



Diplomarbeit

Möglichkeiten der Reduktion von CO-Emissionen in der Zementindustrie

erstellt für das

Institut für Verfahrenstechnik

Vorgelegt von:

Hans – Jürgen Gasparin

Matrikelnummer: 0035009

Betreuer/Gutachter:

Dipl.-Ing. Bernd Hollauf

O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Werner L. Kepplinger

Leoben, 22.10.2007

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Hans – Jürgen Gasparin

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Hollauf, der mich in allen Stadien der Diplomarbeit unterstützte und mir jederzeit für Hilfestellungen zur Seite stand.

GLÜCK AUF!

Kurzfassung

Möglichkeiten der Reduktion von CO-Emissionen in der Zementindustrie

Ziel dieser Arbeit war es, Möglichkeiten zu finden, die CO-Emissionen in der Zementindustrie zu reduzieren.

Zunächst werden die Grundlagen für die Zementherstellung dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass die Produktion von Zement sehr energieintensiv ist. Des Weiteren geht hervor, dass in diesem Industriezweig neben den fossilen auch verstärkt alternative Brennstoffe wie Kunststoff, Tiermehl, Klärschlamm usw. zum Einsatz kommen.

In weiterer Folge werden mögliche Ursachen für die Entstehung der CO-Emissionen betrachtet. Hieraus leitet sich ab, dass für die Bildung dieser Emissionen viele Parameter relevant sind.

Anschließend erfolgt die Erklärung der durchgeführten Versuche mit deren Hilfe man die Zünd- und Ausbrandtemperatur verschiedener Brennstoffe bestimmen konnte. Ebenso wurde der Einfluss von unverbrannten Partikeln, die im Calcinator entstehen können, auf die CO-Emissionen untersucht.

Abschließend beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit einer Verbrennungsrechnung, um Aussagen über die Abgaszusammensetzung bei der Verbrennung unterschiedlicher Brennstoffe zu erhalten.

Abstract

Opportunities to reduce the CO-emission in the cement industry

The aim of this work was to find opportunities to reduce the CO-emission in the cement industry.

First of all the basics for the cement production are described. It is shown that the demand of energy in the cement industry is very high and that the utilisation of alternative fuels like plastic, cleaning sludge and meat and bone meal is increasing.

Moreover possible causes for the rise of CO-emissions are discussed. From this follows that many parameters are responsible for the CO-emission.

In the following tests for the determination of the ignition- and burnout-temperature of different fuels are described. Further the influence of non scorched particles in the calcinator was investigated.

Finally the oxygen demand and the off-gas composition for the incineration of different fuels were calculated.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	1
1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung	1
2 ALLGEMEIN	2
3 GRUNDLAGEN	4
3.1 Rohstoffe für die Klinkerproduktion	4
3.2 Zementherstellung	5
4 URSACHEN UND REDUKTIONSMÖGLICHKEITEN VON CO-EMISSIONEN	8
4.1 Entstehung von Kohlenmonoxid aufgrund des organischen Anteils im Rohmaterial	8
4.1.1 Entstehung und Abbau von Kohlenmonoxid aus dem organischen Anteil	9
4.2 CO-Abbau in Abhängigkeit von der Temperatur	10
4.2.1 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den CO-Abbau in Abhängigkeit vom Temperaturbereich.....	11
4.3 Einfluss der Tertiärluftmenge auf die CO-Emission	13
4.4 Einfluss unterschiedlicher Parameter auf das Ausbrennverhalten	16
4.4.1 Einfluss der Temperatur und des Sauerstoffangebotes auf das Ausbrennverhalten.....	16
4.4.2 Ausbrennverhalten verschiedener Brennstoffe.....	19
4.4.3 Ausbrennverhalten von Gemischen	22
4.5 Einfluss der Rohmehlmenge auf die CO-Emissionen	24
4.5.1 Vergleich der einstufigen Ergebnisse mit/ohne Rohmehlbeigabe auf die CO-Emissionen.....	24
4.5.2 Vergleich einstufige und zweistufige Ergebnisse mit Rohmehl	26
4.6 Anstieg der CO-Emission aufgrund des Einsatzes von NO _x -Reduktionsmitteln.....	27
4.6.1 CO-Emissionen in Abhängigkeit von der Zugabestelle des NH ₃ -Wassers	27
4.6.1.1 Ofenanlage A	27
4.6.1.2 Ofenanlage B	30



4.7	Reduzierung der CO-Emissionen durch Verbrennen von Kunststoffen im Calcinator.....	34
4.7.1	Zweistufige Brennstoff- und Brenngutstufung.....	35
4.7.2	Dreistufig befeuerter Calcinator.....	37
4.8	Einfluss der Brennstoffmischung sowie des Rohmehls auf die CO-Emissionen.....	39
5	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	41
5.1	Versuchsplan	41
5.2	Feuchtigkeitsbestimmung der eingesetzten Proben	42
5.2.1	Versuchsdurchführung	42
5.2.2	Diskussion und Ergebnisse	43
5.3	Bestimmung der Zündtemperatur	45
5.3.1	Bestimmung der Zündtemperatur im Ofen unter Verwendung eines Thermoelements.....	45
5.3.1.1	Versuchsdurchführung	46
5.3.1.2	Diskussion der Ergebnisse.....	47
5.3.2	Bestimmung der Zündtemperatur und der thermischen Effekte mit Hilfe thermogravimetrischer Untersuchungen	54
5.3.2.1	Versuchserklärung	54
5.3.2.2	Versuchsdurchführung	56
5.3.2.3	Diskussion und Ergebnisse	57
5.4	Drehrohrofenversuch	62
5.4.1	Diskussion der Ergebnisse.....	64
6	VERBRENNUNGSRECHNUNG	66
6.1	Die Verbrennungsrechnung für feste Stoffe.....	67
6.1.1	Berechnung des theoretischen Luftbedarfs.....	68
6.1.2	Berechnung der theoretischen Abgasmenge	69
6.2	Verbrennungsrechnung für gasförmige Brennstoffe	70
6.3	Ergebnisse	71
7	ZUSAMMENFASSUNG	72
8	VERZEICHNISSE	75
8.1	Literatur.....	75



8.2 Tabellenverzeichnis	77
8.3 Abbildungen	78
A. ANHANG	I

1 Einleitung

Bei der Herstellung von Zement können größere Mengen an Kohlenmonoxid entstehen. Dieses anorganische Gas ist farb-, geruch- und geschmacklos und sehr giftig. Des Weiteren ist es leichter als Luft, nicht wasserlöslich und brennbar [1].

Das nicht verbrannte Kohlenmonoxid aus der Zementindustrie gelangt in den Vorwärmer, wo es aufgrund zu niedriger Temperaturen nicht mehr ausbrennen kann und somit steht die beim Abbrennen frei werdende Wärmemenge dem Prozess nicht mehr zur Verfügung. Ofensysteme mit einem schlechten Ausbrenngrad führen so zu einem erhöhten Energiebedarf für die gesamte Anlage, was gleichzeitig zu höheren Produktionskosten führt. [2]

1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Zuge dieser Diplomarbeit sollten, mit Hilfe einer Literaturrecherche, sowohl Ursachen als auch Möglichkeiten zur Reduktion der Kohlenmonoxidemissionen aus der Zementindustrie gefunden werden. Die für diese Arbeit erforderlichen Versuche wurden im Labor des Institutes für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben sowie in der Firma ARP (Aufbereitung Recycling und Prüftechnik) durchgeführt.

2 Allgemein

In den vergangenen Jahren war die Globalisierung das beherrschende Thema der Zementindustrie [3]. Aus der Abbildung 2.1 ist die gesamte Zementproduktion der Welt nach Regionen ersichtlich [4].

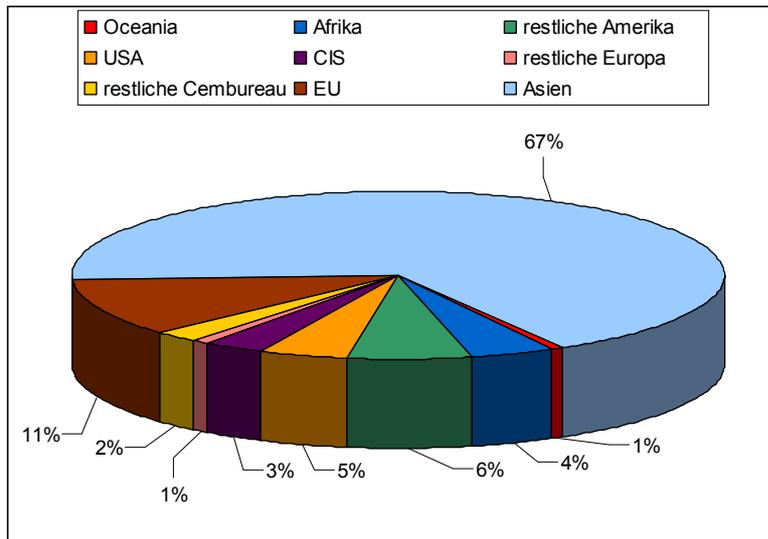


Abbildung 2.1: Weltproduktion 2004 nach Regionen (Gesamtproduktion 2,11 Mrd. t) [4]

Nun tauchen vermehrt Themen wie Nachhaltigkeitsentwicklung, Sekundärstoffe und Ressourcenmanagement in der Diskussion auf [3]. Bei der Produktion von Zement ergibt sich ein breites Spektrum für Aktivitäten zur Nachhaltigkeit. Dieses reicht vom Abbau der Rohstoffe im Tagebau über den beim Brechen erzeugten Staub und die Abgasemissionen aus dem Ofensystem bis zur Entsorgung von Nebenprodukten.

Die Zementindustrie ist ein wichtiger Bereich in der Wirtschaft der 25 Mitgliedstaaten der EU (Europäischen Union). Mit einer jährlichen Zementherstellung von über 230 Mio. Tonnen leistet sie einen wichtigen Beitrag zum Bruttonutzenprodukt dieser Staaten. Da die Zementindustrie mit Verfahren zur Mineralumwandlung arbeitet, ist die Zementproduktion sehr energieintensiv. Das heißt, dass die erforderliche Energie in etwa 30 % der Zementherstellungskosten ausmacht. Dabei entfällt der größte Anteil der bei der Herstellung verbrauchten Brennstoffenergie auf das Brennen von Zementklinker. Ein kleinerer Umfang von Wärmeenergie wird für das Trocknen von Rohmehl verwendet. Seit ca.1975 sind die traditionellen Brennstoffe in der Zementindustrie Steinkohle, Braunkohle sowie in geringerem Maße schweres Heizöl. Neben dem Einsatz fossiler hat nun auch die Verwendung alternativer Brennstoffe für das Brennen von Klinker an Bedeutung gewonnen. Für die Herstellung von einer Tonne Zement werden heute im Durchschnitt 2800 bis 3400 MJ an Brennstoffenergie und in etwa 100 bis 110 kWh an Elektroenergie verbraucht. Die elektrische Energie wird vorwiegend für die Aufbereitung der Rohmaterialien, für das Brennen und Kühlen des Klinkers sowie für das Mahlen von Zement verwendet. Aufgrund des hohen Energieverbrauchs liegt es daher im Interesse der Mitgliedstaaten und dieses

Industriezweigs, den energetischen Wirkungsgrad zu steigern und die Menge der im Herstellungsprozess verbrauchten Brennstoffe zu reduzieren.

In der Tabelle 2.1 ist die durchschnittliche Verteilung der in der Zementindustrie der EU verbrauchten Brennstoffe in Prozenten dargestellt. [4]

Tabelle 2.1: Aufteilung des Brennstoffverbrauchs in europäischen Zementwerken [4]

Brennstoff	Anteil in [%]
Petrolkoks	50,5
Kohle	24,0
Heizöl (inkl. Heizöl schwer)	5,0
Braunkohle und andere feste Brennstoffe	5,5
Erdgas	1,0
Alternative Brennstoffe	14,0

Als alternative Brennstoffe (Ersatzbrennstoffe) kommen Altreifen, Kunststoffe, Altöl, Lösungsmittel, landwirtschaftliche Rückstände, Papierfaserstoffe, Tiermehl, Pilzmyzel, Altholz, Klärschlamm, Tierfett, Abraum usw. zum Einsatz. [5]

3 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die notwendigen Rohstoffe und Verfahrensschritte für die Produktion von Zement erklärt.

3.1 Rohstoffe für die Klinkerproduktion

Die Ausgangsstoffe für die Klinkerproduktion sind:

- Calciumoxid (CaO)
- Siliciumdioxid (SiO_2)
- Aluminiumoxid (Al_2O_3)
- Eisenoxid (Fe_2O_3)

Man findet die erforderlichen Bestandteile an Calciumoxid im Kalkstein und die hydraulisch wirkenden Stoffe Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Eisenoxid im Ton. Der Kalkstein besteht aus Calciumcarbonat (CaCO_3), während die wesentlichen Komponenten im Ton die feinkörnigen Tonminerale sowie kleine Mengen an Feldspat und Quarz sind. Dabei setzen sich die Tonminerale und der Feldspat aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und den Alkalioxiden (K_2O , Na_2O) zusammen. Hingegen besteht der Quarz ausschließlich aus Siliciumdioxid. Das Eisenoxid kommt im Ton als Baustein der Tonminerale oder als Eisenhydroxid vor. Je nach Rohstoffsituation am Standort des Zementwerks kann es notwendig sein, der Rohstoffmischung reinen Kalkstein, Eisenerz oder Sand als Korrekturstoff beizugeben, um fehlende chemische Bestandteile auszugleichen.

Neben den natürlich verwendeten Gemengen für die Klinkerherstellung können auch sekundäre Rohstoffe wie z.B. granuliert Hochofenschlacke, Klärschlamm, Flugasche und Gießereialtsand zum Einsatz kommen. Da diese auch die vorher angeführten Bestandteile enthalten, kann die gewünschte Klinkerzusammensetzung durch die Kombination geogener Stoffe mit den Sekundärrohstoffen erzielt werden. [6] [7] [8]

Die Abbildung 3.1 zeigt die schematische Materialzufuhr der Zementherstellung. [9]

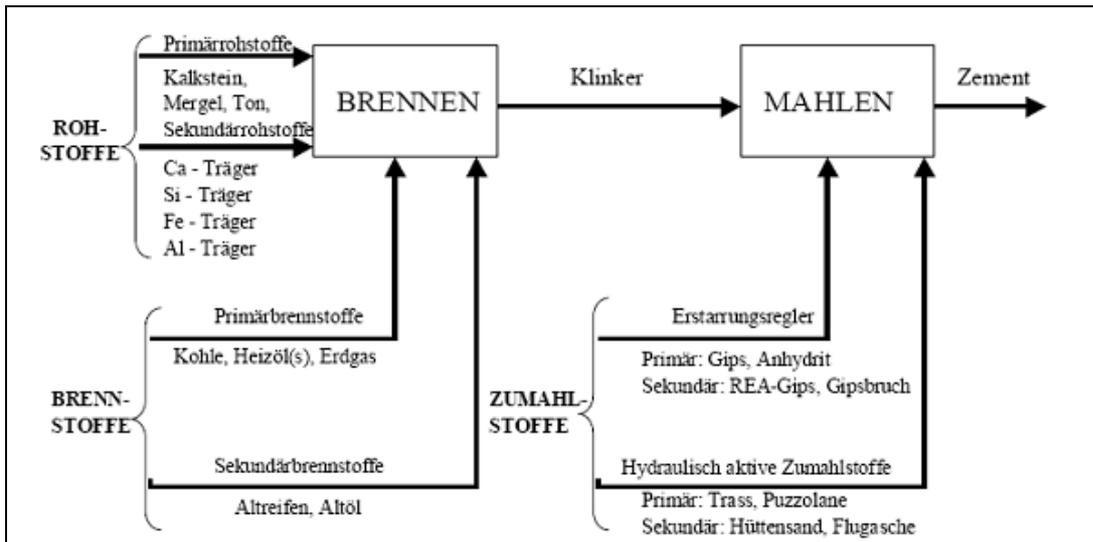


Abbildung 3.1: Einsatz von Roh-, Brenn- und Zuschlagstoffen für die Zementherstellung [9]

3.2 Zementherstellung

In Abbildung 3.2 ist der gesamte Zementherstellungsprozess schematisch dargestellt. Die im Tagbau gewonnenen und zu Schotter zerkleinerten Rohstoffe werden zunächst zur Homogenisierung zu Mischbetten aufgeschüttet und danach trocken vermahlen.

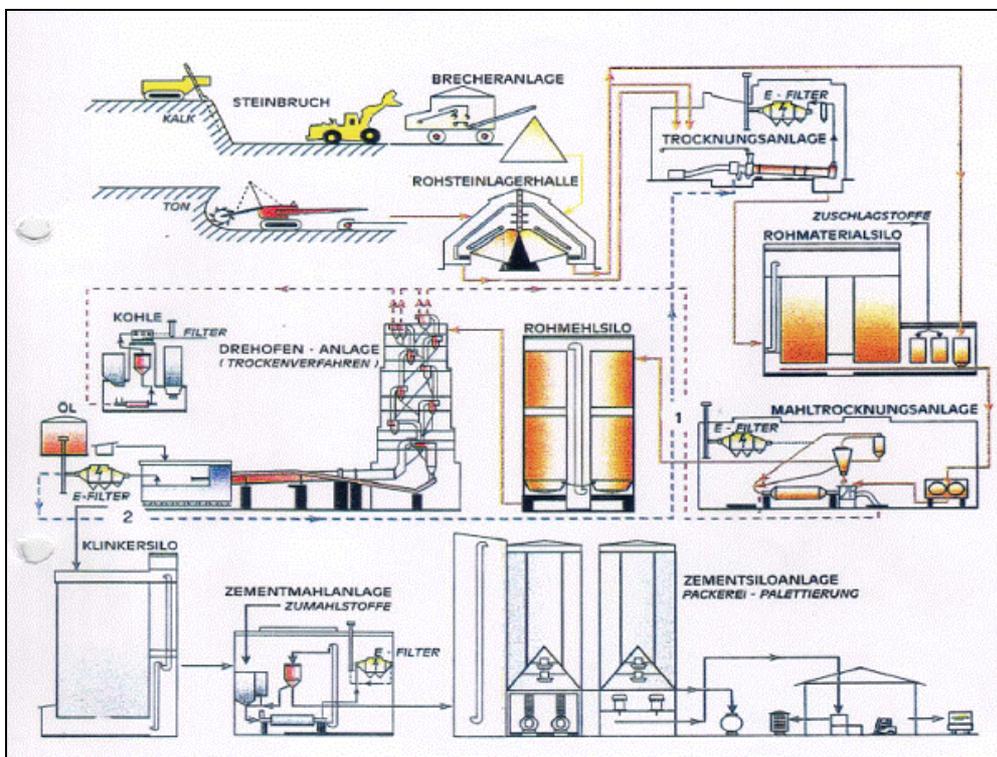


Abbildung 3.2: Flussdiagramm Zementproduktion [9]



Im so erhaltenen Rohmehl muss der Kalkgehalt durch Korrekturen sehr genau abgestimmt werden, damit der Zement die vorgegebenen Qualitätsansprüche erfüllt. [6]

Moderne Anlagen zur Herstellung von Zementklinker bestehen im Wesentlichen aus Vorwärmer, Calcinator, Drehrohrofen und Kühler (siehe Abbildung 3.3). Der für die Produktion notwendige Rohstoff wird gemahlen und dem Vorwärmer, der aus mehreren Zyklonstufen besteht, zugeführt. Das Rohmehl sinkt stufenweise über die Zyclone im Gegenstrom zum Ofenabgas nach unten und gelangt dann mit Temperaturen von ca. 720 °C in den Calcinator, den es zusammen mit den Abgasen aus dem Drehrohr durchströmt. Dabei findet die Entsäuerung des Rohmehls statt.

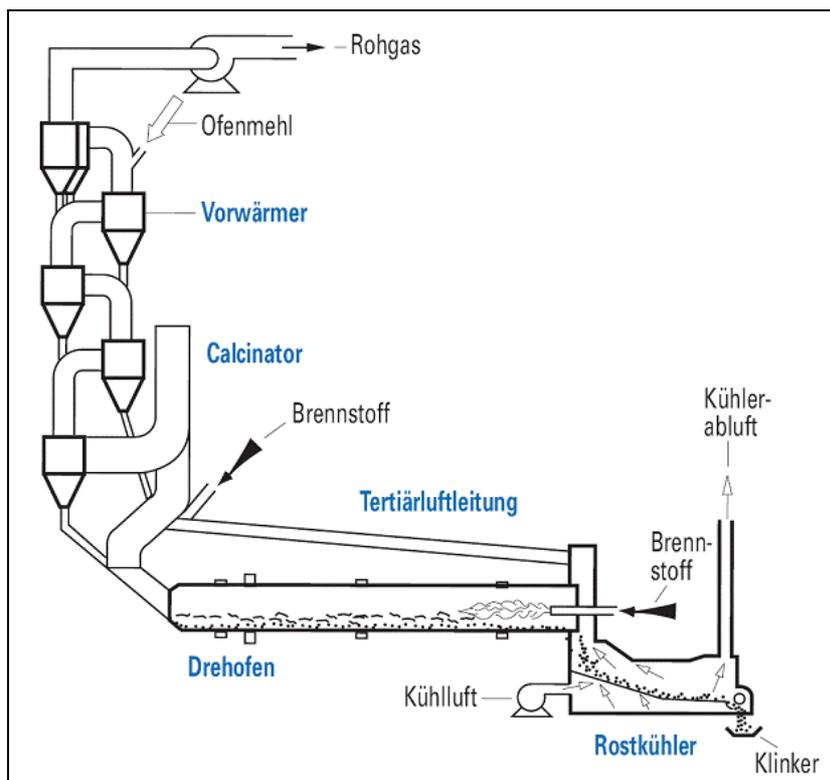


Abbildung 3.3: Zementofenanlage mit Drehrohrofen, Calcinator, Zyklonvorwärmer und Kühler [8]

Da die Zersetzungsreaktion von Calciumcarbonat CaCO_3 endotherm verläuft, muss dem Calcinator Energie zugeführt werden. Die hierfür notwendige Verbrennungsluft wird mit einer Temperatur von ca. 800 °C über die Tertiärluftleitung dem Calcinator zugeführt. Anschließend gelangt das Rohmehl nach Verlassen des Calcinators in den Drehrohrofen, wo die Sinterung bei Guttemperaturen von 1400 °C bis 1500 °C erfolgt. [10] In dem leicht geneigten, auf Rollen gelagerten, langsam sich drehenden Drehrohrofen bewegt sich das Rohmehl entgegen der am Ofenende unter Druck eingeblasenen Kohlestaub-, Öl- oder Gasflamme und verlässt hier unter „Luftabkühlung“ als Klinker den Ofen. Die Verweilzeit des Materials im Ofen beträgt zwischen 20 und 40 Minuten. Der erhaltene Klinker wird in Silos oder Hallen gelagert und nochmals homogenisiert. Danach erfolgt die Feinmahlung der abgekühlten steinharten Klinkergranalien in Kugel- oder Walzmühlen. Zu gleicher Zeit werden zur Verlangsamung der kurzen Erstarrungsphase des Klinkers kleine Mengen an

Calciumsulfat in Form von Gipsstein oder Anhydrit zugesetzt. Abhängig von der Zementart erfolgt die Mahlung des Klinkers alleine oder mit Hüttensand, natürlichem Puzzolan, gebranntem Schiefer, Flugasche, Kalkstein oder Silicatstaub.

Anschließend findet die Einlagerung des Zements in Silos statt, wo er in Säcke gefüllt oder lose in Transportbehältern zum Versand kommt. [6]

4 Ursachen und Reduktionsmöglichkeiten von CO-Emissionen

In der Folge werden die möglichen Ursachen für die Emission von Kohlenmonoxid, das bei der Zementherstellung anfällt, betrachtet.

4.1 Entstehung von Kohlenmonoxid aufgrund des organischen Anteils im Rohmaterial [11]

Mit den natürlichen Rohstoffen werden dem Klinkerprozess organische Bestandteile zugeführt, die je nach Herkunft 1,4 bis 6,0 g Kohlenstoff/kg Klinker entsprechen können. Die organischen Bestandteile aus den Rohmaterialien zur Klinkerproduktion werden bereits bei Temperaturen unter 680 °C freigesetzt und teilweise zu Kohlenmonoxid oxidiert. Unabhängig vom Sauerstoffgehalt (siehe Abbildung 4.1) reichen in diesem Temperaturbereich die Reaktionsbedingungen für eine Weiteroxidation zu Kohlendioxid nicht aus. Aus diesem Grund lässt sich dieser rohmaterialbedingte Beitrag zur Kohlenmonoxidemission auch durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes nicht verändern. Im Vorwärmer werden das Ofenabgas und das Brenngut im Gegenstrom geführt, somit gelangt das Kohlenmonoxid nicht in den Bereich höherer Temperaturen, die für eine weitere Oxidation zu Kohlendioxid erforderlich wären.

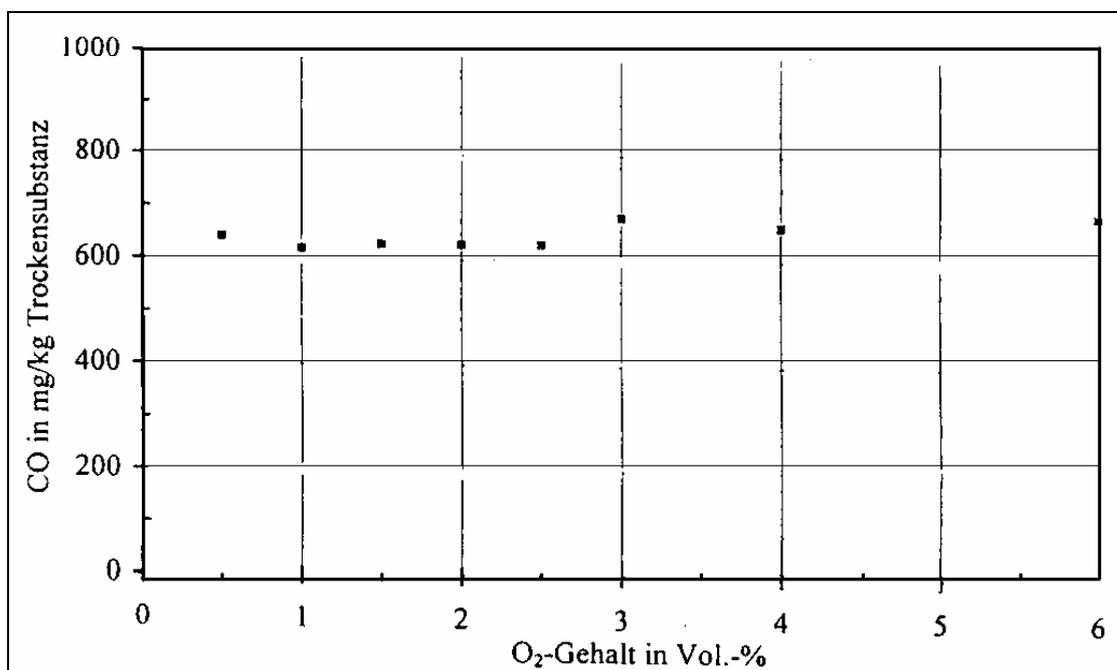


Abbildung 4.1: Entstehung von Kohlenmonoxid aus einer Rohmehlprobe bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten [11]

4.1.1 Entstehung und Abbau von Kohlenmonoxid aus dem organischen Anteil

Man kann den Vorgang der Freisetzung von organischen Verbindungen aus dem Ausgangsmaterial prinzipiell in drei Teilschritte unterteilen:

- Entgasung der organischen Verbindungen aus dem Rohmehlkorn
- Umsetzung der organischen Verbindung zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder einfachen Kohlenwasserstoffen
- Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid

Demnach kann Kohlenmonoxid bei der Umsetzung der organischen Verbindungen mit Sauerstoff als Zwischenprodukt gebildet werden.

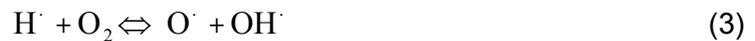
4.2 CO-Abbau in Abhängigkeit von der Temperatur [11]

Die Oxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid erfolgt im Wesentlichen nach zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. An diesen sind entweder Hydroperoxyl- oder Hydroxyl-Radikale beteiligt. Dagegen ist eine direkte Reaktion mit Sauerstoff von untergeordneter Bedeutung.



Für die Radikalreaktionen unterscheidet man drei Temperaturbereiche: den Hochtemperaturbereich über 930 °C, den mittleren Temperaturbereich zwischen 930 °C und 680 °C und den niedrigen Temperaturbereich unterhalb von 680 °C.

Bei einer Verbrennung läuft eine komplexe Serie von Radikal-Reaktionen ab. Dabei werden OH-Radikale bevorzugt im Hochtemperaturbereich gemäß Reaktion (3) gebildet.



Im niedrigen Temperaturbereich ist im Gegensatz dazu die Reaktion (4) von Bedeutung.



Einen Übergangsbereich stellen die mittleren Temperaturen dar, in denen die Reaktionen (3) und (4) gemeinsam ablaufen.

In Abbildung 4.2 ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktionen (1), (3) und (4) grafisch dargestellt.

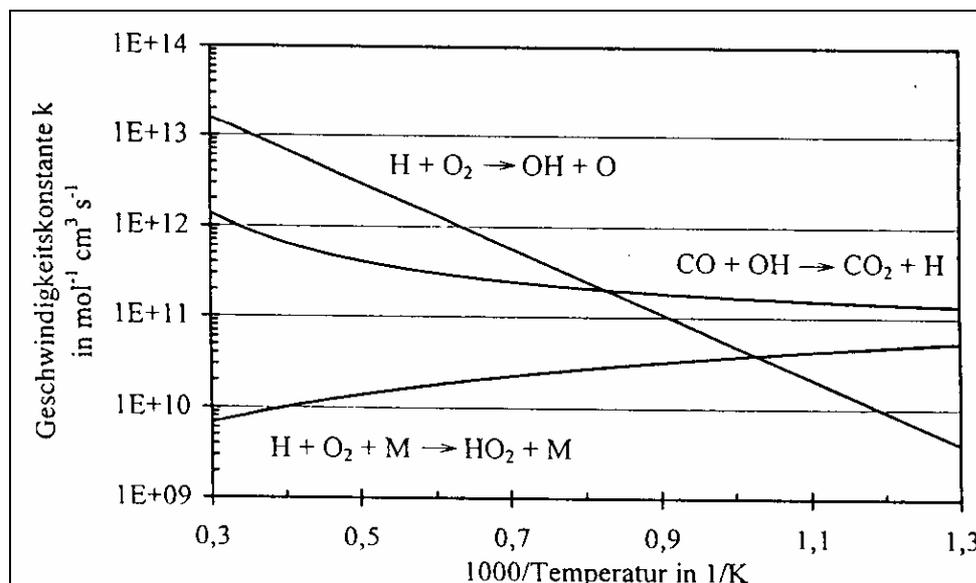


Abbildung 4.2: Geschwindigkeitskonstante der Radikalreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur [11]

Die Reaktion (3) führt auf alle Fälle zu einer Radikalkettenreaktion, hingegen hängt die Weiterreaktion der HO₂-Radikale aus der Reaktion (4) von den Systembedingungen ab.



Mögliche Reaktionsschritte für die Umsetzung der HO₂-Radikale sind die Reaktionen (5), (6) und (7).



Die HO₂-Radikale führen zu einer Verzögerung der CO-Oxidation, weil im Vergleich zur Reaktion (3) weniger Radikale entstehen. Aufgrund dieser Tatsache erfolgt bei niedrigen Temperaturen der CO-Abbau langsamer als bei hohen. Diese Erkenntnis spiegelt sich auch in der Abbildung 4.3 wider.

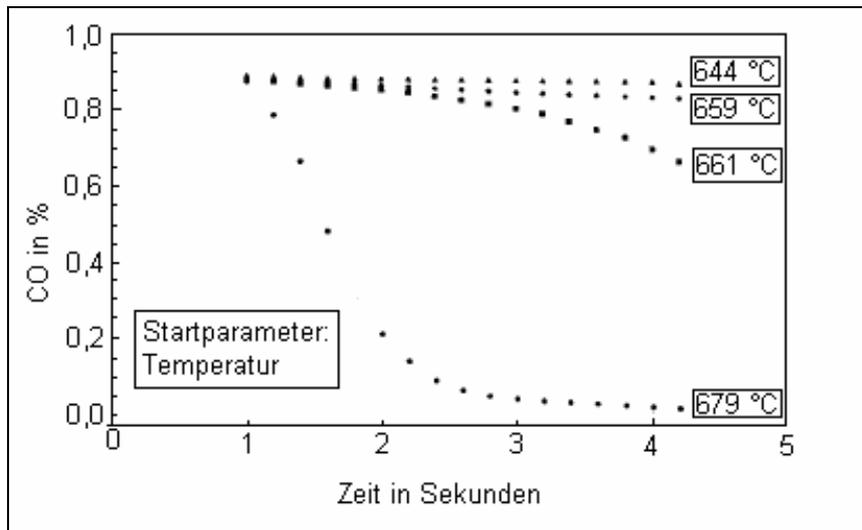


Abbildung 4.3: Abhängigkeit des CO-Abbaus von der Temperatur [11]

4.2.1 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den CO-Abbau in Abhängigkeit vom Temperaturbereich

Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den CO-Abbau ist auch vom Temperaturbereich abhängig, in dem die Umwandlung stattfindet. Unterhalb von 770 °C führt der Sauerstoff zu einer Hemmung des CO-Abbaus (siehe Abbildung 4.4). Da in dieser Temperaturzone die Reaktion (4) einen entscheidenden Einfluss hat und bei überstöchiometrischen Gemischen das Verhältnis H/O bzw. H/OH kleiner wird, laufen wahrscheinlich bevorzugt die Reaktionen (6) und (7) ab. Dadurch nimmt die Radikalbildung gesamt ab, wodurch sich die CO-Umsetzung verzögert.

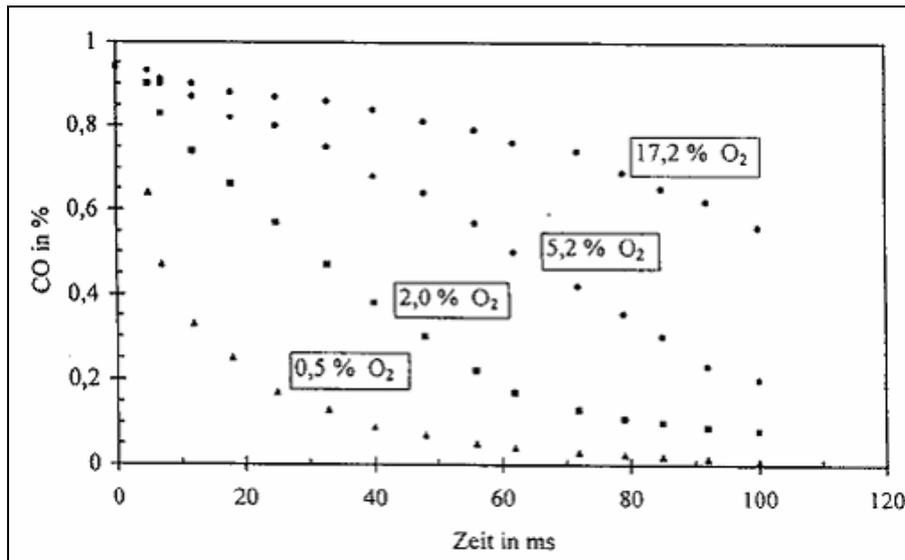


Abbildung 4.4: CO-Abbau in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt bei 730 °C [11]

4.3 Einfluss der Tertiärluftmenge auf die CO-Emission

Das betrachtete Ofensystem verfügt über einen LowNO_x-Calcinator zur Stickoxidminderung, weiters ist die Vorwärmstufe mit 6 Zyklonen ausgestattet, was zu einem niedrigen Wärmeverbrauch der Anlage führt. Der Calcinator ist direkt vor dem Ofen geschaltet, dieser wird vom gesamten Ofenabgas und der Tertiärluft des Klinkerkühlers durchströmt. Abbildung 4.5 zeigt die CO-, NO_x- und O₂-Gehalte an unterschiedlichen Stellen im Ofensystem. Um Verdünnungseffekte auszuschließen sind alle Werte auf 10 Vol.-% O₂ bezogen. Der Sauerstoffgehalt des Ofenabgases beträgt 5,8 %. In der Reduktionszone des Calcinators entspricht der O₂-Gehalt 0,2 %, während durch die Tertiärluftbeimischung in der Oxidationszone dieser Wert auf 6,6 % steigt. Das Abgas enthält einen Sauerstoffgehalt von 10,5 %. [12]

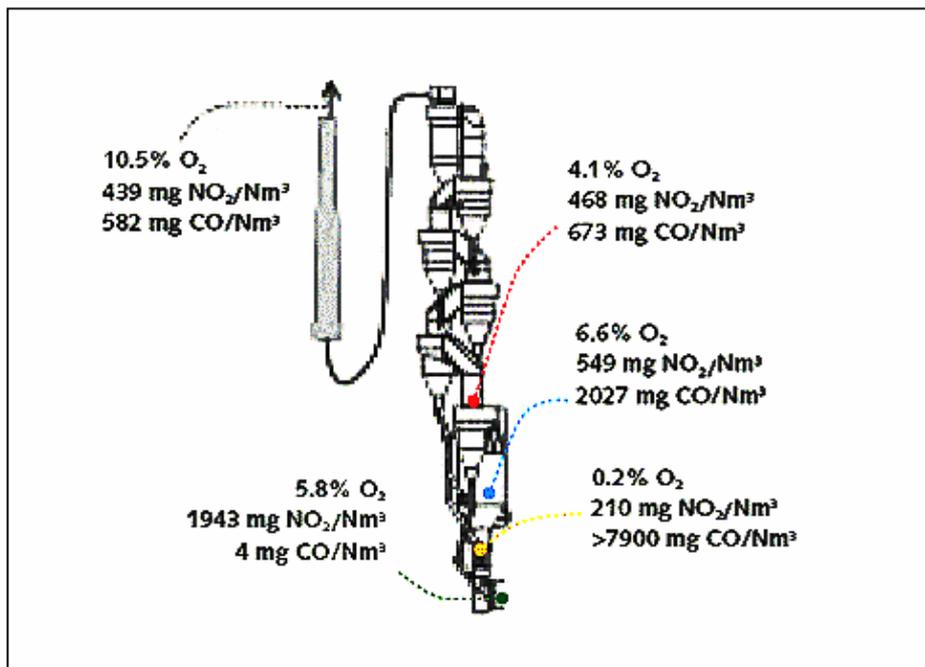


Abbildung 4.5: NO_x und CO-Gehalte (bei 10 % O₂) sowie Sauerstoffgehalt [12]

Die Reaktionen zur Bildung und zum Abbau von NO_x im Calcinator sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Dabei unterscheidet man drei Hauptreaktionsmechanismen:

- Gasphasenreaktion
- Brennstoffreaktion
- katalytische Reaktion

Diese Reaktionen laufen in der Reduktionszone und in einem kleinen Bereich nach dem Tertiärlufteintritt ab.

Im unteren Teil der Reduktionszone treten Ofen- und Brennstoff-NO_x ein. Nach Eintritt in diese Zone wird die Kohle verschwelt, wodurch es zur Freisetzung der flüchtigen

Bestandteile kommt, während der schwerflüchtige Koks zurückbleibt. Die freigesetzten flüchtigen Bestandteile umfassen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe. Diese enthalten Stickstoff in Form von HCN und NH_3 und reagieren spontan durch schnelle Kettenreaktionen von Radikalen, durch die NO_x sowohl gebildet als auch abgebaut wird. [12]

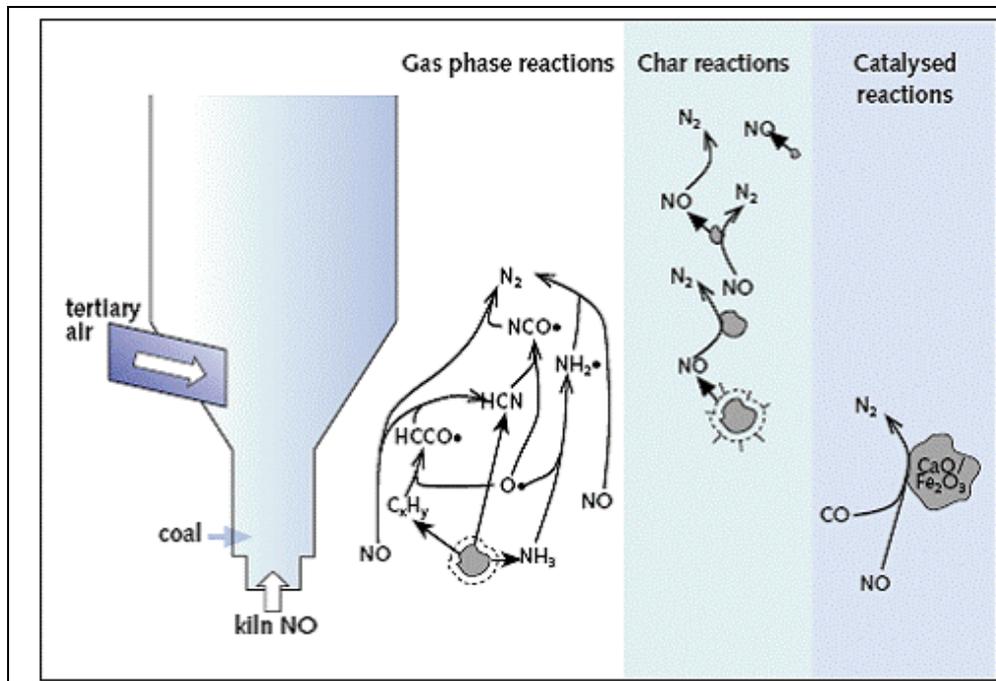


Abbildung 4.6: Hauptreaktionen der NO_x -Bildung und des -Abbaus im Calcinator [12]

Weiters erfolgt in der Reduktionszone die Reduktion von NO_x durch CO zu N_2 . Diese rohmehlkatalysierte Reduktion tritt nur in dieser Zone auf, da Sauerstoff die Reduktionsreaktion hemmt. Die Brennstoffreaktionen laufen im Vergleich zu den Gasphasenreaktionen sehr langsam ab und finden nahezu in der gesamten Oxidationszone statt.

Die Tertiärluftmenge beeinflusst nun die NO_x - und CO -Emissionen des Ofens (vgl. Abbildung 4.7). Ist der Tertiärluftschieber zu 100 % geöffnet, erreicht man das niedrigste NO_x -Niveau am Kamin von $330 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ bei 10 Vol.-% O_2 , was zugleich dem kleinstmöglichen O_2 -Gehalt im Ofeneinlauf entspricht. Da deshalb eine stärkere reduzierende Atmosphäre im Ofen entsteht, steigt auch der CO -Gehalt, was zu einer stärkeren Senkung der NO_x -Gase führt. Demgegenüber ist die CO -Emission jedoch niedriger, wenn der Schieber teilweise geschlossen wird, da eine weniger starke reduzierende Atmosphäre vorherrscht. Das bedeutet, dass eine minimale NO_x -Emission nur zu Lasten einer erhöhten CO -Emission zu erreichen ist. [12]

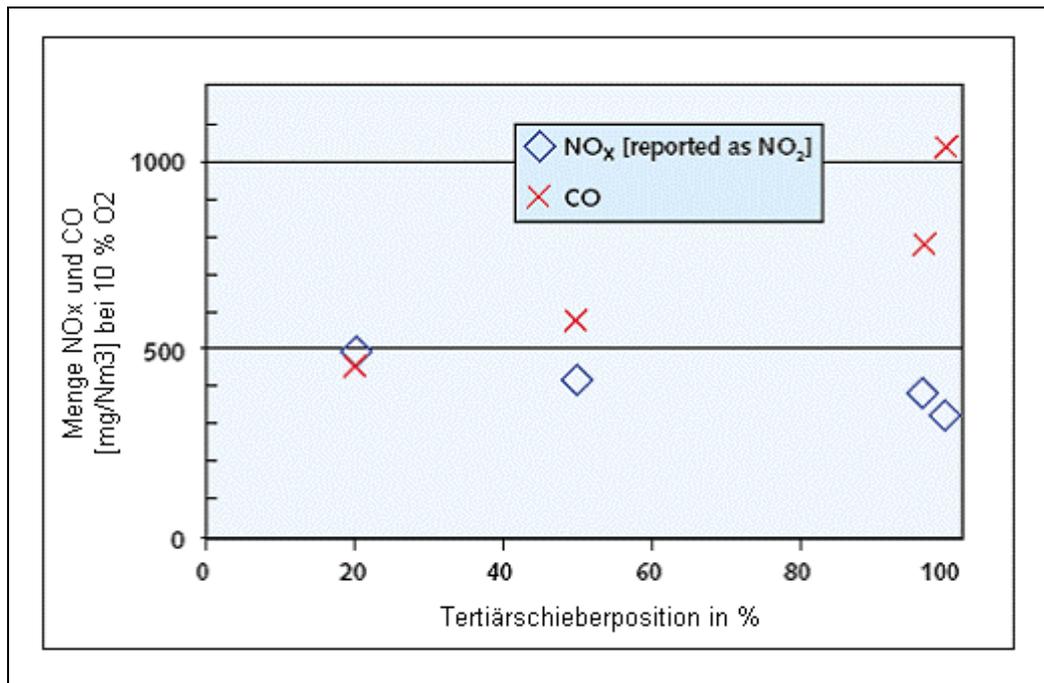


Abbildung 4.7: Einfluss der Tertiärluftschieberstellung auf die NO_x- und CO-Emissionen [12]

Diese Erkenntnis deckt sich auch mit den in der Literatur [13] gefundenen Ergebnissen. Dabei erfolgte eine Untersuchung, die in einem Rohrofen bei 820 °C durchgeführt wurde. Die Zusammensetzung des eingesetzten Prüfgases (9 % O₂, 18 % CO₂ und 73 % N₂) entspricht in etwa der Mischung von Tertiärluft und Ofenabgas am Eintritt des Calcinators. Während der Verbrennung kommt es zur Senkung des Sauerstoffgehaltes im Prüfgas, das das Ausbrennverhalten des Brennstoffes spiegelt. Im nachfolgenden Punkt werden die erhaltenen Untersuchungsergebnisse diskutiert. [13]

4.4 Einfluss unterschiedlicher Parameter auf das Ausbrennverhalten

Für eine Verbrennung ist die Anwesenheit von Sauerstoff entscheidend. Im Calcinator wird dieser durch das Abgas vom Ofen und/oder der Tertiärluft bereitgestellt. Entscheidend für eine gute Verbrennung im Verbrennungsraum sind:

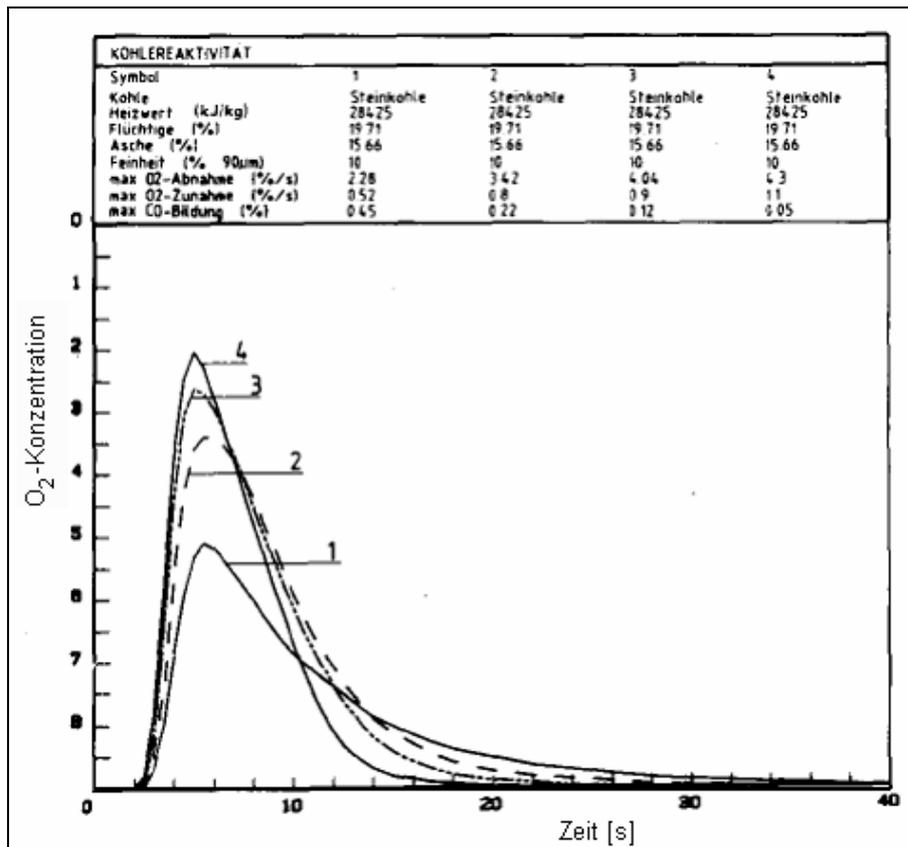
- starke Turbulenzen für die Vermischung von Brennstoff und Sauerstoff
- ausreichend hohe Temperaturen
- große Verweilzeiten

Können diese drei Forderungen nicht erfüllt werden, kommt es zu einer schlechten Verbrennung. Diese äußert sich durch das Vorhandensein von unverbrannten Kohle- und Kokspartikeln und von brennbaren Gasen im Abgas. Dabei bestehen die nicht verbrannten Gase hauptsächlich aus Kohlenmonoxid, kleineren Mengen an Methan und anderen Kohlenwasserstoffen. Das bedeutet, dass bei einer unvollständigen Verbrennung der Brennstoff schlecht ausgenutzt wird. Der CO-Gehalt ist abhängig von der Brennstoffart, dem Sauerstoffgehalt, der Temperatur und der Vermischung. Die Temperatur und das Sauerstoffangebot im Calcinator können nicht beliebig gewählt werden. Der Sauerstoff soll am Calcinatoraustritt möglichst weit abgebaut sein, um unnötige Wärmeverluste im Abgas zu vermeiden. Die Calcinatortemperatur ist gegeben durch die Temperatur, die das Rohmehl für die Entsäuerung benötigt. Eine zu hohe Temperatur würde nach vollständiger Entsäuerung des Rohmehls zu einem starken Anstieg der Mehltemperatur und zum Beginn der Sinterung im Calcinator mit Anpackproblemen führen. Aufgrund dieser Tatsache ist es von Interesse, das Ausbrennverhalten von verschiedenen festen Brennstoffen im Calcinator zu kennen. [13]

4.4.1 Einfluss der Temperatur und des Sauerstoffangebotes auf das Ausbrennverhalten

Abbildung 4.8 zeigt, dass erst bei 750 °C die Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend beeinflusst. Sie liegt für die eingesetzte Kohle mit weniger als 20 % flüchtigen Bestandteilen nur gering über der Zündtemperatur. Wie zu sehen ist, kommt es in diesem Temperaturbereich zur Verlangsamung des Restausbrands. Weiters ist zu erkennen, dass bei höheren Temperaturen deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zurückgeht. Diese wird nicht mehr erheblich gesteigert, da nun die Vermischungsgeschwindigkeit zwischen Verbrennungsluft und Brennstoff bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit wird. Daraus folgt, dass man mit einer Erhöhung der Temperatur allein den Ausbrand im Calcinator nicht optimieren kann. Der Anfang der Verbrennung kann aber sehr wohl durch eine Steigerung des Wärmegrades verbessert werden. [13]

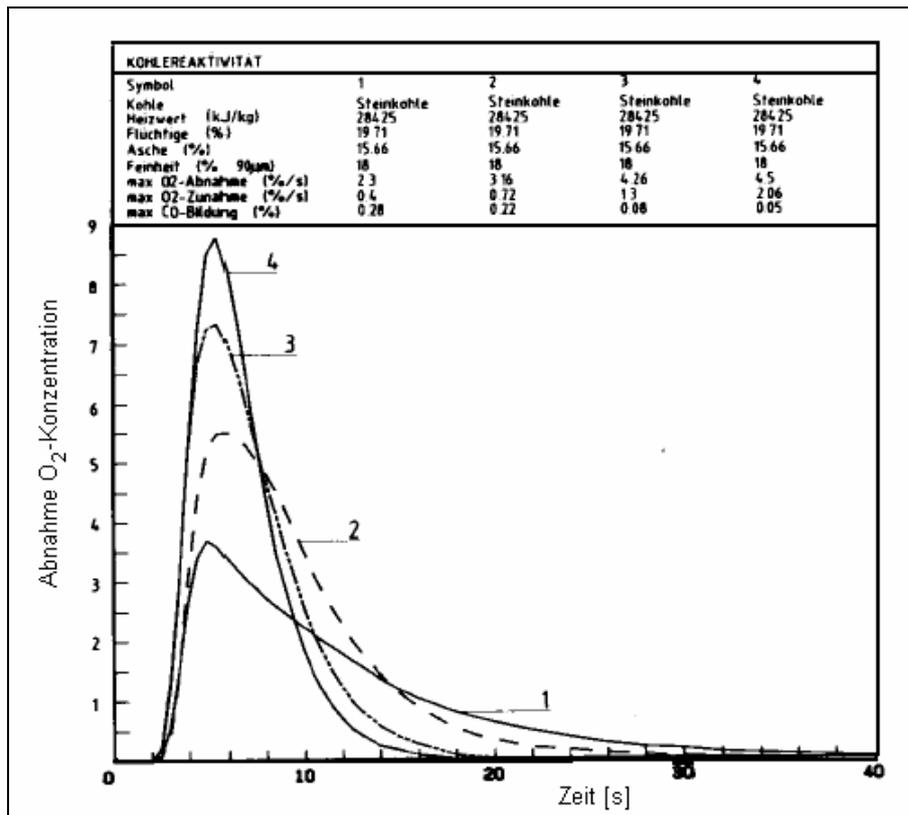




1 = 750 °C, 2 = 820 °C, 3 = 900 °C, 4 = 970 °C

Abbildung 4.8: Einfluss der Temperatur auf das Ausbrennverhalten [13]

Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Prüfgas am Anfang der Verbrennung ist in der Abbildung 4.9 dargestellt. Veranschaulicht wird die Abnahme der O₂-Konzentration im Abgas des Rohrreaktors über die Zeit. Man kann erkennen, dass bei Sauerstoffgehalten von 5 % und 9 % der Reaktionsbeginn ein wenig verzögert erfolgt. Bei Konzentrationen von 15 % und 21 % O₂-Gehalt setzt die Reaktion spontaner ein. [13]



1 = 5 % O₂, 2 = 9 % O₂, 3 = 15 % O₂, 4 = 21 % O₂

Abbildung 4.9: Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das Ausbrennverhalten [13]

Insgesamt spiegeln diese Ergebnisse die Vorgänge in Industriecalcinatoren wider. Wie Messungen der CO-Konzentrationen und des unverbrannten Kohlenstoffes am Ausgang der Calcinatoren belegen, konnte in der Praxis durch Steigerung der O₂-Zufuhr mit Hilfe von Tertiärluft der Beginn der Verbrennung zwar beschleunigt, aber der Restausbrand nicht verbessert werden. [13]

Der Anfang einer wesentlichen Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den beiden Ausgangskonzentrationen von 9 % und 15 % Sauerstoff könnte ein Hinweis auf die inertisierende Wirkung sauerstoffarmer Gase sein [13]. So wurde bei mehreren Vorcalcinieranlagen beobachtet, dass bei hohen Gehalten von Alkalichloriden oder Alkalisulfaten eine verstärkte CO-Bildung im Calcinator einsetzt. Für die Hemmung der Verbrennung könnten nun zwei Effekte verantwortlich sein. Zum einen kann durch die Kondensation von dampfförmigen Stoffen auf den Brennstoffkörnern der Brennstoff schalenförmig eingeschlossen werden, wodurch die Sauerstoffdiffusion zum Brenngut verhindert wird. Zum anderen ist eine Art Löschvorgang denkbar, denn bei der Zündung eines Brennstoffkorns muss neben der Zündenergie auch die Energie zur Verdampfung der an der Oberfläche des Korns abgelagerten Stoffe aufgebracht werden. Aufgrund dessen wird die Zündung gehemmt, der Ausbrand an das Ende des Calcinators verlagert und demzufolge verstärkt Kohlenmonoxid gebildet. [14]

4.4.2 Ausbrennverhalten verschiedener Brennstoffe

Für die nächsten Betrachtungen entspricht der Sauerstoffgehalt im Prüfgas 9 %, da dieser die Vorgänge im Calcinator sehr gut wiedergibt. Abbildung 4.10 zeigt, wie sich drei unterschiedliche Brennstoffe auf das Ausbrennverhalten auswirken. Bei der Luekohmkohle handelt es sich um eine Abraumkohle mit einem Aschegehalt von 47 % und 15 % flüchtigen Bestandteilen. Die Feinheit dieser Kohle beträgt 5,5 % Rückstand bei 90 µm. Es ist zu erkennen, dass sie eine gute Reaktivität besitzt, was sich auf die mittleren Werte für die maximale O₂-Abnahme- und Zunahmegeschwindigkeit auswirkt. Trotz der feinen Mahlung von 2,3 % Rückstand bei 90 µm zeigt der Petrolkoks eine schlechtere Reaktivität. Hier muss man mit unverbrannten Resten nach dem Calcinator rechnen. Eine weitere Auskunft des Brennstoffes bezüglich seines Ausbrennverhaltens gibt der maximale CO-Wert, dieser beschreibt die Neigung des Brennstoffes zur CO-Bildung bei der Verbrennung. Dabei entwickelt die reaktive Braunkohle viel CO, welches verbrannt werden muss (siehe Tabelle in Abbildung 4.10). [13]

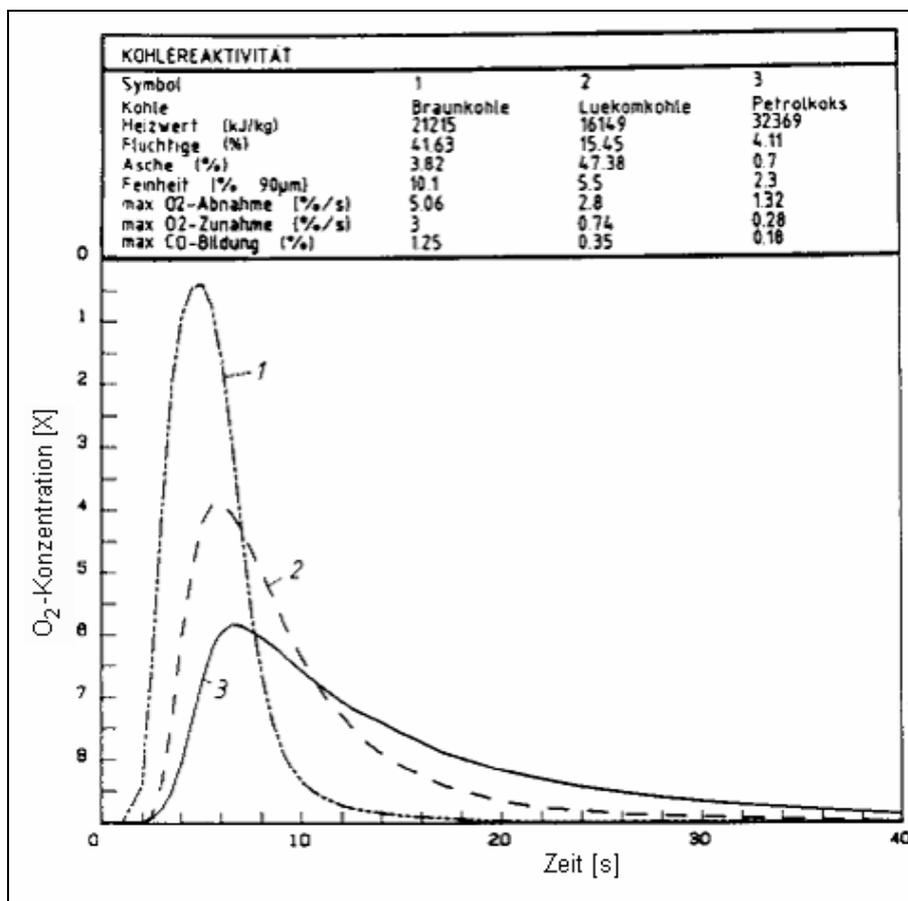


Abbildung 4.10: Ausbrennverhalten verschiedener fester Brennstoffe [13]

Die Reaktivität kann auch durch die Feinheit der Brennstoffe beeinflusst werden. Aus Abbildung 4.11 ist zu erkennen, dass mit steigender Feinheit der Steinkohle die Reaktionsfreudigkeit ansteigt. Allerdings erhöht sich diese aber nicht mehr erheblich, da sie bei Steinkohle generell gut ist. Grund dafür ist, dass diese Kohle porös ist und eine große

innere Oberfläche besitzt, die auch durch eine weitere Aufmahlung nicht vergrößert werden kann. [13]

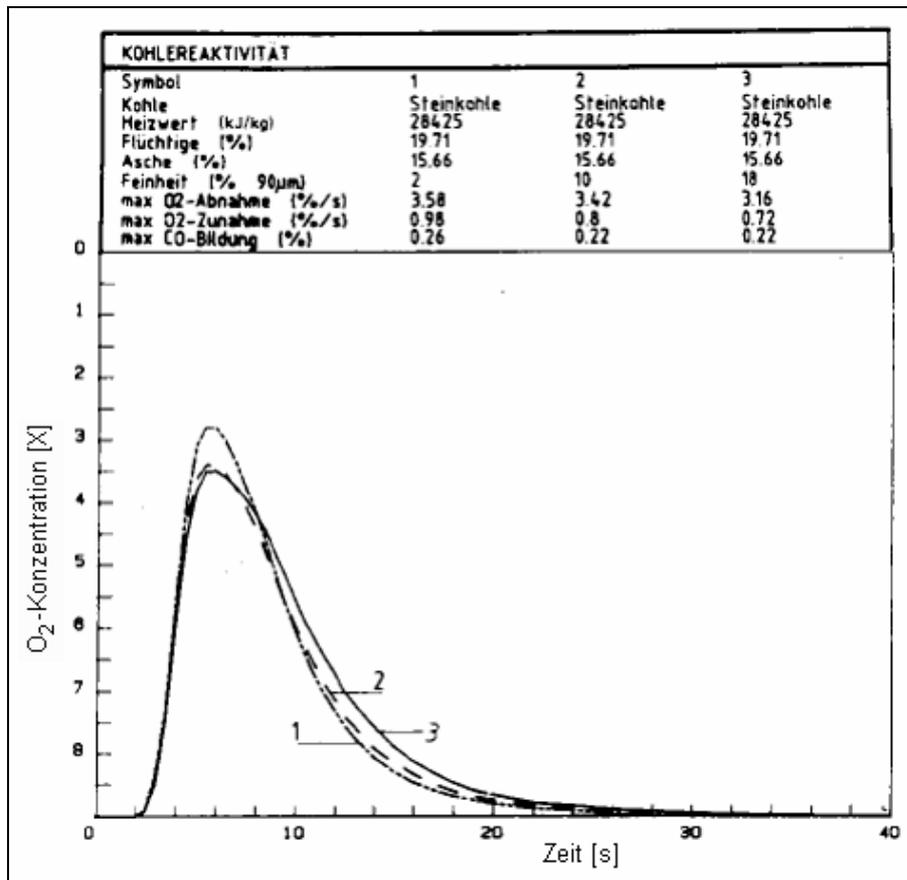


Abbildung 4.11: Einfluss der Feinheit auf das Ausbrennverhalten von Steinkohle [13]

Diese Untersuchung wurde auch mit Petrolkoks durchgeführt. Aus der Abbildung 4.12 kann man nicht sofort eine wesentliche Reaktionsverbesserung bei weiterer Aufmahlung erkennen. Betrachtet man aber die maximale Sauerstoffabnahme (vgl. Tabelle in Abbildung 4.12) am Anfang der Verbrennung, so erfolgt eine Verbesserung dieser zwischen gröbster und feinsten Probe um 27 %. Die O₂-Zunahme, die ein Maß für den Restausbrand darstellt, steigt sogar um 40 %. Aufgrund dessen kann diese Reaktionsoptimierung den Ausbrand des Petrolkoks im Calcinator wesentlich verbessern. [13]

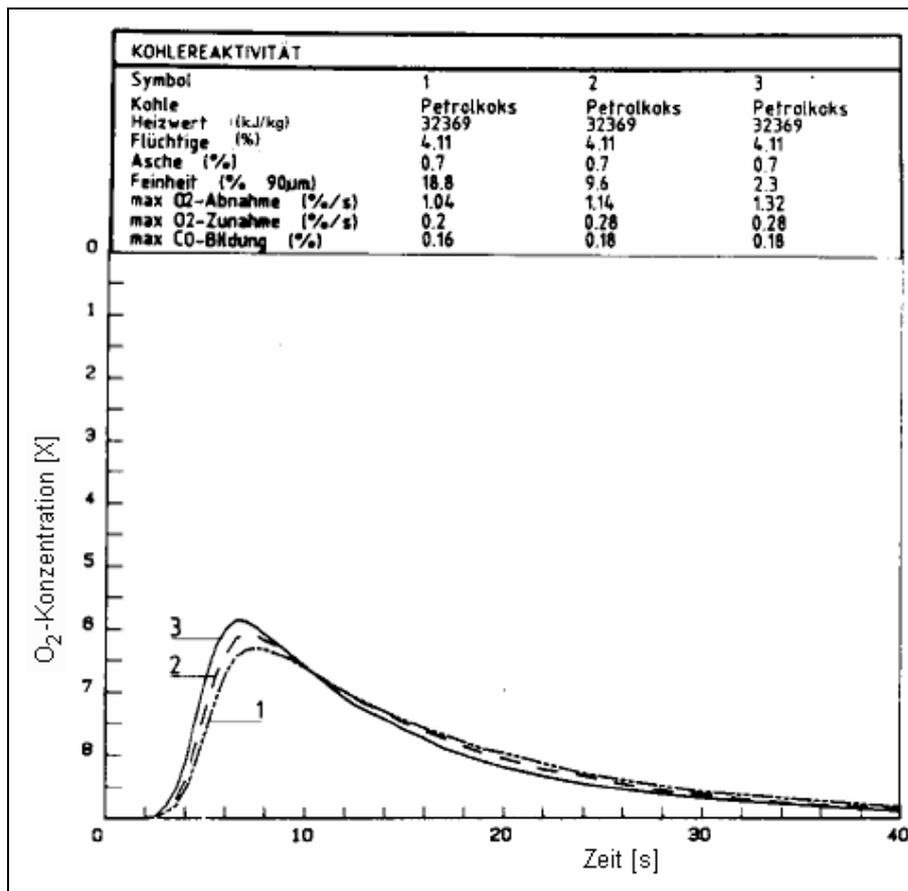


Abbildung 4.12: Einfluss der Feinheit auf das Ausbrennverhalten von Petrolkoks [13]

Die Abbildung 4.13 zeigt das Verhältnis des Kohleausbrands bei verschiedenen Korngrößen. Daraus kann man erkennen, dass kleinere Kohlepartikel schneller als große reagieren können, und dass das Reaktionsverhältnis kleinerer Körner gegen 1,0 gehen kann, hingegen jenes größerer Teilchen unter 1,0 liegt. [15]

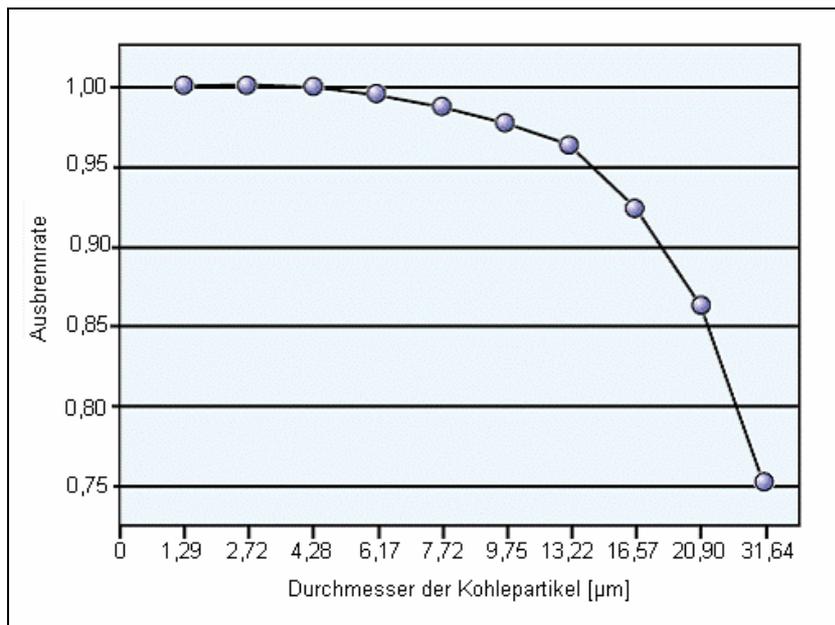


Abbildung 4.13: Das Ausbrandverhältnis von Kohlepartikeln bei unterschiedlichen Korngrößen [15]

Es ist aber notwendig darauf hinzuweisen, dass eine möglichst feine Brennstoffaufbereitung nicht in allen Fällen zu einer optimalen Verbrennung führen muss. In der Praxis sind Fälle bekannt, in denen der Einsatz von Petrolkoks anstelle von dem für die Verbrennung optimal aufbereiteten Erdgas zu niedrigeren CO-Konzentrationen im Abgas führte, weil die Verweilzeit der Kokspartikel gegenüber dem Gas im Gegenstrom zum Rohmehl sich wesentlich länger eingestellt hat. Im gleichen Sinn gibt es Erfahrungen mit ölgefeuerten Brennern im Calcinator, bei denen erst durch eine gezielte Verschlechterung der Zerstäuberqualität niedrigere CO-Konzentrationen im Abgas erreicht wurden. Daraus folgt, dass für die Qualität der Verbrennung neben einem ausreichenden Sauerstoffangebot auch eine genügend lange Verweilzeit bei ausreichend hoher Temperatur gegeben sein muss. [16]

4.4.3 Ausbrennverhalten von Gemischen

In Abbildung 4.14 kann man sehen, dass die Zündung und der Verbrennungsbeginn hauptsächlich vom reaktiven, der Ausbrand jedoch vom trägen Partner bestimmt werden. Aufgrund dieser Tatsache muss die Mischung so aufgemahlen werden, wie es die Reaktivität des trägen Partners verlangt, um einen zufriedenstellenden Ausbrand zu erzielen. [13]

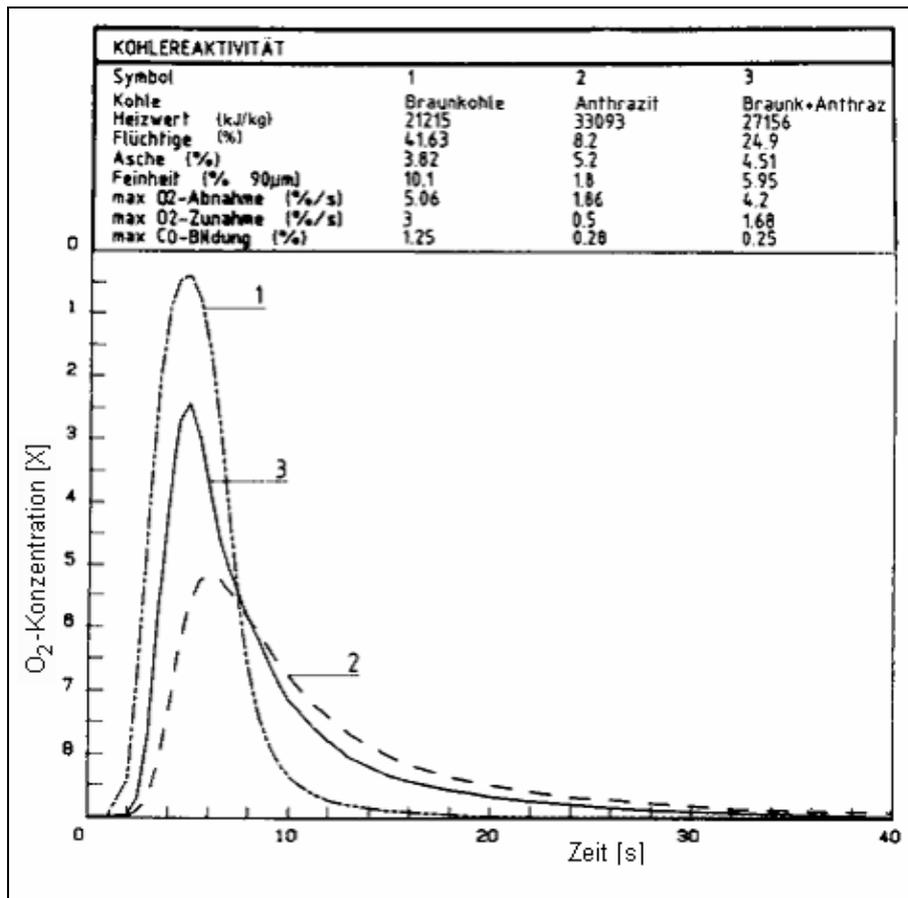


Abbildung 4.14: Ausbrennverhalten von Gemischen [13]

Aus diesen Erkenntnissen geht hervor, dass sich für sehr träge oder nicht richtig vorbereitete Brennstoffe ein schlechter Ausbrenngrad (η_{Br}) ergibt. Dieser errechnet sich aus

$$\eta_{Br} = \frac{(Q_{VC} - Q_{CO} - Q_C)}{Q_{VC}} * 100(\%) \quad (8)$$

und stellt einen Wirkungsgrad der Verbrennung dar.

Dabei bedeuten die Abkürzungen in der Formel:

- Q_{VC} = Wärmemenge des im Calcinator verwendeten Brennstoffs
- Q_{CO} = Wärmemenge des nicht verbrannten Kohlenmonoxids
- Q_C = Wärmemenge des nicht verbrannten Kohlenstoffs [2]

4.5 Einfluss der Rohmehlmenge auf die CO-Emissionen [10]

Die folgenden Erkenntnisse stützen sich auf Untersuchungen in einem elektrisch beheizten Fallrohrreaktor (siehe Abbildung 4.15). Das Ziel war, die Auswirkungen einer mehrstufigen Prozessführung durch Luft- und Brennstoffstufung auf die Abgasemissionen zu ermitteln. Dabei kamen die Brennstoffe Braunkohle (BK), Gasflammkohle (GFK) und Petrolkoks (PK) zum Einsatz. Durch die Verwendung dieser Stoffe konnte ein großer Bereich der üblicherweise eingesetzten fossilen Energieträger abgedeckt werden. Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen entsprechen der Zusammensetzung am Ende der Brennkammer. Diese wurden auf einen Sauerstoffgehalt von 10 Vol.-% umgerechnet, um die Vergleichbarkeit sicher zu stellen. Als Standardeinstellung wählte man für die Versuche 850 °C bei einer Luftzahl $\lambda = 1,1$. Das Verhältnis zwischen Kohle und Rohmehl betrug für die Untersuchungen 1:9.

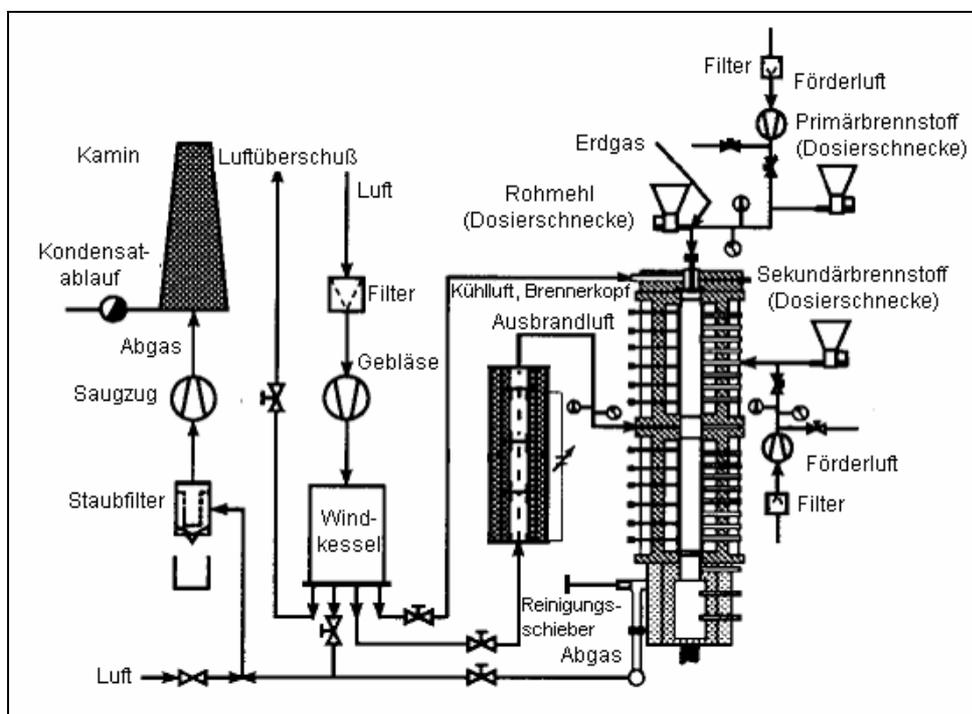


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des Fallrohrreaktors mit Nebenaggregaten [10]

4.5.1 Vergleich der einstufigen Ergebnisse mit/ohne Rohmehlbeigabe auf die CO-Emissionen

Die Brennstoffe sind zunächst ohne Rohmehlzugabe eingesetzt worden, um Aufschlüsse über ihr Verbrennungsverhalten zu bekommen. Ausgehend von den Standardeinstellungen sind zunächst die Luftzahlen ($\lambda = 1,05$ bis $\lambda = 1,25$) und in weiterer Folge auch die Wandtemperaturen ($\vartheta = 800$ bis $\vartheta = 900$ °C) variiert worden. Im nächsten Versuchsabschnitt ist den drei Brennstoffen Rohmehl zugesetzt worden. In Abbildung 4.16 ist die CO-Konzentration am Ende des Reaktors in Abhängigkeit von der Luftzahl λ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch Zugabe von Rohmehl bei allen Brennstoffen eine zum Teil



deutliche Erhöhung der CO-Konzentration stattfindet. Dadurch kann man sagen, dass die Rohmehlmenge die Höhe der Kohlenmonoxidemission beeinflusst.

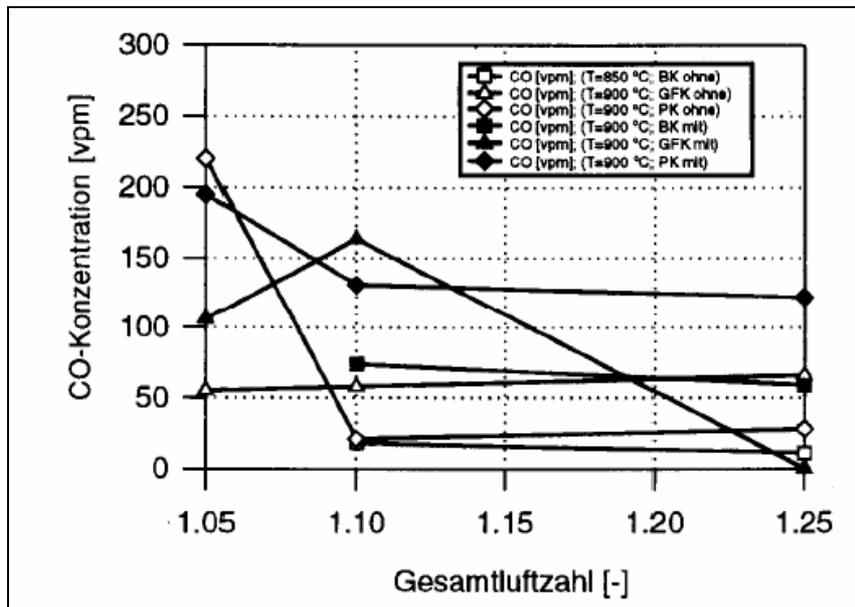


Abbildung 4.16: CO-Endpunktkonzentrationen der einzelnen Brennstoffe mit und ohne Rohmehl in Abhängigkeit von der Luftzahl [10]

Dagegen wirkt sich eine höhere Temperatur im Reaktor bei allen Brennstoffen positiv auf den Kohlenmonoxidgehalt im Abgas aus (siehe Abbildung 4.17).

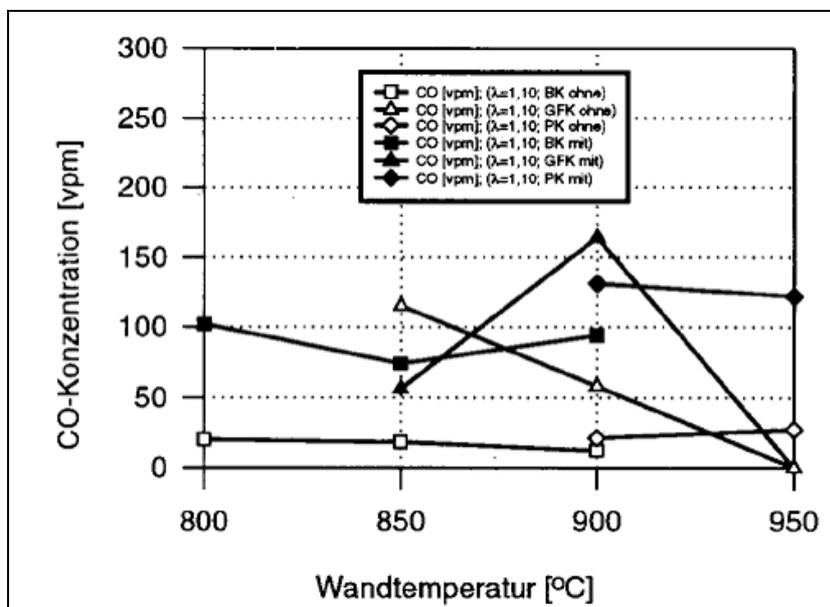


Abbildung 4.17: CO-Endpunktkonzentrationen der einzelnen Brennstoffe mit und ohne Rohmehl in Abhängigkeit von der Wandtemperatur [10]

4.5.2 Vergleich einstufige und zweistufige Ergebnisse mit Rohmehl

Die ein- und zweistufigen Untersuchungen wurden bei gleichen Versuchseinstellungen durchgeführt. Bei der Mehlstufung (Luftstufung) erfolgte eine zusätzliche Beigabe von Rohmehl über die sonst zur Sekundärbrennstoffzugabe verwendete Öffnung (vgl. Abbildung 4.15). Bei diesen Tests veränderte man das Verhältnis von Primär- und Sekundärrohmehlzugabe. Für die Brennstoffstufung wurde über die Sekundärbrennstofföffnung Brennstoff mit Luft und in der Mitte des Fallrohrreaktors Ausbrandluft über eine Ringleitung zugesetzt. In der unterstöchiometrischen Zone erfolgte die Variation der Luftzahl zwischen $\lambda = 0,7$ bis $\lambda = 0,9$.

Im Vergleich zu den einstufigen Versuchen (siehe Referenzen in der Abbildung 4.18) erhöht sich bei allen zweistufigen Untersuchungen die Kohlenmonoxidkonzentration, wobei bei der Mehlstufung der Kohlenmonoxidgehalt mit steigender Primärrohmeilmenge zunimmt. In gleicher Weise wirkt sich bei der Brennstoffstufung auch eine abnehmende Sekundärluftzahl aus. Bei der Braunkohle sind die Einflüsse stärker ausgeprägt als bei der Gasflammkohle. Die Einführung einer unterstöchiometrischen Zone führt also zum Anstieg der Kohlenmonoxidkonzentration.

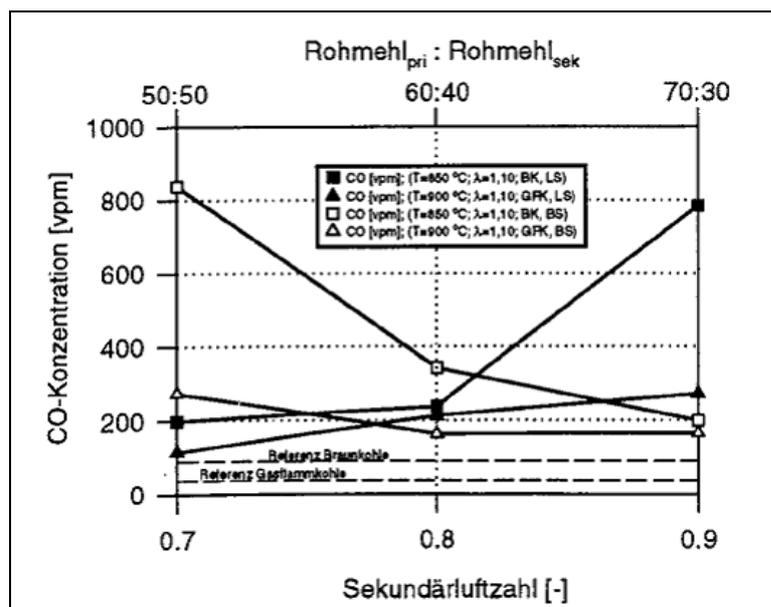


Abbildung 4.18: CO-Endpunktkonzentrationen der einzelnen Brennstoffe mit Rohmehlzugabe in Abhängigkeit von der Stufung [10]

Aus den Untersuchungen ist zu erkennen, dass eine verminderte Zugabe von Rohmehl in die erste Verbrennungszone sich positiv auf den Kohlenmonoxidgehalt auswirkt.

4.6 Anstieg der CO-Emission aufgrund des Einsatzes von NO_x-Reduktionsmitteln

Ammoniak (NH₃) wird eingesetzt, um die NO_x-Emissionen von Zementofenanlagen zu senken. Dabei handelt es sich um eine selektive Reaktion des NH₃ mit dem NO und NO₂, die im Beisein von Sauerstoff bevorzugt bei Temperaturen von ca. 950 °C über das Zwischenprodukt NH₂ abläuft. Aus Gleichung (9) ist zu erkennen, dass das NH₂ aus NH₃ und OH-Radikalen bei ausreichend hoher Temperatur unter Bildung von Wasser entsteht. [17]



Anschließend reagiert das NH₂-Radikal mit dem Stickoxid nach



und es bilden sich die beiden stabilen Produkte Wasser und Stickstoff. [18]

Bei zu geringen Temperaturen verläuft die Reaktion (9) sehr langsam, und das Gas enthält dann noch viel unverbrauchtes NH₃, was als NH₃-Schlupf bezeichnet wird. Erst bei Temperaturen über 800 °C entstehen größere Mengen an NH₂, die nach Gleichung (10) reagieren können.

Bei einem NH₃/NO Molenverhältnis von eins wurden Abbauraten von 15 %, aber auch im Vergleich hohe Abbauraten von bis zu ca. 75 % des NO-Massenstroms im Abgas erzielt. Die großen Schwankungen sind in erster Linie auf unterschiedliche Gastemperaturen an den Ammoniakzugabestellen zurückzuführen. Bei Ofenanlagen mit Zyklonvorwärmung kann der Umsatz durch Wahl der optimalen Temperaturspanne beeinflusst werden. Bei diesen Anlagentypen steigt die CO-Konzentration wegen des hohen OH-Radikalbedarfs für die Abbaureaktion von NO_x zum Teil stark an, wenn der Drehrohrofen mit flugfähigem Brennstoff in der Zweitfeuerung zur Vorcalcinierung betrieben wird. [17]

4.6.1 CO-Emissionen in Abhängigkeit von der Zugabestelle des NH₃-Wassers

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Bauarten von Ofenanlagen betrachtet. Dabei wird die Auswirkung der unterschiedlichen Aufgabestellen für das Ammoniakwasser auf die CO-Emissionen ersichtlich.

4.6.1.1 Ofenanlage A

Diese Anlage ist mit einem Vorwärmer bestehend aus 5 Zyklonstufen ausgestattet und arbeitet mit dem Vorcalcinierungsverfahren mit getrennter Tertiärluftführung. Als Brennstoff kommt Braunkohlestaub zum Einsatz. Die Aufgabe des NH₃-Wassers erfolgt im



Einlaufbereich des Ofens. Aus Abbildung 4.19 ist schematisch der Einlaufbereich mit den Schnittebenen für die Zugabe des NH_3 -Wassers zu erkennen.

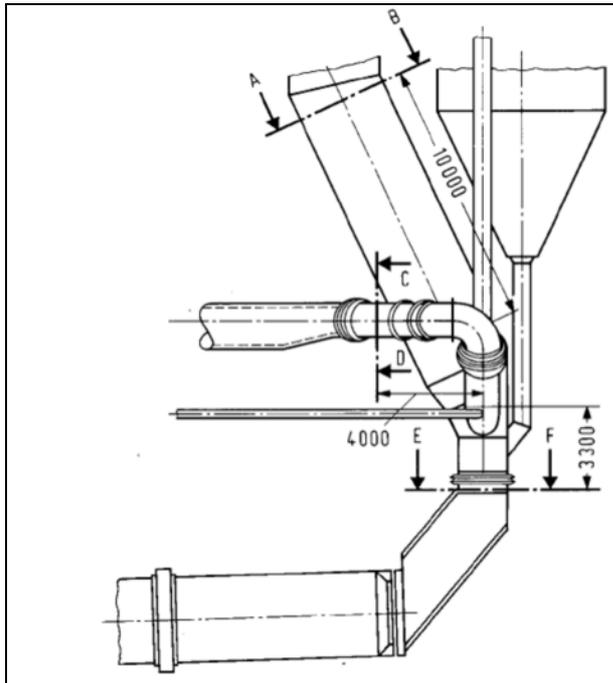


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung des Einlaufbereichs der Anlage A [17]

Lage der Schnittebene:

- Ebene A-B befindet sich im Calcinator
- Ebene C-D liegt in der Tertiärluftleitung
- Ebene E-F befindet sich im Gassteigschacht

Die nächsten drei Abbildungen zeigen die CO-Konzentration, den NO-Umsatz und die NH_3 -Ausbeute nach dem Wärmetauscher mit unterschiedlichen NH_3/NO -Molenverhältnissen. Parameter sind die Aufgabestelle des NH_3 -Wassers und der NO-Massenstrom bei Beginn der Reaktion.

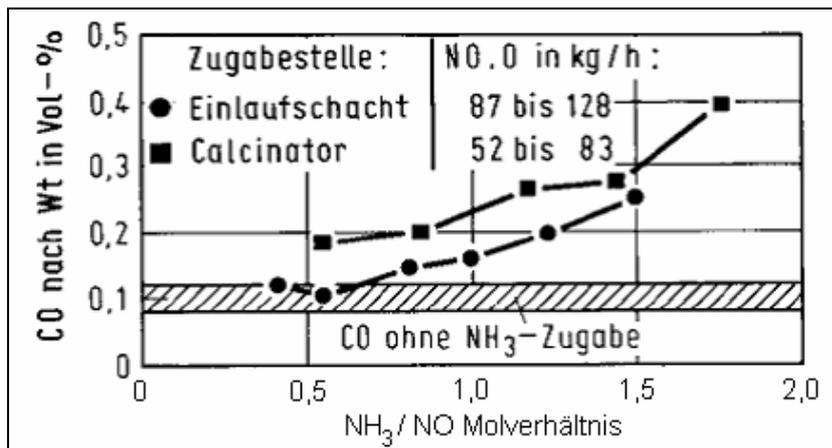


Abbildung 4.20: CO-Konzentration nach Wärmetauscher als Funktion des NH₃/NO-Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH₃-Wassers [17]

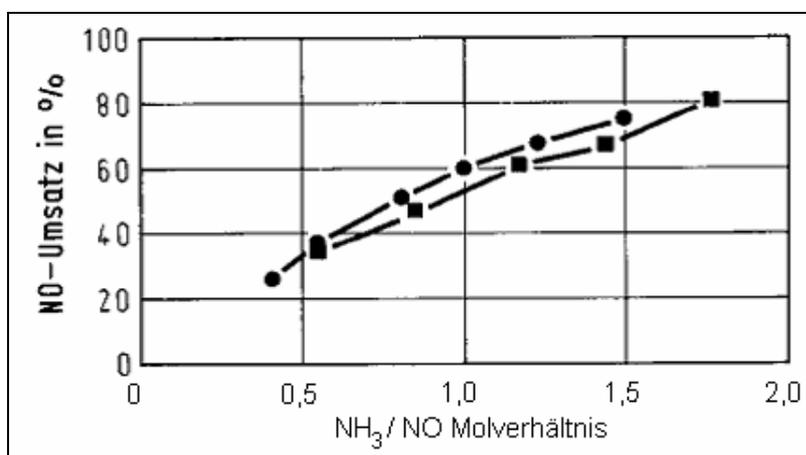


Abbildung 4.21: NO-Umsatz nach Wärmetauscher als Funktion des NH₃/NO-Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH₃-Wassers [17]

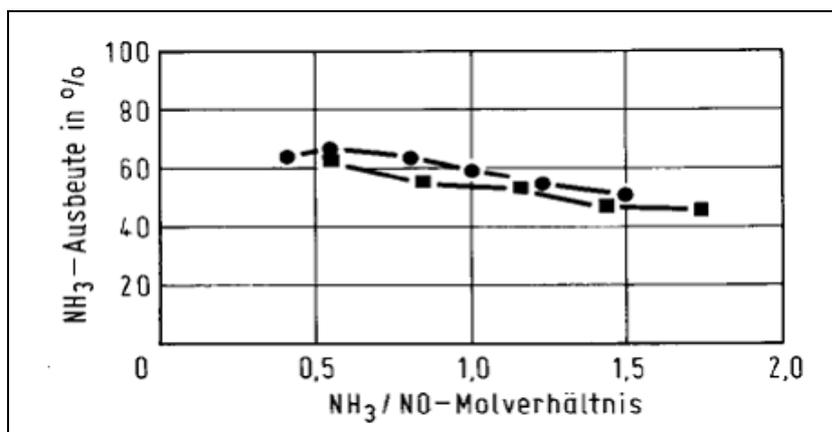


Abbildung 4.22: NH₃-Ausbeute nach Wärmetauscher als Funktion des NH₃/NO-Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH₃-Wassers [17]

Aus den Abbildungen ist zu erkennen, dass der NO-Umsatz mit steigendem NH₃/NO Verhältnis nahezu linear ansteigt und die NH₃-Ausbeute im Gegensatz dazu linear abnimmt.



Bei einem Molenverhältnis von 0,5 beträgt der NO-Abbau ca. 35 %, während bei einem Verhältnis von 1,0 die Abbaurate ungefähr 60 % entspricht.

Erfolgt keine Zugabe von Ammoniak, liegt die CO-Konzentration im Abgas nach dem Wärmetauscher zwischen 0,08 bis 0,12 Vol.-%. Bei Zugabe von NH₃-Wasser steigt sie dagegen stark an (siehe Abbildung 4.20). Besonders hohe CO-Werte erreicht man, wenn die Lösung direkt in die Zweitfeuerung des Calcinator's eingesprüht wird.

Daraus ist zu schließen, dass die Reduktionsreaktionen offensichtlich in starkem Maße OH-Radikale verbrauchen, die anschließend nicht mehr für den Restausbrand des CO zur Verfügung stehen. [17]

Die nachfolgenden Gleichungen beschreiben die Primärreaktionen von NH₃ und CO.



Aus Abbildung 4.23 kann man erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von NH₃ zehnmal größer ist als die der CO-Oxidation. Demzufolge sind die beiden konkurrierenden Reaktionen Ursache für die erhöhten CO-Emissionen. [19]

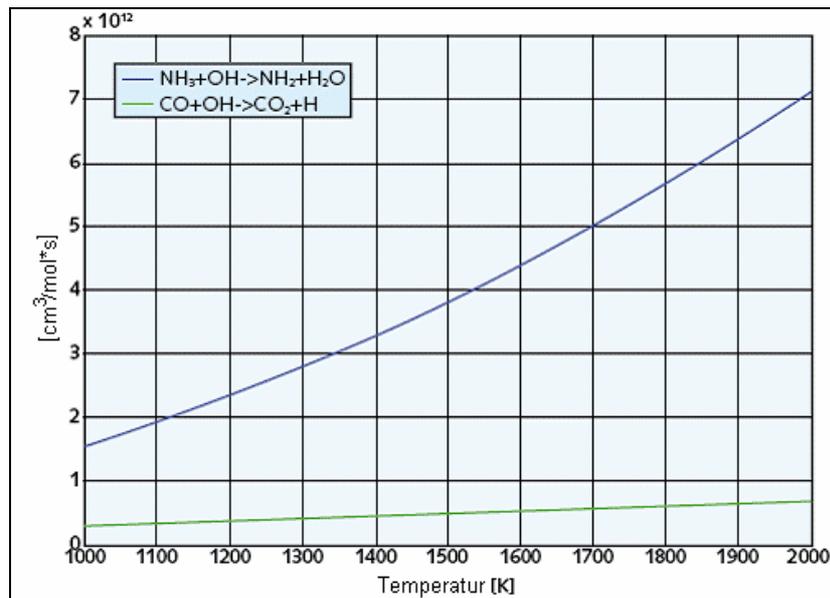


Abbildung 4.23: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionen [19]

Daher wäre es sinnvoll, die thermische NO-Minderung und die Zweitfeuerung getrennt voneinander ablaufen zu lassen. Weiters ist das Vorhandensein einer ausreichend hohen Menge an OH-Radikalen im Drehofenabgas für die NO- und CO-Minderung entscheidend.

4.6.1.2 Ofenanlage B

Die Anlage B ist mit einem Zyklonvorwärmer bestehend aus 4 Stufen ausgestattet und arbeitet nach dem Vorcalcinierverfahren ohne separate Tertiärluftführung. In Abbildung 4.24



sind schematisch der Einlaufbereich des Ofens, die untersten Zyklone sowie die Schnittebenen der Zugabestellen des NH_3 -Wassers dargestellt. Die Schnittebene A-B liegt ca. 1,5 m, C-D 4 m und E-F 35 m vom Ofeneinlauf entfernt. Die Ebene G-H befindet sich 4 m oberhalb der untersten Zyklonstufe. Es werden NH_3 -Wasser (25 Massen-% NH_3 in Wasser) und Harnstofflösung (14,2 Massen-% NH_3 -Äquivalent in Wasser) eingesetzt. Das NH_3 -Wasser kommt in den Ebenen C-D und E-F zum Einsatz, wodurch sich bei einem NH_3/NO -Molenverhältnis von eins ein NO-Abbau von etwa 40 – 60 % ergibt. Mit der Harnstofflösung erreicht man unter denselben Bedingungen nur eine 10 %ige NO-Reduktion. Deswegen werden nachfolgend nur die Erkenntnisse, die sich mit NH_3 -Wasser ergeben, diskutiert.

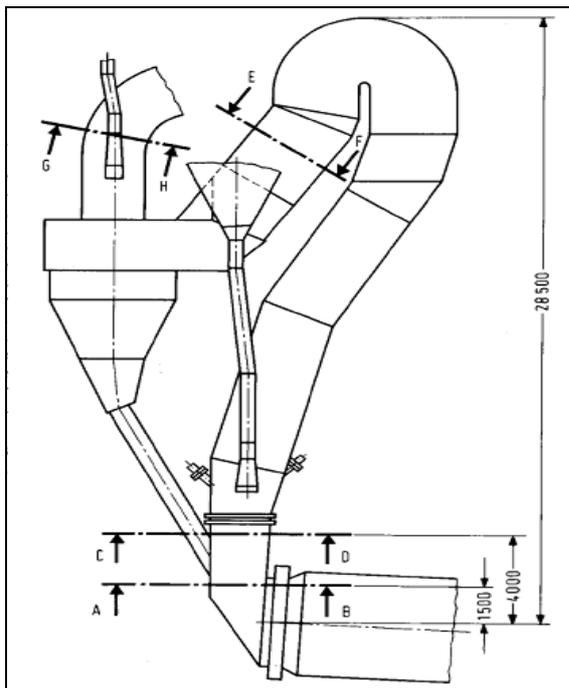


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung des Einlaufbereichs der Anlage B [17]

In den folgenden Abbildungen sind die CO-Konzentration, der NO-Umsatz und die NH_3 -Ausbeute nach dem Wärmetauscher bei unterschiedlichen NH_3/NO -Molenverhältnissen dargestellt. Als Parameter dient wiederum die Beigabenstelle des NH_3 -Wassers.

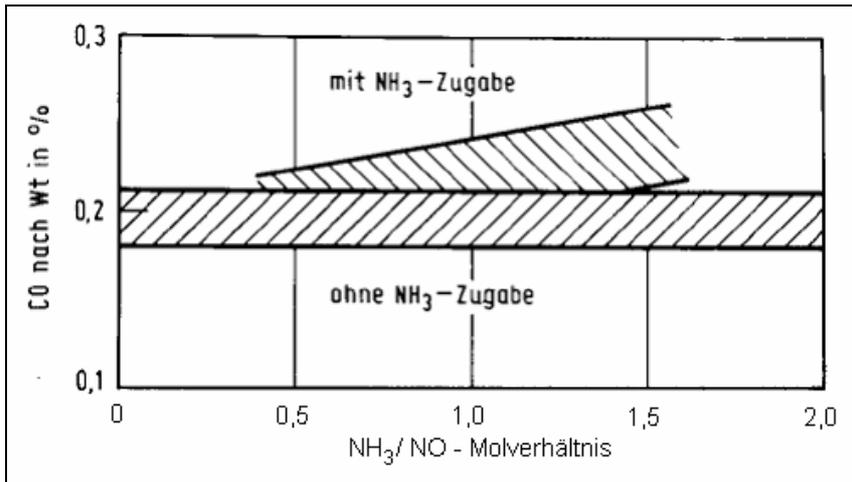


Abbildung 4.25: CO-Konzentration nach Wärmetauscher als Funktion des NH₃/NO-Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH₃-Wassers [17]

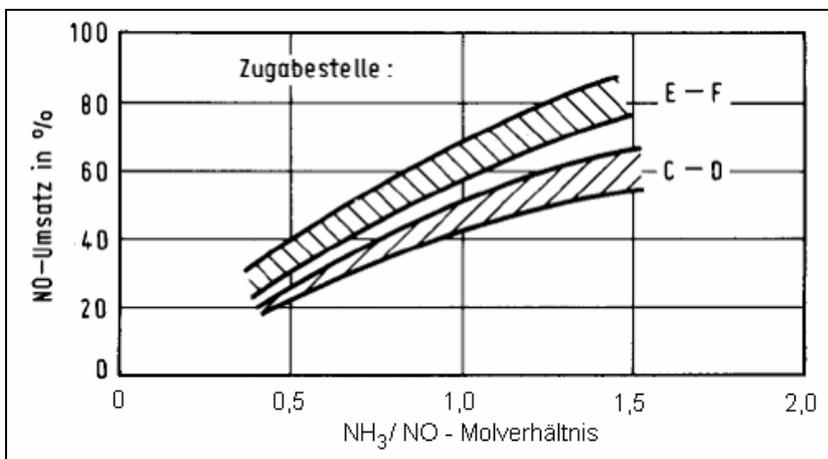


Abbildung 4.26: NO-Umsatz nach Wärmetauscher als Funktion des NH₃/NO-Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH₃-Wassers [17]

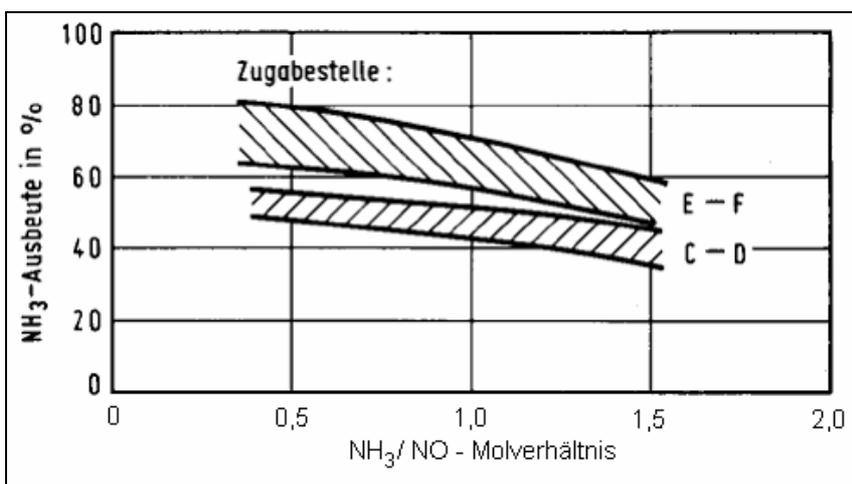


Abbildung 4.27: NH₃-Ausbeute nach Wärmetauscher als Funktion des NH₃/NO-Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH₃-Wassers [17]

Aus der Abbildung 4.25 ist zu erkennen, dass die CO-Konzentration nach dem Wärmetauscher ohne NH_3 -Zugabe zwischen 0,18 bis 0,21 Vol-% liegt. Mit Ammoniakzugabe steigt sie bei beiden Zugabeorten um 0,01 bis 0,03 Vol-%. Demnach verbraucht die NO-Abbaureaktion sehr viele OH-Radikale, sodass anschließend wiederum keine ausreichende Menge für den CO-Abbau zur Verfügung steht. In der Abbildung 4.26 ist ersichtlich, dass der NO-Umsatz mit zunehmendem NH_3/NO -Molverhältnis wie bei der anderen Anlage fast linear ansteigt und die NH_3 -Ausbeute hingegen nahezu linear abnimmt (siehe Abbildung 4.27).

In der Ebene E-F erreicht man bei einem Molverhältnis von eins eine Abbaurrate von 55 bis 65 % NO. Im Vergleich dazu beträgt diese in der Schnittebene C-D 40 bis 45 %. In der Ebene E-F kommt es aber nicht mehr zu einem vollständigen Umsatz von NH_3 zu NH_2 , was durch den NH_3 -Schlupf in Abbildung 4.28 ersichtlich ist.

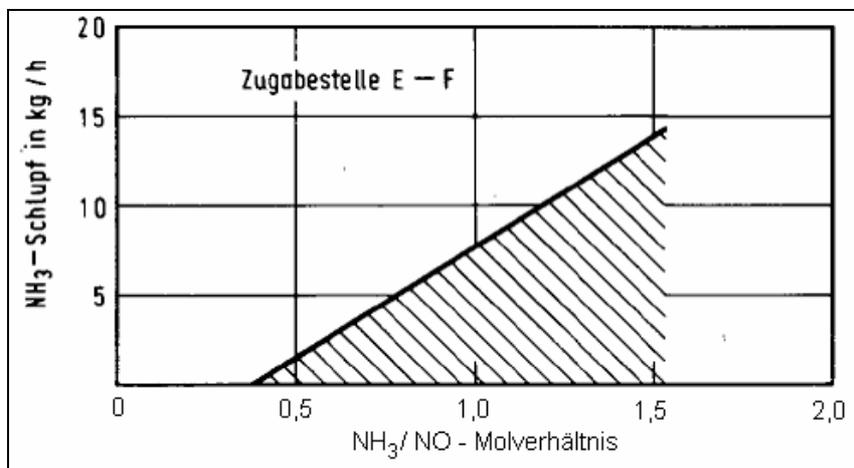


Abbildung 4.28: NH_3 -Schlupf nach Wärmetauscher als Funktion des NH_3/NO -Molverhältnisses bei dem Zugabeort E – F des NH_3 -Wassers [17]

Grund dafür dürfte das Fehlen von OH-Radikalen sein, die für einen gesamten Umsatz erforderlich wären. Dieser Mangel ist auf einen teilweisen bzw. vollständigen Verbrauch durch die unter der NH_3 Zugabestelle liegende Zweitfeuerungsung als auch auf die an dieser Stelle bereits niedrige Gastemperatur von in etwa 830 °C zurückzuführen. Um eine ausreichende Neubildung von OH-Radikalen zu gewährleisten, wären Temperaturen über 900 °C erforderlich.

Wird eine Ofenanlage mit einem flugfähigen Sekundärbrennstoff im Calcinator betrieben, so ist zu erkennen, dass die CO-Emission von 100 auf 3000 ppm steigt. Besonders hohe Werte erzielt man, wenn NH_3 direkt in die Zweitfeuerungsung eingespritzt wird (siehe Ofenanlage A, Ebene A-B). Grund dafür ist, wie bereits erwähnt, der Verbrauch an OH-Radikalen, die dann für den Restausbrand nicht mehr zur Verfügung stehen. [17]

4.7 Reduzierung der CO-Emissionen durch Verbrennen von Kunststoffen im Calcinator

Bei der Nutzung von Sekundärbrennstoff muss nach dem Ort der Zugabe unterschieden werden, da dieser durch spezifische Verbrennungsbedingungen für den Ausbrand und die Schadstoffbildung der verschiedenen Brennstoffe entscheidend ist. Zugabestellen sind der Calcinator und der Drehrohrofen.

In Abbildung 4.29 sind der Aschebestandteil verschiedener Brennstoffe sowie die Zusammensetzung des Zementklinkers enthalten.

Daraus kann man gut erkennen, dass z.B. bei der Substitution von Kohle durch Kunststoff und Gummi, bei veränderlichen Massenströmen, sich aus stofflicher Sicht keine Probleme ergeben, da sich die Aschenbestandteile im Diagramm überschneiden und daher nur leichte Anpassungen bei der Rohmehlmenge erforderlich sind. [20]

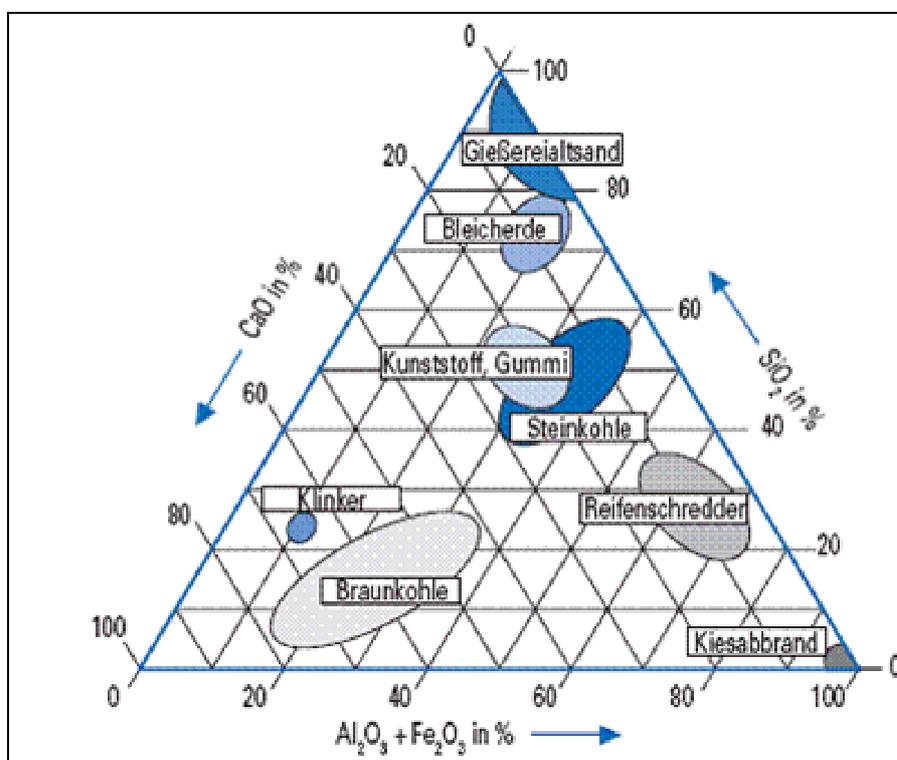


Abbildung 4.29: Dreistoffdiagramm mit Zement- und Aschenbestandteil [8]

Aufgrund der kleineren Verweilzeiten und niedrigeren Temperaturen können in der Sekundärfeuerung des Calcinars nur flugfähige, aufbereitete Reststoffe eingesetzt werden. Zu diesen zählen Kunststoffgranulate, Gummi, aufbereitetes Altholz und Industriereststoffe. Dabei nehmen die Massenkunststoffe beim Einsatz von Kunststoffen den größten Anteil ein. Zu ihnen zählen Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP) und Polyamide (PA). Bei der energetischen Verwertung unterscheiden sich Kunststoffe stark von den fossilen Brennstoffen. So kommt es bei allen Kunststoffen während der Erwärmung zu einer Erweichung, was zu Problemen bei der Förderung führen kann. Hervorzuheben bei deren Einsatz in Calcinatoren ist ihre Eigenschaft, sich bei relativ niedrigen Temperaturen

vollständig zu zersetzen. Die Abbildung 4.30 enthält thermogravimetrische Untersuchungsergebnisse von verschiedenen Kunststoffen. Daraus ist zu erkennen, dass je nach Kunststoff die Freisetzung flüchtiger Bestandteile bei ca. 200 bis 300 °C beginnt und mit Ausnahme von PTFE bei etwa 500 °C abgeschlossen ist. [20]

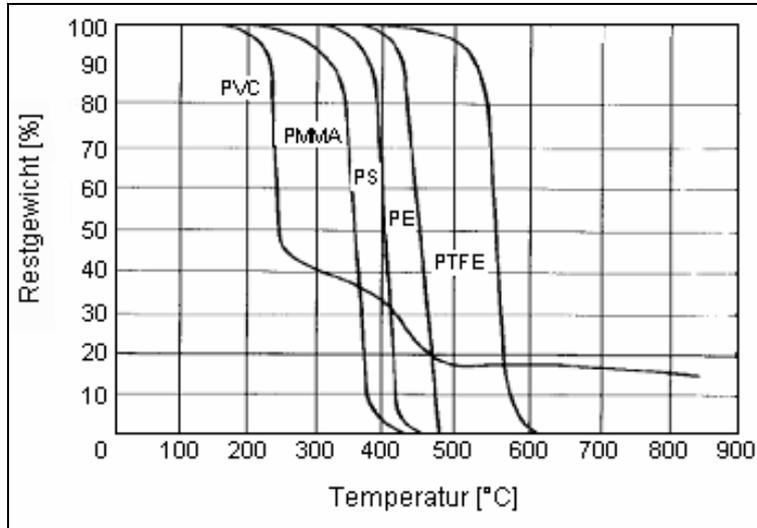


Abbildung 4.30: Thermogravimetrische Untersuchung verschiedener Kunststoffe [20]

4.7.1 Zweistufige Brennstoff- und Brenngutstufung

In Abbildung 4.31 sind die Resultate bei Änderung des Kunststoffanteils in einem einstufigen Calcinator dargestellt. Der energetische Anteil des ausgewählten Kunststoffs Polystyrol wurde dabei in einem Bereich von 0 bis 60 %, bezogen auf den gesamten Wärmebedarf des Drehrohrs, geändert. Für den restlichen Brennstoffanteil wurde Gasflammkohle eingesetzt.

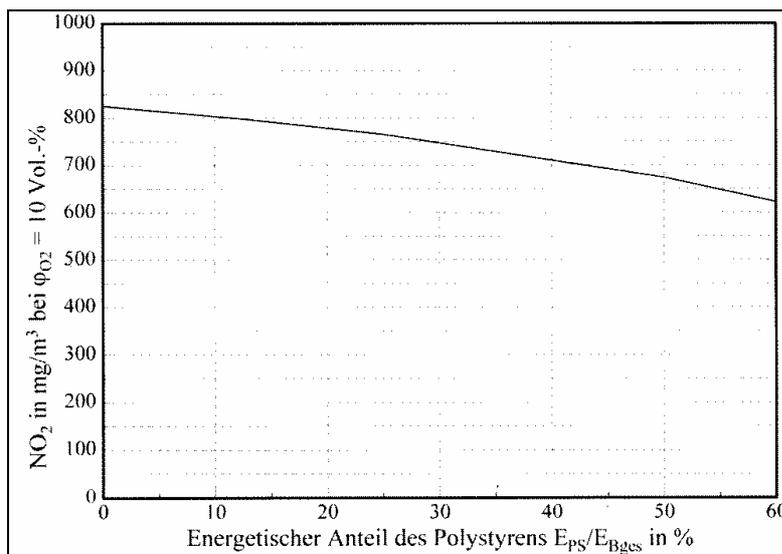


Abbildung 4.31: NO₂-Konzentration am Ende eines einstufigen Calcinators in Abhängigkeit vom Polystyrolanteil [20]

Die Primärfeuerung des Drehrohrofens erfolgt nur mit Gasflammkohle bei einer Luftzahl $\lambda_{\text{ges.}}$ von 1,1. Die NO_x -Menge im Drehrohrofeneinlauf beträgt für alle Untersuchungen in etwa $1900 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$, bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 10 Vol-%. Bei einem Kunststoffgehalt von 25 % beträgt die NO_x -Emission am Ende des Calcinators ca. $800 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$. Dieser Wert dient als Vergleichswert für die Untersuchungen bei mehrstufigen Brennstoff- und Brenngutstufungen.

Sämtliche nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf einen Kunststoffanteil von 25 %. Zunächst wird eine zweistufige Brennstoff- und Brenngutstufung betrachtet. Das Volumen der ersten Stufe beträgt in diesem Fall 20 % des gesamten Fassungsvermögens. Hier erfolgt die Zugabe eines Brennstoffanteils, der 37,5 % ($X_{B1}=0,375$) der Brennstoffmenge des Calcinators entspricht. Die verbleibenden 62,5 % ($X_{B2}=0,625$) werden in die zweite Stufe eingebracht, in dieser Menge ist auch der Kunststoff enthalten. Aufgrund des fehlenden Stickstoffgehalts im Kunststoff kommt es in der überstöchiometrischen zweiten Stufe nur zu einer sehr kleinen NO_2 -Neubildung. Die Beigabe des Rohmehls erfolgt nur in dieser Stufe ($X_{M1}=0$; $X_{M2}=1$). Um die gewünschte Luftzahl zu erhalten, wird die Luftmenge verändert.

Die folgende Abbildung 4.32 zeigt die resultierenden NO_2 - und Reststickstoffkonzentrationen (RN) als Summe der stickstoffhaltigen Stoffe (z.B.: NH_3 , HCN usw.) in Abhängigkeit von der Luftzahl λ in der ersten Stufe für einen zweistufig beaufschlagten Calcinator. [20]

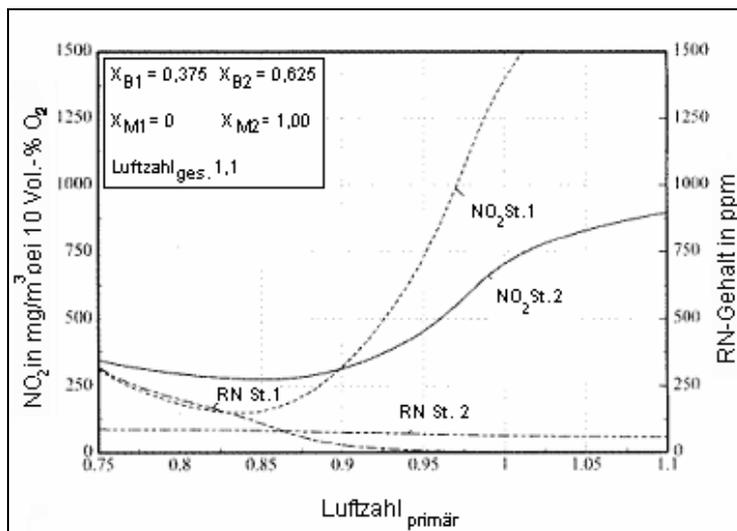


Abbildung 4.32: NO_2 - und RN-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl für einen zweistufigen Calcinator [20]

Mit St.1 und St.2 werden die Konzentrationen der ersten und zweiten Stufe gekennzeichnet, wobei die St.2-Konzentrationen den Emissionswerten der Anlage am Ausgang entsprechen. Es ist ersichtlich, dass der NO_2 -Gehalt, ausgehend von ca. $800 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$, für den Vergleichsfall mit 25 % Kunststoff auf minimale $275 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ gesenkt werden kann. Für diesen Fall ergeben sich dann die in Abbildung 4.33 dargestellten Temperaturen und CO-Konzentrationen. [20]

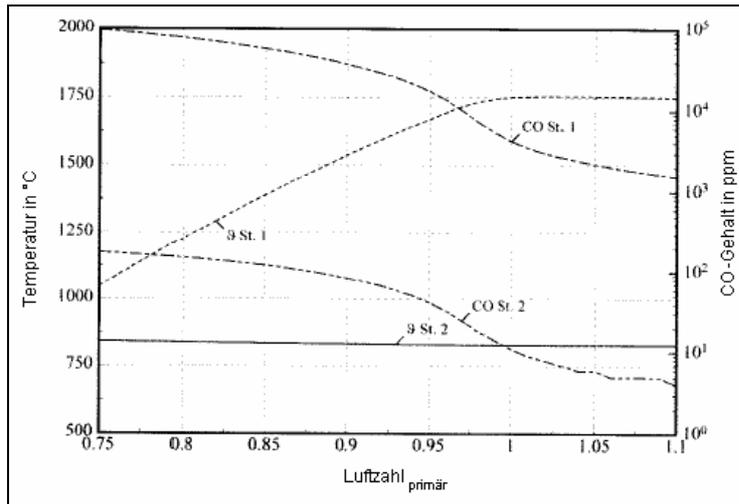


Abbildung 4.33: Temperaturen und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl für einen zweistufigen Calcinator [20]

Aufgrund der zum Teil stark unterstöchiometrisch betriebenen ersten Stufe ergeben sich am Auslauf des Calcinator erhöhte CO-Konzentrationen. [20]

4.7.2 Dreistufig befeuerter Calcinator

In weiterer Folge wird zur Vermeidung der CO-Konzentrationen bei gleichzeitiger NO_x-Minderung ein dreistufig befeuerter Calcinator betrachtet. Die zusätzliche überstöchiometrisch mit Brennstoff beaufschlagte Stufe mit $\lambda_{\text{sek.}} = 1,1$ befindet sich in diesem Beispiel zwischen den beiden bisherigen Stufen. Abbildung 4.34 zeigt die Ergebnisse aus den NO₂- und RN-Konzentrationsmessungen. [20]

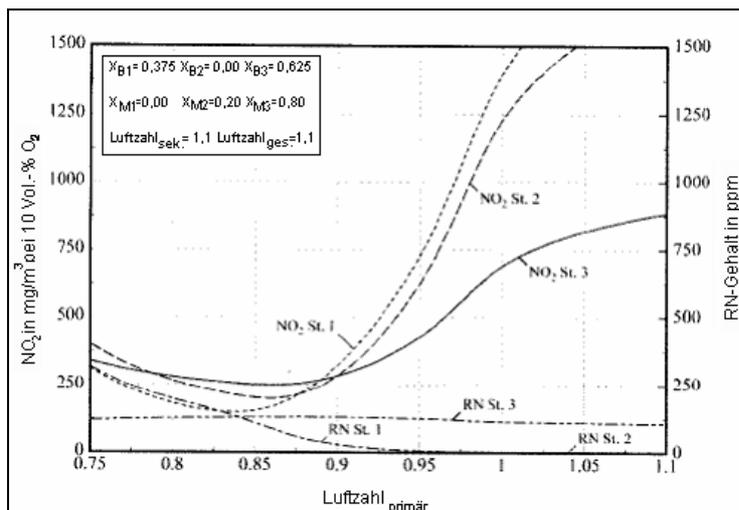


Abbildung 4.34: NO₂- und RN-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl für einen dreistufigen Calcinator [20]

Im Vergleich zur Abbildung 4.32 ist zu erkennen, dass sich die NO_x -Konzentration durch die zusätzliche Befuerung nur gering verändert. Den CO-Abbau kann man in diesem Fall erheblich verbessern, wie der Vergleich der Abbildung 4.33 mit der Abbildung 4.35 zeigt.

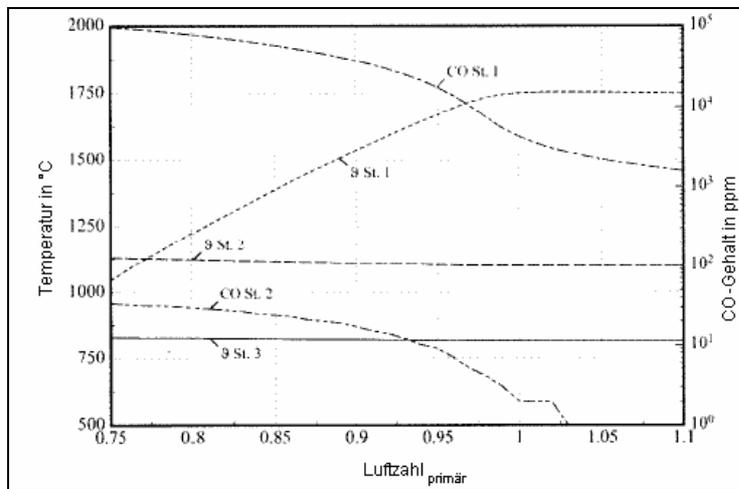


Abbildung 4.35: Temperaturen und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl für einen dreistufigen Calcinator [20]

Heute werden bei zahlreichen Anlagen für eine Verweilzeitverlängerung Wirbeltöpfe eingesetzt, dadurch erfolgt eine intensive Vermischung der Verbrennungsluft, was wiederum zu einem verbesserten CO-Ausbrand führt. [20]

4.8 Einfluss der Brennstoffmischung sowie des Rohmehls auf die CO-Emissionen

Um Informationen über das Verbrennungsverhalten zu gewinnen, erfolgt bei den Untersuchungen in einem Fallrohrreaktor zunächst die Verbrennung der Einzelstoffe. Aufgrund seines hohen Heizwertes und seines großen Anteils an der Kunststoffproduktion wurde hier Polystyrol als Zweitbrennstoff ausgewählt. Des Weiteren erfolgte das Mischen der Gasflammkohle (Gfk) und des Polystyrols (PS) in den Verhältnissen (3:1), (1:1) und (1:3), um das Verbrennungsverhalten der jeweiligen Zusammensetzungen zu vergleichen und zu beurteilen.

Aus Abbildung 4.36 kann man erkennen, dass sich die CO-Emissionen der Mischungen zwischen denen der Einzelstoffe befinden. [20]

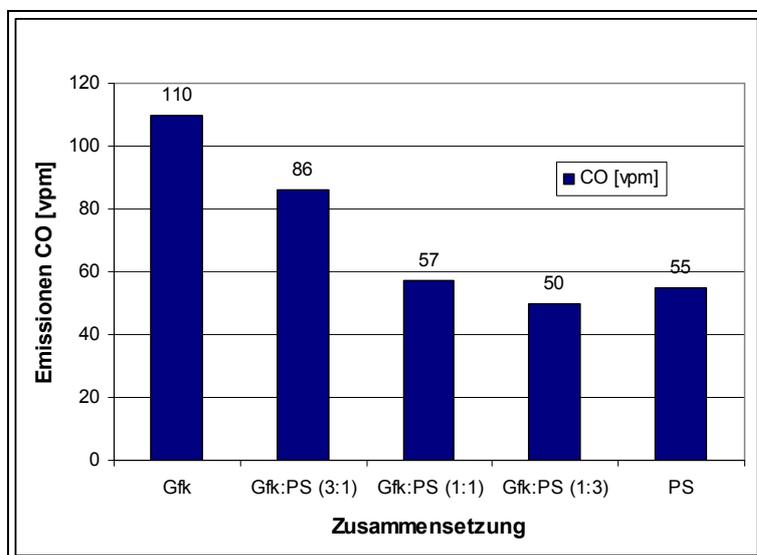


Abbildung 4.36: Endpunkte der Mischungen [20]

Hierauf erfolgt die Zugabe von Rohmehl im Verhältnis Brennstoff/Rohmehl 1:6. Abbildung 4.37 zeigt, dass die CO-Emissionen bei der Zugabe von Rohmehl ein unterschiedliches Verhalten aufweisen. So bleibt bei der Kohle das Niveau der Emissionen annähernd gleich, während bei Polystyrol die Werte gegen null gehen. Bei der Mischung der beiden Brennstoffe steigt die CO-Emission auf einen fünffachen Wert an. [20]

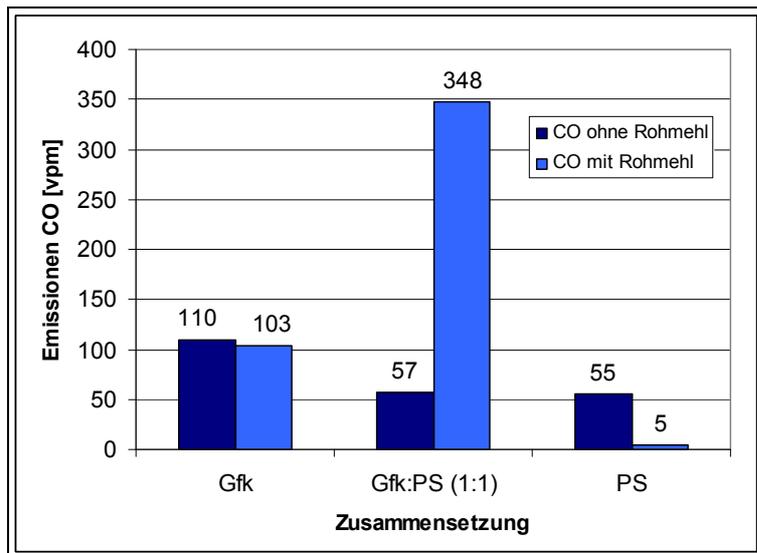


Abbildung 4.37: Vergleich der Endpunkte CO mit und ohne Rohmehl [20]

Daher kann man sagen, dass die Anwesenheit des Rohmehls einen negativen Einfluss auf das Abbrandverhalten der Brennstoffmischung hat. Anscheinend wird die Umsetzung der Gasflammkohle behindert, sodass der Abbrand am Reaktorende noch nicht abgeschlossen ist. Für die Verwendung von Brennstoffmischungen mit verschiedenen Abbrandeigenschaften sind deswegen längere Verweilzeiten erforderlich. [20]

5 Versuchsdurchführung

Ziel war es herauszufinden inwieweit die verwendeten Brennstoffe für die CO-Emissionen in der Zementindustrie verantwortlich sind.

Als Proben für die Versuchsdurchführungen kamen Kunststoffabfälle (LF), Tiermehl (TM), Kohle und Holzmehl zum Einsatz. Diese Proben wurden von der Zementindustrie bereitgestellt. Dabei lag die eingesetzte Leichtfraktion (Kunststoffabfall) mit einer Größe von ca.

- 30/30 mm (Leichtfraktion grob LF_{grob}) und
- 1/1 mm (Leichtfraktion fein LF_{fein}) vor.

In der Praxis kommt die LF_{fein} als Sekundärbrennstoff in der Zweitfeuerung der Zementindustrie nicht zum Einsatz. Diese Fraktion diente nur für die thermogravimetrischen Untersuchungen in der TGA (Thermo-Gravimetrie-Analyse), da die Verwendung der LF_{grob} in dieser Anlage nicht möglich war.

5.1 Versuchsplan

- Ermittlung des Feuchtegehalts der eingesetzten Proben
in einem Trockenschrank
- Bestimmung der Zündtemperatur und der thermischen Effekte der Brennstoffe
unter Verwendung eines Elektroofens
mit Hilfe der Simultan-Thermo-Analyse
- Herstellung von Koks, um herauszufinden inwieweit die nicht vollständig verbrannten Partikel im Calcinator für die CO-Emission verantwortlich sind (Boudouardreaktion).
Pyrolyse für die Koksproduktion in einem mit Stickstoff gespülten Ofen
Gleichzeitiger Einsatz des erhaltenen Kokes mit Corgongas in der TGA
- Drehrohrofenversuch
Bestimmung des Ausbrandverhaltens der individuellen Brennstoffe

5.2 Feuchtigkeitsbestimmung der eingesetzten Proben

Dabei handelt es sich um die Bestimmung der hygroskopischen Feuchte (von der Oberfläche absorbiertes Wasser). Das ist jene Feuchte, die auch bei Lagerung nicht an die Luft abgegeben wird. Daraus folgt, dass es sich hier um den Wassergehalt der luftgetrockneten Probe handelt. Dieses Wasser kann durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank ausgetrieben werden. [21]

Für die Untersuchungen standen Proben aus den Monaten März und Juli zur Verfügung. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte für die Brennstoffe aus beiden Zeiträumen.

5.2.1 Versuchsdurchführung

Die bereitgestellten Proben wurden in Porzellanschalen eingewogen und bei 105 °C für eine Dauer von 24 Stunden in den Trockenschrank gegeben. Die Daten des Ofens sind in der Tabelle 5.1 aufgelistet. Nach dem Wärmeschrank (Tabelle 5.2) kamen die Proben zum Auskühlen in den Exikator, damit sie keine Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufnehmen konnten. Nach dem Abkühlen erfolgte die Wägung. Um sicherzustellen, dass in diesen Proben keine hygroskopische Feuchte mehr enthalten war, kamen sie nochmals für mehrere Stunden in den Wärmeschrank und wurden wiederum nach dem Abkühlen im Exikator gewogen. Aus den erhaltenen Daten konnten der Wassergehalt und der Trockenrückstand berechnet werden. Die Messwerte der Einwaage und der Auswaage sind in der Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Daten des Wärmeschranks

WTBbinder	
Typ: 1805330000202	Nr.: 950408
Leistung: 1,2 [kW]	
Spannung: 230 [V]	50/60 Hz
Nenntemperatur: 300 °C	

Tabelle 5.2: Messwerte zur Bestimmung der Feuchte

Zeitraum	Brennstoff	Einwaage [g]	Auswaage 1[g]	Auswaage 2[g]
Proben vom März	LF _{fein}	0,723	0,712	0,710
	LF _{grob}	1,361	1,305	1,302
	TM	4,694	4,494	4,481
	Kohle	2,609	2,601	2,601
Proben vom Juli	LF _{grob}	1,330	1,262	1,261
	TM	3,983	3,827	3,822
	Kohle	4,122	4,119	4,118
	Holzmehl	2,107	2,012	2,008

5.2.2 Diskussion und Ergebnisse

Der Trockenrückstand und der Wassergehalt einer Probe errechnen sich wie folgt:

$$\text{Trockengehalt} = \frac{\text{Probe}_{\text{trocken}}}{\text{Probe}_{\text{feucht}}} * 100 \quad (13)$$

$$\text{Wassergehalt} = 100 \% - \text{Trockengehalt} \% \quad (14)$$

Die Resultate der Berechnungen sind in den Tabellen 5.3 und 5.4 angegeben. Wie man erkennen kann, haben die grobe und feine Leichtfraktion einen unterschiedlichen Wassergehalt, obwohl die feine Fraktion aus der groben Probe stammt. Das deutet darauf hin, dass während der Aufbereitung der groben Leichtfraktion hygroskopisch gebundenes Wasser entweicht.

Weiters hat sich der Wassergehalt nach der 2. Messung gegenüber der 1. Feuchtigkeitsbestimmung nur noch gering verändert. So kann man mit ausreichender Genauigkeit sagen, dass kein hygroskopisches Wasser in den Brennstoffen mehr enthalten war.

Tabelle 5.3: Trockengehalt und Wassergehalt der eingesetzten Stoffe

	Proben	Messung 1		Messung 2	
		Trockengehalt [%]	Wassergehalt [%]	Trockengehalt [%]	Wassergehalt [%]
Proben vom März	LF _{fein}	98,5	1,5	98,2	1,8
	LF _{grob}	95,9	4,1	95,7	4,3
	TM	95,7	4,3	95,5	4,5
	Kohle	99,7	0,3	99,7	0,3

Tabelle 5.4: Trockengehalt und Wassergehalt der eingesetzten Stoffe

		Messung 1		Messung 2	
		Trockengehalt [%]	Wassergehalt [%]	Trockengehalt [%]	Wassergehalt [%]
Proben vom Juli	Holzmehl	95,5	4,5	95,3	4,7
	LF _{grob}	94,9	5,1	94,8	5,2
	TM	96,1	3,9	96,0	4,0
	Kohle	99,9	0,1	99,9	0,1

Vergleicht man den Wassergehalt der Brennstoffe aus den Monaten März und Juli miteinander, so kann man für die LF_{grob}, Kohle und Tiermehl sagen, dass sich dieser kaum ändert.

5.3 Bestimmung der Zündtemperatur

Bei der Zündtemperatur handelt es sich um die niedrigste Temperatur, bei der sich ein Brennstoff-Luft-Gemisch selbst entzündet. Dabei hält die entstehende Wärmemenge die Verbrennung weiter aufrecht. Die Höhe der Zündtemperatur wird einerseits von der Art des Brenngases, seiner Konzentration im Gemisch mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff und dem Druck, andererseits von der Wärmekapazität des umgebenden Mediums und des katalytischen Wandeinflusses bedingt. [21]

5.3.1 Bestimmung der Zündtemperatur im Ofen unter Verwendung eines Thermoelements

Für die Bestimmung der Zündtemperatur kamen die Elektroöfen mit den in den Tabellen 5.5, 5.6 und 5.7 aufgelisteten Daten zum Einsatz.

Die Verwendung von unterschiedlichen Öfen erfolgte aufgrund der Tatsache, dass zum einen der Hofmann-Ofen nach dem 3. Versuch nicht mehr funktionsfähig war und zum anderen das zweite Heizaggregat (Barnstead) unbrauchbare Ergebnisse lieferte. Erst mit dem dritten Aggregat (Medlin Naber) konnten alle Versuche problemlos durchgeführt werden.

Tabelle 5.5: Ofendaten

Hofmann Industriebau Austria	
Typ: LX3	Fabrikationsnummer: 96376
Heizleistung: 3,3 [kW]	15 [A]
Gesamtleistung: 3,3 [kW]	15 [A]
Spannung: 230 [V]	50 Hz
Temperatur _{max} : 1200 °C	Baujahr: 1996

Tabelle 5.6: Ofendaten

Barnstead/Thermolyse	
Modell-Nr.: F62730-26	Seriennummer: 627950488935
Leistung: 1,488 [kW]	50/60 Hz
Spannung: 230 [V]	Made in USA

Tabelle 5.7: Ofendaten

Medlin Naber (Wien - Austria)	
Typ: N200H	Nr.: 51172
Heizleistung: 18 [kW]	27,3 A
Spannung: 380 V	50 Hz
Temperatur _{max} : 1320 °C	Baujahr: 1981

5.3.1.1 Versuchsdurchführung

Die eingesetzten Proben stammten aus den Monaten März und Juli 2007 und wurden von der Zementindustrie bereitgestellt. In der folgenden Tabelle 5.8 sind die verwendeten Brennstoffe, die Öfen und der Zeitpunkt der Probennahme angeführt. Wie man sieht, erfolgte die Untersuchung der Brennstoffe vom März nur für die Leichtfraktion. Grund dafür ist, dass das Heizaggregat wegen eines Defekts ausgetauscht werden musste. Im neuen Elektroofen (Barnstead) kamen nur aktuell gelieferte Proben vom Juli zum Einsatz, in denen keine Leichtfraktion fein enthalten war. Da, wie bereits erwähnt, dieser Ofen keine brauchbaren Daten lieferte, musste nach den Versuchen mit der Leichtfraktion grob die Versuchsdurchführung auf diesem Aggregat abgebrochen werden. Erst mit dem Medlin-Naber-Ofen konnte ein reibungsfreier Versuchsablauf gewährleistet werden. In diesem Heizgerät kamen nur die Brennstoffe vom Juli zum Einsatz.

Tabelle 5.8: Übersicht über die eingesetzten Brennstoffe

Probe	Heizaggregat	LF _{fein}	LF _{grob}	TM	Kohle	Holz
Monatsmittel März 07	Hofmann	✓	✓	-	-	-
Monatsmittel Juli 07	Barnstead	-	✓	-	-	✓
Monatsmittel Juli 07	Medlin Naber	-	✓	✓	✓	✓

Alle zur Verfügung stehenden Brennstoffe wurden vor und nach dem Einsatz im Ofen gewogen, um eine Aussage über den Aschegehalt treffen zu können. Im ersten Versuch wurde ein Temperaturprogramm am Ofen (Hofmann Industriebau Austria) eingestellt, welches selbsttätig die Temperatur um 50 °C/h erhöhte. Nach diesem Test erfolgte eine Erhöhung der Rate auf 75 °C/h, um zu überprüfen, welche Auswirkung die Heizrate auf die Zündtemperatur hat. Für alle Versuche im Hofmann-Ofen betrug die Starttemperatur ca. 27 °C und die Endtemperatur 950 °C. Die Haltezeit bei 950 °C betrug eine Stunde, bevor das Programm automatisch beendet wurde. Beim zweiten Ofen konnte nur die Endtemperatur von 950 °C eingestellt werden, das Ausschalten erfolgte manuell. Im Medlin-Naber-Aggregat wurde für sämtliche Versuchsdurchführungen eine Aufheizrate von 75 °C/h eingestellt. Die Starttemperatur entsprach der Raumtemperatur, und die Endtemperatur wurde auf 1050 °C



eingestellt. Die Haltezeit bei 1050 °C betrug 30 Minuten, bevor der Ofen von sich aus abschaltete.

Mit einem Thermoelement konnte man die Zündtemperatur bestimmen. Hierfür wurden ein Temperaturfühler in und ein anderer neben der Probe platziert (siehe Abbildung 5.1). Die Aufzeichnung der Temperaturänderung erfolgte während der gesamten Versuchsdauer durch einen papierlosen Videoschreiber (Eurotherm – Chessell). Die Datenauswertung wurde mit Excel 2003 vorgenommen.



Abbildung 5.1: Elektroofen mit Probe (Hofmann-Ofen)

5.3.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Wie aus der Abbildung 5.2 ersichtlich ist, beginnt die Freisetzung der flüchtigen Bestandteile bei der groben Leichtfraktion bei einer Temperatur von ca. 215 °C und sie ist bei etwa 550 °C abgeschlossen. Die Temperatur von 215 °C stellt gleichzeitig die Zündtemperatur dar. Die grobe Leichtfraktion ist bei 550 °C ausgebrannt. Um zu überprüfen, wie sich die Aufheizrate auf das Ergebnis der Versuche niederschlägt, wurden die Zündtemperatur und der Aschegehalt für die grobe Leichtfraktion bei beiden Raten bestimmt. Daraus ging hervor, dass es keine Rolle spielt, ob man den Ofen mit einer Aufheizrate von 50 °C/h oder 75 °C/h betreibt. Des Weiteren kann man aus der Abbildung erkennen, dass die Temperatur im Tiegel immer höher als die des Ofens ist. Der Grund dafür dürfte sein, dass der Ofenboden nicht beheizt wurde.

Die Brennstoffe Kohle, Holz und Tiermehl konnten auf dem Hofmann-Ofen aufgrund eines Defekts nicht mehr untersucht werden.

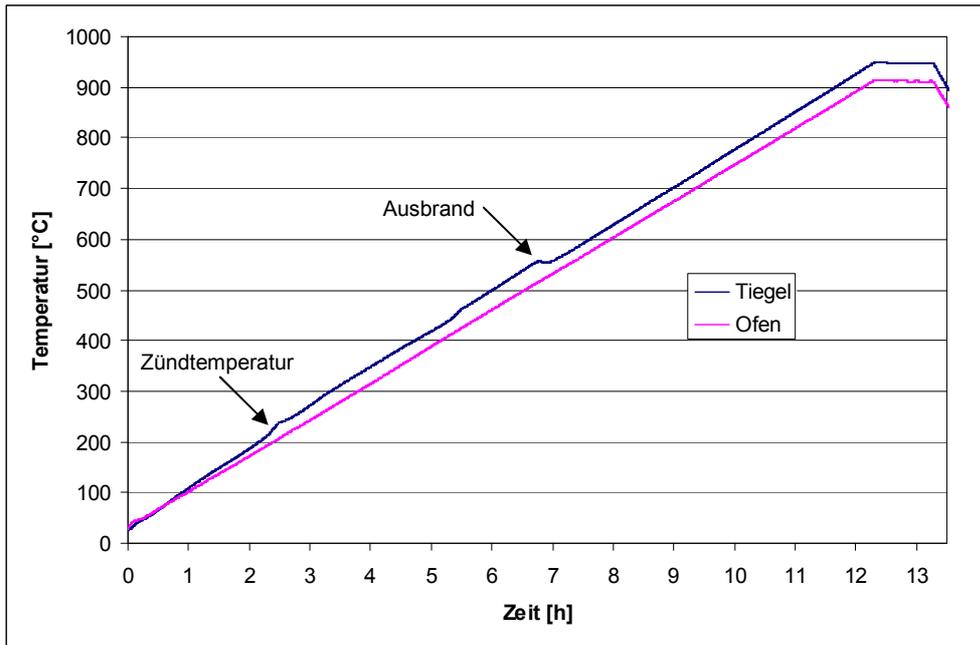


Abbildung 5.2: Zündtemperatur vom groben Kunststoffabfall bei einer Aufheizrate von 75 °C/h (Hofmann-Ofen)

In der Abbildung 5.3 sind die Zündtemperaturen der eingesetzten Stoffe aus den ersten drei Versuchen dargestellt. Für die Leichtfraktion (Kunststoffabfall) erhält man die typischen Zündtemperaturen für Kunststoffe. Das heißt, dass die Freisetzung der flüchtigen Bestandteile je nach Kunststoffart bei ca. 200 bis 300 °C beginnt und bei ca. 500 °C abgeschlossen ist. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in Ergebnissen aus der verwendeten Literatur [20] wider. Der Zündpunkt der Kunststoffabfälle ist bei allen Versuchen in etwa gleich, der Ausbrand hingegen nicht. Die feine Leichtfraktion ist schon bei ca. 510 °C fertig verbrannt, die grobe Fraktion erst zwischen 550 bis 555 °C. Hierfür könnte nun die Inhomogenität der Proben (unterschiedliche Kunststoffarten) oder die größere Oberfläche der feineren Kunststoffabfälle verantwortlich sein.

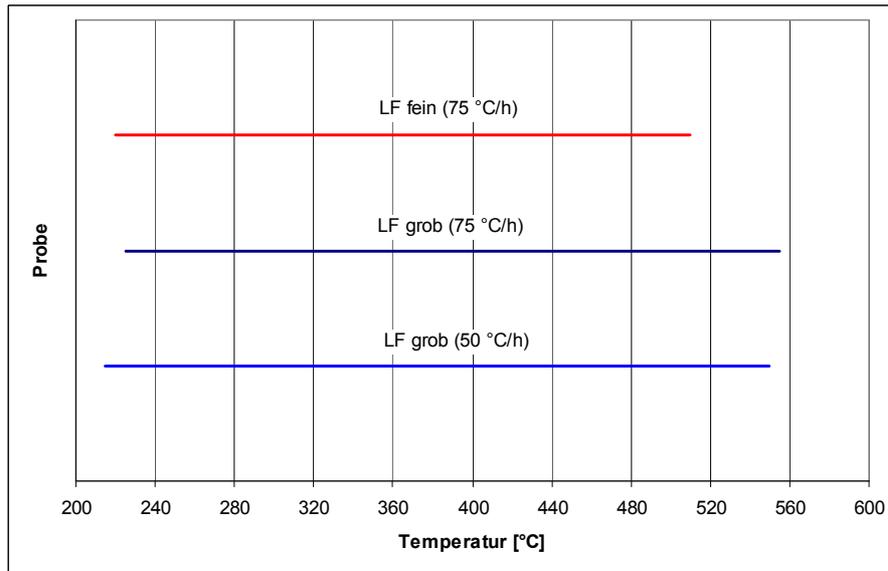


Abbildung 5.3: Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung der Zündtemperatur

Um nun eine Aussage über das Zündverhalten der restlichen Brennstoffe treffen zu können, musste auf das Barnstead-Heizaggregat gewechselt werden. In diesem Gerät erfolgte die Bestimmung der Zündtemperaturen und des Ausbrands nur für die Leichtfraktion vom Monat Juli. Wie aus der Abbildung 5.4 zu erkennen ist, verschiebt sich die Zündtemperatur der Leichtfraktion auf 550 °C, und der Ausbrand ist erst bei 800 °C abgeschlossen. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde ein weiterer Versuch mit der gleichen Fraktion durchgeführt, um dieses Resultat nochmals zu überprüfen. Dabei kam es fast zu einer Übereinstimmung des Zünd- und Ausbrandzeitpunktes. Diese Daten stimmen nicht mit den erhaltenen Ergebnissen aus der TGA und dem Hofmann-Ofen überein. Auffällig bei der Leichtfraktion ist, dass das Temperaturfenster zwischen Zündung und Ausbrand bei 300 bis 350 °C liegt. Dieser Temperaturbereich zwischen Beginn und Ende der Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen lässt sich auch in der Literatur und bei den zwei genannten Untersuchungen wiederfinden. Berücksichtigt man diese Daten, so könnte das schnelle Aufheizen (Heizrate ca. 32 °C/min) der Brennstoffe im verwendeten Ofen eine Ursache für die Verschiebung der Zündtemperatur sein. Das heißt, dass sich eine merkliche Wärmeentwicklung, die sich durch das Thermoelement bestimmen lässt, erst bei höheren Temperaturen niederschlägt, da, wie aus der Abbildung 5.4 ersichtlich, die Temperaturzunahme im Ofen abnimmt. Mit anderen Worten ist die mit der Freisetzung und Zündung von flüchtigen Bestandteilen verbundene Temperaturerhöhung zu gering, als dass sie bei dieser schnellen Aufheizrate zu einer deutlichen Änderung der Temperatur beitragen würde. Erst durch eine Abnahme der Aufheizrate wird diese Temperatur für das Thermoelement messbar.

Des Weiteren kann man erkennen, dass im Vergleich zum Hofmann-Ofen die Tiegeltemperatur hinter der Temperatur im Ofen bleibt. Das deutet auf eine Bodenheizung im Barnstead-Heizaggregat hin.

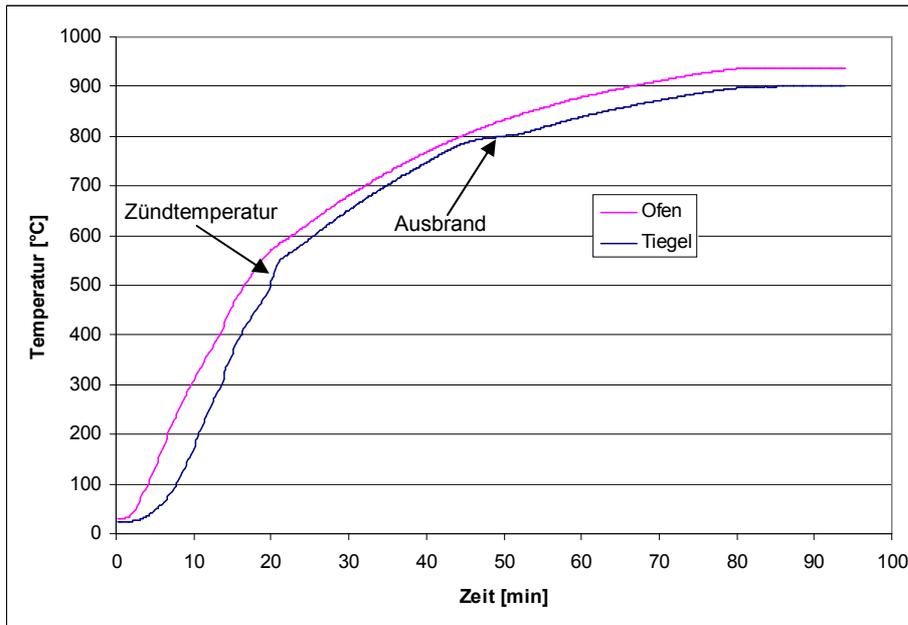


Abbildung 5.4: Zündtemperatur und Ausbrand von der Leichtfraktion bei einer Aufheizrate von ca. 35 °C/min (Barnstead-Heizaggregat)

Da die erhaltenen Werte nicht mit denen aus der Literatur und den Daten aus dem Hofmann-Ofen übereinstimmen, wurde die Bestimmung der Zündtemperaturen für die restlichen Brennstoffe auf diesem Aggregat nicht mehr durchgeführt. Die restlichen Untersuchungen erfolgten auf dem Medlin-Naber-Aggregat, das, wie in weiterer Folge zu sehen ist, gute Ergebnisse lieferte.

In der Abbildung 5.5 kann man die Zündtemperatur und die Temperatur für den Ausbrand ablesen. Wie zu sehen ist, stimmen die ermittelten Temperaturen für die Leichtfraktion mit den Daten aus der Literatur und den Ergebnissen aus dem Hofmann-Ofen gut überein. Die im Medlin-Heizaggregat erhaltene Zündtemperatur für die Leichtfraktion beträgt ca. 205 °C. Ausgebrannt ist die Kunststofffraktion bei etwa 470 °C. Die Abbildungen für Kohle, Tiermehl und Holzstaub befinden sich im Anhang.

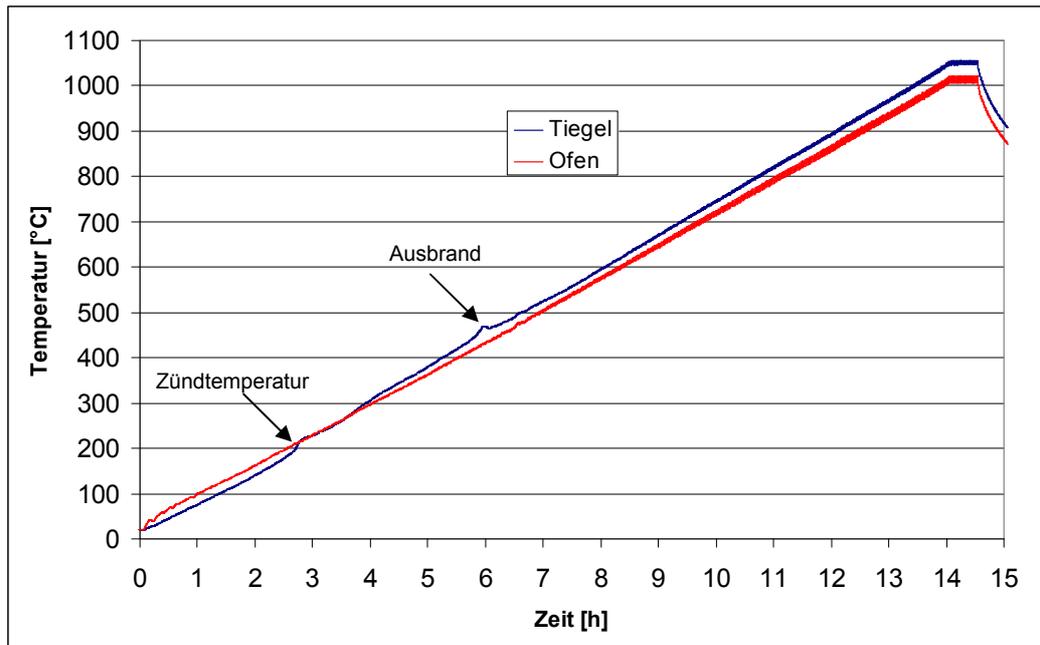


Abbildung 5.5: Zündtemperatur und Ausbrand für die Leichtfraktion bei einer Aufheizrate von 75 °C/h (Medlin-Naber-Ofen)

In der Abbildung 5.6 sind die Zündtemperaturen und der Ausbrand für die Brennstoffe

- Kunststoff
- Kohle
- Tiermehl
- und Holzmehl

zusammengefasst dargestellt.

Wie aus den Abbildungen 5.3 und 5.6 zu erkennen ist, variiert der Zündzeitpunkt bei der Leichtfraktion zwischen 205 und 225 °C. Dieser Effekt lässt sich durch die unterschiedlichen Kunststoffarten, aus denen der Brennstoff besteht, erklären. Dasselbe gilt für den Ausbrand. Kohle, Holzmehl und Kunststoff zünden in etwa gleich, Tiermehl hingegen erst bei ca. 300 °C. Der Ausbrand von Tiermehl konnte nicht aus der Abbildung abgelesen werden. Grund dafür war, dass das eingesetzte Thermoelement im Laufe des Versuches defekt wurde. Die Kohle ist am frühesten ausgebrannt, gefolgt von Kunststoff und Holzmehl.

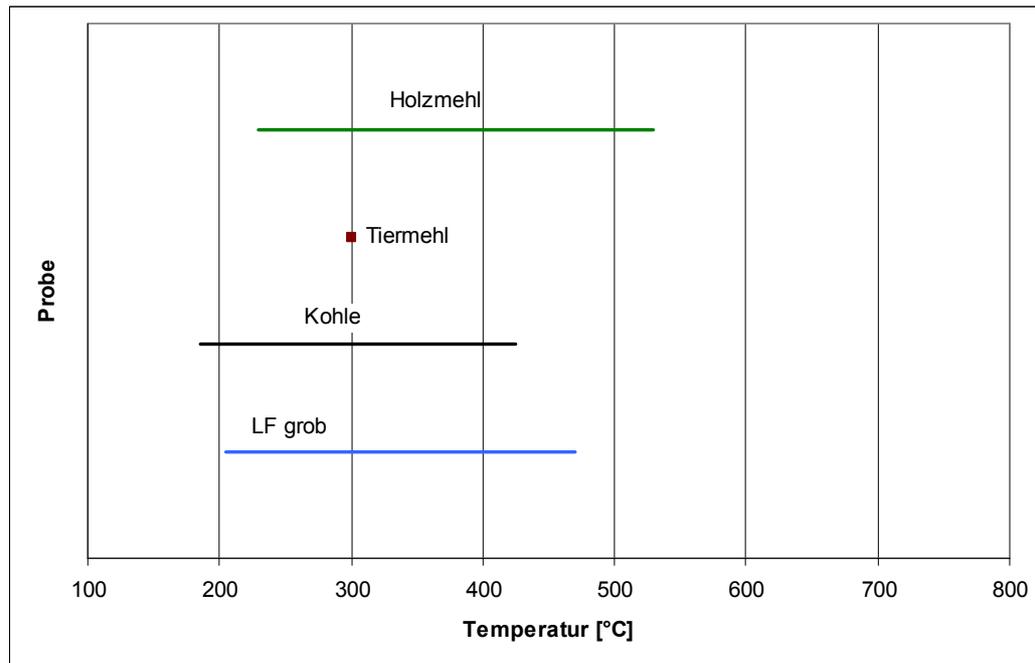


Abbildung 5.6: Zusammenfassung der erhaltenen Zünd- und Ausbrandtemperaturen für die Untersuchungen aus dem Medlin-Naber-Ofen

Neben der Bestimmung der Zündtemperatur erfolgte bei diesen Untersuchungen auch eine Überprüfung des Aschegehaltes. Dabei mussten die Brennstoffe vor und nach dem Einsatz im Ofen gewogen werden. Die gemessenen Gewichte sind in der Tabelle 5.9 angeführt.

Tabelle 5.9: Messwerte aus dem Wiegen

Heizaggregat	Probe	Einwaage [g]	Auswaage [g]
Medlin	LF _{grob}	5,37	0,84
	Kohle	14,73	0,92
	TM	13,43	2,68
	Holzmehl	9,14	0,12
Barnstead	LF _{grob}	3,91	0,34
	LF _{grob}	4,34	0,29
	Holzmehl	5,76	0,07
Hofmann	LF _{grob}	7,84	0,57
	LF _{grob}	6,17	0,45
	Lf _{fein}	2,98	0,25

Aus der ermittelten Einwaage und Auswaage erfolgte die Berechnung des Rückstandes wie folgt:

$$\text{Aschegehalt}[\%] = \frac{\text{Auswaage}[\text{g}]}{\text{Einwaag}[\text{g}]} * 100 \quad (15)$$

In der Tabelle 5.10 sind die erhaltenen Daten zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 5.10: Aschegehalt der eingesetzten Brennstoffe

Heizaggregat	Probe	Aschegehalt [%]
Medlin	LF _{grob}	15,64
	Kohle	6,25
	TM	19,96
	Holzmehl	1,09
Barnstead	LF _{grob}	8,70
	LF _{grob}	6,68
	Holzmehl	1,22
Hofmann	LF _{grob}	7,27
	LF _{grob}	7,29
	Lf _{fein}	8,39

Der Aschegehalt der eingesetzten Leichtfraktionen schwankt für beide Zeiträume zwischen 6,68 und 15,64 %. Die etwas unterschiedlichen Werte dürften auf die Inhomogenität des Kunststoffabfalls zurückzuführen sein.

5.3.2 Bestimmung der Zündtemperatur und der thermischen Effekte mit Hilfe thermogravimetrischer Untersuchungen

Unter Simultan-Thermo-Analyse versteht man eine Thermogravimetrie (TG) mit gleichzeitiger Differenz-Thermo-Analyse (DTA).

Bei der Thermogravimetrie handelt es sich um eine thermodynamische Methode, bei der die Massenänderung einer Probe, die einem Temperaturprogramm unterworfen wird, gemessen wird. Mit Hilfe der Differenz-Thermo-Analyse können die thermischen Effekte (charakteristische Temperaturen, kalorische Größen) eines Stoffes im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen werden. [22]

In der Abbildung 5.7 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

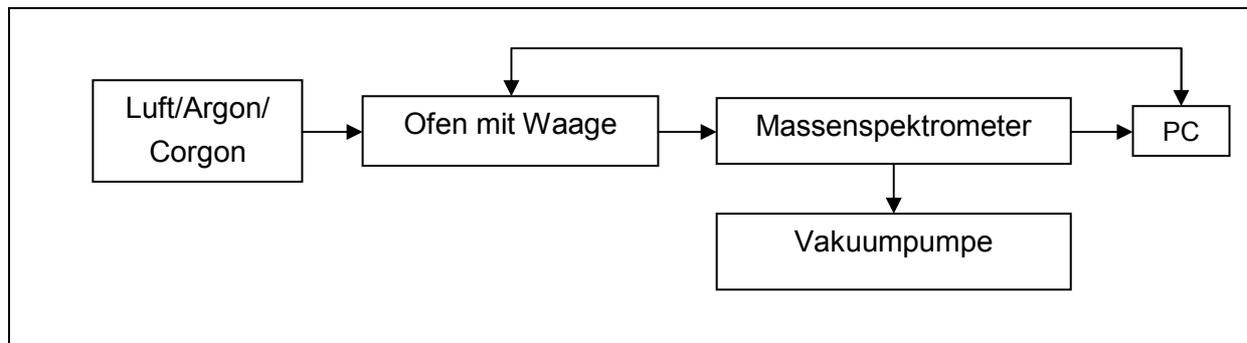


Abbildung 5.7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Zündtemperatur und der thermischen Effekte

5.3.2.1 Versuchserklärung

Es wurden mehrere Versuche durchgeführt, bei denen abwechselnd Luft, Argon und Corgon in die TGA eingeleitet wurden. Mit dem Einsatz von Luft und Argon konnte der Zeitpunkt der Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen bestimmt werden. Verwendet man Luft, entspricht der Beginn der Freisetzung zugleich der Zündtemperatur der jeweiligen Probe. Mit Argon wurde die Pyrolyse in der TGA durchgeführt. Dadurch konnte der Koks- und Aschegehalt eruiert werden.

Corgon wurde verwendet, um den CO₂-Gehalt im Calcinator, der ca. 18 Vol-% entspricht, nachzustellen. Damit konnte die Untersuchung über den Einfluss der Boudouardreaktion auf die CO-Emissionen durchgeführt werden. Diese Reaktion ist ein druck- und temperaturabhängiges chemisches Gleichgewicht zwischen Kohlendioxid (CO₂) und Kohlenmonoxid (CO), das sich bei der Umsetzung von Kohlendioxid mit glühender Kohle (Kohlenstoff C) einstellt [1].



Da die Bildung von Kohlenmonoxid dabei endotherm abläuft, liegt dieses Gleichgewicht entsprechend dem Prinzip des geringsten Zwanges bei hohen Temperaturen auf der rechten Seite. In der folgenden Tabelle 5.11 ist das Mengenverhältnis zwischen Kohlendioxid und

Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von Druck (p) und Temperatur (T) bei einem Druck von 1 bar angegeben. [1]

Tabelle 5.11: Mengenverhältnis CO_2/CO in Abhängigkeit von der Temperatur [1]

Mengenverhältnis [%] Temperatur [°C]	CO_2	CO
450	98,0	2,0
600	77,0	23,0
700	42,3	57,7
800	6,0	94,0
900	2,8	97,2
1000	0,7	99,3

Um die nicht vollständig verbrannten Partikel im Calcinator zu reproduzieren, erfolgte die Herstellung von Koks aus den bereitgestellten Proben. Dafür wurde ein Ofen (Daten in Tabelle 5.12) benutzt, in dem eine Stickstoffatmosphäre für die Pyrolyse eingestellt werden konnte. Die verwendeten Stoffe wurden vor und nach dem Einsatz im Ofen gewogen. Damit konnte man gleichzeitig die in ihnen enthaltenen Mengen an flüchtigen Bestandteilen bestimmen. Mit der Gasanalytik wurde in regelmäßigen Abständen der Abgasstrom bezüglich seines Sauerstoffgehaltes überprüft. Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 5.8 dargestellt.

Tabelle 5.12: Ofendaten

Marke	Elsklo
Typ:	LNT 15
Serien-Nr.	13
Spannung	230 [V]
Heizleistung	5,5 [kw]
Gesamtleistung	5,6 [kW]
Ofentemperatur	1320 [°C]
Baujahr	2004

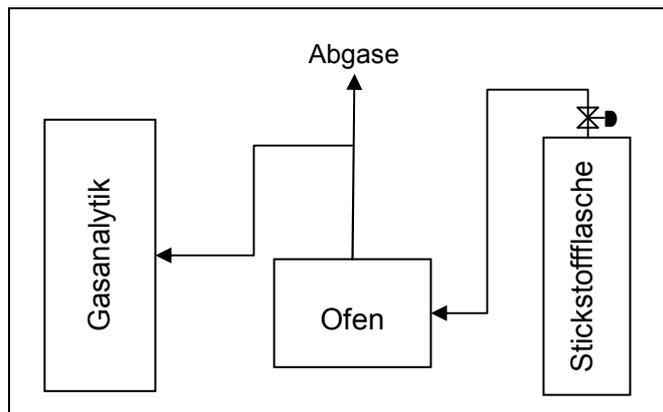


Abbildung 5.8: Versuchsaufbau für die Koksherstellung

5.3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Brennstoffproben (aus dem Zeitraum März) wurden eingewogen (siehe Abbildung 5.9), um den Massenverlust zu erfassen. Für alle Untersuchungen wurde ein Temperaturprogramm eingestellt, welches die Temperatur um 20 °C/min erhöhte. Die Starttemperatur im Ofen betrug 26 °C , und die Endtemperatur wurde auf über 1000 °C eingestellt. Über ein Computerprogramm wurden die Messpunkte laufend aufgezeichnet. In der Tabelle 5.13 sind die eingesetzten Mengen für die Untersuchungen mit Luft, Argon und Corgon aufgelistet.

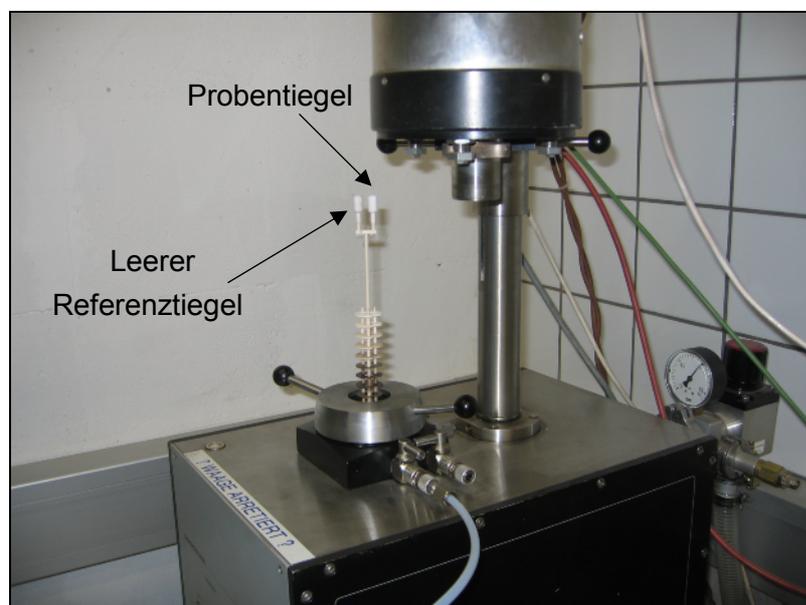


Abbildung 5.9: Probenhalter bei der Thermogravimetrie

Tabelle 5.13: Eingesetzte Mengen beim TG-DTA Versuch

Probe	Einwaage _(Luft) [mg]	Einwaage _(Argon) [mg]	Einwaage _(Corgon) Koks [mg]
Kohle	116	135	61
Tiermehl	95	95	50
LF _{fein}	42	47	26

5.3.2.3 Diskussion und Ergebnisse

Aus Abbildung 5.10 lässt sich keine deutliche Massenänderung für die eingesetzten Stoffe bei einer Luftatmosphäre bis 100 °C ablesen. Bei Tiermehl nimmt die Masse zwischen 100 und 300 °C leicht ab, was sich durch die Verdampfung des gebundenen Wassers erklären lässt. Anschließend tritt ein großer Massenverlust ein (Zündzeitpunkt), der auf die Verbrennung der organischen Bestandteile zurückzuführen ist. In der Abbildung kann man diesen Effekt auch an der starken Wärmeentwicklung erkennen (Abnahme des DTA-Signals). Bei etwa 900 °C bleibt die Masse von Tiermehl konstant, was darauf hindeutet, dass die Verbrennung abgeschlossen ist. Der Rest von ca. 25 % bildet den Ascheanteil. Im Vergleich dazu ist die Masse bei der Leichtfraktion bis ca. 300 °C und bei der Kohle bis etwa 360 °C nahezu konstant, bevor eine starke Massenänderung eintritt. Das lässt darauf schließen, dass diese Einsatzstoffe eine sehr geringe Feuchte besitzen, was sich auch schon bei der Bestimmung des Wassergehalts bestätigt hat. Auffällig ist, dass der Kunststoff zwar später als das Tiermehl zündet, aber dafür wesentlich schneller ausgebrannt ist (bei ca. 610 °C). Die Verbrennung der Kohle ist auch nach einer Temperatur von 950 °C noch nicht abgeschlossen.

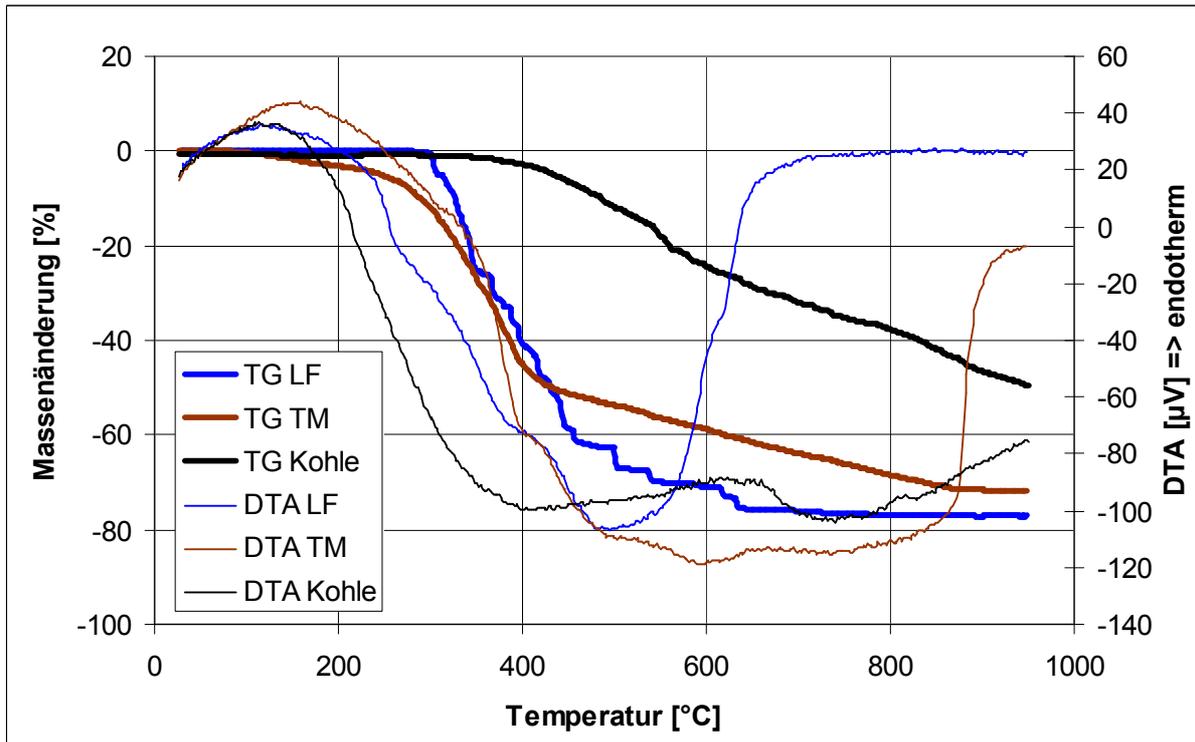


Abbildung 5.10: Massenänderung und thermische Effekte der eingesetzten Proben bei Luftatmosphäre

In der Abbildung 5.11 ist der Zeitpunkt der Freisetzung der flüchtigen Bestandteile der eingesetzten Stoffe unter Verwendung von Luft und Argon dargestellt. Die Verwendung von Luft oder Argon bei den Versuchen wirkt sich, abgesehen von Kohle, nicht sehr auf den Zeitpunkt der Entweichung von Flüchtigen aus.

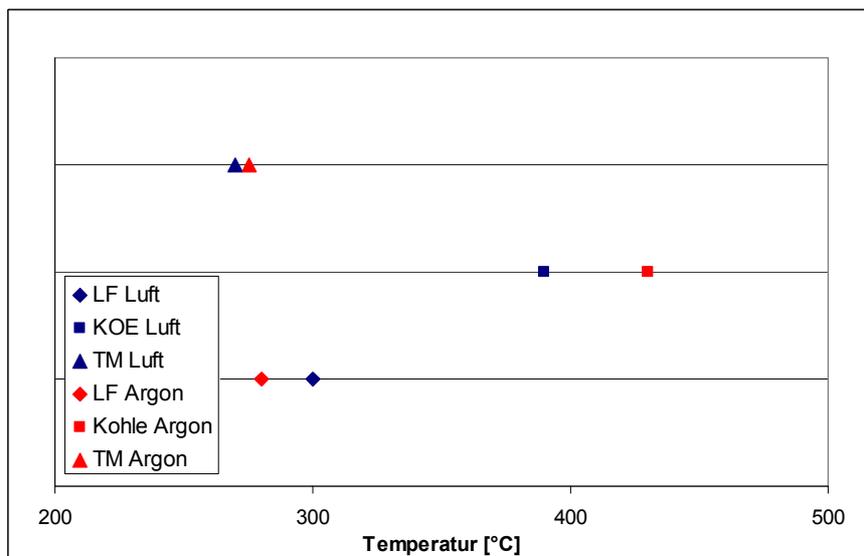


Abbildung 5.11: Temperaturen, bei denen die Freisetzung der flüchtigen Bestandteile der eingesetzten Stoffe unter Verwendung von Luft und Argon erfolgt

Der Rückstand der Pyrolyse bestehend aus Koks und Asche wurde ebenso bestimmt. Die entstandenen Mengen wurden durch herauslesen aus der Abbildung 5.12 eruiert.

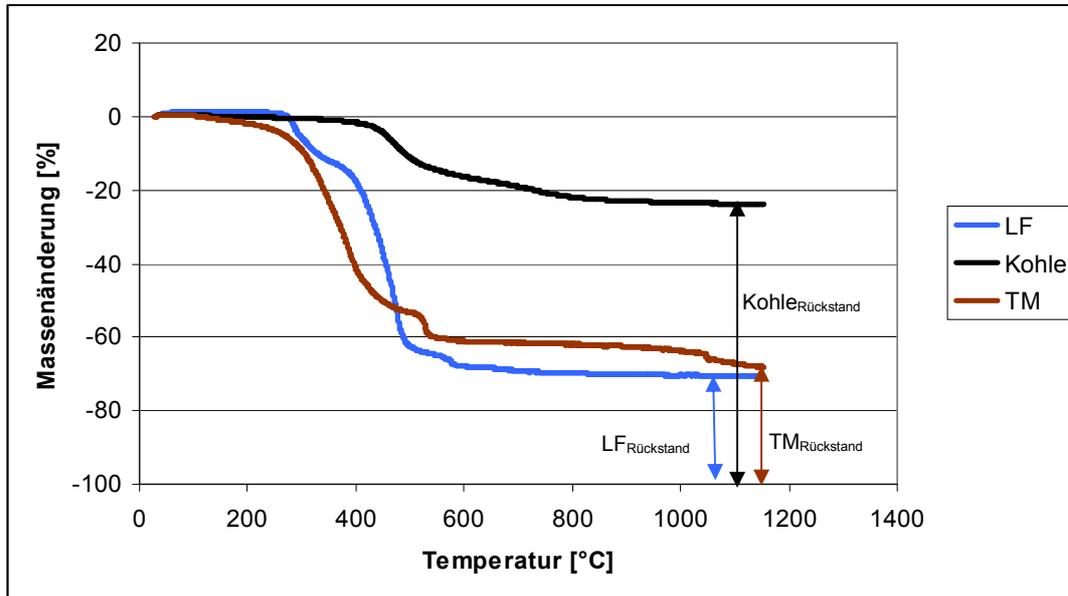


Abbildung 5.12: Rückstand nach der Pyrolyse (Argonatmosphäre) aus dem TGA-Versuch

Beim Einsatz des Elektroofens, der zugleich für die Koksproduktion verwendet wurde, erfolgte die Wägung der Proben vor und nach dem Ofen. Dadurch konnte man auf den Asche- und Koksgehalt rückschließen. Die Messwerte, die sich aus dem Wiegen ergaben, sind in der Tabelle 5.14 zusammengefasst.

Aus diesen Werten konnte der Asche- und Koksgehalt (Rückstand) wie folgt bestimmt werden:

$$\text{Rückstand} = \frac{\text{Auswaage[g]}}{\text{Einwaage[g]}} \quad (17)$$

Tabelle 5.14: Ergebnisse der Ein- und Auswaage

Versuch	Einwaage [g]	Auswaage [g]
LF _{fein}	9,445	1,419
LF _{grob}	11,803	1,730
TM	33,016	10,139
Kohle	35,022	25,487

Die erhaltenen Werte für die Rückstände sind für beide Versuche in der Tabelle 5.15 einander gegenübergestellt.

Tabelle 5.15: Gegenüberstellung der erhaltenen Rückstände aus der TGA und dem Ofen bei unterschiedlichen Gasatmosphären

Probe	LF _{fein}	LF _{grob}	TM	Kohle
	Koks- und/oder Aschegehalt [%]			
TGA mit Argon-Atmosphäre	ca. 30	-	ca. 32	ca. 76
Ofen mit N ₂ -Atmosphäre	15,40	14,66	30,71	72,77
TGA mit Luft-Atmosphäre	22	-	ca. 25	-

Wie man erkennen kann, stimmen die Werte für den Rückstand für Kohle und Tiermehl sehr gut überein. Hingegen gibt es bei der Leichtfraktion zwischen den Ergebnissen aus der TGA und dem Ofen eine starke Abweichung. Hierfür ist wahrscheinlich wiederum die Inhomogenität der Leichtfraktion verantwortlich.

Des Weiteren erfolgte der Einsatz des erhaltenen Rückstands, der durch Pyrolyse aus dem Ofen hergestellt worden war, in die TGA unter Verwendung einer Corgonatmosphäre. Dieser Rückstand stellt die nicht vollständig verbrannten Partikel im Calcinator dar. Dadurch konnte überprüft werden inwieweit diese Teilchen zur CO-Bildung beitragen. Der CO₂-Gehalt am Calcinatoreintritt beträgt in etwa 18 %. Mit Corgon (18 % CO₂, 82 % Argon) konnte dieser gut nachgebildet werden. Mit den erhaltenen Untersuchungsergebnissen kann daher ein Rückschluss auf die CO-Emissionen durch unverbrannte Partikel getroffen werden.

Bei den durchgeführten Versuchen verschiebt sich der Zeitpunkt der Massenänderung in Bereiche höherer Temperatur (über 800 °C) (siehe Abbildung 5.13). Das deutet darauf hin, dass keine flüchtigen Bestandteile mehr im eingesetzten Rückstand enthalten sind. Mit dem Beginn der Massenänderung kommt es bei allen Proben zur Abnahme des Kohlendioxidgehalts in der Atmosphäre und zur Bildung von Kohlenmonoxid.

Gut zu erkennen ist, dass der Koks aus der Leichtfraktion zu einem wesentlich geringeren Anstieg der CO-Konzentration im Gas führt als der Koks aus dem Tiermehl und der Kohle. Bei einer Temperatur von ca. 1050 °C ist der maximale CO-Gehalt beim LF-Koks erreicht und nimmt anschließend wieder ab. Der Vorgang ist nicht wie beim Tiermehl-Koks schon bei 1050 °C abgeschlossen, was bedeutet, dass noch Kohlenstoff für die Oxidation zu Kohlenmonoxid enthalten ist.

Weiters kann man sehen, dass der CO-Anteil bei Tiermehl sein Maximum bei einer Temperatur von 970°C erreicht hat und bei ca. 1050 °C wieder gleich wie am Anfang ist. Die Masse bleibt ab dieser Temperatur ebenso konstant. Das bedeutet, dass kein Kohlenstoff mehr für die Reduktion von CO₂ zu CO vorhanden ist.

Beim Einsatz von Kohlen-Koks in der TGA erreicht man den höchsten CO-Gehalt im Vergleich zu den anderen eingesetzten Stoffen im Abgas. Bei einer Temperatur von ca. 1100 °C erreicht der Koks aus der Kohle sein CO-Maximum. Ein möglicher Grund für die hohen CO-Emissionen könnte sein, dass der hergestellte Koks aus der Kohle einen geringeren Aschegehalt hatte und dadurch mehr Kohlenstoff für die Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid vorhanden war.

Der CO_2 -Gehalt nimmt im Vergleich zur CO -Konzentrationszunahme bei allen eingesetzten Stoffen langsamer ab. Grund dafür dürfte sein, dass aus einem Mol CO_2 zwei Mole CO entstehen (siehe Boudouard-Gleichgewicht).

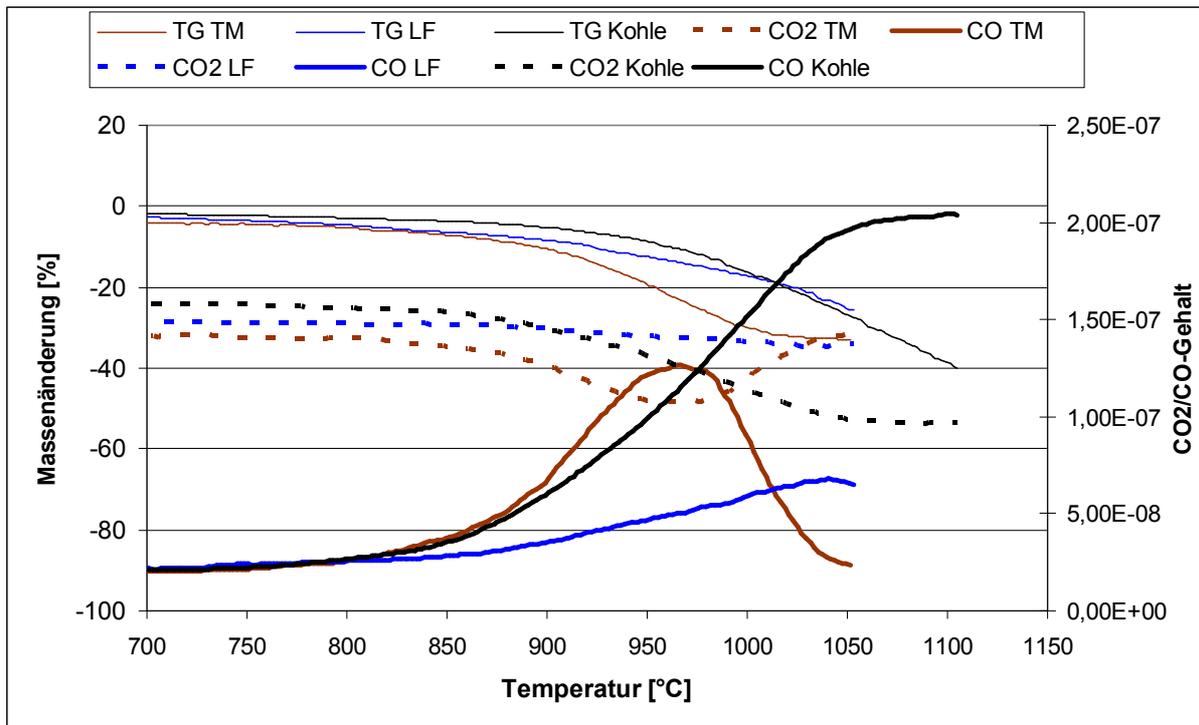


Abbildung 5.13: Darstellung der Massenänderung der Kokspartikel und der CO_2/CO -Verläufe in einer Corgonatmosphäre

Aus diesen Ergebnissen kann man ableiten, dass die nicht vollständig verbrannten Partikel, die mit dem Abgasstrom aus dem Calcinator ausgetragen werden, einen Einfluss auf die CO -Emissionen haben.

Darum erscheint es wichtig, darauf zu achten, dass es im Calcinator zu einem guten Ausbrand kommt, um diese, wenn auch nur geringen CO -Emissionen zu reduzieren.

5.4 Drehrohrofenversuch

Aufgrund der in der Literatur [13] gefundenen Erkenntnisse wurden Versuche vom Institut für Verfahrenstechnik an der Montanuniversität Leoben in einem elektrisch beheizten Drehrohrofen durchgeführt, um eine Auskunft über das Ausbrennverhalten der zur Verfügung stehenden Brennstoffe zu gewinnen. Dabei wurde die Zusammensetzung des Ofengases so gewählt, dass es aus 9 % O₂, 18 % CO₂ und 73 % N₂ bestand. Diese Atmosphäre entspricht in etwa der Mischung von Tertiärluft und Ofenabgas am Eintritt des Calcinator. Des Weiteren wurden bei den Untersuchungen die Proben trocken eingesetzt. In der Abbildung 5.14 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Über eine Gasmischstation kann die gewünschte Ofengaszusammensetzung eingestellt werden. Das Drehrohr ist leicht geneigt und verfügt über eine veränderliche Drehzahl. Es erfolgt eine Vorwärmung des Ofengases vor dem Eintritt in den Ofen. Das im Rohr entstehende Abgas wird im Gegenstrom zum einströmenden Trägergas geführt. In weiterer Folge wird es über einen Filter geleitet. Anschließend findet eine Kühlung dieses Gases auf ca. 4 °C statt. Das dabei entstehende Kondensat wird in einem Gefäß aufgefangen. Ein Teil des Gases wird über einen Bypass dem Analysekasten zugeführt, wo seine Anteile an H₂, CH₄, SO₂, O₂, CO und CO₂ gemessen werden. Zum Schluss gelangt das Abgas in den Abluftbrenner.

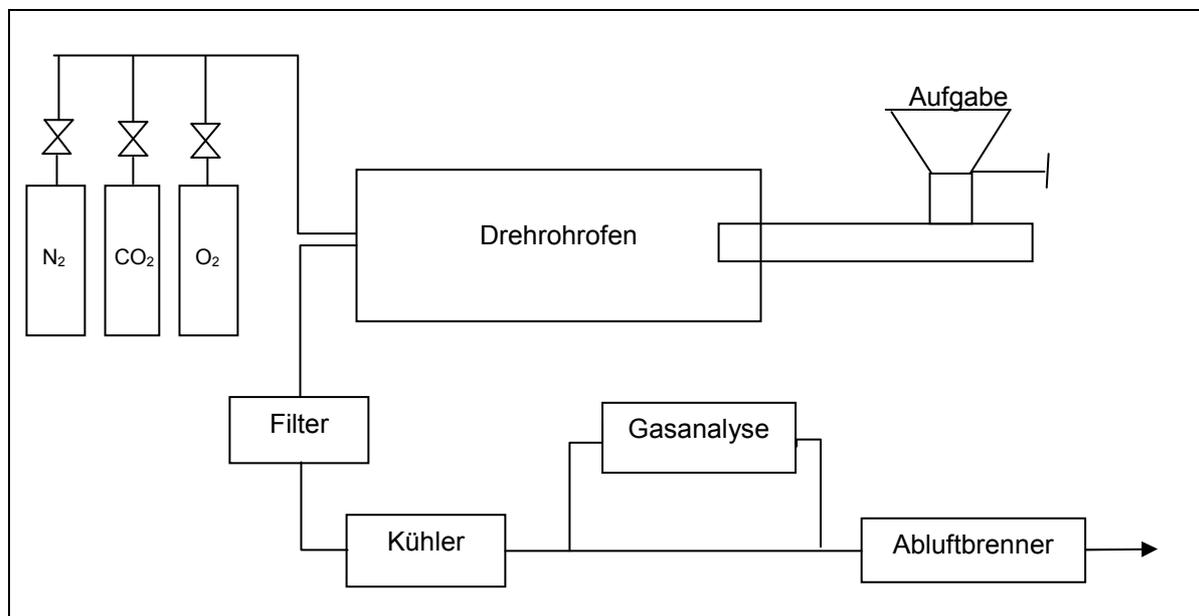


Abbildung 5.14: Versuchsaufbau Drehrohrofen

Während der Verbrennung kommt es zur Senkung des Sauerstoffgehaltes (siehe Abbildung 5.15) im Ofengas, was das Ausbrennverhalten des Brennstoffes spiegelt. Die Temperatur betrug bei sämtlichen Untersuchungen 850 °C, da auch im Calcinator die Temperatur in diesem Bereich liegt. Aus dieser Abbildung konnten die relevanten Daten, die in der Tabelle 5.16 zusammengefasst sind, abgelesen werden.

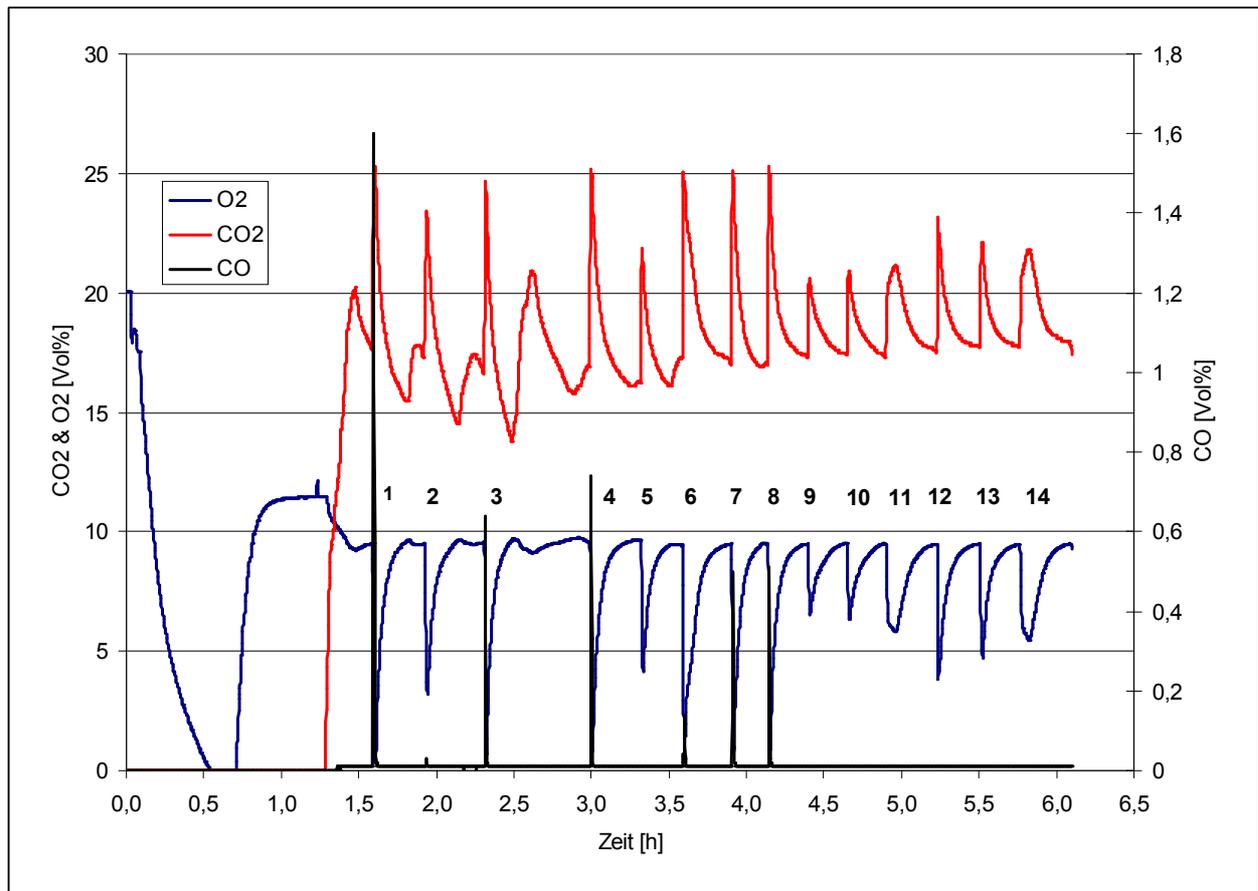


Abbildung 5.15: Erhaltene CO, O₂ und CO₂-Verläufe aus den Drehrohrofenversuchen

Tabelle 5.16: Relevante Daten bezüglich des Ausbrandverhaltens der eingesetzten Brennstoffe aus dem Drehrohrofenversuch

Versuchs-Nr.	Probe	O ₂ -Abnahme [Vol%]	Dauer [sec]	Ausbrandzeit [sec]	CO-Max [Vol%]	CO ₂ -Zunahme [Vol%]
1	LF _{grob}	9,17	70	720	1,6	7,6
2	LF _{grob}	6,35	90	720	0,03	6,1
3	LF _{grob}	8,88	50	610	0,64	8,1
4	LF _{fein}	8,76	60	660	0,74	8,3
5	LF _{fein}	5,52	50	720	0,01	5,6
6	LF _{fein}	8,00	70	960	0,14	7,8
7	LF _{fein} + Quarz	8,61	60	720	0,5	8,1
8	LF _{fein} + Quarz	8,61	70	780	0,5	8,3
9	Holzmehl	2,97	50	840	0,00	3,3
10	Holzmehl	3,17	60	840	0,00	3,5
11	Kohle	3,69	250	1020	0,00	3,9
12	TM	5,57	30	900	0,00	5,8
13	TM	4,77	70	780	0,00	4,4
14	Kohle	4,00	230	1080	0,00	4,1

Es ist darauf hinzuweisen, dass die gefundenen Ergebnisse nicht direkt auf den Calcinator umgelegt werden können, da dort aufgrund des Wirbelschichtcharakters eine bessere Vermischung der Gase mit den Brennstoffen erfolgen kann. Trotz allem geben die gewonnenen Daten aber eine gute Übersicht über das Ausbrandverhalten der unterschiedlichen Brennstoffe.

5.4.1 Diskussion der Ergebnisse

Die Abbildung 5.15 zeigt, wie sich die unterschiedlichen Brennstoffe auf das Ausbrennverhalten auswirken. Es ist zu erkennen, dass die Brennstoffe Leichtfraktion, Holzmehl und Tiermehl eine gute Reaktivität besitzen, was sich durch die kurze Dauer der O₂-Abnahme ausdrückt. Auch die Ausbrennzeiten dieser Brennstoffe sind annähernd gleich (vgl.). Die Kohle besitzt im Vergleich zu den anderen Brennstoffen eine schlechtere Reaktivität und benötigt eine längere Zeit, bis sie ausgebrannt ist.

Eine weitere Auskunft über den Brennstoff bezüglich seines Ausbrennverhaltens gibt der maximale CO-Wert, dieser beschreibt die Neigung des Brennstoffes zur CO-Bildung bei der Verbrennung. Dabei bildet die reaktive Leichtfraktion Kohlenmonoxid (siehe Abbildung 5.15). Das deutet darauf hin, dass die Leichtfraktion der reaktivste Brennstoff von allen vieren ist. Bei den anderen kommt es zu keinen CO-Emissionen. Grund dafür ist wahrscheinlich, dass die O₂-Abnahmegeschwindigkeit dieser Brennstoffe langsam genug ist und deshalb

ausreichend Sauerstoff für eine vollständige Verbrennung dieser Stoffe in der Umgebung vorhanden ist.

Bei den Versuchen 2 und 5, bei denen Kunststoff als Probe eingesetzt wurde, entstanden so gut wie keine Kohlenmonoxidemissionen. Dies dürfte auf die Inhomogenität des Kunststoffes zurückzuführen sein.

Als Resümee kann man nun sagen, dass es beim Einsatz der Leichtfraktion als Sekundär-brennstoff in der Zementindustrie sehr wohl zu einer Erhöhung der CO-Emissionen im Abgas kommen kann. Da die Leichtfraktion sehr reaktiv ist und den Sauerstoff in der Umgebung schnell verbraucht, kann es nun sein, dass dadurch eine reduzierende Atmosphäre entsteht. Aufgrund dieses Verhaltens ist es möglich, dass die Brennstoffpartikel nicht vollständig verbrannt werden. Bei der Kohle muss man dagegen mit Unverbranntem nach dem Calcinator rechnen, da dieser Brennstoff ein schlechtes Ausbrennverhalten besitzt.

6 Verbrennungsrechnung

In diesem Kapitel wird die Durchführung der Verbrennungsrechnung für die Brennstoffe

- Holzmehl
- Kohle
- Tiermehl
- Kunststoff
- und Erdgas

erklärt. Mit dieser ist es möglich herauszufinden, welche Luftmenge für eine vollständige Verbrennung eingesetzt werden muss.

Die für die Berechnung erforderliche Brennstoffzusammensetzung, sowie der Heizwert der Brennstoffe wurden vom Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik an der Montanuniversität Leoben bestimmt (siehe Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2).

Tabelle 6.1: Brennstoffzusammensetzung

Brennstoff	H ₂ O [%]	O ₂ [%]	C [%]	H ₂ [%]	N ₂ [%]	S [%]	Asche [%]
Kohle	1,10	11,14	81,61	4,40	1,37	0,38	6,50
Leichtfraktion	4,10	29,74	57,87	7,32	0,80	0,17	10,70
Holzmehl	5,10	34,89	47,35	5,77	6,83	0,06	1,80
Tiermehl	3,60	36,04	45,13	5,74	9,08	0,41	20,00

Tabelle 6.2: Heizwert der Brennstoffe

Brennstoff	Heizwert [MJ/kg]
Kohle	31,427
Leichtfraktion	24,588
Tiermehl	18,990
Holzmehl	17,320

Diese Bestimmung erfolgte nur für die festen Brennstoffe. Bei der Verbrennungsrechnung für Erdgas wurde die Zusammensetzung 97 Vol-% Methan, 0,8 Vol-% Ethan, 0,3 Vol-% Propan, 0,6 Vol-% CO₂ und 1,3 Vol-% Stickstoff verwendet. Der spezifische Heizwert wurde mit 35 MJ/m³ Erdgas angenommen. Aufgrund der erhaltenen Daten kann nun die Berechnung, die in Excel 2003 erstellt wurde, durchgeführt werden. Mit diesem Programm können nun die Massen- und Volumenströme variiert und anschließend diskutiert werden. Damit ist es



möglich, die Auswirkungen der jeweiligen Brennstoffe auf die Abgaszusammensetzung bezüglich Kohlendioxid, Wasserdampf, Sauerstoff, Schwefeldioxid und Stickstoff zu erkennen.

6.1 Die Verbrennungsrechnung für feste Stoffe [21]

Hier wurden in die Verbrennungsrechnungen und in die Beziehungen für die Umrechnung vom festen in den gasförmigen Zustand die genauen Werte für das Molvolumen und das Molekulargewicht eingesetzt (siehe Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4).

Tabelle 6.3: Verwendete Molmassen

Elemente	[kg/kmol]
C	12,011
H ₂	2,016
S	32,060
N ₂	28,013
O ₂	31,999
H ₂ O	18,015

Tabelle 6.4: Verwendete Molvolumen

Elemente	[m ³ /kmol]
CO ₂	22,261
O ₂	22,392
H ₂ O	21,100
SO ₂	21,856
N ₂	22,403

Die nächsten Reaktionsgleichungen gelten für die Grundbestandteile der festen Brennstoffe.

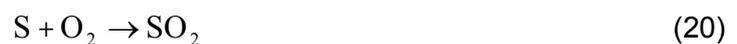
Kohlenstoff:



Wasserstoff:



Schwefel:



Stickstoff:



Sauerstoff:



Wasser:



In der Tabelle 6.5 sind die erforderlichen O_2 -Mengen für die Verbrennung von 1 kg Brennstoff dargestellt, sowie die entstehende Menge an Sauerstoff, der im Feststoff enthalten ist.

Tabelle 6.5: Notwendiger Sauerstoff für die Verbrennung von 1 kg sowie der im Feststoff enthaltene Sauerstoff

	$\text{m}^3 \text{O}_2 / \text{kg Brennstoff}$
Kohlenstoff	1,864
Wasserstoff	5,554
Schwefel	0,698
$0,7 \text{ m}^3 \text{O}_2 / \text{kg O}_2$	

Mit den in der Tabelle 6.5 enthaltenen Werten kann nun der theoretische Sauerstoffbedarf errechnet werden. Darunter versteht man diejenige Sauerstoffmenge, die für eine vollständige Verbrennung von 1 kg festem oder flüssigem Brennstoff notwendig ist. Aus den vorhergehenden Gleichungen erhält man die für die Verbrennung der einzelnen Bestandteile notwendigen Sauerstoffmengen. Daraus resultiert die Gleichung:

$$\text{O}_{2\text{min}} = 1,86 * C + 0,7 * S + 5,55 * H_2 - 0,7 * \text{O}_2 \quad [\text{m}^3 \text{O}_2 / \text{kg Brennstoff}] \quad (24)$$

6.1.1 Berechnung des theoretischen Luftbedarfs

Nun wird in der Regel bei technischen Feuerungen der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff aus der Verbrennungsluft abgedeckt. Dabei werden die Gehalte an Edelgasen und an Kohlendioxid in der Luft vernachlässigt, und man rechnet mit 21 Vol-% Sauerstoff und 79 Vol-% Stickstoff. Der notwendige trockene Luftbedarf ergibt sich damit aus:

$$L_{\text{min}}^{\text{tr}} = \text{O}_{2\text{min}} * 4,762 \quad [\text{m}^3 \text{Luft} / \text{kg Brennstoff}] \quad (25)$$



Die in der Praxis zur Verbrennung eingesetzte Luft ist stets feucht. Durch die Feuchte der Verbrennungsluft wird einerseits die notwendige Luftmenge vergrößert, zum anderen steigert sich der Wasserdampfgehalt des Verbrennungsgases. Aufgrund dieser Tatsache errechnet sich der feuchte theoretische Luftbedarf wie folgt:

$$L_{\min}^f = L_{\min}^{\text{tr}} * \left[1 + \frac{\varphi * p_s}{b - \varphi * p_s} \right] \text{ [m}^3 \text{ Luft/ kg Brennstoff]} \quad (26)$$

Darin entspricht:

φrelative Luftfeuchte

p_sSättigungsdruck des Wasserdampfes

bBarometerdruck

Der Sättigungsdampfdruck wird aus der Antoinegleichung errechnet. Diese Gleichung ist nachstehend dargestellt.

$$\lg(p_0) = 8,19625 - \frac{1730,46}{233,42 - \text{Temperatur}[\text{°C}]} \text{ [hPa]} \quad (27)$$

Entspricht nun p_0 dem Partialdruck von Wasser bei der jeweiligen Temperatur, so erhält man den Sättigungsdampfdruck des Wasserdampfes.

Üblicherweise reicht der theoretische Luftbedarf für eine vollständige Verbrennung nicht aus. Der erforderliche Luftbedarf ist also höher als der theoretische. Der Faktor, mit dem man den theoretischen Luftbedarf multiplizieren muss, wird als n bezeichnet.

$$L_n = n * L_{\min} \text{ [m}^3 \text{ Luft/ kg Brennstoff]} \quad (28)$$

Bei der Verbrennung mit Luftüberschuss wird die Abgasmenge um den Betrag der überschüssigen Verbrennungsluft größer. Diese überschüssige Luft ergibt sich aus:

$$L_{\text{Überschuss}} = L_n - L_{\min} \text{ [m}^3 \text{ Luft/ kg Brennstoff]} \quad (29)$$

6.1.2 Berechnung der theoretischen Abgasmenge

Darunter versteht man diejenige Gasmenge, die bei vollständiger Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge entsteht.

In der Tabelle 6.6 sind die Mengen der entstehenden Gase bei der Verbrennung von 1 kg Feststoff dargestellt.



Tabelle 6.6: Mengen der entstehenden Gase bei der Verbrennung von 1 kg Feststoff

1,853 m ³ CO ₂ / kg C
10,467 m ³ H ₂ O/ kg H ₂
0,682 m ³ SO ₂ / kg S
0,800 m ³ N ₂ / kg N ₂
0,700 m ³ O ₂ / kg O ₂
1,171 m ³ H ₂ O/ kg H ₂ O

Die bei der Verbrennung entstehenden Gasmengen berechnen sich aus folgenden Gleichungen:

Trockene Verbrennungsgase:

$$V_{\min}^{\text{tr}} = 1,85 * C + 0,68 * S + 0,80 * N_2 + 0,79 * L_{\min} \quad [\text{m}^3 / \text{kg Brennstoff}] \quad (30)$$

Feuchte Verbrennungsgase:

$$V_{\min}^{\text{f}} = V_{\min}^{\text{tr}} + 10,47 * H_2 + 1,17 * H_2O \quad [\text{m}^3 / \text{kg Brennstoff}] \quad (31)$$

Aufgrund des Luftüberschusses ergibt sich die tatsächliche Verbrennungsgasmenge aus:

$$V_{\text{tats.}} = V_{\min} + (n - 1) * L_{\min} \quad [\text{m}^3 / \text{kg Brennstoff}] \quad (32)$$

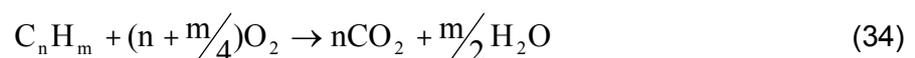
6.2 Verbrennungsrechnung für gasförmige Brennstoffe [21]

Die Rechnung für gasförmige Brennstoffe erfolgt wie die für feste und flüssige, mit dem Unterschied, dass die Umrechnung in den gasförmigen Zustand wegfällt. Für die jeweiligen Reaktionen werden folgende Gleichungen zugrunde gelegt:

Methan:



Kohlenwasserstoffe (C_nH_m):



Wasserstoff:



Kohlenmonoxid:



Der theoretische Sauerstoff- und Luftbedarf sowie die entstehende Verbrennungsgasmenge errechnen sich analog wie vorhin.

6.3 Ergebnisse

Mit der aufgestellten Verbrennungsrechnung kann nun durch die Eingabe der eingesetzten Massenströme an Brennstoffen, der verwendeten Volumenströme an Verbrennungsluft und der Luftfeuchtigkeit überprüft werden, ob eine vollständige Verbrennung stattfindet.

Diese Berechnung dient der schnellen Überprüfung der gewählten Einstellungen bei einer Zementanlage und soll bei der Minderung der CO-Emission durch das richtig gewählte Verhältnis zwischen Brennstoffmassenstrom und Luftmenge helfen.

In diesem Fall wurden mit der Verbrennungsrechnung die spezifische Luftmenge, das Abgasvolumen und die Abgaszusammensetzung für die verschiedenen Brennstoffe bei einer Luftzahl von 1 berechnet.

In den Tabellen 6.7 und 6.8 sind die Ergebnisse aus den Berechnungen dargestellt.

Tabelle 6.7: Spezifische Luftmenge und Heizleistung der verwendeten Brennstoffe

Brennstoff	spezifische Luftmenge		
	[m ³ Luft/kg Brennstoff]	[m ³ Luft/m ³ Erdgas]	[m ³ Luft/ MJ]
Kohle	8,1		0,258
Leichtfraktion	6,1		0,248
Tiermehl	4,4		0,232
Holzmehl	4,6		0,266
Erdgas		9,5	0,271

Tabelle 6.8: Abgaszusammensetzung bei der Verbrennung der verwendeten Brennstoffe

Brennstoff	Kohle		Leichtfraktion		Tiermehl		Holzstaub		Erdgas	
	[Vol%]	[m ³ /kg]	[Vol%]	[m ³ /kg]	[Vol%]	[m ³ /kg]	[Vol%]	[m ³ /kg]	[Vol%]	[m ³ /kg]
CO ₂	18,1	1,5	16,0	1,1	16,8	0,8	16,8	0,9	9,6	1,0
H ₂ O	5,7	0,5	12,1	0,8	12,9	0,6	12,7	0,7	18,0	1,9
SO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	76,2	6,4	71,8	4,8	70,3	3,5	70,4	3,7	72,3	7,5
O ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe	100,0	8,4	100,0	6,7	100,0	4,9	100,0	5,2	100,0	10,3



7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Diplomarbeit war es Ursachen und Reduktionsmöglichkeiten der CO-Emissionen in der Zementindustrie zu finden.

Bei der Literaturrecherche wurden verschiedene Ursachen und Wege gefunden, aus denen hervorgeht, dass für die Entstehung dieser unerwünschten Emissionen eine Vielzahl von verschiedenen Parametern verantwortlich ist. Zu diesen zählen:

- der organische Anteil im Rohmaterial
- der Sauerstoffgehalt (Tertiärluftmenge)
- die Brennstoffart
- die Feinheit des Brennstoffes
- die Temperatur
- die Rohmehlmenge
- sowie die Menge und der Aufgabert des NO_x-Reduktionsmittels

Die organischen Anteile aus den Rohmaterialien zur Klinkerproduktion werden bereits bei Temperaturen unter 680 °C freigesetzt und teilweise zu Kohlenmonoxid oxidiert. Da im Vorwärmer das Ofenabgas und das Brenngut im Gegenstrom geführt werden, gelangt das Kohlenmonoxid nicht in den Bereich höherer Temperatur, die für eine weitere Oxidation zu Kohlendioxid erforderlich wäre. Aus diesem Grund lässt sich dieser rohmaterialbedingte Beitrag zur Kohlenmonoxidemission nicht vermeiden.

Die Oxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid erfolgt im Wesentlichen nach zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. An diesen Reaktionen sind entweder Hydroperoxyl- oder Hydroxyl-Radikale beteiligt. Die OH-Radikale werden bevorzugt im Hochtemperaturbereich über 930 °C gemäß Reaktion (1) gebildet.



Im niedrigen Temperaturbereich unter 680 °C ist im Gegensatz dazu die Reaktion (2) von Bedeutung.



Einen Übergangsbereich stellen die mittleren Temperaturen dar, in denen die Reaktionen (1) und (2) gemeinsam ablaufen. Da es mehrere mögliche Reaktionsschritte für die Umsetzungen der HO₂-Radikale gibt, bei denen nicht immer OH-Radikale entstehen, führen die HO₂-Radikale zu einer Verzögerung der CO-Oxidation, weil im Vergleich zur Reaktion (1) weniger Radikale entstehen. Aufgrund dieser Tatsache erfolgt bei niedrigen Temperaturen der CO-Abbau langsamer als bei hohen Temperaturen.

Für eine Verbrennung ist die Anwesenheit von Sauerstoff entscheidend. Im Calcinator wird dieser durch das Abgas vom Ofen und/oder die Tertiärluft bereitgestellt. Entscheidend für eine gute Verbrennung und somit für eine geringe Menge an entstehenden CO-Emissionen im Verbrennungsraum sind:

- starke Turbulenzen für die Vermischung von Brennstoff und Sauerstoff
- ausreichend hohe Temperaturen
- große Verweilzeiten.

In der Reduktionszone des Calcinators erfolgt die Reduktion von NO_x durch CO zu N_2 . Diese rohmehlkatalysierte Reduktion tritt nur in dieser Zone auf, da Sauerstoff die Reduktionsreaktion hemmt. Aus diesem Grund beeinflusst die Tertiärluftmenge die NO_x - und CO-Emissionen des Ofens. Ist der Tertiärluftschieber zu 100 % geöffnet, erreicht man das niedrigste NO_x -Niveau am Kamin, was zugleich dem kleinstmöglichen O_2 -Gehalt im Ofeneinlauf entspricht. Da deshalb eine stärkere reduzierende Atmosphäre im Ofen entsteht, steigt auch der CO-Gehalt, was wiederum zu einer stärkeren Senkung der NO_x -Gase führt. Demgegenüber ist die CO-Emission jedoch niedriger, wenn der Schieber teilweise geschlossen wird, da dann eine weniger stark reduzierende Ofenatmosphäre vorherrscht. Das bedeutet nun, dass eine minimale NO_x -Emission nur zu Lasten einer erhöhten CO-Emission zu erreichen ist.

Besitzt ein Brennstoff eine schlechte Reaktivität, muss man mit Unverbranntem nach dem Calcinator rechnen. Aufgrund dieser unverbrannten Partikeln kann es durch die Boudouardreaktion zu einer Erhöhung der CO-Emission im Abgas kommen.

Eine Auskunft über den Brennstoff bezüglich seines Verbrennungsverhaltens gibt der maximale CO-Wert, der während der Verbrennung auftritt. Dabei bilden die reaktiven Brennstoffe Kohlenmonoxid, welches verbrannt werden muss. Mit den durchgeführten Drehrohrofenversuchen wurde diese Erkenntnis bestätigt. Bei diesen Untersuchungen kam es zur Bildung von CO-Emissionen durch die eingesetzte Leichtfraktion. Bei den restlichen Brennstoffen Holzstaub, Tiermehl und Kohle hingegen kam es zu keiner CO-Emission.

Ammoniak wird in der Zementindustrie eingesetzt, um die NO_x -Emissionen von Zementofenanlagen zu senken. Dabei handelt es sich um eine selektive Reaktion des NH_3 mit dem NO und NO_2 , die im Beisein von Sauerstoff bevorzugt bei Temperaturen von ca. 950 °C über das Zwischenprodukt NH_2 abläuft. Aus Gleichung (3) ist zu erkennen, dass das NH_2 aus NH_3 und OH-Radikalen bei ausreichend hoher Temperatur unter Bildung von Wasser entsteht.



Bei Ofenanlagen mit Zyklonvorwärmung kann der Umsatz NH_3/NO durch die Wahl der optimalen Temperaturspanne beeinflusst werden. Bei diesen Anlagentypen steigt die



CO-Konzentration wegen des hohen OH-Radikalbedarfs für die Abbaureaktion von NO_x zum Teil stark an, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von NH_3 mit OH zehnmal größer ist als die von CO. Demzufolge sind die beiden konkurrierenden Reaktionen Ursache für die erhöhten CO-Emissionen. Aus diesem Grund ist die Zugabestelle des Reduktionsmittels für die Entstehung der CO-Emissionen entscheidend. Wird eine Ofenanlage mit einem flugfähigen Sekundärbrennstoff im Calcinator betrieben, so kann man erkennen, dass die CO-Emission von 100 auf bis zu 3000 ppm steigt. Besonders hohe Werte erzielt man, wenn NH_3 direkt in die Zweitfeuerung eingesprüht wird. Grund dafür ist der Verbrauch an OH-Radikalen, die dann für den Restausbrand nicht mehr zur Verfügung stehen.

Bei den Zündtemperaturen der bereitgestellten Brennstoffe kann man keinen allzu großen Unterschied erkennen. Durch die Variation der Brennstoffe bei der Zweitfeuerung kann deshalb deren Zündzeitpunkt nicht für die unterschiedlichen CO-Emissionen im Abgas verantwortlich sein. Hingegen zeigen sich bei deren Ausbrennverhalten sehr wohl Abweichungen. Aus der TGA-Analyse und den Drehrohrofenuntersuchungen geht hervor, dass die Leichtfraktion am reaktivsten ist, was sich durch das schnelle Zünd- und Ausbrennverhalten widerspiegelt. Die anderen Brennstoffe sind nicht so reaktiv. Am trägsten erweist sich die Kohle, bei der es zu unverbrannten Partikeln nach dem Calcinator kommen kann. Um herauszufinden, wie sich diese auf die CO-Emissionen auswirken, wurden Versuche in der TGA unter Verwendung einer Corgonatmosphäre (18 % CO_2 , 82 % Argon) durchgeführt. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Boudouardreaktion schon bei einer Temperatur von 730 °C existent ist, jedoch scheint ihr Einfluss bei der Leichtfraktion bis ca. 880 °C, bei Tiermehl und Kohle bis in etwa 830 °C nicht sehr groß zu sein. Erst ab diesen Temperaturen ist ein deutlicher Anstieg der CO-Mengen zu erkennen. Auf jeden Fall kann man aufgrund der Untersuchungen festhalten, dass der CO-Gehalt sehr wohl durch nicht verbrannte Partikel im Calcinator beeinflusst werden kann. Wie viel diese Steigerung ausmacht, ist mit den durchgeführten Versuchen leider nicht zu sagen.

Abschließend wurde eine Verbrennungsrechnung durchgeführt. Anhand der eingesetzten Massenströme an Brennstoffen, der verwendeten Volumenströme an Verbrennungsluft und der Luftfeuchtigkeit kann überprüft werden, ob eine vollständige Verbrennung stattfindet. Diese Berechnung dient der schnellen Überprüfung der Verhältnisse in einer Zementanlage.



8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

- [1] Borucki, H.; Fischer, W.; Rességuier, P.: Schüler Duden – Chemie. 3. Aufl., Mannheim: Duden, 1995. - ISBN 3-411-05383-6
- [2] Tiggesbäumker, P.; Merz, H.: Untersuchung zur Verbrennung fester Brennstoffe im Calcinator, Nr. 2., Beckum: ZKG, 1986
- [3] Joachim, H.: Ausblick auf die Zementindustrie in 2010, ZKG International Nr. 1, 2005
- [4] Tsakalaskis, G.: Einsatz von Altreifen in der Zementindustrie der EU – eine Betrachtung aus ökologischer und Umweltsicht, ZKG International Nr. 4, 2007
- [5] Mausnitz, G.: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie V, Berichtsjahr 2003. Online im Internet: http://www.zement.at/file_upl/EmissionenVWeb.pdf (letzter Zugriff am 09.07.2007)
- [6] Härig, S.; Klausen, D.; Hochscheid, R.: Technologie der Baustoffe, 14. Auflage, Heidelberg: Müller, 2003. - ISBN 3-7880-7731-X
- [7] Szednyj, I.; Schindler, I.: Aktuelle Entwicklungen hinsichtlich Abfalleinsatz und Emissionsminderungstechniken in der Zementindustrie, Wien: Umweltbundesamt, 2004 ISBN 3-85457-713-3. Online im Internet: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE237.pdf> (letzter Zugriff am 09.07.2007)
- [8] VDZ (Hrsg.): Zementherstellung. Online im Internet: <http://www.vdz-online.de> (letzter Zugriff am 09.07.2007)
- [9] Braun, H.: Sekundärbrennstoffeinsatz in der Zementindustrie – vom Altreifen bis zum Tiermehl. Online im Internet: <http://www.unileoben.ac.at/~qhiwww/braun.pdf> (letzter Zugriff am 09.07.2007)
- [10] Jeschar, R.; Jennes, R.; Kremer, H.; Kellerhoff, Th.: Optimierung der Verbrennung im Calcinator einer Zementdrehofenanlage, ZKG International Nr. 6. Walluf: Bauverlag, 1996. - ISSN 0949-0205
- [11] Sadowsky, U.; Kuhlmann, K.; Schneider, M.: Entstehung von Kohlenmonoxid aus den organischen Bestandteilen des Rohmaterials bei der Zementherstellung, ZKG International Nr. 5. Walluf: Bauverlag, 1997. - ISSN 0949-0205



- [12] Kasch, K.; Thomsen, K.: Erfahrungen mit einem ILC-LowNO_x-Calcinator im Zementwerk Lengerich, ZKG International Nr. 4. Gütersloh: Bauverlag, 2003. - ISSN 0949-0205
- [13] Tiggesbäumker, P.; Merz, H.: Untersuchung zur Bestimmung des Ausbrennverhaltens feinkörniger Brennstoffe in Calcinatoren, Nr. 5. Beckum: ZKG, 1985
- [14] Rosemann, H.; Gardeik, H.: Einflüsse auf die Energieumsetzung in Calcinatoren bei der Vorcalcination von Zementrohmehl, Nr. 9. Düsseldorf: Forschungsinstitut der Zementindustrie, 1983
- [15] Jidong, L.; Lai, H.; Zhijuan, H.; Shijie, W.: Simulation der Zweiphasen-Gas-Feststoff-Strömung, der Kohleverbrennung und der Rohmehlkalkinierung im Vorkalzinator, ZKG International Nr. 2, 2004
- [16] Endres, G.: Stoffliche und thermische Verwertung von Abfällen in industriellen Hochtemperaturprozessen, 11. DVV-Kolloquium. Technische Universität Braunschweig: Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, 1998.- ISBN 3-00-003384-X
- [17] Scheuer, A.: Nichtkatalytische Reduktion des NO mit NH₃ beim Zementbrennen, ZKG International Nr. 1. Düsseldorf: Forschungsinstitut der Zementindustrie, 1990
- [18] Thomsen, K.; Hundeböl, S.: NO_x-Reduzierung durch Injektion von Ammoniak in das Zementofensystem, ZKG Nr. 5. Kopenhagen: Bauverlag, 1992
- [19] Axelsen, E.; Tokheim, L.; Bjerketvedz, D.: Untersuchung der NO_x-Reduktion bei der Verbrennung von Sekundärbrennstoffen, ZKG International Nr. 4. Gütersloh: Bauverlag, 2003. - ISSN 0949-0205
- [20] Jeschar, R.; Jennes, R.; Kremer, H.; Kellerhoff, Th: Reduzierung der NO_x- und CO-Emissionen durch Verbrennen von Kunststoffen im Calcinator einer Zementdrehofenanlage, ZKG International Nr. 10. Walluf: Bauverlag, 1999.- ISSN 0949-0205
- [21] Skriptum: Energieformen, Energienutzung und Energieumwandlung, zertifiziert nach ISO 9001:2000. Montanuniversität Leoben: Institut für Wärmetechnik Industrieofenbau und Energiewirtschaft, 2002
- [22] Skriptum: Laborübung zur Verfahrenstechnik. Montanuniversität Leoben: Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, 2005



8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Aufteilung des Brennstoffverbrauchs in europäischen Zementwerken	3
Tabelle 5.1: Daten des Wärmeschranks	42
Tabelle 5.2: Messwerte zur Bestimmung der Feuchte	43
Tabelle 5.3: Trockengehalt und Wassergehalt der eingesetzten Stoffe	43
Tabelle 5.4: Trockengehalt und Wassergehalt der eingesetzten Stoffe	44
Tabelle 5.5: Ofendaten	45
Tabelle 5.6: Ofendaten	45
Tabelle 5.7: Ofendaten	46
Tabelle 5.8: Übersicht über die eingesetzten Brennstoffe	46
Tabelle 5.9: Messwerte aus dem Wiegen	52
Tabelle 5.10: Aschegehalt der eingesetzten Brennstoffe	53
Tabelle 5.11: Mengenverhältnis CO_2/CO in Abhängigkeit von der Temperatur	55
Tabelle 5.12: Ofendaten	55
Tabelle 5.13: Eingesetzte Mengen beim TG-DTA Versuch	57
Tabelle 5.14: Ergebnisse der Ein- und Auswaage	59
Tabelle 5.15: Gegenüberstellung der erhaltenen Rückstände aus der TGA und dem Ofen bei unterschiedlichen Gasatmosphären	60
Tabelle 5.16: Relevante Daten bezüglich des Ausbrandverhaltens der eingesetzten Brennstoffe aus dem Drehrohrofenversuch	64
Tabelle 6.1: Brennstoffzusammensetzung	66
Tabelle 6.2: Heizwert der Brennstoffe	66
Tabelle 6.3: Verwendete Molmassen	67
Tabelle 6.4: Verwendete Molvolumen	67
Tabelle 6.5: Notwendiger Sauerstoff für die Verbrennung von 1 kg sowie der im Feststoff enthaltene Sauerstoff	68
Tabelle 6.6: Mengen der entstehenden Gase bei der Verbrennung von 1 kg Feststoff	70
Tabelle 6.7: Spezifische Luftmenge und Heizleistung der verwendeten Brennstoffe	71
Tabelle 6.8: Abgaszusammensetzung bei der Verbrennung der verwendeten Brennstoffe ..	71

8.3 Abbildungen

Abbildung 2.1: Weltproduktion 2004 nach Regionen (Gesamtproduktion 2,11 Mrd. t)	2
Abbildung 3.1: Einsatz von Roh-, Brenn- und Zuschlagstoffen für die Zementherstellung.....	5
Abbildung 3.2: Flussdiagramm Zementproduktion.....	5
Abbildung 3.3: Zementofenanlage mit Drehrohrofen, Calcinator, Zyklonvorwärmer und Kühler	6
Abbildung 4.1: Entstehung von Kohlenmonoxid aus einer Rohmehlprobe bei unter- schiedlichen Sauerstoffgehalten.....	8
Abbildung 4.2: Geschwindigkeitskonstante der Radikalreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur	10
Abbildung 4.3: Abhängigkeit des CO-Abbaus von der Temperatur.....	11
Abbildung 4.4: CO-Abbau in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt bei 730 °C.....	12
Abbildung 4.5: NO _x und CO-Gehalte (bei 10 % O ₂) sowie Sauerstoffgehalt.....	13
Abbildung 4.6: Hauptreaktionen der NO _x -Bildung und des –Abbaus im Calcinator.....	14
Abbildung 4.7: Einfluss der Tertiärluftschieberstellung auf die NO _x - und CO-Emissionen.....	15
Abbildung 4.8: Einfluss der Temperatur auf das Ausbrennverhalten.....	17
Abbildung 4.9: Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das Ausbrennverhalten.....	18
Abbildung 4.10: Ausbrennverhalten verschiedener fester Brennstoffe.....	19
Abbildung 4.11: Einfluss der Feinheit auf das Ausbrennverhalten von Steinkohle	20
Abbildung 4.12: Einfluss der Feinheit auf das Ausbrennverhalten von Petrolkoks	21
Abbildung 4.13: Das Ausbrandverhältnis von Kohlepartikeln bei unterschiedlichen Korngrößen	22
Abbildung 4.14: Ausbrennverhalten von Gemischen	23
Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des Fallrohrreaktors mit Nebenaggregaten	24
Abbildung 4.16: CO-Endpunktkonzentrationen der einzelnen Brennstoffe mit und ohne Rohmehl in Abhängigkeit von der Luftzahl	25
Abbildung 4.17: CO-Endpunktkonzentrationen der einzelnen Brennstoffe mit und ohne Rohmehl in Abhängigkeit von der Wandtemperatur.....	25
Abbildung 4.18: CO-Endpunktkonzentrationen der einzelnen Brennstoffe mit Rohmehl- zugabe in Abhängigkeit von der Stufung	26
Abbildung 4.19: Schematische Darstellung des Einlaufbereichs der Anlage A	28
Abbildung 4.20: CO-Konzentration nach Wärmetauscher als Funktion des NH ₃ /NO-Molen- verhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH ₃ -Wassers	29



Abbildung 4.21: NO-Umsatz nach Wärmetauscher als Funktion des NH_3/NO -Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH_3 -Wassers	29
Abbildung 4.22: NH_3 -Ausbeute nach Wärmetauscher als Funktion des NH_3/NO -Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH_3 -Wassers	29
Abbildung 4.23: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionen.....	30
Abbildung 4.24: Schematische Darstellung des Einlaufbereichs der Anlage B	31
Abbildung 4.25: CO-Konzentration nach Wärmetauscher als Funktion des NH_3/NO -Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH_3 -Wassers	32
Abbildung 4.26: NO-Umsatz nach Wärmetauscher als Funktion des NH_3/NO -Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH_3 -Wassers	32
Abbildung 4.27: NH_3 -Ausbeute nach Wärmetauscher als Funktion des NH_3/NO -Molenverhältnisses bei unterschiedlichen Zugabeorten des NH_3 -Wassers	32
Abbildung 4.28: NH_3 -Schlupf nach Wärmetauscher als Funktion des NH_3/NO -Molenverhältnisses bei dem Zugabeort E – F des NH_3 -Wassers	33
Abbildung 4.29: Dreistoffdiagramm mit Zement- und Aschenbestandteil	34
Abbildung 4.30: Thermogravimetrische Untersuchung verschiedener Kunststoffe.....	35
Abbildung 4.31: NO_2 -Konzentration am Ende eines einstufigen Calcinator in Abhängigkeit vom Polystyrolanteil	35
Abbildung 4.32: NO_2 - und RN-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl für einen zweistufigen Calcinator	36
Abbildung 4.33: Temperaturen und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl für einen zweistufigen Calcinator	37
Abbildung 4.34: NO_2 - und RN-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl für einen dreistufigen Calcinator.....	37
Abbildung 4.35: Temperaturen und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl für einen dreistufigen Calcinator	38
Abbildung 4.36: Endpunkte der Mischungen	39
Abbildung 4.37: Vergleich der Endpunkte CO mit und ohne Rohmehl	40
Abbildung 5.1: Elektroofen mit Probe (Hofmann-Ofen).....	47
Abbildung 5.2: Zündtemperatur vom groben Kunststoffabfall bei einer Aufheizrate von $75\text{ }^\circ\text{C/h}$ (Hofmann-Ofen)	48
Abbildung 5.3: Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung der Zündtemperatur	49
Abbildung 5.4: Zündtemperatur und Ausbrand von der Leichtfraktion bei einer Aufheizrate von ca. $35\text{ }^\circ\text{C/min}$ (Barnstead-Heizaggregat)	50

Abbildung 5.5: Zündtemperatur und Ausbrand für die Leichtfraktion bei einer Aufheizrate von 75 °C/h (Medlin-Naber-Ofen).....	51
Abbildung 5.6: Zusammenfassung der erhaltenen Zünd- und Ausbrandtemperaturen für die Untersuchungen aus dem Medlin-Naber-Ofen	52
Abbildung 5.7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Zündtemperatur und der thermischen Effekte.....	54
Abbildung 5.8: Versuchsaufbau für die Koksherstellung.....	56
Abbildung 5.9: Probenhalter bei der Thermogravimetrie.....	56
Abbildung 5.10: Massenänderung und thermische Effekte der eingesetzten Proben bei Luftatmosphäre	58
Abbildung 5.11: Temperaturen, bei denen die Freisetzung der flüchtigen Bestandteile der eingesetzten Stoffe unter Verwendung von Luft und Argon erfolgt	58
Abbildung 5.12: Rückstand nach der Pyrolyse (Argonatmosphäre) aus dem TGA-Versuch ..	59
Abbildung 5.13: Darstellung der Massenänderung der Kokspartikel und der CO ₂ /CO-Verläufe in einer Corgonatmosphäre	61
Abbildung 5.14: Versuchsaufbau Drehrohrofen	62
Abbildung 5.15: Erhaltene CO, O ₂ und CO ₂ -Verläufe aus den Drehrohrofenversuchen.....	63
Abbildung A.1: Massenänderung und thermische Effekte der eingesetzten Proben bei Argonatmosphäre.....	I
Abbildung A.2: Zündtemperatur vom feinen Kunststoffabfall bei einer Aufheizrate von 75 °C/h (Hofmann-Ofen)	I
Abbildung A.3: Zündtemperatur vom groben Kunststoffabfall bei einer Aufheizrate von 50 °C/h (Hofmann-Ofen)	II
Abbildung A.4: Zündtemperatur und Ausbrand von der Leichtfraktion bei einer Aufheizrate von ca. 35 °C/min (Barnstead-Heizaggregat)	II
Abbildung A.5: Zündtemperatur und Ausbrand für Holzmehl im Medlin-Naber-Ofen (Aufheizrate 75 °C/h).....	III
Abbildung A.6: Zündtemperatur und Ausbrand für Kohle im Medlin-Naber-Ofen (Aufheizrate 75 °C/h).....	III
Abbildung A.7: Zündtemperatur und Ausbrand für Tiermehl im Medlin-Naber-Ofen (Aufheizrate 75 °C/h).....	IV

A. Anhang

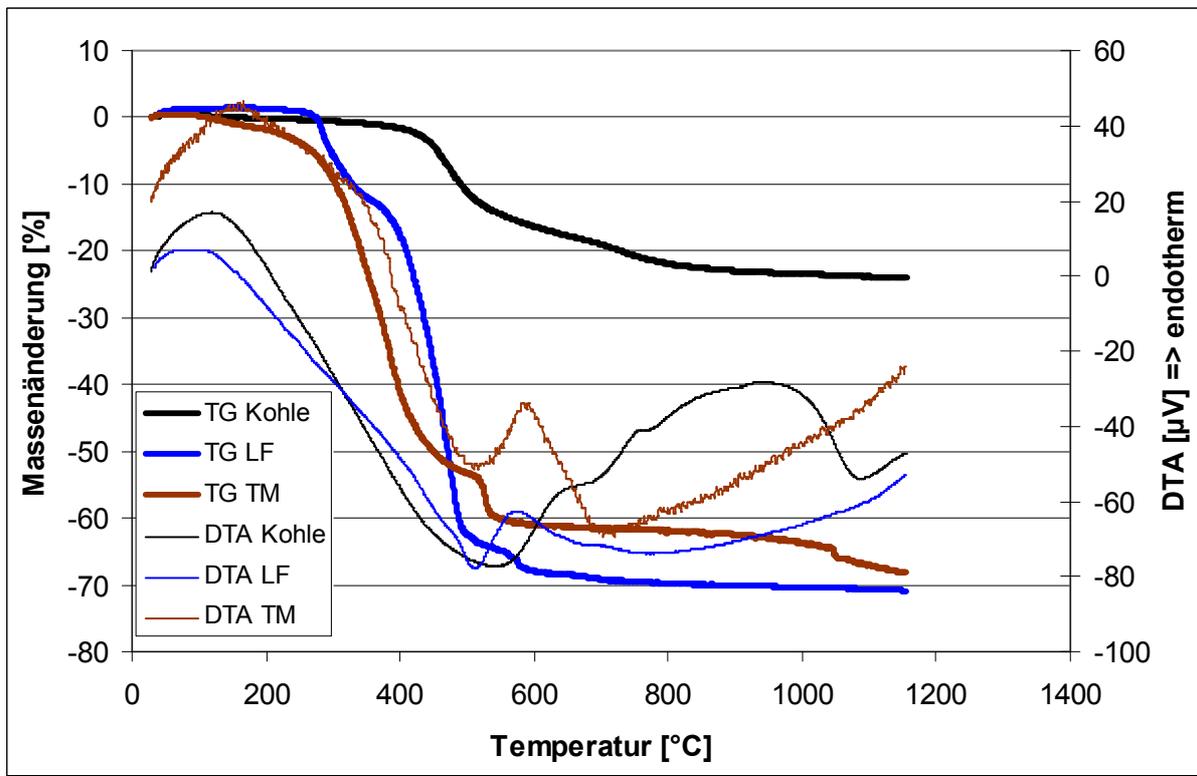


Abbildung A.1: Massenänderung und thermische Effekte der eingesetzten Proben bei Argonatmosphäre

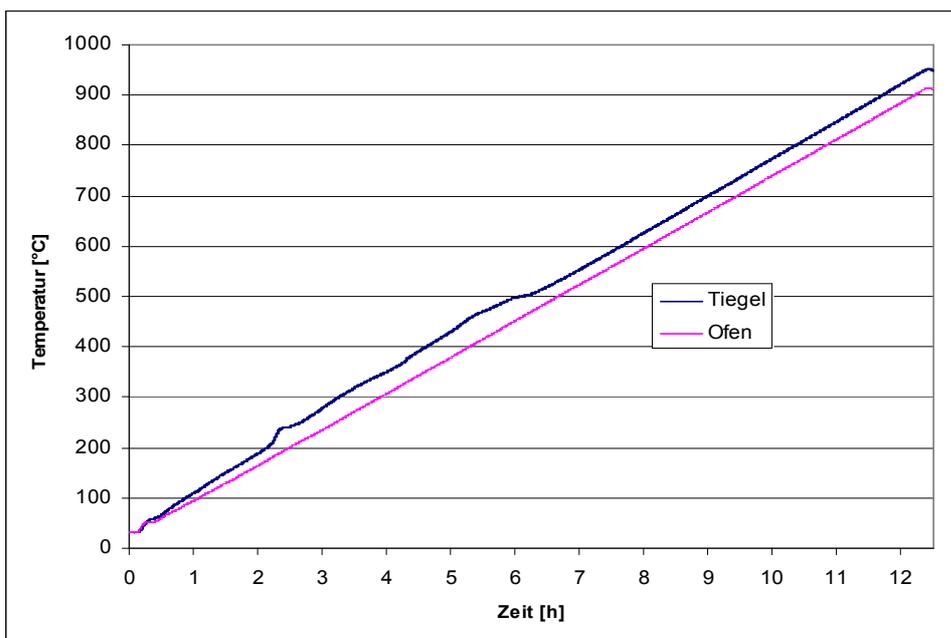


Abbildung A.2: Zündtemperatur vom feinen Kunststoffabfall bei einer Aufheizrate von 75 °C/h (Hofmann-Ofen)

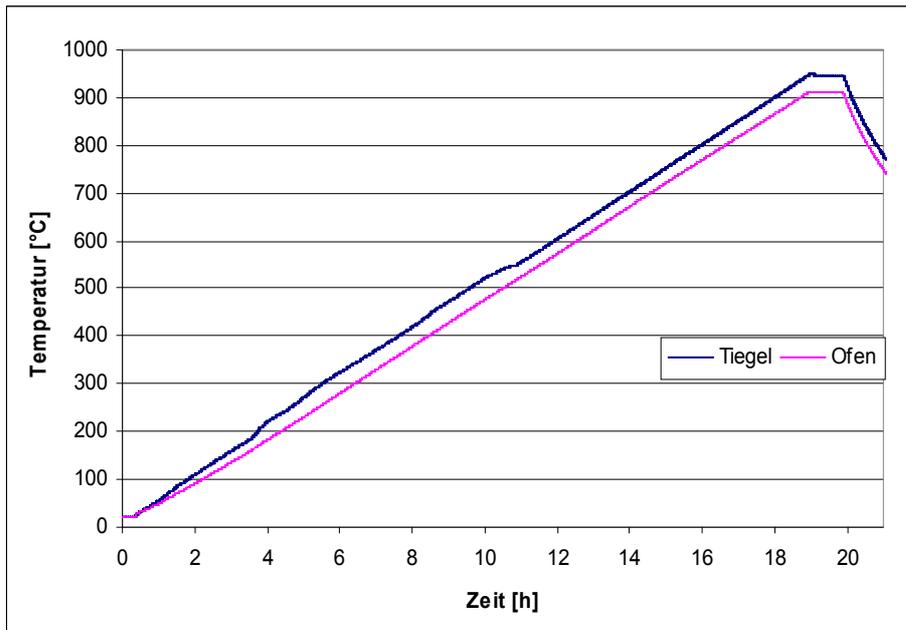


Abbildung A.3: Zündtemperatur vom groben Kunststoffabfall bei einer Aufheizrate von 50 °C/h (Hofmann-Ofen)

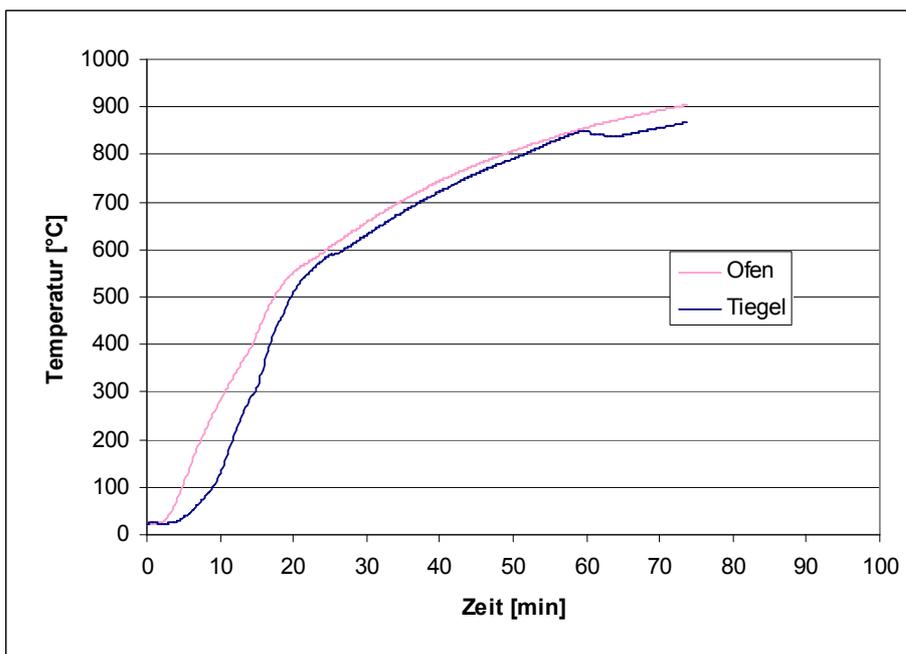


Abbildung A.4: Zündtemperatur und Ausbrand von der Leichtfraktion bei einer Aufheizrate von ca. 35 °C/min (Barnstead-Heizaggregat)

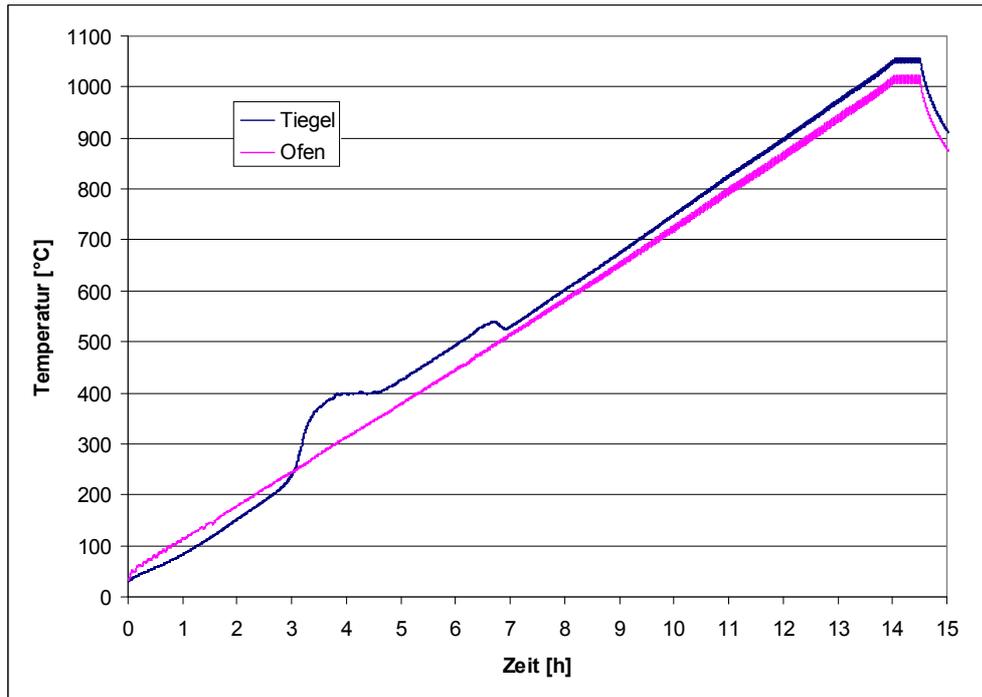


Abbildung A.5: Zündtemperatur und Ausbrand für Holzmehl im Medlin-Naber-Ofen (Aufheizrate 75 °C/h)

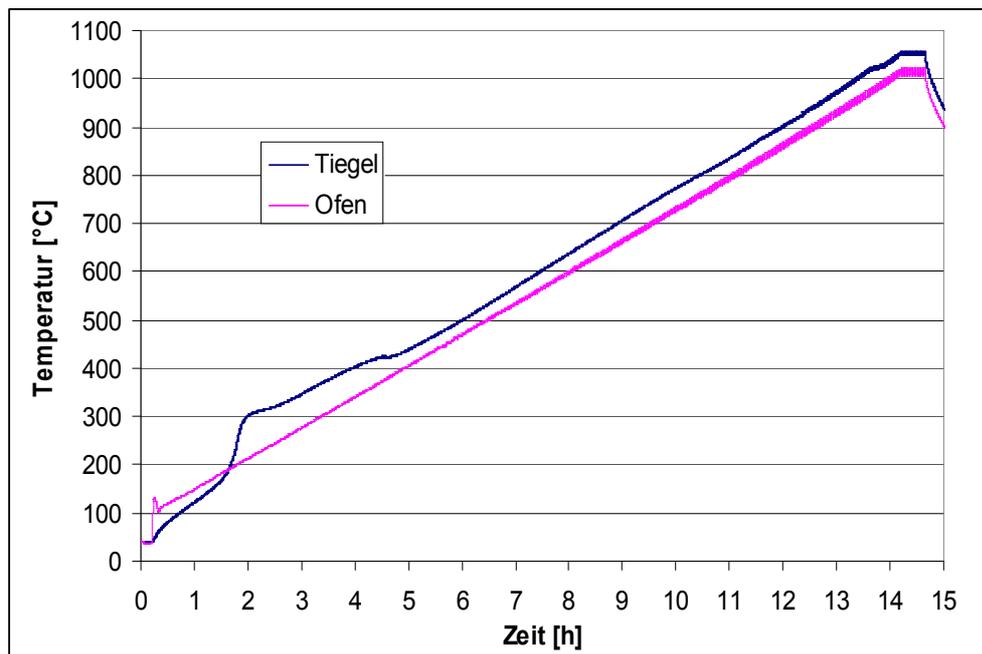


Abbildung A.6: Zündtemperatur und Ausbrand für Kohle im Medlin-Naber-Ofen (Aufheizrate 75 °C/h)

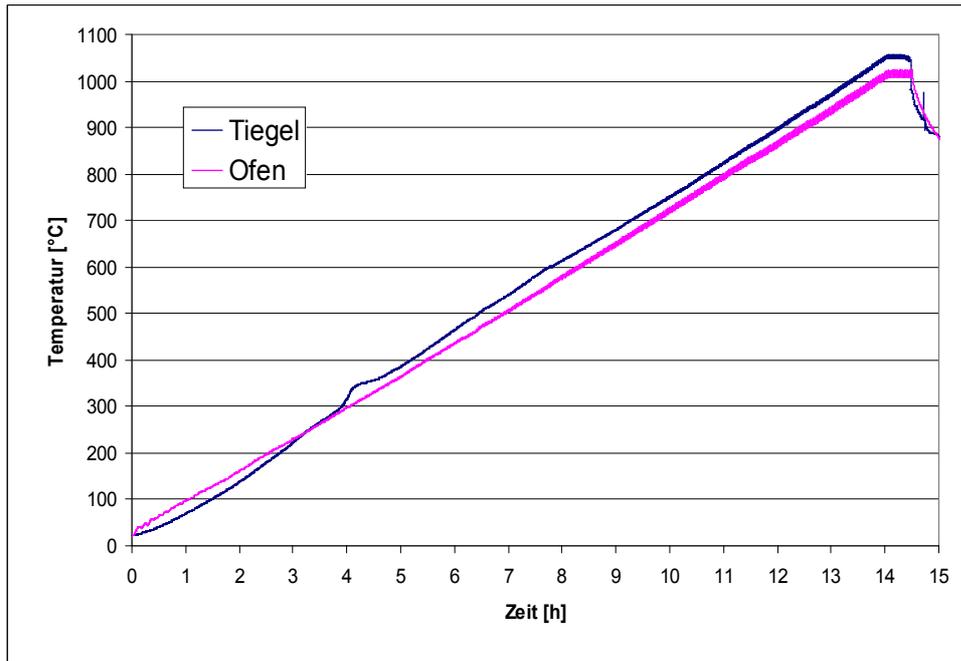


Abbildung A.7: Zündtemperatur und Ausbrand für Tiermehl im Medlin-Naber-Ofen (Aufheizrate 75 °C/h)