der Haupt- und Zweitfeuerung und damit das NO_x-Ausgangsniveau im ungereinigten Ofenabgas möglichst niedrig zu halten. Zu den eingesetzten Maßnahmen gehört zunächst die Vergleichmäßigung des Ofenbetriebs. Um dem Brennprozess eine möglichst homogene Rohmehlmischung zuführen zu können, wird die standortbedingt schwierige Rohstoffaufbereitung mit einem Crossbeltanalyser und einem Rundmischbett durchgeführt. Für die Zugabe aller Brennstoffe stehen hochmoderne Dosiersysteme zur Verfügung.

Als weitere Maßnahme erfolgt die Verbrennung in der Primärfeuerung über einen Low-NO_x-Brenner. Durch die besondere Konstruktion dieses Brenners wird die Entstehung von NO_x in der Primärfeuerung verringert. Darüber hinaus führt eine Kühlung der Flamme mittels Wassereindüsung dazu, dass die Flammentemperatur in gewissem Umfang abgesenkt und dadurch ebenfalls eine geringere NO_x-Bildung erreicht wird.

Darüber hinaus führt die Konzeption der Ofenanlage im Zementwerk Märker (langes Drehrohr 89 m, Satellitenkühler) dazu, dass die NO-Bildung in der Hauptfeuerung im Vergleich zu anderen Drehrohrofenanlagen tendenziell geringer ausfällt. Satellitenkühler weisen grundsätzlich eine etwas geringere Sekundärlufttemperatur auf als z.B. Rostkühler. Da die Sekundärluft als Verbrennungsluft in der Hauptfeuerung verwendet wird, liegt das Temperaturniveau in der Feuerung damit insgesamt etwas niedriger.

Darüber hinaus führt die Verwendung von Altreifen dazu, dass in der Zweitfeuerung zeitweise reduzierende Bedingungen auftreten. Unter reduzierenden Bedingungen werden auch in der Zweitfeuerung tendenziell Stickoxide reduziert.

3.2.2 Sekundärmaßnahmen

Bei der Fa. Märker wird eine hocheffiziente SNCR-Anlage eingesetzt. Als Reduktionsmittel wird Ammoniakwasser (Ammoniakgehalt: 25 %) eingesetzt.

Eine Pumpstation fördert das Ammoniakwasser aus einem Lagertank zunächst in einen Vorlagebehälter im Wärmetauscherturm. Dort befindet sich eine Regelstation, die den Ammoniakwasserdurchfluss der insgesamt 8 Injektionsdüsen regelt. Für jede Düse beträgt die maximale Durchflussmenge 500 l/h Ammoniakwasser. Die aktuelle Eindüsungsrate an jeder Düse wird in Abhängigkeit vom gemessenen Temperaturfenster eingestellt. Jede Düse kann in 3 Stufen (wenig, mittel, viel) geregelt werden.

Die Anordnung der Lanzen ist an die Temperaturverteilung im Gassteigschacht der Drehrohrofenanlage angepasst. Die Eindüsung erfolgt auf 3 Ebenen. Auf der 17 m-Bühne sind drei Lanzen auf der Ofenseite des Gassteigschachts installiert. Aus Messungen ist bekannt, dass in diesem Bereich im

Ofen abgewandten Teil des Gassteigschachts Gastemperaturen vorliegen, die für die NO_x-Reduktion mit Ammoniakwasser zu hoch sind. Weitere Lanzen befinden sich auf der 24 m-Bühne auf der Ost- und Westseite des Ofens. Darüber hinaus sind zwei Lanzen auf der 27 m-Bühne auf der Ofen abgewandten Seite installiert. Für die Ansteuerung der Düsen nutzt das System verschiedene Prozessgrößen, u. a. den Brennstoffmassenstrom, die Art des Brennstoffs, die NO_x- und NH₃-Messwerte im Reingas sowie verschiedenen Prozesstemperaturen. Als Zielwert wird der Regelung die NO_x-Konzentration im Reingas als Tagesmittelwert vorgegeben.

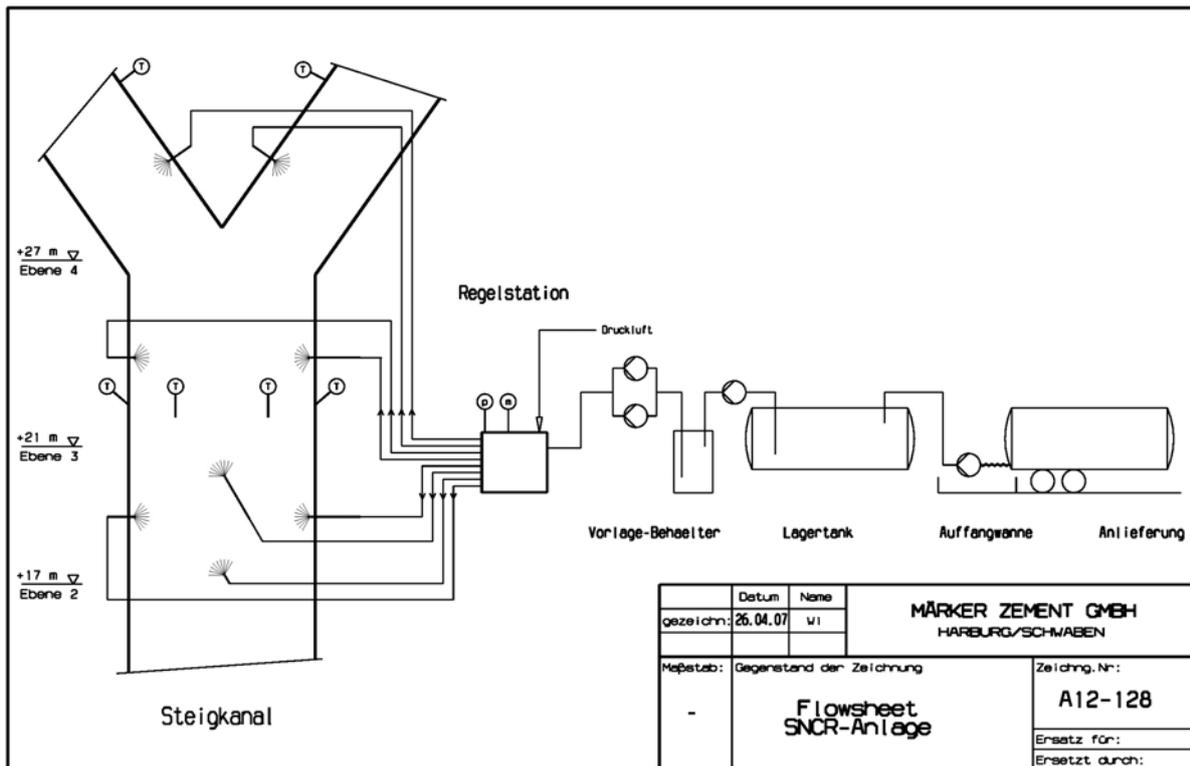


Abb. 4: Schematische Darstellung der SNCR-Anlage

Die SNCR-Anlage wurde im Jahr 2002 installiert. Die Investitionskosten betragen 557.000 €

Zusätzlich fielen in den Jahren 2002 bis 2006 insgesamt ca. 270.000 € Reparaturkosten sowie Kosten für weitere Optimierungsmaßnahmen an. Der Stromverbrauch der SNCR-Anlage (Pumpenstation, Spülluftgebläse, Zerstäuberluft) beträgt etwa 58 kW. Die Stromkosten betragen bei 10 Cent pro kWh demnach ca. 5,86 €/h. Die Kosten für die Ammoniakwasserlösung sind abhängig von der Höhe des erforderlichen NO-Abbaus. Die 25%ige Ammoniakwasserlösung kostete zum Zeitpunkt der Versuche etwa 93 €/t.



Abb. 5:
Injektoren auf der
17 m-Bühne



Abb. 6: Injektoren und Temperaturmessstellen auf der 27 m-Bühne



Abb. 7:
Injektoren und Tempe-
raturmessstellen auf
24 m

4 Planung und Ablauf der Arbeiten

Die Arbeiten wurden von der Märker Zement GmbH gemeinsam mit dem Forschungsinstitut der Zementindustrie als Unterauftragnehmer geplant und mit dem Landesamt für Umwelt abgestimmt. Der den Untersuchungen zugrunde liegende Versuchsplan ist diesem Bericht als Anhang beigefügt. Für die Durchführung des Projektes und des Vorgängerprojektes wurden mit Projektmitteln Messgeräte und Auswerteeinrichtungen zur kontinuierlichen Ermittlung des NO_x-Gehaltes im Ofeneinlauf und zur kontinuierlichen Ermittlung des NH₃-Gehaltes im Abgaskamin eingebaut. Ein Messgerät zur Ermittlung des NO_x-Gehaltes im Reingas (Abgaskamin) war bereits vorhanden.

Tab. 3: Eingesetzte kontinuierliche Messgeräte

| Komponente | NO | NH ₃ | NO |
|------------------|---------------------------|---|---------------------------|
| Messstelle | Reingas | Reingas | Ofeneinlauf |
| Gerätehersteller | Siemens AG | Siemens AG | Siemens AG |
| Gerätetyp | Ultramat 6 | LDS 3000 | Ultramat 5 E |
| Messprinzip | extraktiv | In-situ | extraktiv |
| Messgröße | Stickstoffmonoxid | NH ₃ | Stickstoffmonoxid |
| Eignungsgeprüft | GMBI 1999, Nr. 22, S. 447 | keine | GMBI 1999, Nr. 22, S. 447 |
| Kalibriert am | 01/2007 | Jährlich Funktionsprüfung mit Vergleichsmessungen | wird vom Werk abgeglichen |
| Kalibriert neu | 05/2007 | keine | keine |

Bei der NO_x-Messung wird jeweils nur NO gemessen und das Messsignal im Messwertrechner gemäß nachfolgender Formel in NO₂ umgerechnet.

$$c(\text{NO}_2) \text{ in mg/m}^3 = c(\text{NO}) \cdot \frac{46}{30} \text{ in mg/m}^3$$

c(NO₂): berechnete NO₂-Konzentration

c(NO): gemessene NO-Konzentration

Molmasse NO₂ = 46 kmol/kg

Molmasse NO = 30 kmol/kg

Da der tatsächliche NO₂-Anteil im Abgas von Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie weniger als 5 % beträgt, kann dieser Anteil im Rahmen der nachfolgenden Versuchsauswertung vernachlässigt werden.

Die angegebenen Konzentrationen (Reingas und Ofeneinlauf) beziehen sich jeweils auf Normbedingungen (273 K, 1013 mbar, trockenes Gas). Eine Sauerstoffbezugsrechnung für die im Reingas gemessenen Emissionskonzentrationen wird nur für die Zeiträume durchgeführt, in denen der gemessene Sauerstoffgehalt über 10 Vol.-% liegt. Sauerstoffgehalte über 10 Vol.-% treten im Abgas der Drehrohrofenanlage im Zementwerk Märker nur selten auf, insbesondere bei An- und Abfahrvorgängen.

Die Lage der Messstellen zeigt die folgende Abbildung:

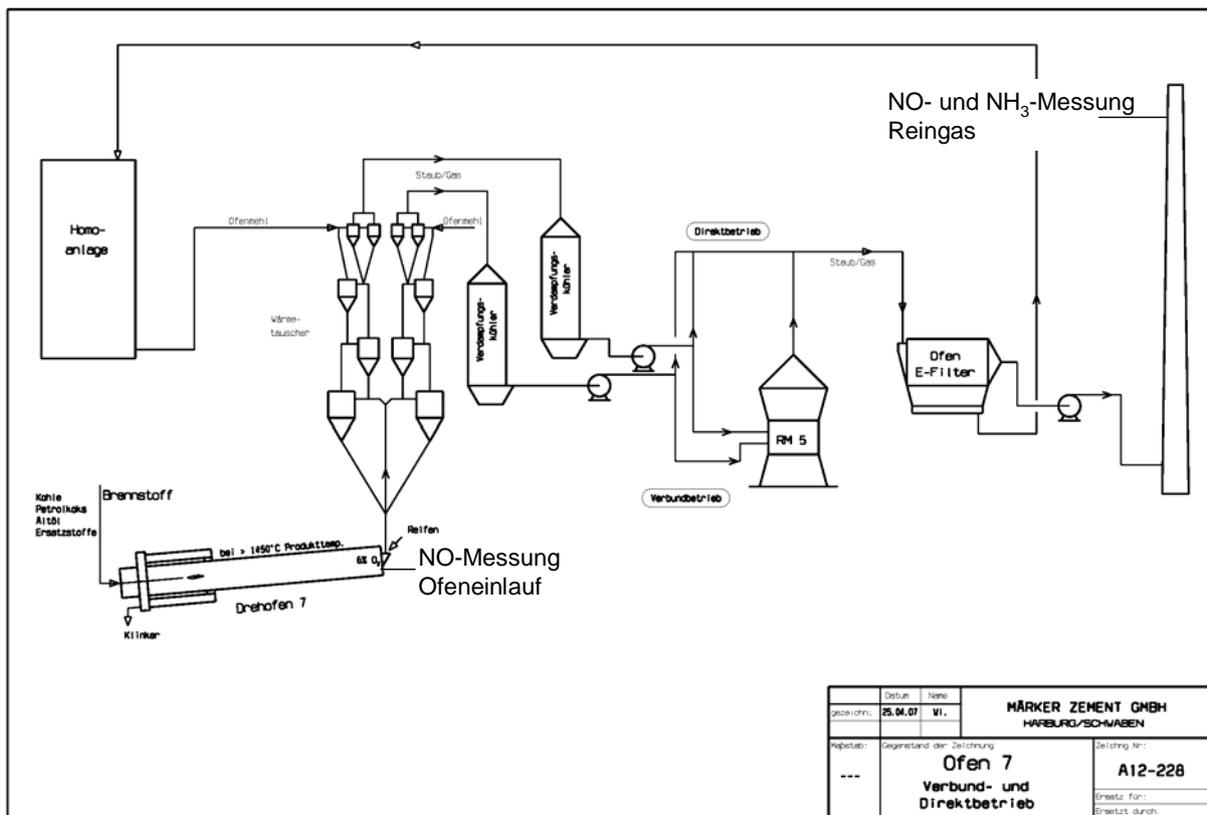


Abb. 8: Lage der Messstellen im Reingas und Ofeneinlauf

Die Feststoffe Rohmehl und Elektrofilterstaub wurden während des Versuchszeitraums täglich beprobt und die Einzelproben zu Wochendurchschnittsproben vereinigt. Die Proben wurden jeweils nach dem Elektrofilter vom Rohmehlrücklaufband entnommen. In allen Wochendurchschnittsproben wurde der Gehalt an oberflächlich gebundenem Ammonium (NH_4^+) mittels Natronlaugeaufschluss² und anschließender photometrischer Bestimmung ermittelt.

Der Zeitraum der Langzeituntersuchungen erstreckte sich vom 03.04.2006 bis zum 08.10.2006 und wurde in zwei Versuchsabschnitte unterteilt. In den ersten drei Monaten (03.04. bis 08.07.2006) wurde ein NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3 eingestellt, in der Zeit vom 09.07 bis 08.10.2006 ein NO_x -Zielwert von 350 mg/m^3 .

² Rechenberg, W.: Die Bestimmung von Ammonium in Rohstoffen und Stäuben der Zementherstellung; ZKG 49 (1987), H. 11, S. 567 - 570

5 Darstellung der wesentlichen Untersuchungsergebnisse

5.1 Betriebsbedingungen während der Messungen

Die Ofenanlage wurde während der 6-monatigen Versuchsphase weitgehend stabil betrieben. In der Zeit vom 24.05. bis 04.06.2006 und vom 23.07. bis 07.08.2006 kam es zu einem kompletten Ofenstillstand. Darüber hinaus fiel vom 13.07. bis 18.07.2006 die Messdatenerfassung aus, so dass für diesen Zeitraum keine Messdaten vorliegen.

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Klinkerleistung sowie die Massenströme der eingesetzten Brennstoffe während des Versuchszeitraums dargestellt. Die Anlage wurde während der Versuche im Bereich der maximalen Klinkerleistung (125 t/h) betrieben.

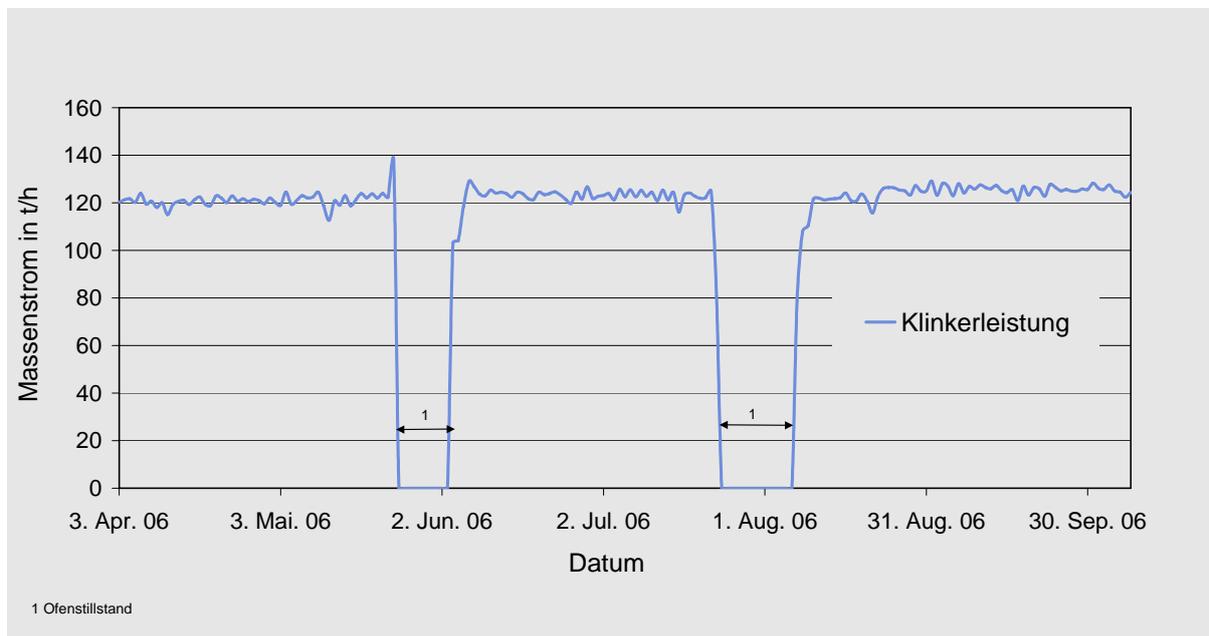


Abb. 9: Klinkerleistung im Versuchszeitraum

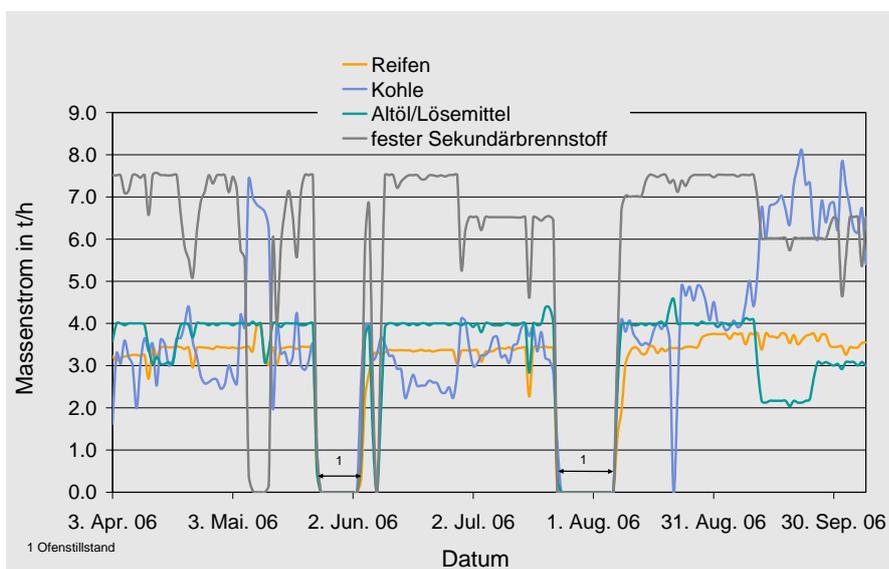


Abb. 10:
Brennstoffmassen-
ströme im Versuchs-
zeitraum

An der Drehrohrofenanlage im Zementwerk Märker kommen neben dem Regelbrennstoff Kohle/ Petrolkoks unterschiedliche Sekundärbrennstoffe zum Einsatz. Dazu gehören Reifen, Altöl, Lösemittel und ein fester Sekundärbrennstoff auf Kunststoffbasis. Die durch Sekundärbrennstoffe gedeckten Anteile an der Feuerungswärmeleistung sind für die beiden Versuchsphasen in der nachfolgenden Tabelle 4 angegeben.

Tab.: 4: Anteil der Sekundärbrennstoffe an der Feuerungswärmeleistung

| | Versuchsphase 1 200 mg/m ³ NO _x | Versuchsphase 2 350 mg/m ³ NO _x |
|----------------------------------|--|--|
| | Anteil an der Feuerungswärmeleistung in % | |
| Altöl/Lösemittel | 23 | 16 |
| Altreifen | 21 | 20 |
| Feste Sekundärbrennstoffe | 29 | 25 |
| Summe Sekundärbrennstoffe | 73 | 61 |
| Kohle | 27 | 39 |

Die Variation der Brennstoffe hat in gewissem Umfang einen Einfluss auf das NO_x-Ausgangsniveau der Drehrohrofenanlage (vor Minderungsmaßnahme). Die Auswertung der NO_x-Messung im Ofeneinlauf ergab, dass in Versuchsphase 2 im Ofeneinlauf ein ca. 25 % höheres NO_x-Ausgangsniveau vorlag als in Versuchsphase 1.

5.2 Ergebnisse der NO_x-Messungen im Ofeneinlauf sowie der Emissionsmessungen im Reingas

5.2.1 Stickstoffoxide und NH₃-Schlupf

In den Abbildungen 11 und 12 sind die im Verbund- und Direktbetrieb gemessenen NO_x-Konzentrationen, angegeben als NO₂ in Form von normierten Tagesmittelwerten (273 K, 1013 mbar, trockenes Gas) ohne Sauerstoffbezug dargestellt. Neben den im Reingas der Drehrohrofenanlage gemessenen NO_x - Konzentrationen sind auch die Ergebnisse der NO_x-Messungen im Ofeneinlauf, d.h. vor Zugabe des Ammoniakwassers, abgebildet. Zusätzlich sind in den Abbildungen die im Reingas gemessenen Sauerstoffgehalte enthalten.

Den Darstellungen ist zu entnehmen, dass das NO_x-Ausgangsniveau im Ofeneinlauf mit Konzentrationen zwischen 500 und 1400 mg/m³ (ohne Sauerstoffbezug) erheblichen Schwankungen unterlag. Trotz der großen Schwankungsbreite wurden die für die Reingasemission vorgegebene NO_x-Zielwerte durch die Regelung der SNCR-Anlage sowohl im Verbund- als auch im Direktbetrieb sicher eingehalten. In der Zeit vom 03.04.2006 bis 08.07.2006 lag der Zielwert bei 200 mg/m³ und vom 09.07. bis 8.10.2006 bei 350 mg/m³. Die genannten NO_x-Zielwerte waren gleichzeitig auch die im Prozessleitsystem vorgegebenen Regelgrößen. Die im Reingas gemessenen Sauerstoffgehalte (TMW) lagen während des kompletten Versuchszeitraums unter 10 Vol.-% O₂. Der Mittelwert für den Verbundbetrieb betrug 9,2 Vol.-% O₂ und für den Direktbetrieb 7,8 Vol.-%.

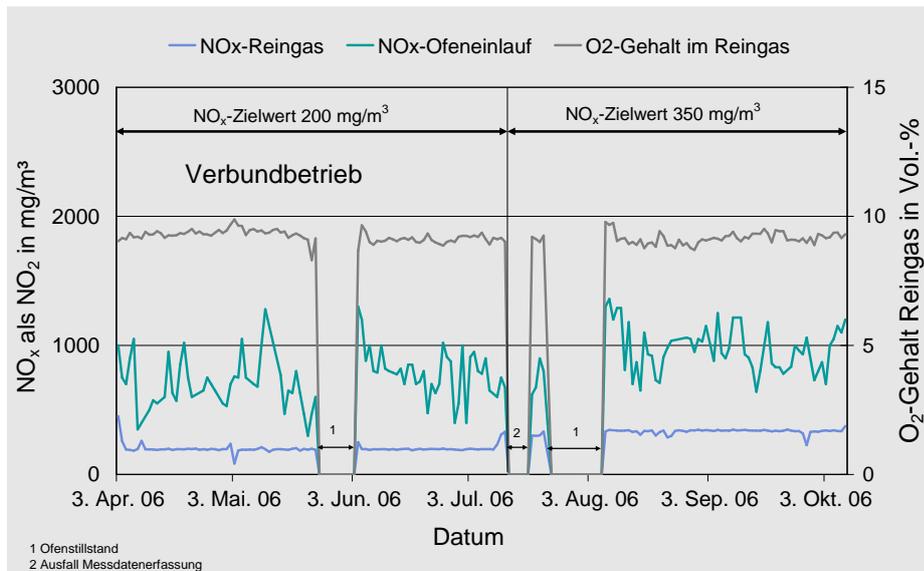


Abb. 11: Verlauf der NO_x-Konzentration im Ofeneinlauf und Reingas der Drehrohrofenanlage (ohne O₂-Bezug) sowie des Sauerstoffgehaltes im Reingas im Verbundbetrieb

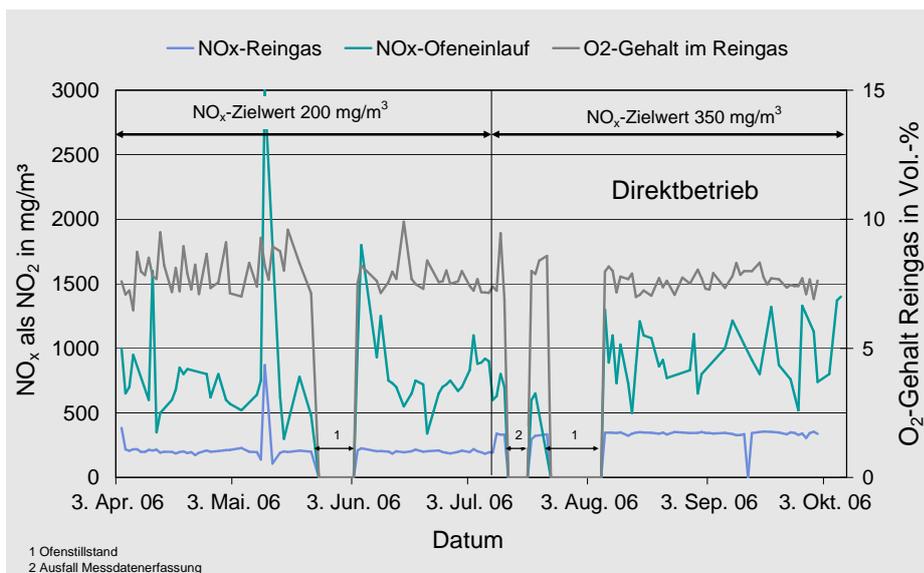


Abb. 12: Verlauf der NO_x-Konzentration im Ofeneinlauf und Reingas der Drehrohrofenanlage (ohne O₂-Bezug) sowie des Sauerstoffgehaltes im Reingas im Direktbetrieb

Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass im Verbund- und Direktbetrieb verfahrensbedingt unterschiedliche Volumenströme vorliegen. Bei gleicher NO_x-Zielgröße (in mg/m³) ergeben sich daher im Verbund- und Direktbetrieb unterschiedliche NO_x-Massenströme (kg/h). Der mittlere Volumenstrom im Verbundbetrieb betrug während der Versuchszeit 261 000 m³/h (N.tr.) und im Direktbetrieb 226 000 m³/h (N.tr.). Aufgrund dessen ist der bei gleichem NO_x-Zielwert vorliegende NO_x-Massenstrom im Direktbetrieb ca. 10 % niedriger als im Verbundbetrieb. In den Abbildungen 13 und 14 sind die NO-Massenströme im Reingas und Ofeneinlauf getrennt für Verbund- und Direktbetrieb dargestellt.

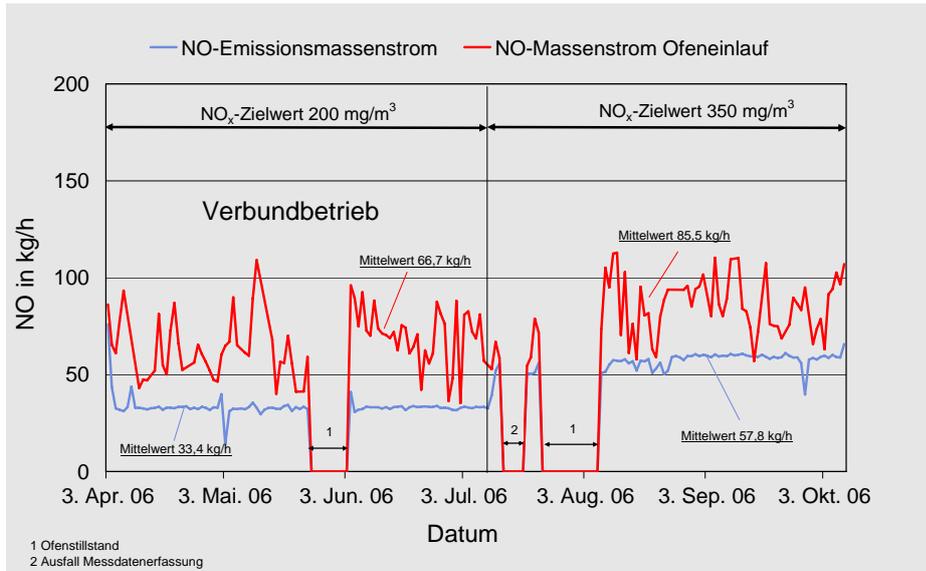


Abb. 13:
NO-Massenstrom im
Reingas und Ofenein-
lauf im Verbundbetrieb
sowie Angabe der Mit-
telwerte im Versuchs-
zeitraum

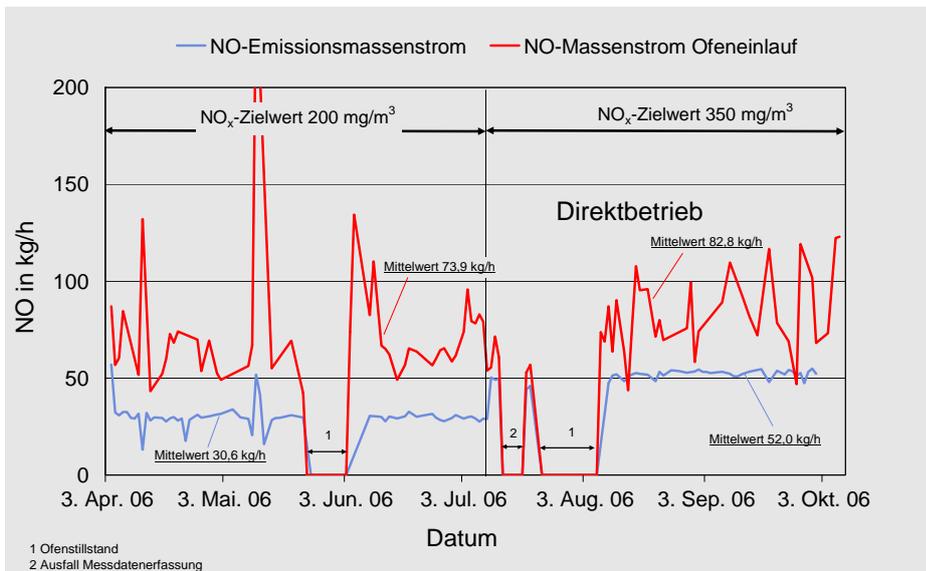


Abb. 14:
NO-Massenstrom im
Reingas und Ofenein-
lauf im Direktbetrieb
sowie Angabe der Mit-
telwerte im Versuchs-
zeitraum

Während bei einer NO_x -Zielgröße im Reingas von 200 mg/m^3 im Verbundbetrieb ein mittlerer NO_x -Massenstrom von $33,4 \text{ g/h}$ vorlag, betrug der entsprechende Wert im Direktbetrieb $30,6 \text{ kg/h}$. Bei einer NO_x -Zielgröße von 350 mg/m^3 lag der mittlere NO -Massenstrom im Verbundbetrieb bei $57,8 \text{ kg/h}$ und im Direktbetrieb bei $52,0 \text{ kg/h}$.

Im Hinblick auf den Verbrauch an Ammoniakwasser ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass das NO_x -Ausgangsniveau im Ofeneinlauf von der ersten zur zweiten Versuchsphase um ca. 25 % anstieg. Während der 1. Versuchsphase (NO_x -Zielwert 200 mg/m^3) betrug der mittlere NO_x -Massenstrom $66,7 \text{ kg/h}$ im Ofeneinlauf (DB: $73,9 \text{ kg/h}$). In der 2. Versuchsphase (NO_x -Zielwert 350 mg/m^3) stieg der mittlere NO_x -Massenstrom im Ofeneinlauf dann im Verbundbetrieb auf $85,5 \text{ kg/h}$ (DB: $82,8 \text{ kg/h}$) an.

In den Abbildungen 15 und 16 sind für den Verbund- und Direktbetrieb zusätzlich der Ammoniakwasserverbrauch sowie und die NH_3 -Konzentration im Reingas (NH_3 -Schlupf) angegeben.

Der Ammoniakwasserverbrauch bewegte sich während des Versuchsbetriebs zwischen 50 und 570 l/h. Während der 1. Versuchsphase (NO_x -Zielwert 200 mg/m^3) betrug der mittlere Ammoniakwasserverbrauch im Verbundbetrieb 236 l/h (DB: 283 l/h). In der 2. Versuchsphase (NO_x -Zielwert 350 mg/m^3) nahm der mittlere Ammoniakwasserverbrauch auf 142 l/h (DB: 176 l/h) ab. Mit Ausnahme der Stillstandsperioden wurde während des kompletten Versuchszeitraums Ammoniakwasser zudosiert. Die bei den Versuchen im Jahr 2004 aufgetretene Problematik, dass aufgrund eines niedrigen NO_x -Ausgangsniveaus über längere Zeiträume gar kein Ammoniakwasser benötigt wurde, trat während der jetzt durchgeführten Langzeitversuche nicht auf.

Bei Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie hat der Betriebszustand erheblichen Einfluss auf die NH_3 -Emissionen. Im Verbundbetrieb wird gasförmiges NH_3 in der Rohmühle größtenteils am Rohmehl adsorbiert. Im Direktbetrieb, d.h. bei Stillstand der Rohmühle, fehlt die Partikeloberfläche zur Adsorption des gasförmigen NH_3 . Der NH_3 -Schlupf kann dann deutlich ansteigen.

An der Drehrohrofenanlage im Zementwerk Märker lag der Direktbetriebszustand im Jahr 2006 im Mittel zu ca. 19,6 % der Gesamtbetriebszeit vor. Der Direktbetriebsanteil unterlag dabei von Tag zu Tag jedoch erheblichen Schwankungen. So wurde an vielen Tagen praktisch vollständig im Verbundbetrieb gefahren, während an einzelnen Tagen auch bis zu 18 Stunden im Direktbetrieb gefahren wurde.

Im Rahmen der im Jahr 2004 durchgeführten Untersuchung wurden an der Drehrohrofenanlage im Zementwerk Märker die ohne Zugabe von Ammoniakwasser auftretenden NH_3 -Emissionskonzentrationen ermittelt. Nach einer längeren Entlastungsphase ohne Ammoniakwasserzugabe wurden seinerzeit im Verbundbetrieb NH_3 -Emissionen unter 10 mg/m^3 gemessen und im Direktbetrieb ca. 30 bis 40 mg/m^3 . Diese Werte entsprechen dem Grundniveau, das an dieser Drehrohrofenanlage ohne Zugabe von Ammoniakwasser zu erwarten ist.

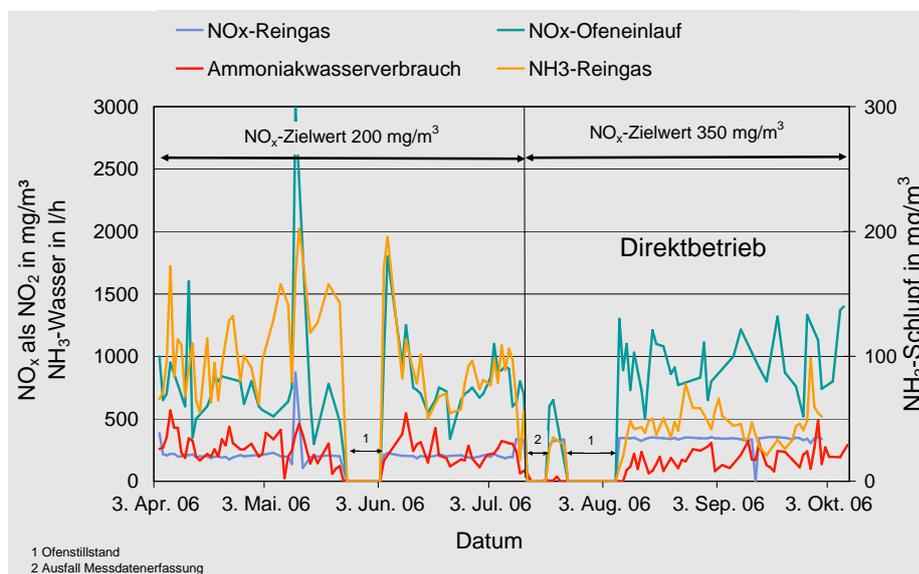


Abb. 15: Verlauf der NO_x -Konzentration im Ofeneinlauf und Reingas der Drehrohrofenanlage (ohne O_2 -Bezug) sowie der Ammoniakwasserverbrauch und NH_3 -Schlupf im Direktbetrieb

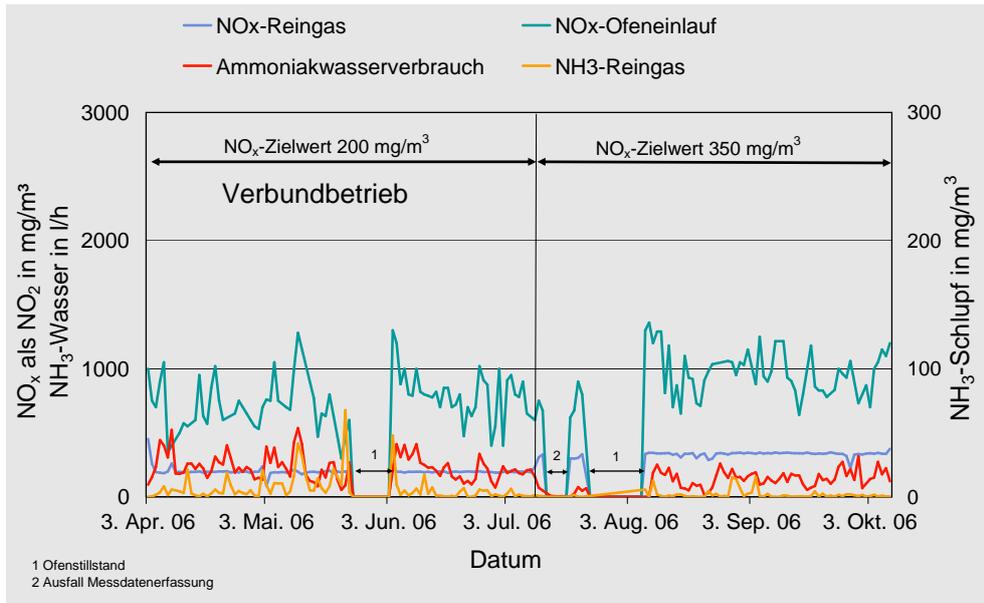


Abb. 16: Verlauf der NO_x-Konzentration im Ofeneinlauf und Reingas der Drehrohrofenanlage (ohne O₂-Bezug) sowie der Ammoniakwasserverbrauch und NH₃-Schlupf im Verbundbetrieb

Im Rahmen der jetzt durchgeführten Untersuchung traten bei einem NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ deutlich höhere NH₃-Emissionen auf als bei einem NO_x-Zielwert von 350 mg/m³. Die für die beiden Versuchszeiträume gemessenen mittleren und maximalen NH₃-Emissionen sowie die daraus berechneten NH₃-Emissionsmassenströme (auf Basis von Mittelwerten über die Betriebszeit) sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 5: Mittlerer und maximaler NH₃-Schlupf und NH₃-Emissionsmassenstrom getrennt nach Versuchsphasen und Betriebszustand (Mittelwerte über die Betriebszeit)

| | | Mittelwert über die Betriebszeit | | Maximalwert über die Betriebszeit an einem Tag | |
|---------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|
| | | NH ₃ in mg/m ³ | NH ₃ in kg/h | NH ₃ in mg/m ³ | NH ₃ in kg/h |
| Verbundbetrieb | NO _x -Zielwert 200 mg/m ³ | 7 | 2 | 68 | 17,5 |
| Direktbetrieb | | 103 | 21 | 202 | 41 |
| Mittelwert über alle Betriebszustände | | 21 | 5 | 115 | --- |
| Verbundbetrieb | NO _x -Zielwert 350 mg/m ³ | 2 | 0,5 | 16 | 4 |
| Direktbetrieb | | 44 | 9 | 99 | 23 |
| Mittelwert über alle Betriebszustände | | 11 | 3 | 30 | --- |

Die Tafel zeigt, dass bei einem NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ im Mittel ein NH₃-Schlupf von 21 mg/m³ auftrat, wobei der Mittelwert für den Verbundbetrieb bei 7 und für den Direktbetrieb bei 103 mg/m³ lag. Dagegen sanken die entsprechenden Werte in der Versuchsphase mit einem NO_x-Zielwert von 350 mg/m³ auf 2 mg/m³ im Verbundbetrieb und 44 mg/m³ im Direktbetrieb deutlich ab. Der Gesamtmittelwert für die NH₃-Emission in der zweiten Versuchsphase betrug lediglich 11 mg/m³.

Die maximalen Mittelwerte über die Betriebszeit pro Tag, sind ebenfalls der Tafel 5 zu entnehmen.

Erwartungsgemäß wurden bei einem NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3 höhere Maximalwerte gemessen als bei einem Zielwert von 350 mg/m^3 . Darüber hinaus traten im Verbundbetrieb aufgrund der Adsorptionseffekte in der Rohmühle immer deutlich niedrigere NH_3 -Emissionen auf. Da der Verbundbetrieb zu ca. 81 % der Gesamtbetriebszeit vorliegt, treten die Emissionsspitzen im Direktbetrieb bei der Gesamtmittelwertbildung, auch bei Berücksichtigung der NH_3 -Emissionsmassenströme in den Hintergrund. Hätte bereits während der ersten Versuchsphase (Zielwert 200 mg/m^3) ein ähnlich hohes NO_x -Ausgangsniveau im Ofeneinlauf vorgelegen, so wäre der Ammoniakschlupf bei dem niedrigen Zielwert vermutlich noch höher gewesen.

5.2.2 Auswirkungen auf die SO_2 - und CO-Emissionen

Während des Versuchszeitraums konnten keine Auswirkungen der Ammoniakwasserzugabe auf das Emissionsniveau an SO_2 und CO festgestellt werden.

Die SO_2 -Emissionen bewegten sich durchgehend auf einem niedrigen Niveau im Bereich von ca. 30 bis 40 mg/m^3 , unabhängig davon ob die Drehrohrofenanlage im Verbund- oder Direktbetrieb gefahren wurde. Die CO-Konzentrationen unterlagen großen Schwankungen mit Werten zwischen 1000 und 3500 mg/m^3 CO. Die Schwankungen waren dabei unabhängig von der eingedüsten Ammoniakwassermenge. In den folgenden Abbildungen sind die Verläufe der CO- und SO_2 -Konzentrationen für den kompletten Versuchszeitraum dargestellt.

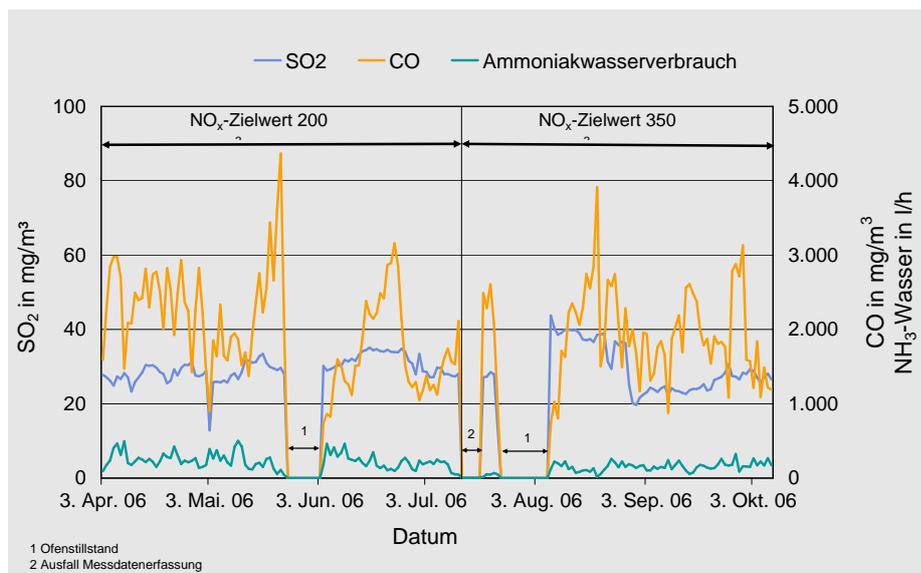


Abb. 17:
Verlauf der SO_2 - und
CO-Konzentration im
Abgas

6 Berechnung von NO-Abbau, NH₃-Ausbeute und NH₃/NO-Molverhältnis

Die nichtkatalytische Reduktion des NO mit NH₃ basiert auf einer selektiven Reaktion, die in Anwesenheit von Sauerstoff bevorzugt bei Temperaturen von rd. 950 °C über NH₂ abläuft. Das NH₂ entsteht aus NH₃ und freien OH-Radikalen bei ausreichend hoher Temperatur nach Gleichung 1. Anschließend reagiert es mit NO zu N₂ und H₂O (Glg. 2).



Aufgrund von Nebenreaktionen kann auch unter optimalen Bedingungen mit 1 Mol NH₃ maximal 0,8 Mol NO reduziert werden.

Wesentliche Kenngrößen im Hinblick auf die Effizienz der SNCR-Anlage sind der NO-Abbau, die NH₃-Ausbeute und das NH₃/NO-Molverhältnis. Sie stellen den Zusammenhang zwischen dem tatsächlich abgebauten NO-Massenstrom und dem dafür aufgewendeten Ammoniak her. Die nicht für den NO-Abbau genutzte Ammoniakmenge geht entweder als NH₃-Schlupf in die Emission oder trägt zum Aufbau des Ammoniumkreislaufs bei. Bei zu hoher Temperatur an der Zugabestelle wird Ammoniak zu zusätzlichem NO oxidiert. Die Kenngröße „NH₃-Ausbeute“ gibt dementsprechend an, welcher Anteil des eingedüsten Ammoniakwassers tatsächlich für die NO_x-Minderung genutzt wurde. Die Berechnung erfolgte anhand der folgenden Formeln:

$$\text{NO – Abbau} = \frac{n_{\text{NO},0} - n_{\text{NO}}}{n_{\text{NO},0}}$$

$$\text{NH}_3 – \text{Ausbeute} = \frac{n_{\text{NO},0} - n_{\text{NO}}}{n_{\text{NH}_3,0}}$$

$$\text{NH}_3/\text{NO – Molverhältnis} = \frac{n_{\text{NH}_3,0}}{n_{\text{NO},0}}$$

$n_{\text{NO},0}$: NO – Molenstrom bei Reaktionsbeginn in mol/s

n_{NO} : NO – Molenstrom bei Reaktionsende in mol/s

$n_{\text{NH}_3,0}$: NH₃ – Molenstrom zu Reaktionsbeginn in mol/s

Zur Berechnung des „NO-Molenstroms bei Reaktionsbeginn“ wurden die NO-Messwerte des vom Betreiber im Ofeneinlauf installierten NO-Messgerätes verwendet. Der für die Berechnung zusätzlich benötigte Gasvolumenstrom im Ofeneinlauf wurde in Abhängigkeit von der aktuellen Klinkerleistung und unter Berücksichtigung üblicher Prozesskenngößen abgeschätzt. Der „NO-Molenstrom bei Reaktionsende“ ergibt sich aus den NO-Messwerten und dem Volumenstrom im Reingas der Drehrohr-ofenanlage. Der Volumenstrom im Reingas wurde getrennt für den Verbund- und Direktbetriebszeit-

raum in Abhängigkeit von der aufgegebenen Rohmehlmenge berechnet. Der „NH₃-Molenstrom zu Reaktionsbeginn“ kann unmittelbar aus der zugegebenen NH₃-Wassermenge abgeleitet werden.

Die im Versuchszeitraum ermittelten Werte wurden wochenweise ausgewertet und sind zunächst tabellarisch und anschließend auch grafisch dargestellt.

Tab. 6: Kenngrößen der SNCR-Anlage als Wochenmittelwerte, getrennt für Verbund- und Direktbetrieb

| | | NO-Massenstrom Ofeneinlauf in kg/h | | NO-Massenstrom Reingas in kg/h | | Aufgabemenge NH ₃ -Wasser in kg/h | | NO-Abbau % | | NH ₃ -Ausbeute in % | | NH ₃ /NO-Molverhältnis | |
|---|--|------------------------------------|-------------|--------------------------------|--------------|--|--------------|-------------|-------------|--------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|
| | | VB | DB | VB | DB | VB | DB | VB | DB | VB | DB | VB | DB |
| NO _x -Zielwert 200 mg/m ³ | KW 14 | 76.7 | 72.2 | 41.7 | 35.7 | 279.4 | 348.2 | 43.5 | 47.1 | 31.5 | 23.9 | 1.4 | 2.0 |
| | KW 15 | 54.2 | 75.6 | 32.7 | 30.1 | 200.6 | 219.0 | 36.6 | 36.8 | 23.3 | 22.8 | 1.7 | 1.6 |
| | KW 16 | 63.9 | 65.4 | 33.0 | 28.9 | 234.0 | 249.8 | 46.6 | 55.1 | 33.0 | 38.4 | 1.5 | 1.5 |
| | KW 17 | 56.3 | 64.3 | 32.6 | 29.8 | 193.8 | 253.1 | 41.4 | 52.3 | 29.6 | 31.3 | 1.4 | 1.7 |
| | KW 18 | 65.6 | 50.8 | 30.8 | 31.6 | 236.7 | 281.4 | 51.5 | 38.1 | 33.3 | 23.5 | 1.6 | 1.6 |
| | KW 19 | 79.8 | 126.3 | 32.6 | 31.7 | 265.3 | 298.6 | 55.5 | 58.9 | 35.6 | 40.7 | 1.6 | 1.4 |
| | KW 20 | 55.4 | 62.2 | 32.9 | 29.5 | 159.3 | 156.2 | 38.2 | 52.0 | 33.7 | 39.4 | 1.3 | 1.4 |
| | KW 21 | Ofenstillstand | | | | | | | | | | | |
| | KW 22 | Ofenstillstand | | | | | | | | | | | |
| | KW 23 | 80.2 | 109.0 | 32.5 | 30.4 | 314.4 | 418.1 | 59.9 | 78.5 | 34.4 | 35.6 | 1.7 | 1.3 |
| | KW 24 | 70.7 | 60.0 | 32.8 | 29.4 | 203.5 | 258.9 | 53.4 | 50.3 | 42.4 | 28.8 | 1.3 | 1.9 |
| | KW 25 | 59.6 | 61.9 | 33.4 | 31.2 | 118.9 | 155.4 | 42.7 | 49.1 | 49.3 | 40.3 | 0.9 | 1.2 |
| | KW 26 | 64.7 | 62.0 | 32.6 | 29.2 | 188.4 | 173.9 | 41.9 | 52.8 | 39.9 | 48.3 | 1.2 | 1.0 |
| KW 27 | 73.7 | 77.6 | 33.1 | 29.1 | 179.0 | 261.5 | 54.2 | 61.5 | 52.7 | 44.0 | 1.1 | 1.3 | |
| Mittelwerte erster Versuchsabschnitt | 66.7 | 73.9 | 33.4 | 30.6 | 214.4 | 256.2 | 47.0 | 52.7 | 36.5 | 34.8 | 1.4 | 1.5 | |
| KW 28 | Ausfall Messdatenerfassung | | | | | | | | | | | | |
| KW 29 | Ausfall Messdatenerfassung | | | | | | | | | | | | |
| KW 30 | Ausfall Messdatenerfassung | | | | | | | | | | | | |
| KW 31 | Ofenstillstand | | | | | | | | | | | | |
| NO _x -Zielwert 350 mg/m ³ | KW 32 | 96.1 | 74.5 | 55.3 | 49.8 | 185.6 | 137.8 | 42.4 | 46.2 | 50.4 | 28.7 | 0.7 | 0.9 |
| | KW 33 | 73.7 | 83.8 | 55.4 | 51.8 | 88.4 | 102.1 | 31.0 | 43.6 | 41.1 | 87.3 | 0.5 | 0.3 |
| | KW 34 | 80.3 | 73.7 | 55.6 | 52.1 | 107.8 | 159.3 | 31.9 | 30.6 | 15.5 | 37.3 | 0.3 | 0.5 |
| | KW 35 | 94.3 | 76.9 | 59.5 | 53.4 | 147.3 | 185.0 | 36.8 | 28.4 | 56.0 | 14.6 | 0.7 | 1.2 |
| | KW 36 | 92.6 | 99.3 | 59.8 | 52.2 | 119.5 | 128.2 | 34.4 | 46.3 | 45.8 | 65.7 | 0.6 | 0.7 |
| | KW 37 | 80.1 | 82.2 | 59.9 | 53.0 | 125.3 | 182.4 | 27.7 | 34.6 | 40.8 | 39.3 | 0.7 | 1.0 |
| | KW 38 | 79.7 | 88.0 | 59.3 | 51.9 | 109.3 | 166.1 | 24.5 | 37.3 | 30.7 | 48.5 | 0.6 | 0.7 |
| | KW 39 | 82.3 | 84.0 | 55.3 | 52.1 | 181.9 | 201.8 | 31.7 | 41.8 | 44.5 | 40.9 | 1.1 | 1.3 |
| | KW 40 | 90.5 | | 60.2 | | 154.1 | 215.7 | 36.2 | | 53.6 | | 0.7 | |
| | Mittelwerte zweiter Versuchsabschnitt | 85.5 | 82.8 | 57.8 | 52.0 | 135.5 | 164.3 | 32.9 | 38.6 | 42.0 | 45.3 | 0.66 | 0.83 |

Während der gesamten Versuchsphase lag in der Drehrohrofenanlage ein hohes und dabei deutlichen Schwankungen unterliegendes NO-Ausgangsniveau vor, das durch den NO-Massenstrom im Ofeneinlauf repräsentiert wird. Der NO-Massenstrom im Ofeneinlauf bewegte sich im Wochenmittel zwischen 50 und 126 kg/h. Von der ersten zur zweiten Versuchsphase stieg das NO-Ausgangsniveau im Ofeneinlauf im Mittel um ca. 25 % an.

Im Zeitraum von KW 14 bis KW 27 wurde ein NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ vorgegeben. Entsprechend lag der NO-Massenstrom im Reingas bei ca. 33,4 kg/h im Verbundbetrieb und 30,6 kg/h im Direktbetrieb. Bei einem NO_x-Zielwert von 350 mg/m³ ergab sich in der KW 32 bis 40 ein mittlerer NO-Massenstrom im Reingas von ca. 57,8 kg/h im Verbundbetrieb und 52,0 kg/h im Direktbetrieb.

In Abhängigkeit vom aktuellen NO-Ausgangsniveau und dem vorgegebenen Zielwert ergibt sich der Ammoniakwasserverbrauch, der für die Minderungsmaßnahme benötigt wird. Im Wochenmittel schwankte der Ammoniakwasserverbrauch zwischen 88 und 418 kg/h.

Aus diesen Daten können die Kenngrößen für die SNCR-Anlage (NO-Abbau, NH₃-Ausbeute und NH₃/NO-Molverhältnis) berechnet werden.

Bei einem NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ ergibt sich zwangsläufig ein höherer NO-Abbau, der während der ersten Versuchsphase je nach NO-Niveau im Ofeneinlauf im Verbundbetrieb im Mittel 47,0 % und im Direktbetrieb 52,7 % betrug. Um diesen NO-Abbau zu erreichen, musste Ammoniakwasser überstöchiometrisch zudosiert werden. Das NH₃/NO-Molverhältnis lag im Mittel bei 1,4 (Verbundbetrieb) bzw. 1,5 (Direktbetrieb). Entsprechend gering war die NH₃-Ausbeute, die im Verbundbetrieb im Mittel 36,5 % und im Direktbetrieb 34,8 % betrug.

Bei einem NO_x-Zielwert von 350 mg/m³ war ein NO-Abbau von im Mittel 32,9 % im Verbundbetrieb und 38,6 % im Direktbetrieb erforderlich, um den Sollwert zu erreichen. Zu berücksichtigen ist dabei, dass in der zweiten Versuchsphase zwar ein höherer NO_x-Zielwert vorgegeben wurde, so dass bei gleichem Ausgangsniveau ein geringerer NO-Abbau erforderlich gewesen wäre. Allerdings wurde der notwendige NO-Abbau durch das höhere NO_x-Ausgangsniveau im Ofeneinlauf in der 2. Versuchsphase wieder erhöht.

Das NH₃/NO-Molverhältnis lag während der 2. Versuchsphase im Verbundbetrieb im Mittel bei 0,66 und im Direktbetrieb bei 0,83 mit vergleichsweise höheren NH₃-Ausbeuten. (Mittelwert VB: 42,0 %; Mittelwert DB: 45,3 %). In den Abbildungen 18 und 19 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt.

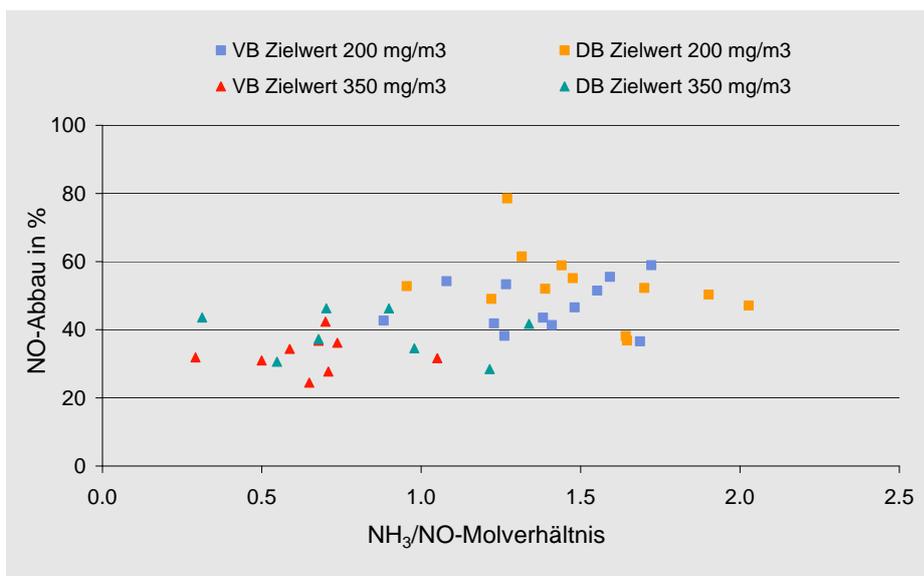


Abb. 18: NO-Abbau in Abhängigkeit vom NH₃/NO-Molverhältnis

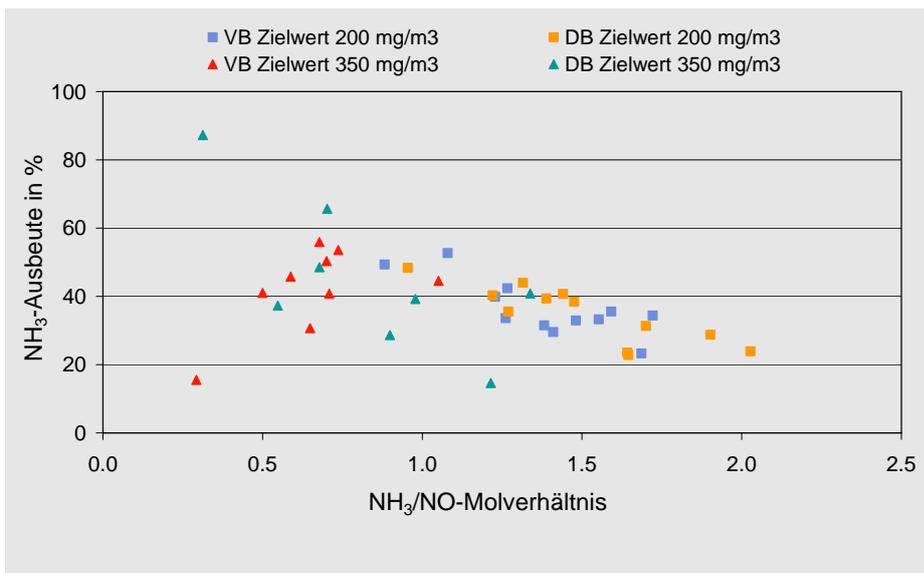


Abb. 19: NH₃-Ausbeute in Abhängigkeit vom NH₃/NO-Molverhältnis

Die Abbildungen zeigen, dass der NO-Abbau mit steigendem NH₃/NO-Molverhältnis nahezu linear zunimmt, und die NH₃-Ausbeute praktisch linear abnimmt.

In der Abbildung 20 ist der aus den Messwerten ermittelte Zusammenhang zwischen dem NH₃-Schlupf und dem NO-Abbau für die beiden Versuchsphasen dargestellt.

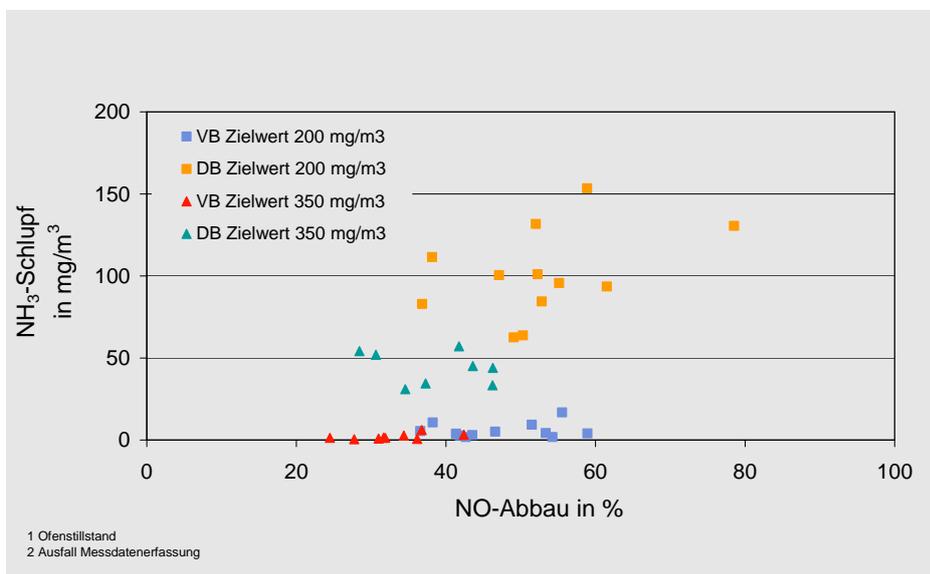


Abb. 20:
NH₃-Schlupf in Abhängigkeit vom NO-Abbau

Im Verbundbetrieb war der NH₃-Schlupf in beiden Versuchsphasen aufgrund der Einbindungseffekte in der Rohmühle sehr niedrig und praktisch unabhängig vom zur Einhaltung des Zielwertes erforderlichen NO-Abbau. In der 2. Versuchsphase bei einem NO_x-Zielwert von 350 mg/m³ stiegen die NH₃-Emissionen im Direktbetrieb zwar an, lagen allerdings ebenfalls unabhängig vom notwendigen NO-Abbau im Bereich des auch ohne Zugabe von Ammoniakwasser an der Drehrohrofenanlage auftretenden NH₃-Grundniveaus von ca. 30- 40 mg/m³. Bei einem NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ stiegen die NH₃-Emissionen dagegen deutlich an und zwar auch in den Betriebsphasen mit vergleichsweise geringem NO-Abbau. Die Ursache hierfür ist in der Abhängigkeit zwischen NH₃-Schlupf und NH₃/NO-Molverhältnis (Abb. 21) zu suchen.

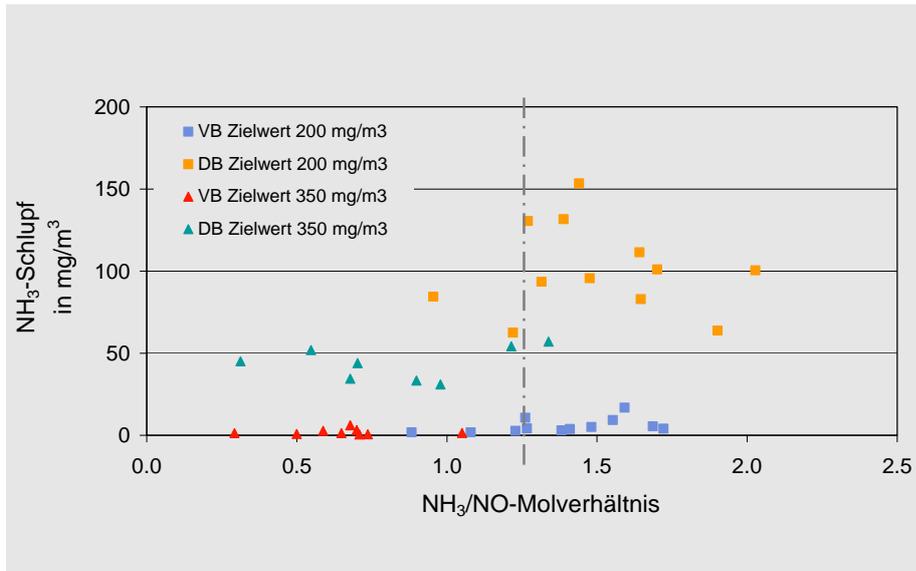


Abb. 21:
NH₃-Schlupf in Abhängigkeit vom NH₃/NO-Molverhältnis

In der 2. Versuchsphase bei einem NO_x-Zielwert von 350 mg/m³ war ein NH₃/NO-Molverhältnis von maximal 1,3 ausreichend, um die vorgegebene Zielgröße zu erreichen. Bis zu diesem Molverhältnis kam es auch im Direktbetrieb zu keinem deutlichen Anstieg des NH₃-Schlupfes im Vergleich zum Grundniveau ohne Ammoniakwasserzugabe. Erst bei höheren Molverhältnissen von über 1,3, das in der 1. Versuchsphase zur Einhaltung des Zielwertes von 200 mg/m³ erforderlich war, stieg der NH₃-Schlupf im Direktbetrieb deutlich an.

Als wesentliche Schlussfolgerung ist hieraus abzuleiten, dass grundsätzlich die NO_x-Minderung nicht am vorgegebenen NO_x-Zielwert, sondern am NH₃/NO-Molverhältnis ausgerichtet werden sollte. Dadurch kann eine maximale Stickoxidreduktion bei gleichzeitiger Minimierung des NH₃-Schlupfes erreicht werden. In Phasen mit betriebsbedingt höheren Ausgangsniveaus müssten dann gegebenenfalls höhere NO_x-Emissionen in Kauf genommen werden.

7 Untersuchung der Ammoniumgehalte in Feststoffen

Die Feststoffe Rohmehl und Elektrofilterstaub wurden während des kompletten Versuchszeitraums regelmäßig beprobt und zu Wochendurchschnittsproben vereinigt. Anschließend wurde in allen Feststoffproben der Gehalt an Ammonium (NH_4^+) bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Abbildung 22 dargestellt.

Bei den im Jahr 2004 durchgeführten Untersuchungen wurde ermittelt, dass im Rohmehl ohne Zugabe von Ammoniakwasser ein Grundniveau von ca. 70 mg/kg NH_4^+ vorliegt. Die bei einem NO_x -Zielwert von 350 mg/m³ ermittelten Werte liegen mit Ausnahme des in einer Probe ermittelten Maximalwertes von 105 mg/kg NH_4^+ in der Größenordnung dieses Grundniveaus.

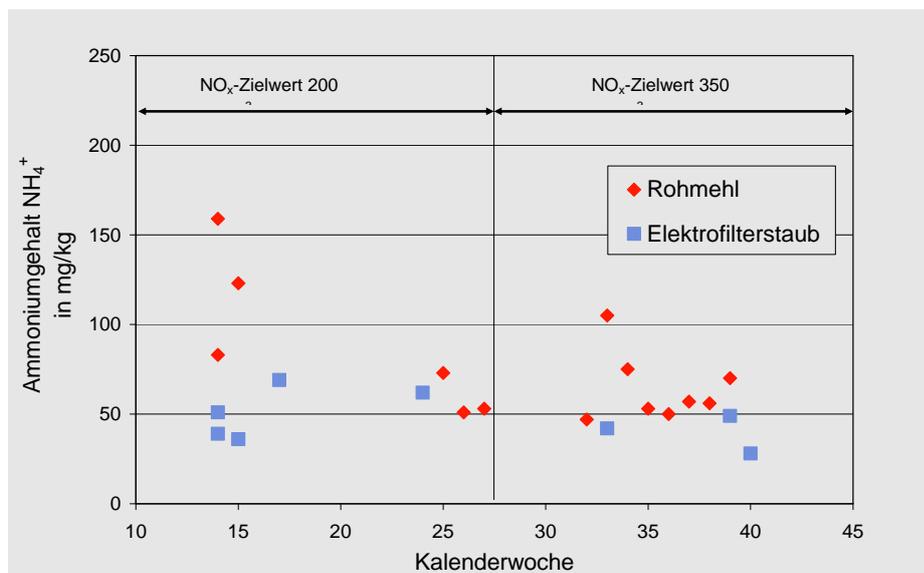


Abb. 22:
Ammoniumgehalte von
Elektrofilterstaub und
Rohmehl

Für die erste Versuchsphase liegen Rohmehlproben nur zu Beginn und zum Ende des Versuchszeitraums vor. Im Rohmehl wurden dabei Maximalgehalte bis zu 155 mg/kg ermittelt, die in der gleichen Größenordnung wie die 2004 ermittelten Werte (100 bis 250 mg/kg) liegen. Im Elektrofilterstaub finden sich (wie 2004) tendenziell etwas niedrigere Ammoniumgehalte. Dies passt nicht zu den Ergebnissen früherer Untersuchungen, ist aber möglicherweise auf die geringere Adsorption des NH_3 an die Staubpartikel bei den höheren Abgastemperaturen im Direktbetrieb zurückzuführen.

Eine relevante Anreicherung des Ammoniums im Rohmehl und Elektrofilterstaub war während des Versuchsbetriebs nicht zu beobachten.

8 Kostenabschätzung

In der folgenden Tabelle sind die mit der SNCR-Technik verbundenen Kosten für einen NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3 bzw. 350 mg/m^3 gegenübergestellt. Die Abschätzung basiert auf den während des Versuchsbetriebs im Zementwerk Märker ermittelten Messwerten (NO-Massenstrom im Ofeneinlauf und Reingas sowie verbrauchtes Ammoniakwasser). Es handelt sich jeweils um Mittelwerte über den Versuchszeitraum bei unterschiedlichem NO_x -Zielwert im Reingas. Die Unterscheidung zwischen Verbund- und Direktbetrieb entfällt.

Die Gesamtbetriebskosten ergeben sich aus der Summe der Kosten für Strom und Ammoniakwasser. Der Ammoniakwasserverbrauch und die damit verbundenen Kosten steigen proportional mit dem erforderlichen NO_x -Abbau an. Der Stromverbrauch bleibt dagegen konstant.

Tab. 7: Kostenabschätzung für die SNCR-Anlage im Zementwerk Märker

| Zielwert | abgebautes NO_x angegeben als NO_2 | verbrauchtes NH_3 -Wasser | Gesamtbetriebskosten* | spez. Kosten |
|----------------------|--|---------------------------------------|-----------------------|--------------|
| | t/a | t/a | €/a | €/t Klinker |
| 200 mg/m^3 | 406 | 1670 | 199 300 | 0,22 |
| 350 mg/m^3 | 326 | 1050 | 141 600 | 0,15 |

*Betriebskosten: Stromkosten und Kosten für Ammoniakwasser

Bei einem NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3 belaufen sich die Betriebskosten auf ca. $0,22 \text{ €/t Klinker}$ entsprechend $199\,300 \text{ €/a}$ bei einer Betriebszeit von $7\,500 \text{ h/a}$. Dabei wird die NO_2 -Fracht der Ofenanlage um ca. 406 t/a reduziert. Dafür sind ca. $1\,670 \text{ t/a}$ Ammoniakwasser aufzuwenden. Die entsprechenden Werte bei einem NO_x -Zielwert von 350 mg/m^3 sind niedriger, weil für diesen Minderungserfolg ein geringeres NH_3/NO -Molverhältnis ausreicht und die NH_3 -Ausbeute höher ist. Die spezifischen Kosten betragen dann $0,15 \text{ €/t Klinker}$ entsprechend $141\,600 \text{ €/a}$. Für einen NO_x -Abbau von 326 t/a werden 1050 t/a Ammoniakwasser verbraucht.

Bei der Herstellung von Ammoniak aus Erdgas (CH_4), Wasser (H_2O) und Luft über verschiedene Zwischenstufen fallen pro Tonne NH_3 ca. $1,3$ Tonnen CO_2 an. Das Endprodukt Ammoniak fällt teilweise als Flüssigkeit (druckverflüssigtes Gas), als Gas und ein kleiner Teil als Ammoniakwasser an. Das Ammoniakwasser wird mit Ammoniakgas auf die gewünschte Endkonzentration angereichert. Je nach Nachfrage wird Ammoniakwasser auch direkt aus vollentsalztem Wasser und Ammoniakgas hergestellt. Die Energie (Strom für Pumpen und Herstellung von VE-Wasser) für die Herstellung von Ammoniakwasser aus 1 Tonne Ammoniak liegt höchstens bei $0,05 \text{ t CO}_2$ -Äquivalent. Für eine Tonne Ammoniaklösung mit 25 Gew.-% NH_3 fallen demnach insgesamt $1,35/4 = 0,34 \text{ t CO}_2$ an. Um die für das Erreichen des NO_x -Zielwertes von 200 mg/m^3 erforderliche NH_3 -Wassermenge herstellen zu können, fallen daher 568 t/a CO_2 an. Bei einem NO_x -Zielwert von 350 mg/m^3 beträgt der entsprechende Wert $357 \text{ t CO}_2/\text{a}$.

9 Vergleichende Betrachtung der Umwelteinwirkungen von NO_x- und NH₃-Emissionen

Ammoniak und Stickstoffoxide sind stickstoffhaltige Verbindungen, die das Pflanzenwachstum fördern und gemeinsam mit den Schwefelverbindungen zur Versauerung und Eutrophierung von Böden und Gewässern beitragen³. Stickstoffoxide können Pflanzen schädigen und spielen eine wichtige Rolle bei der Entstehung von bodennahem Ozon. Sie können durch chemische Reaktionen mit Ammoniak auch Feinstäube in Form von Ammoniumnitrat bilden. Stickstoffoxide haben zudem wegen der Reizwirkung auf Atemwege und Schleimhäute Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit⁴.

In der Tabelle 8 sind die Emissionen an stickstoffhaltigen Verbindungen (NH₃, NO₂, N₂O) in Bayern für alle relevanten Quellgruppen zusammengestellt (Jahr 2004).

Hauptverursacher von anthropogenen Ammoniakemissionen ist demnach mit ca. 95 % die Landwirtschaft. Darüber hinaus tragen industrielle Ammoniakemissionen zu regional und lokal erhöhten Konzentrationen bei. Insgesamt sind lediglich ca. 1,5 % der Ammoniakemissionen auf genehmigungsbedürftige Anlagen zurückzuführen. Anthropogene Quellen für Stickstoffoxide sind in erster Linie Verbrennungsprozesse und hier mit ca. 70 % der Verkehr sowie darüber hinaus industrielle Feuerungsanlagen. Bei den Stickstoffdioxidemissionen in Bayern (Stand 2004) waren 18 % auf genehmigungsbedürftige Anlagen sowie 11 % auf nicht genehmigungsbedürftige Feuerungen zurückzuführen.

Tab. 8: Emissionen aller Quellgruppen in Bayern im Jahr 2004 (zusammengefasst in Sektoren)

| | Verkehr | davon Straßenverkehr | Genehmigungsbedürftige Anlagen | Nicht genehmigungsbedürftige Feuerungen | Sonstige nicht genehmigungsbedürftige Anlagen | Sonstige nicht gefasste Quellen | Summe EKAT 2004 | Summe EKAT 2000 |
|----------------------|---------|----------------------|--------------------------------|---|---|---------------------------------|-----------------|-----------------|
| NO ₂ [t] | 149.537 | 118.716 | 37.703 | 22.198 | --- | --- | 209.438 | 246.881 |
| NH ₃ [t] | 2.121 | 2.109 | 1.571 | 644 | 52.473 | 45.420 | 102.229 | 111.981 |
| N ₂ O [t] | 893 | 802 | 626 | 287 | 2.829 | 9.966 | 14.602 | 15.419 |

EKAT: Emissionskataster

9.1 Beitrag der Zementindustrie zu den NO_x- und NH₃-Emissionen in Bayern

In der Tabelle 9 sind die insgesamt im Bayern auftretenden Stickstoffoxid- und Ammoniakemissionen den Gesamtemissionen der Bayerischen Zementwerke gegenübergestellt. Darüber hinaus wurden die Emissionen auf ihren Stickstoffanteil umgerechnet.

³ www.lfu.bayern.de/umweltwissen/schadstoffe

⁴ Kühling, W. et al.: Die Bewertung der Luftqualität bei Umweltverträglichkeitsprüfungen; UVP spezial; 1995

Tab. 9: Anteil der Zementindustrie an den Bayerischen Gesamtemissionen an Ammoniak, Stickstoffdioxid und Distickstoffmonoxid sowie Berechnung des Stickstoffanteils

| | Bayerische Gesamtemissionen | davon Zementwerke | Anteil Zementwerke |
|--|-----------------------------|-------------------|--------------------|
| | in t/a | in t/a | in % |
| Ammoniak | 102229 | 243 | 0,2 |
| Stickstoffdioxid | 209438 | 4445 | 2,1 |
| N-Anteil Ammoniak | 84188 | 200 | |
| N-Anteil Stickstoffdioxid | 63742 | 1352 | |
| N-Anteil Gesamt (mit N ₂ O) | 157222 | 1552 | 0,9 |
| davon Ammoniak | | 200 | 0,12 |
| davon Stickstoff | | 1352 | 0,8 |

Die Darstellung zeigt, dass die Zementindustrie in Bayern mit ca. 2,1 % zur den Gesamt-NO₂-Emissionen beiträgt, jedoch nur zu 0,2 % zu den Gesamt-NH₃-Emissionen. Aufgrund der unterschiedlichen Stickstoffanteile von Ammoniak ($14/17 = 0,82$) und Stickstoffdioxid ($14/46 = 0,30$) kommt den Ammoniakemissionen im Hinblick auf die Betrachtung des Gesamt - Stickstoffeintrages in die Umwelt (Gesamt-N-Emissionen) entsprechend größere Bedeutung zu.

Beispiel: die Emission von 1 kg NO₂ entspricht in etwa der gleichen Stickstoffmenge wie die Emission von 0,27 kg NH₃.

Für die Minderung von NO_x mit dem SNCR-Verfahren bedeutet dies, dass ein positiver Effekt im Hinblick auf Versauerung und Eutrophierung nur erreicht wird, wenn pro gemindertem kg NO₂ weniger als 1/3 kg NH₃ zusätzlich emittiert wird.

9.2 Auswertung der Ergebnisse der Langzeituntersuchungen im Zementwerk Harburg im Hinblick auf die Minderung der Gesamtstickstoffemissionen

In der Tabelle 10 wurden die Ergebnisse des SNCR-Projektes bei der Fa. Märker Zement GmbH dazu verwendet, für verschiedene Szenarien die jährlich zu erwartenden Stickstofffrachten zu berechnen. Die Stickstofffrachten wurden getrennt für den Verbund- und Direktbetrieb ermittelt. Folgende Szenarien wurden betrachtet:

| | | |
|--------------------|--|-----------------------|
| Szenario A: | NO _x -Grenzwert im Reingas im Verbundbetrieb: | 200 mg/m ³ |
| | NO _x -Grenzwert im Reingas im Direktbetrieb: | 200 mg/m ³ |
| Szenario B: | NO _x -Grenzwert im Reingas im Verbundbetrieb: | 350 mg/m ³ |
| | NO _x -Grenzwert im Reingas im Direktbetrieb: | 350 mg/m ³ |
| Szenario C: | NO _x -Grenzwert im Reingas im Verbundbetrieb: | 200 mg/m ³ |
| | NO _x -Grenzwert im Reingas im Direktbetrieb: | 350 mg/m ³ |
| Szenario D: | NO _x -Grenzwert im Reingas im Verbundbetrieb: | 200 mg/m ³ |
| | NO _x -Grenzwert im Reingas im Direktbetrieb: | 500 mg/m ³ |

Bei der Berechnung wurde der im Rahmen der Langzeituntersuchungen in den verschiedenen Betriebszuständen ermittelte NH₃-Schlupf sowie der Ammoniakwasserverbrauch berücksichtigt. Die Abschätzung zeigt, dass sich in Abhängigkeit von den vorgegebenen NO_x-Emissionsniveaus und den aufgrund der Ergebnisse der Langzeituntersuchungen bei der jeweiligen Einstellung zu erwartenden NH₃-Emissionen jährliche Gesamtstickstofffrachten zwischen 152 und 215 t/a ergeben. Während bei den Szenarien A, C und D die Unterschiede in der zu erwartenden jährlichen Stickstofffracht gering sind, liegt der Wert beim Szenario B (350 mg/m³ im VB und DB) höher. Gleichzeitig ist der jährliche Verbrauch an Ammoniakwasser beim Szenario B allerdings deutlich niedriger.

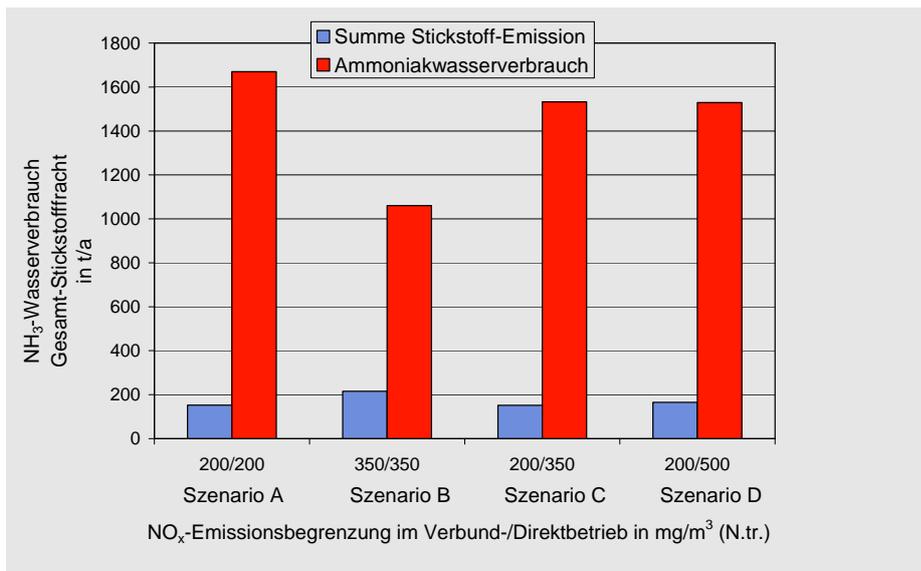


Abb.: 23:
Berechnung der jährlichen Stickstofffracht bei verschiedenen Vorgabewerten für die NO_x-Emissionsbegrenzung

Tab. 10: Ergebnisse des High-efficiency-SNCR-Projektes bei der Fa. Märker Zement GmbH

| Bilanzierung der jährlichen Stickstofffrachten in Abhängigkeit von den eingestellten Emissionswerten | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------|-------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|
| (jährliche Betriebszeit: 7500 h, davon 1500 h im DB, 6000 h im VB) | | | | | | | | | | | | |
| | Szenario A | | | Szenario B | | | Szenario C | | | Szenario D | | |
| Eingestellter NO_x-Emissionswert im Reingas | VB | mg/m ³ | 200 | VB | mg/m ³ | 350 | VB | mg/m ³ | 200 | VB | mg/m ³ | 200 |
| | DB | mg/m ³ | 200 | DB | mg/m ³ | 350 | DB | mg/m ³ | 350 | DB | mg/m ³ | 500 |
| NO-N | VB | t/a | 93.5 | VB | t/a | 163.6 | VB | t/a | 93.5 | VB | t/a | 93.5 |
| | DB | t/a | 21.0 | DB | t/a | 36.8 | DB | t/a | 36.8 | DB | t/a | 52.5 |
| | Summe | t/a | 114.5 | Summe | t/a | 200.4 | Summe | t/a | 130.2 | Summe | t/a | 146.0 |
| NH₃-N | VB | t/a | 8.9 | VB | t/a | 2.5 | VB | t/a | 8.9 | VB | t/a | 8.9 |
| | DB | t/a | 29.3 | DB | t/a | 12.5 | DB | t/a | 12.5 | DB | t/a | 10.2 |
| | Summe | t/a | 38.1 | Summe | t/a | 15.0 | Summe | t/a | 21.4 | Summe | t/a | 19.1 |
| Summe N | Summe | t/a | 152.6 | | t/a | 215.4 | Summe | t/a | 151.6 | Summe | t/a | 165.1 |
| Ammoniakwasserverbrauch | VB | t/a | 1286 | VB | t/a | 813 | VB | t/a | 1286 | VB | t/a | 1286 |
| | DB | t/a | 384 | DB | t/a | 247 | DB | t/a | 247 | DB | t/a | 243 |
| | Summe | t/a | 1670 | Summe | t/a | 1060 | Summe | t/a | 1533 | Summe | t/a | 1529 |

VB: Verbundbetrieb

DB: Direktbetrieb

10 Zusammenfassende Bewertung

Im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt führte die Fa. Märker Zement GmbH im Jahr 2006 ein Forschungsprojekt zur Minderung der beim Brennen von Zementklinkern im Drehrohrofen entstehenden Stickstoffoxidemissionen durch. Die bislang in der Zementindustrie installierten SNCR-Anlagen sind dafür ausgelegt, NO-Minderungsraten zwischen 10 und 50 % und ein NO_x-Emissionsniveau von 500 mg/m³ zu erreichen. Durch den steigenden Einsatz geeigneter Abfälle ist in Zukunft mit einer weiteren Absenkung der NO_x-Emissionsgrenzwerte zu rechnen. Im Projekt sollten deshalb die Möglichkeiten und Grenzen der an der Drehrohrofenanlage im Zementwerk Harburg installierten hocheffizienten SNCR-Anlage (Selective Non Catalytic Reduction) aufgezeigt werden. Ziel des Projektes war es, im Dauerbetrieb die Stickstoffoxidemissionen auf Werte von 200 mg/m³ bzw. 350 mg/m³ im Reingas zu senken. Diese Werte sollten bei möglichst geringem NH₃-Schlupf erreicht werden. Das Projekt wurde in einem auf 6 Monate angelegten Langzeitversuch, aufgeteilt auf zwei Versuchsphasen, durchgeführt. Im ersten Teil sollte zunächst über einen Zeitraum von drei Monaten ein NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ als Tagesmittelwert eingehalten werden. Danach wurde die Einhaltung eines NO_x-Zielwertes von 350 mg/m³ als Tagesmittelwert vorgegeben. Im Projekt wurden dabei insbesondere die Auswirkungen auf die Höhe der Ammoniakemissionen untersucht. Hierzu wurden im Abgas der Anlage die Ammoniakemissionen über kontinuierliche Messungen erfasst.

Das Forschungsprojekt führt ein mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz finanziertes Forschungsprojekt aus dem Jahr 2004 fort, bei dem mit der bei der Fa. Märker Zement GmbH installierten SNCR-Anlage erstmals ein NO_x-Reingaswert⁵ von 200 mg/m³ über den Zeitraum von einigen Tagen erreicht wurde. Da während der damaligen Versuchsphase im Ofeneinlauf der Drehrohrofenanlage ein sehr niedriges NO_x-Ausgangsniveau vorlag, waren die Ergebnisse jedoch nur eingeschränkt repräsentativ.

Die an der Drehrohrofenanlage installierte SNCR-Anlage ist mit insgesamt 8 Injektionslanzen für die Zugabe von 25 %iger Ammoniakwasserlösung ausgestattet. Die Anordnung der Lanzen ist an die Temperaturverteilung im Gassteigschacht der Drehrohrofenanlage angepasst. Für die Ansteuerung der Düsen nutzt das System verschiedene Prozessgrößen, u. a. den Brennstoffmassenstrom, die Art des Brennstoffs, die NO_x- und NH₃-Messwerte im Reingas sowie verschiedene Prozesstemperaturen.

Wesentliche Kenngrößen im Hinblick auf die Effizienz der SNCR-Anlage sind der NO-Abbau, die NH₃-Ausbeute und das NH₃/NO-Molverhältnis. Sie stellen den Zusammenhang zwischen dem tatsächlich reduzierten NO und dem dafür aufgewendeten Ammoniak her. Die nicht für den NO-Abbau genutzte Ammoniakmenge geht entweder als NH₃-Schlupf in die Emission oder trägt zum Aufbau des Ammoniakumkreislaufs bei. Bei zu hoher Temperatur an der Zugabestelle wird Ammoniak zu zusätzlichem NO oxidiert.

Das während des gesamten Versuchszeitraums im Ofeneinlauf gemessene NO_x-Ausgangsniveau unterlag großen Schwankungen, die durch die Regelung der SNCR-Anlage ausgeglichen werden konnten. Ebenso führten die im Rahmen des Anlagenbetriebs auftretenden wechselnden Brennstoff-Kombinationen und Betriebszustände nicht zu einer Beeinträchtigung des Regelsystems.

In Abhängigkeit vom eingestellten NO_x-Zielwert (200 oder 350 mg/m³) zeigten sich im Projekt Unterschiede in der Effektivität der Minderungsmaßnahme. Diese spiegeln sich insbesondere im NH₃-Schlupf und in der NH₃-Ausbeute wider. Bei einem NO_x-Zielwert von 200 mg/m³ trat im Mittel ein NH₃-Schlupf von 21 mg/m³ auf, wobei der Mittelwert für den Verbundbetrieb bei 7 und für den Direktbetrieb

⁵ NO_x: Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, angegeben als Stickstoffdioxid

bei 103 mg/m^3 lag. Dagegen sanken die entsprechenden Werte in der Versuchsphase mit einem NO_x -Zielwert von 350 mg/m^3 auf 2 mg/m^3 im Verbundbetrieb und 44 mg/m^3 im Direktbetrieb deutlich ab. Der Gesamtmittelwert für die NH_3 -Emission in der zweiten Versuchsphase betrug 9 mg/m^3 . Zu berücksichtigen ist dabei, dass das NO_x -Ausgangsniveau im Ofeneinlauf von der 1. zur 2. Versuchsphase um ca. 25 % anstieg. Hätte ein solches Ausgangsniveau bereits in der ersten Versuchsphase vorgelegen, so wäre ein noch höherer NH_3 -Schlupf zu erwarten gewesen.

Bei Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie hat der Betriebszustand erheblichen Einfluss auf die NH_3 -Emissionen. Im Verbundbetrieb wird gasförmiges NH_3 in der Rohmühle größtenteils am Rohmehl adsorbiert. Im Direktbetrieb, d.h. bei Stillstand der Rohmühle, fehlt die Partikeloberfläche zur Adsorption des gasförmigen NH_3 . Der NH_3 -Schlupf steigt dann deutlich an. An der Drehrohrofenanlage im Zementwerk Märker lag der Direktbetriebszustand im Jahr 2006 zu ca. 19,6 % der Gesamtbetriebszeit vor. Der Direktbetriebsanteil unterlag von Tag zu Tag zudem erheblichen Schwankungen. So wurde an vielen Tagen praktisch vollständig im Verbundbetrieb und an einzelnen Tagen auch bis zu 18 Stunden im Direktbetrieb gefahren.

Bei einem NO_x -Zielwert von 200 mg/m^3 ergibt sich zwangsläufig ein höherer NO -Abbau, der während der ersten Versuchsphase im Verbundbetrieb im Mittel 47 % und im Direktbetrieb 52,7 % betrug. Um dieses NO -Abbauniveau zu erreichen, musste Ammoniakwasser überstöchiometrisch zudosiert werden. Das NH_3/NO -Molverhältnis lag im Mittel bei 1,4 (Verbundbetrieb) bzw. 1,5 (Direktbetrieb). Entsprechend gering war die NH_3 -Ausbeute, die im Verbundbetrieb im Mittel 36,5 % und im Direktbetrieb 34,8 % betrug.

Bei einem NO_x -Zielwert von 350 mg/m^3 war ein NO -Abbau von 32,9 % im Verbundbetrieb bzw. 38,6 % im Direktbetrieb erforderlich, um den eingestellten Sollwert zu erreichen. Das NH_3/NO -Molverhältnis lag während der Versuchszeit im Verbundbetrieb im Mittel bei 0,66 und im Direktbetrieb bei 0,83 mit vergleichsweise höheren NH_3 -Ausbeuten von 42 % im Verbundbetrieb und 45,3 % im Direktbetrieb.

Unter der Annahme, dass an der Drehrohrofenanlage dauerhaft ein NO_x -Emissionsgrenzwert von 200 mg/m^3 einzuhalten ist, belaufen sich die Betriebskosten auf ca. 199.000 €/a. Die NO_x -Fracht der Ofenanlage würde im Vergleich zum NO_x -Ausgangsniveau im Ofeneinlauf um ca. 406 t/a reduziert. Dafür ist die Zugabe von ca. 1.670 t/a Ammoniakwasser notwendig. Die entsprechenden Werte bei einem NO_x -Zielwert von 350 mg/m^3 sind niedriger, da für diesen Minderungserfolg ein geringeres NH_3/NO -Molverhältnis ausreicht und die NH_3 -Ausbeute höher ist. Die Betriebskosten betragen dann etwa 142.000 €/a. Für einen NO_x -Abbau von im Mittel 326 t/a werden dann nur 1.050 t/a Ammoniakwasser benötigt.

Die Kostenschätzungen dienen nur als Anhaltswert, da sie von den jeweils vorliegenden Randbedingungen (Stromkosten, Kosten des Reduktionsmittels) abhängen. Gleiches gilt im Grundsatz auch für den Verbrauch des Reduktionsmittels. Der Reduktionsmittelverbrauch hängt vom jeweils vorliegenden NO_x -Ausgangsniveau (z.B. Primärmaßnahmen zur NO_x -Minderung) ab, weshalb der tatsächliche Reduktionsmittelbedarf sowie die resultierenden Kosten im jeweiligen Einzelfall variieren können.

Ein NO_x -Emissionsgrenzwert von 200 mg/m^3 konnte im Abgas der Drehrohrofenanlage bei den vorliegenden Randbedingungen eingehalten werden. Im Hinblick auf eine Übertragbarkeit dieses Ergebnisses auf andere Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie muss jedoch insbesondere das NO_x -Ausgangsniveau berücksichtigt werden. In jedem Fall ist die Minderung der NO_x -Emissionen gegen den Anstieg des NH_3 -Schlupfes abzuwägen, um eine optimale Minderung des Gesamteintrags von Stickstoff in die Umwelt zu erreichen. Aufgrund der unterschiedlichen Molmassen von NO_x und NH_3 kann ein positiver Effekt im Hinblick auf eine Minderung des Stickstoffeintrages (bezogen auf Gesamt-N) in die Umwelt bei der Reduzierung der NO_x -Emissionen mit dem SNCR-Verfahren nur dann er-

reicht werden, wenn je gemindertem kg NO₂ weniger als 0,3 kg NH₃ zusätzlich emittiert wird. Die Auswertung der Versuchsergebnisse ergab, dass mit einer differenzierten NO_x-Emissionsbegrenzung von 200 mg/m³ für die Betriebsweise Verbundbetrieb und von 350 mg/m³ für die Betriebsweise Direktbetrieb die geringste jährliche Gesamtstickstofffracht zu erzielen ist.

