

Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes Montanuniversität Leoben Vorstand: O.Univ.Prof.Dr.mont. W. L. Kepplinger

Peter Tunner-Straße 15, A-8700 Leoben Tel: (43) 3842-402 5001, Fax: (43) 3842-402 5002 E-mail: vtiu@unileoben.ac.at



Masterarbeit

# Untersuchungen an einer Abgasreinigungsanlage in der Sintermagnesiaherstellung

erstellt für

## RHI AG Veitsch-Radex GmbH & Co Standort Hochfilzen

Vorgelegt von: Petra Wernhardt m0335002 Betreuer/Gutachter: Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn. Josef Draxler, MUL

Leoben, 13. März 2009

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift





## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Thomas Drnek, Werksleiter der RHI AG Veitsch-Radex GmbH & Co in Hochfilzen danken, der mir die Möglichkeit gab über das dort bestehende Abgasreinigungssystem und seine Alternativmöglichkeiten eine Masterarbeit zu verfassen. Ohne ihn hätte ich wohl nie Hochfilzen kennen und lieben gelernt.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Betreuern vor Ort, Herrn Michael Grall und Herrn Roland Lassnig und den Schichtmeistern der Warte, die bemüht waren all meine Fragen zu beantworten.

Ebenso gilt mein Dank Herrn DI Walter Schatzmann für die Bereitstellung von Unterlagen und dafür dass ich ihn bei seinen Staubmessungen begleiten durfte.

Für die Betreuung seitens der Montanuniversität möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Josef Draxler bedanken der, wie schon bei meiner Bakkalaureatsarbeit, stets Zeit für meine Anliegen hatte und gleichzeitig großes Interesse am Erfolg meiner Arbeit zeigte.





## Kurzfassung

## Untersuchungen an einer Abgasreinigungsanlage in der Sintermagnesiaherstellung

Die vorliegende Masterarbeit soll dem Standort Hochfilzen der RHI AG Veitsch-Radex GmbH & Co als Entscheidungshilfe für die Implementierung eines neuen Abgasreinigungssystems dienen.

Die Produktion am Standort Hochfilzen umfasst die Herstellung von Sintermagnesia. Bei diesem Verfahren wird Rohmagnesit, welcher am Weißenstein in Tirol abgebaut wird, in einem Drehrohrofen bei etwa 1700 – 2000°C zum Sinter gebrannt. Im Jahr 2007 wurden in Hochfilzen über 100 000 Tonnen Sinterprodukte erzeugt, wobei der sogenannte Basit 30 mehr als drei Viertel der Gesamtproduktionsmenge einnimmt. Das ebenfalls nicht unwesentliche HL 15-Produkt mit 25 000 Tonnen Jahresproduktion unterscheidet sich vom Basit 30 durch CaO- und SiO<sub>2</sub>-Gehalt und weist auch ein anderes Herstellungsverfahren auf.

Als Brennstoffe kommen Petrolkoks und Erdgas zum Einsatz. Andere Magnesiawerke in Österreich verwenden ausschließlich Erdgas, da dieses keine für den Verbrennungsprozess relevanten Verunreinigungen enthält. In Hochfilzen jedoch wird aus wirtschaftlichen Gründen zu 70% Petrolkoks (sehr schwefelhaltig) und nur 30% Erdgas eingesetzt.

Wie bei jedem Prozess entstehen auch beim Sinterprozess in der Magnesiaindustrie große Mengen an Abgas. Dieser Abgasstrom von rund 125 000 Nm<sup>3</sup>/h wird in einem aufwendigen Abgasreinigungssystem behandelt. Neben den prozessintegrierten Maßnahmen wie CO-Nachverbrennung durch einen zusätzlichen Brenner sowie NOx-Minderungsversuche durch Luftstufung und Optimierung des Systems für den Brennstoffeinsatz (Zellenradschleuse) findet im Werk Hochfilzen als erster Schritt eine Vorentstaubung durch 4 Zyklongruppen statt. An dieser Stelle werden rund 92 bis 97% der Gesamtstaubmenge aus dem Abgasstrom entfernt.

Anschließend findet im seit 1984 installierten Wäschersystem der Firma TIMAG ein regenerativer Entschwefelungsprozess statt. Übliche Nasswäschen sind jene mit Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Suspension als Absorbens wofür CaO-Staub als Grundlage dient. In der Magnesiaindustrie jedoch fallen große Mengen an MgO-Staub an, welcher beim TIMAG-RCE-Verfahren hydratisiert wird und als Magnesiumhydroxid-Suspension in diesem Prozess als Absorbens verwendet wird.

 $Mg(OH)_2 + SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow MgSO_4 + H_2O$ 

Durch die spezielle Geometrie der insgesamt 4 Wäscher (Venturiwäscher mit Multivaneteil) und die Eindüsung der Suspension auf unterschiedlichen Ebenen kann durch dieses





Verfahren eine kombinierte Entschwefelung (97 bis 98% Abscheidung) und Entstaubung (95% Abscheidung) erreicht werden.

Die entstandene MgSO<sub>4</sub>-Lösung wird über einen Trübekreislauf in den Klärteich gepumpt.

Durch das bestehende Abgasreinigungssystem können Emissionswerte erzielt werden, die noch unter den Grenzwerten bzw. im Toleranzbereich liegen. Mit 2010 jedoch sollen Magnesiawerke in das BAT-Dokument für "Kalk- und Gipserzeugende Industrie" aufgenommen werden. Mit dieser Anpassung an die IPPC-Richtlinie werden weitaus strengere Emissionsminderungsmaßnahmen erforderlich, wodurch die bestehende Anlage dann nur noch bezüglich SO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas dem Stand der Technik entsprechen würde.

Besonders bezüglich der Staub- und NOx-Emissionen sind Änderungen bzw. Anpassungen am Abgasreinigungssystem unabdingbar.

Zur alternativen Staubabscheidung können bedenkenlos eine Reihe von Entstaubungseinrichtungen eingesetzt werden. Sowohl Elektrofilter als auch Gewebefilter oder spezielle Nassentstaubungssysteme könnten zum Einsatz kommen.

Schwieriger gestaltet sich die Frage der verbesserten NOx-Minderung. Die gängigsten Verfahren, welche derzeit z.B. im verwandten Zementherstellungsprozess angewandt werden, kommen für die Magnesiaindustrie nicht in Betracht. Beim SCR-Verfahren erweist sich die Suche nach einem geeigneten Katalysator in der Regel als sehr schwierig und erscheint aufgrund der Tatsache, dass MgO als Katalysatorgift bekannt ist, schier unmöglich.

Das ebenfalls häufig etablierte SNCR-Verfahren kann in der Magnesiaindustrie nur bedingt Anwendung finden, da dieses Verfahren ein sehr stabiles Temperaturfenster jenem Teilprozess abverlangt, in welchem es einwirkt. Momentan kann diese Stabilität nicht gewährleistet werden und wenn überhaupt nur durch Prozessoptimierung erreicht werden.

Um die NOx-Emissionen zu senken kommen somit nur Primärmaßnahmen in Betracht, vor allem das Prinzip der Stufenverbrennung erwies sich mit etwa 40% Minderungspotential als effektiv.





## Abstract

## Analysis of an offgas treatment plant in the production of dead burned magnesia

The present thesis of master should serve the location Hochfilzen of RHI AG Veitsch-Radex GmbH & Co as help for decision for the implementation of a new offgas treatment system.

The production of the location Hochfilzen covers the production of dead burned magnesia. During this process raw magnesia, mined on Weißenstein in Tirol, gets burned to sinter in a rotary-kiln at 1700 - 2000°C. In 2007 in Hochfilzen up to 100 000 tons of sintered products were produced, out of the total amount of production about three quarters of the so called Basit 30. The also not irrelevant HL 15 product with 25 000 tons per year differs from Basit 30 by CaO- and SiO<sub>2</sub>-content and also has a different production process.

Petrol coke and natural gas are the fuels used. Other magnesia plants in Austria only use natural gas because it doesn't contain any dirtying which is essential for the burning process. However, in Hochfilzen 70% of petrol coke and only 30% of natural gas are used because of economic reasons.

Like in each process huge amounts of offgas also arise during the sinter process in the magnesia industry. This offgas steam of more than 125 000 am<sup>3</sup>/h gets treated in an expensive offgas treatment system. Apart from process integrated measures like CO reburning with an additional burner as well as trails of NOx minimization by air-staging and optimization of the fuel input system (rotary valve) in Hochfilzen a preremovement of the dust takes place through 4 cyclone batteries. In this place about 92 to 97% of the total dust amount gets removed from the offgas stream.

In the, since 1984 by TIMAG installed, wet scrubber system afterwards a regenerating desulphurization process takes place. Usual wet scrubbers are those with  $Ca(OH)_2$ - and  $CaCO_3$ - suspension as absorbens for which CaO-dust serves as basis. In the magnesia industry, however, there arise huge amounts of MgO-dust which gets hydratisated in the TIMAG-RCE process and is used as magnesia hydroxide suspension as absorbens.

 $\rm Mg(OH)_2 + SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow \rm MgSO_4 + H_2O$ 

Because of the special geometry of the 4 wet scrubbers (venturi scrubber with multivane part) and the injection of the suspension at different stages a combined desulphurization (97 to 98% separation) and dust removement (95% separation) can be reached.

The generated MgSO<sub>4</sub>-solution is pumped through a medium circuit into the slurry pont.

The existing offgas treatment system can reach emission values which are lower than the emission standards or et least in range of tolerance. However, in 2010 magnesia plants





should get admit to the BAT-document of "Cement and Lime Manufacturing Industry". With this adaptation to the IPPC-guideline much stricter emission reduction measures will be necessary, by which the existing plant only will correspond to the standard technology regarding  $SO_2$ -content in offgas.

Particular regarding the dust- and NOx-emissions modifications or adaptations of the offgas treatment system are indispensable.

For alternative dust separation unhesitatingly a lot of dust extraction facilities can be used. Both electrostatic precipitators and fabric filters or special wet dust extraction systems are available.

More difficult is the question of improved NOx-reduction. The most current methods, which are used, for example, in the related cement industry at the moment, are not interesting for the magnesia industry. In SCR-technology the search for a suitable catalyst proves to be difficult as a rule and because of the fact that the MgO is known as a catalytic poison, the search seems to be almost impossible.

The also very often established SNCR-technology is qualified applicable in magnesia industry, because this method demands a very solid temperature range in the part of the process on which it acts. At the moment this stability can not be guaranteed and, if at all, only can be reached by process optimization.

To reduce the NOx-emissions only primary measures are a possibility, especially the principle of stage firing proves to be very effective with a reduction potential of about 40%.





## Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG5			
	1.1	Problemstellung	5	
	1.2	Zielsetzung	5	
2	DER I	RHI-KONZERN	7	
	2.1	RHI AG weltweit	7	
	2.2	RHI AG - Standort Hochfilzen	9	
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN		RETISCHE GRUNDLAGEN	10	
	3.1	Begriffsbestimmungen	10	
	3.1.	1 Magnesit	10	
	3.1.	2 Kaustermagnesia (CCM causitc calcined magnesia)	10	
	3.1.	3 Sintermagnesia (DBM dead burned magnesia)	10	
	3.1.	4 Schmelzmagnesia (FM fused magnesia)	10	
	3.2	Verfahren zur Magnesiaherstellung	12	
	3.2.	1 Natürlicher Prozess [10, S.118f]	12	
	3.2.	2 Synthetischer Prozess [10, S.118]	13	
	3.3	Ofentypen	13	
	3.3.	1 Drehrohrofen [11, S.314f]	13	
	3.3.	2 Schachtofen [11, S.315f]	15	
	3.4	Brennstoffe	15	
	3.5	Rechtlicher und behördlicher Rahmen [14]	16	
	3.5.	1 Gewerbeordnung 1994	16	
	3.5.	2 Europäisches Recht / IPPC-Richtlinie	18	
	3.5.	3 Umsetzung am Standort Hochfilzen	20	
4	HERS	TELLUNG VON MAGNESIA IN HOCHFILZEN	21	
	4.1	Abbauverfahren im Tagebau	22	
	4.2	Abtransport und Aufbereitung des Rohsteins	22	
	4.3	Aufbereitung	22	
	4.4	Sinterfabrik	22	
	4.5	Massenfabrik	24	
	T		RHI	



	4.6 Of	fenfahrweise	25
	4.6.1	CO-Nachverbrennung	25
4.6.2		Doppelte Gasführung	
	4.6.3	Einfache Gasführung	
	4.7 At	ogasreinigungssystem	29
	4.7.1	Die Zyklon-Vorentstaubung	
	4.7.2	Das Wäschersystem	
	4.7.3	SO <sub>2</sub> -Absorptionschemismus	35
	4.7.4	Charakteristische Daten des Wäschersystems	
5	EMISSIC	ONSMESSUNGEN	40
	5.1 M	essergebnisse	41
	5.1.1	Betriebsbedingungen während der Messung [33]	41
	5.1.2	Ergebnisse kontinuierliche Emissionsmessung [33]	41
	5.1.3	Ergebnisse diskontinuierliche Staubmessung	43
	5.2 Bi	lanzen	44
	5.2.1	Schwefelbilanz	44
	5.2.1.1	Basit 30	44
	5.2.1.2	HL 15	46
	5.2.2	Stickstoffbilanz	49
	5.2.2.1	Basit 30	49
	5.2.2.2	HL 15	51
6	VERFAH	IREN ZUR ABGASREINIGUNG	53
	6.1 C	D-Minderung [11, S.333]	54
	6.1.1.1	Umsetzungsbeispiele	54
	6.1.1.2	CO-Spitzen Management	55
	6.2 NO	Dx-Minderung	56
	6.2.1	Primärmaßnahmen	
	6.2.1.1	Rauchgasrezirkulation [70]	
	6.2.1.2	NOx-arme Brenner mit gestufter Luftzufuhr im Brenner	59
	6.2.1.3	Flammenkühlung [44, S.81]	60
	6.2.1.4	Luftstufung im Feuerraum (Stufenverbrennung)	60
	6.2.2	Sekundärmaßnahmen	61
	6.2.2.1	SNCR-Verfahren	62





	6.2.2.2	SCR-Verfahren	63
	6.2.2.3	Aktivkoksverfahren	64
	6.2.2.4	Elektronenstrahlverfahren [49, S.122]	65
	6.2.2.5	DESONOx-Verfahren	66
	6.2.3	Abschließende Betrachtung NOx-Minderungstechniken	67
	6.3 SC	D <sub>2</sub> - Minderung	68
	6.3.1	Trocken-Adsorptionsverfahren	69
	6.3.1.1	Aktivkoksverfahren	70
	6.3.1.2	Zirkulierende Wirbelschicht (ZWS)	70
	6.3.1.3	NID (New Integrated Desulphurization) [58, Sauber und günstig].	71
	6.3.2	Halbtrockenverfahren [22, S.398]	72
	6.3.2.1	Sprühabsorption (Spray-dry process) [59]	72
	6.3.3	Nasswäscher	73
	6.3.3.1	Kalkwäsche [55, Kalk/Kalkstein REA]	73
	6.3.3.2	RCE-Verfahren	75
	6.3.3.3	Ammoniak-Waschverfahren [57, S.77]	75
	6.3.3.4	Wellmann-Lord Verfahren	76
	6.3.3.5	Flowpac Verfahren	77
	6.3.4	Abschließende Betrachtung SO <sub>2</sub> -Minderungstechniken	78
	6.4 Sta	aub-Minderung	79
	6.4.1	Elektrofilter (electrostatic precipitator ESP) [27, S.134ff]	
	6.4.2	Nass-Elektrofilter [64, S.2]	82
	6.4.3	Zentrifugalabscheider/Zyklone [27, 41ff]	82
	6.4.4	Nassentstauber	83
	6.4.5	Gewebefilter	85
	6.4.6	Abschließende Betrachtung Staub-Minderungstechniken	
7	KOMBIN	ATIONSMÖGLICHKEITEN ZU EINEM GESAMTSYSTEM	89
8	ZUSAMN	IENFASSUNG	91
9	VERZEIC	CHNISSE	93
	9.1 Lit	eraturverzeichnis	93
	9.2 Ab	kürzungsverzeichnis	99
	9.3 Ta	bellen	103
	9.4 Ab	bildungen	105





10	ANHA	٩NG	<b>.</b>	107
	10.1 Ermittlung der Abgasrandbedingungen			108
	10.2	Ga	s- und dampfförmige Emissionen	108
	10.2	2.1	Schwefeldioxid	108
	10.2	2.2	Stickoxide	108
	10.2	2.3	Kohlenmonoxid	108
	10.2	2.4	Kohlendioxid	109
	10.2	2.5	Sauerstoff	109
	10.2	2.6	Gesamtkohlenstoff	109
	10.2	2.7	Abgastemperatur	109
	10.3	Pa	rtikelförmige Emissionen	109
	10.3	3.1	Staub	109
	10.4	Qu	alitative Staubmessung	110
	10.4	4.1	Ergebnisse	110
	10.4	4.2	Auswertung der Ergebnisse	110
	10.5	Qu	antitative Staubmessung	112
	10.5	5.1	Ergebnisse	113
	10.	5.2	Auswertung der Ergebnisse	113





## 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Bei der Sintermagnesiaherstellung im RHI AG Werk Hochfilzen wird Rohmagnesit bei etwa 1700 – 2000℃ in einem Drehrohrofen zu Sintermagnes ia gebrannt. Dabei entstehen in der Produktionsanlage der RHI AG in Hochfilzen ca. 1 Milliarde m<sup>3</sup> Abgas pro Jahr bei einer jährlichen Produktionsmenge von etwa 100 000 Tonnen Sintermagnesia.

Die Abgasbestandteile Staub, NOx und SO<sub>2</sub> durchlaufen ein aufwendiges Abgasreinigungssystem welches die anfallenden Konzentrationen unter die erlaubten Emissionsgrenzwerte senkt. Im Werk Hochfilzen werden zur Vorentstaubung Zyklone eingesetzt, die eigentliche Entstaubung sowie die Entschwefelung wird durch Venturiwäscher mit Multivaneteil erzielt.

Mit dem bestehenden System erreichbare Emissionen liegen im Moment noch unter den geltenden Vorschriften. Um die nach Implementierung des neuen BAT/BREF Dokuments, dessen Inhalt bereits erarbeitet wurde, geltenden Grenzwerte einhalten zu können, soll nun ein neues Abgasreinigungssystem eingeführt werden, welches sowohl in wirtschaftlicher als auch umweltrelevanter Hinsicht entsprechende Ergebnisse liefert.

## 1.2 Zielsetzung

Derzeit ist die rechtliche Lage von Magnesiawerken in Österreich noch nicht eindeutig festgelegt. Denn obwohl Werke zur Magnesiaherstellung nicht explizit im Anhang I der IPPC-Richtlinie genannt sind und somit eigentlich dieser Rechtsvorschrift nicht unterliegen, wurde dennoch das für Zementwerke geltende BAT-Dokument, welches bisher für die Herstellung von Zement und Kalk galt, um die Herstellung von Magnesia erweitert und wird bei Aufnahme von Magnesiawerken in den Anhang I rechtsgültig.

Aus diesem Grunde hat sich die RHI AG dazu entschlossen an der Erarbeitung des BAT-Dokuments mitzuwirken. Um den IST-Zustand zu analysieren und mögliche Änderungsmaßnahmen in der Abgasreinigung zu erarbeiten, wurde eine Masterarbeit ausgeschrieben.

Im Rahmen der Masterarbeit sollen die verschiedenen Möglichkeiten der Abgasreinigung gegeneinander abgewogen werden mit dem endgültigen Ergebnis eine Empfehlung abgeben zu können, welches System bezüglich Emissionsreduktion für den Standort Hochfilzen am besten geeignet zu sein scheint.

Abschließend soll das erarbeitete Konzept den Behörden vorgelegt werden, da entsprechend der IPPC-Anpassung der österreichischen Werke zur Zement-, Kalk- und Magnesitherstellung die Emissionsgrenzwerte solcher Anlagen in Zukunft wenn möglich deutlich unterschritten werden sollen.





	IST-Zustand [10% O <sub>2</sub> ]			Grenzwerte zukünftig [10% O <sub>2</sub> ]	kritisch
	Basit 30	HL 15	HE 50		
SO <sub>2</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]	26,1	83,4	30,7	50 – 250	nein
NOx [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1014	988,2	1326,8	500 – 1500	eher ja
CO [mg/Nm <sup>3</sup> ]	993	2718	225,2	50 – 1000	ja
Staub [mg/Nm <sup>3</sup> ]	156,4	252,5	159,8	20 – 35	ja

**Tabelle 1:** Vergleich des IST-Zustands mit den zukünftigen Grenzwerten für die

 Sinterprodukte Basit 30, HL 15 und HE 50





## 2 Der RHI-Konzern

#### 2.1 RHI AG weltweit

Seit mehr als 100 Jahren ist RHI AG Veitsch-Radex GmbH & Co für Kunden der Industriezweige Stahl, Zement, Kalk, Nichteisenmetalle, Glas, Energie, Chemie und Umwelttechnik aufgrund der angebotenen hochwertigen Feuerfestprodukte für Hochtemperaturprozesse unverzichtbar. [1, S.3]



Abbildung 1: Überblick Feuerfest- und Grundstoffindustrie [2, S.4]

Als globaler Markt- und Technologieführer verfügt der RHI Konzern weltweit über 32 moderne Produktionsstandorte und setzte sich als persönliches Ziel Feuerfestlösungen mit dem besten Preis-Leistungs-Verhältnis anzubieten und so den Kunden eine Verbesserung der Wertschöpfung in ihren Produktionsprozessen zu ermöglichen. [3, Wichtige Kennzahlen RHI Konzern]

Das Handeln von RHI AG Veitsch-Radex GmbH & Co steht im Einklang mit den Werten und der Unternehmensstrategie. Diese Werte sind:

- INNOVATIONSKRAFT
- OFFENHEIT
- VERLÄSSLICHKEIT

Um die weltweite Technologieführerschaft auszuweiten stellt die RHI AG umfangreiche Mittel und Know-How in Form von personellen Ressourcen bereit. Diese Innovationskultur geht weit über den Bereich Forschung und Entwicklung hinaus, denn sämtliche unternehmensrelevanten Handlungen werden regelmäßig hinterfragt und weiterentwickelt.





Dabei werden alle Beteiligten entlang der Wertschöpfungskette eingebunden und sind somit verpflichtet Verantwortung zu übernehmen. [1, S.14 - Innovationskraft]

Die RHI AG fühlt sich einer aktiven, offenen Kommunikation mit den Stakeholder, besonders den Aktionären, verpflichtet. Diese Offenheit zeigt sich im respektvollen Umgang mit den unterschiedlichen Kulturen der Kunden und Mitarbeiter weltweit. Durch den kontinuierlichen Austausch zwischen Management und Arbeitnehmervertretung können die Interessen des Einzelnen berücksichtigt werden. [1, S.14 - Offenheit]

Der hohe internationale Ruf verpflichtet die RHI AG zu höchster Professionalität, durchgängigen Qualitätsstandards und Verantwortung gegenüber der Gesellschaft. Dadurch entsteht beim Kunden das Vertrauen mit den Produkten und Serviceleistungen effizient und sicher arbeiten zu können. [1, S.14 – Verlässlichkeit]

Die RHI-Strategie ist eindeutig formuliert: Unternehmensziel ist der Ausbau der Technologieund Marktführung bei Feuerfest auf weltweiter Basis.

Dass die RHI AG diese Zielvorgabe auch umsetzt zeigen die im Geschäftsbericht 2006 veröffentlichten Kennzahlen:

in Mio €	<b>2007</b> [4, S.19]	<b>2006</b> [1, S.18]	<b>2005</b> [1, S.18]
Umsatzerlöse	1.485,8	1.335,8	1.199,4
EBITDA	215,6	179,5	156,4
EBIT	164,3	133,8	115,5
EBITDA-Marge	14,5%	13,4%	13,0%
EBIT-Marge	11,1%	10,0%	9,6%
Gewinn	111	157,9	97,3
Cash-Flow <sup>*)</sup>	154,8	50,9	108,3
Mitarbeiter	7.305	6.526	6.367

Tabelle 2: Kennzahlen 2005 bis 2007

\*) Cash-Flow aus der betrieblichen Tätigkeit

Die RHI AG Veitsch-Radex GmbH & Co beabsichtigt den Umsatz bis 2010 auf 2 Mrd. € auszuweiten, eine EBIT-Marge von über 10% und damit ein EBIT (Ergebnis der Betriebstätigkeit) von über 200 Mio € zu erzielen. Zusätzlich soll die Technologieführerschaft ausgebaut und die Weltmarktführerschaft von 10% auf über 15% Marktanteil gesteigert werden. [1, S.8f]





## 2.2 RHI AG - Standort Hochfilzen

Im Jahre 2007 feierte das Magnesitwerk Hochfilzen sein 50-jähriges Bestehen und ist damit der jüngste Produktionsstandort der RHI AG in Österreich. 1957 wurde mit dem Bau des Werkes Hochfilzen begonnen, welches 1959 in Betrieb genommen wurde. [6, S.3]

Heute werden etwa 200 000 Tonnen Rohmagnesit abgebaut und zu ca. 100 000 Tonnen Feuerfestrohstoffen (Sinter) verarbeitet, woraus anschließend Feuerfestmassen für die Stahlindustrie hergestellt werden. [6, S.3]

Der Standort beschäftigt 84 Mitarbeiter deren Erfahrung und Motivation einen der wesentlichen Erfolgsfaktoren des Werks bilden. Schon immer wurde im Werk Hochfilzen angestrebt einen hohen Facharbeiteranteil zu haben. Aus diesem Grunde können seit vielen Jahren Arbeiten wie Reinigung, Wartung und Kleinreparaturen direkt von der Produktionsbelegschaft vorgenommen werden. [6, S.3]

Das Werk Hochfilzen baute in den vergangenen 50 Jahren 13,1 Millionen Tonnen Rohmagnesit ab, brannte daraus 4 Millionen Tonnen Sinter und verarbeitete diesen zu 1,2 Millionen Tonnen Feuerfestmassen (seit 1989). [5, S.23]

Beim erzeugten Sinter muss zwischen 3 Arten unterschieden werden. Diese weisen vor allem unterschiedlichen CaO- sowie SiO<sub>2</sub>-Gehalt auf und beruhen auf unterschiedliche Herstellungsverfahren.

	CaO-	SiO <sub>2</sub> -	Aufgabematerial	Briketts	Kornrohdichte
	Gehalt	Gehalt			KRD [g/cm³]
Basit	20 – 30	< 0,75%	Rohmagnesit +	ohne	3,34
30	%		"Basit 30 – Briketts"	Walzenzunder	
HL 15	13 – 17	< 1,3 %	"HL 15 – Briketts"	mit Walzenzunder	3,37
	%				
HE 50	ca. 55 %	ca. 0,13%	Dolomit + RM 1c +	Walzenzunder +	3,27
			"HE 50 – Briketts"	Dolomitstaub	

#### Tabelle 3: Sinterarten

RM 1c...Rohmagnesit mit hohem Kalkgehalt

Walzenzunder ist ein Produkt aus Eisenoxid, Öl und Wasser, das bei der Warmformgebung von Stahl anfällt.

Im Jahr 2007 wurden etwa 77 000 Tonnen Basit 30, 25 000 Tonnen HL 15 sowie 1700 Tonnen HE 50 im Werk Hochfilzen gebrannt [7, S.2].





## 3 Theoretische Grundlagen

Zum besseren Verständnis der nachfolgend beschriebenen Prozesse soll dieses Kapitel die Grundlagen der Magnesiaherstellung beschreiben.

## 3.1 Begriffsbestimmungen

#### 3.1.1 Magnesit

Unter Magnesit versteht man das natürlich vorkommende Magnesiumcarbonat (MgCO<sub>3</sub>) welches zumeist gemeinsam mit Dolomit auftritt und Lagerstätten bildet. Abhängig vom Fe-Gehalt werden 2 Typen unterschieden [10, S.116]:

- Typ Veitsch (Fe-reich 4-6%, Spatmagnesit): Abbau am Standort Breitenau (RHI AG)
- Typ Kraubath (niedriger Fe-Gehalt <0,5%, Gelmagnesit): Abbau in Kraubath und Trieben (Steiermark)

#### 3.1.2 Kaustermagnesia (CCM causitc calcined magnesia)

Den bei 600 – 800°C entsäuerten Magnesit oder kalzi niertes  $Mg(OH)_2$  nennt man Kaustermagnesia. In Sonderverfahren wird Kauster auch durch Pyrohydrolyse von Magnesiumchlorid-Sole hergestellt.

Kauster zeigt im Gegensatz zu Sinter- oder Schmelzmagnesia sehr reaktives Verhalten, was auf die große spezifische Oberfläche (trigonales Kristallgitter) zurückzuführen ist. Kauster liegt meist in pulverisierter oder stückiger Form in lockeren Brocken vor. [10, S.116f]

#### 3.1.3 Sintermagnesia (DBM dead burned magnesia)

Die Herstellung von Sintermagnesia (MgO) erfolgt durch Sinterbrand von Magnesiumcarbonat oder –hydroxid bei 1500 – 2000°C. Charakteristische Eigenschaften sind ein kubisches Kristallgitter, eine Rohdichte >3,1 g/cm<sup>3</sup> sowie eine Kristallgröße von 50 – 200  $\mu$ m.

Sintermagnesia findet vor allem in der Feuerfest-Industrie Anwendung. [10, S.117]

#### 3.1.4 Schmelzmagnesia (FM fused magnesia)

Schmelzmagnesia (MgO) wird im Elektrolichtbogenofen bei 2800°C erschmolzen. Seine Materialeigenschaften sind ähnlich der der Sintermagnesia, jedoch mit höherer Kristallgröße und Dichte, sowie schlechtere Temperaturwechselbeständigkeit und bessere Schlackenbeständigkeit. [10, S.117]







Abbildung 2: Produktion von Magnesia nach Modifikationen [20, S.6]

Die Qualitätskriterien für eine feuerfeste Magnesia sind [12, S.174]:

- die chemische Zusammensetzung:
  - o CaO/SiO2-Verhältnis
  - $\circ$  B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, SiO<sub>2</sub>-, CaO- und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt
- die reaktive innere Grenzfläche (bestimmt durch Porosität, Rohdichte und MgO-Kristallgröße)





## 3.2 Verfahren zur Magnesiaherstellung

Generell sind 2 Verfahren für die Herstellung von Magnesia möglich: der synthetische und der natürliche Prozess.



Abbildung 3: Verfahren zur Magnesiaherstellung [10, S.118]

In Sonderfällen wird MgCl<sub>2</sub> in Sprühröstreaktionen thermisch gespalten [12, S.174].

#### 3.2.1 Natürlicher Prozess [10, S.118f]

In Österreich wird fast ausschließlich (mit Ausnahme des Aman-Verfahren, einem Pyrolyse-Sonderverfahren bei welchem durch thermische Zersetzung von Meerwasser/Sole sehr reines Magnesia entsteht, welches üblicherweise zum Endprodukt Magnesiumhydroxid umgewandelt wird [13]) das natürliche Verfahren angewandt. Dabei wird durch thermische Dekarbonatisierung von Magnesit das Magnesia erzeugt.

Verfahrensschema:  $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$ 

Das trigonale Kristallsystem von Magnesit wandelt sich in der Sinterzone in eine kubische, viel dichtere Struktur um. Der Prozess ist stark endotherm und benötigt theoretisch 2803 kJ/kg MgO an Energiezufuhr. Die Zersetzung von Magnesit beginnt bei einer Temperatur von 600℃ und ist in der Regel bei 1000℃ abgeschlo ssen.





Material		Gesamtmenge		
	Mg [g/mol]	C [g/mol]	O [g/mol]	[g/mol]
Magnesit (MgCO <sub>3</sub> )	24,31	12,01	48,00	84,31
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	-	12,01	32,00	44,01
Magnesia (MgO)	24,31	-	16,00	40,30

Tabelle 4: Menge an Kohlendioxid und Magnesia nach der Verbrennung [20, S.18f]

Die Tabelle zeigt die Molmassen des Ausgangsproduktes  $MgCO_3$  sowie der Reaktionsprodukte  $CO_2$  und MgO in g/mol.

Setzt man nun die Molmasse von Magnesit gleich 100% so ergeben sich die Reaktionsprodukte  $CO_2$  bzw. Magnesia zu 52,2% bzw. 47,8%. Somit fallen beim Zerfall von 1 kg Magnesit rund 522 Gramm Kohlendioxid an. Bei der Produktion von 1 Tonne Magnesia entsteht somit eine  $CO_2$ -Menge von 1,092 Tonnen aus dem Karbonatzerfall.

Die Gesamtmenge an produziertem  $CO_2$  ergibt sich folgendermaßen:

Prozess CO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> aus Brennstoff

Diese Summe beträgt am Standort Hochfilzen etwa 1,6 Tonnen CO<sub>2</sub> pro Tonne MgO. [9]

#### 3.2.2 Synthetischer Prozess [10, S.118]

In diesem Verfahren wird Magnesiumhydroxid (Mg(OH)<sub>2</sub>) aus Lösungen von MgCl<sub>2</sub> (Meerwasser oder Sole) durch Zugabe von Kalziumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) in Form von Branntkalk oder Dolime gefällt. Das Magnesiumhydroxid wird anschließend kalziniert (Kausterherstellung) und zur Sinterherstellung in einem weiteren Schritt gebrannt.

## 3.3 Ofentypen

Aufgrund der Vielfalt von Lagerstätten, Produkten und Produktionsmengen haben sich sowohl Drehrohr- als auch Schachtöfen und Sondertypen (z.B. Wirbelschicht) bewährt.

#### 3.3.1 Drehrohrofen [11, S.314f]

Hier werden 2 weitere Arten unterschieden: Drehrohröfen mit Vorwärmrost (Lepolofen) und Langdrehrohröfen.

Im Lepolofen wird das Rohmaterial auf einen Rost aufgegeben und wird somit bereits vor Eintritt in das eigentliche Drehrohr durch heiße Abgase aus dem Gegenstrom vorgewärmt und entsäuert. Im Drehrohr selbst wird die Entsäuerung schließlich abgeschlossen und der Sinterprozess findet bei über 1500 bis 1800°C statt. Jener Teil, der als MgO-Kauster durch





den Rost durchfällt gelangt in die Brikettierung und kann dem Brennprozess wieder aufgegeben werden. So ein Anlagentyp befindet sich in Hochfilzen.



Abbildung 4: Schema Lepolofen [10, S.120]

Im Langdrehrohrofen finden Vorwärmung, Entsäuerung und Sinterprozess in einem Aggregat statt.



#### Abbildung 5: Schema Langdrehrohrofen [10, S.121]

In beiden Fällen jedoch fällt der fertige Sinter nach Durchlaufen des Drehrohrs in das Kühlrohr. Die Kühlung erfolgt dort durch einen Sekundärluftstrom, welcher anschließend wieder als Verbrennungsluft eingesetzt wird.





#### **3.3.2 Schachtofen** [11, S.315f]

In Österreich verwendete Schachtofentypen sind der RCE-Schachtofen (Herstellung von Magnesia-Spinell) sowie der Triebener Schachtofen (Herstellung von Magnesia-Chromit).

Im RCE-Schachtofen wird das fein gemahlene Rohmaterial unter Wasserzugabe pelletiert und anschließend getrocknet. Anschließend werden diese Pellets im Schachtofen bei 1750℃ gebrannt und über ein Drehteller ausgetragen.

Im Triebener Schachtofen wird eine spezielle Art von Briketts gebrannt. Unter Zugabe von Wasser wird eine Mischung aus Magnesiakauster und Chromerz über Rollen brikettiert. Für den Brand von Sinter der gewünschten Qualität sind Temperaturen von 2200°C erforderlich. Der Austrag des Sinterproduktes erfolgt über einen Rost.

## 3.4 Brennstoffe

Bei der Herstellung von Magnesia aus Magnesit kommen folgende Brennstoffe zum Einsatz:

- Erdgas
- Petrolkoks
- Heizöl Schwer
- Kohle

In Österreich wird hauptsächlich Erdgas verwendet, da es keine für den Verbrennungsprozess relevanten Verunreinigungen enthält. Magnesiabetriebe in China und Nord-Korea greifen auch auf den in Österreich unüblichen Brennstoff Kohle zurück.

Im Werk Hochfilzen beträgt das Verhältnis des Brennstoffeinsatzes aus Gründen der Wirtschaftlichkeit etwa 70% Petrolkoks (100 bis 150 €/t) und 30% Erdgas (34 Ct/m<sup>3</sup>). Erdgas wird verwendet um die notwendigen Spitzentemperaturen zu erreichen.

#### Tabelle 5: Analysenzertifikat Petrolkoks 2. Mai 2008

Verbrennungswärme [MJ/kg]	35,01
Hardgrove Index	84
Aschegehalt [%]	0,93
Stickstoffgehalt [%]	1,8
Schwefelgehalt [%]	4
Wassergehalt [%]	6,9
Flüchtigstoff [%] = Kohlenwasserstoff	12
Kohlenstoff [%]	74,37
SUMME [%]	100





Der Hardgrove Index kennzeichnet die Mahlhärte von Kohle/Koks nach der amerikanischen ASTM Norm D 409. Jener Siebdurchgang, der nach dem Vermahlen von 50 Gramm lufttrockener Kohle mit einer Körnung von 0,6 bis 1,2 mm Körnung nach 60 Umdrehungen des Mahlkörpers anfällt steht in direktem Zusammenhang mit der Mahlhärte. Je kleiner der Hardgrove Index, desto härter ist die Kohle.

Für die Herstellung von 1 Tonne Sintermagnesia durch Direktbrand im Drehrohrofen kann ein Energieverbrauch von 6000 bis 12 000 MJ/t MgO als Stand der Technik angesehen werden. [18]

Ofentyp und Feuchtegehalt des Rohmaterials beeinflussen den tatsächlichen Energieverbrauch. Eine Verbesserung der Energieeffizienz kann durch folgende Maßnahmen und Prozessbedingungen erzielt werden [10, S.123]:

- Prozessoptimierung und Brennersteuerung (stabile und gleichmäßige Ofenfahrweise)
- Isolierung bezüglich Temperaturverlust und Falschlufteinträge
- Wärmerückgewinnung aus Abgas bzw. Drehrohr-Wärmeabstrahlung
- Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff

Die Definition von "Stand der Technik" kann dem Kapitel 3.5.1 Gewerbeordnung 1994 entnommen werden.

Tabelle 6: Brennstoffeinsatz Basit 30, HL 15 und HE 50

	HE 50	HL 15	Basit 30
Gesamtenergieeintrag	12 130	6230	8120
[MJ/t Sinter]			
Aufgabe Petrolkoks [kg/h]	1000	1750	2100
Erdgas Hauptbrenner [Nm <sup>3</sup> /h]	1700	500	800
Erdgas Lepolbrenner [Nm³/h]	0	100	150

## 3.5 Rechtlicher und behördlicher Rahmen [14]

#### 3.5.1 Gewerbeordnung 1994

In Österreich gilt die Gewerbeordnung als gesetzliche Grundlage für die gewerbsmäßige Ausübung von unternehmerischen Tätigkeiten. Oberste Vollzugsorgane der jeweiligen Bundesländer sind die Landesregierungen, bzw. die jeweiligen Landeshauptmänner.





Der "Stand der Technik" wird in der Gewerbeordnung im §71a zitiert:

"der auf den einschlägigen wissenschaftlichen Erkenntnissen beruhende Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen, Bau- oder Betriebsweisen, deren Funktionstüchtigkeit erprobt und erwiesen ist." [16, §71a]

Laut §77 der Gewerbeordnung sind Betriebsanlagen zu genehmigen, wenn zu erwarten ist, dass bei Einhaltung der vorgeschriebenen Auflagen Gefährdungen vermieden und eventuell auftretende Belästigungen, Beeinträchtigungen oder nachteilige Einwirkungen auf ein zumutbares Maß beschränkt werden.

Gemäß §77 Abs. 3 hat die Behörde Emissionen von Luftschadstoffen nach dem Stand der Technik zu begrenzen. Ebenso sind die für die zu genehmigende Anlage in Betracht kommenden Bestimmungen gemäß §10 Immissionsschutzgesetz – Luft (IG-L) anzuwenden.

§10 Immissionsschutzgesetz – Luft:

"Maßnahmen ... sind ... vom Landeshauptmann oder Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, sofern dieser ... zuständig ist, spätestens 24 Monate nach Ablauf des Jahres, in dem die Grenzwertüberschreitung festgestellt wurde, ... anzuordnen." [15, §10]

Zusätzlich wird in §77a betont, dass sichergestellt werden muss, dass

"alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen (Abs. 2), insbesondere durch den Einsatz von dem Stand der Technik (§71a) entsprechenden technologischen Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen sowie durch die effiziente Verwendung von Energie, getroffen werden". [16, §77a, Abs.1]

In den Genehmigungsbescheiden sind Grenzwerte für die relevanten Schadstoffe festzulegen sowie Anforderungen an die Überwachung der Emissionen. Sämtliche Grenzwerte für Luftemissionen werden durch die zuständigen Behörden festgelegt. Als Grundlage wird dafür die TA-Luft herangezogen.

Das Ziel der TA-Luft (TA – Technische Anleitung), die "Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz" in der Fassung vom 27.2.1986 ist der Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen.

Grundsätzlich ist die TA-Luft nur für Behörden in der BRD bindend und wird vor allem bei der Genehmigung von Betriebsanlagen relevant. Die darin enthaltenen Grundsätze für die Beurteilung von Projekten, Messvorschriften, insbesondere aber Emissions- und Immissionsgrenzwerte für Luftschadstoffe werden ständig dem Stand der Technik angepasst.

Betroffen von der TA-Luft sind alle Industrie-, Gewerbe- und Abfallentsorgungsanlagen, die nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz genehmigungspflichtig sind.





In der Bundesrepublik Deutschland jedoch gibt es derzeitig jedoch keine Magnesiaanlagen. Aus diesem Grunde berücksichtigt die TA-Luft Magnesit nicht (sehr wohl aber Dolomit). Die TA-Luft ist daher als rechtliche Grundlage nur bedingt heranzuziehen.

#### 3.5.2 Europäisches Recht / IPPC-Richtlinie

Die IPPC-Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (Integrated Pollution Prevention and Control) betrifft jene Kategorie von industriellen Anlagen, die im Anhang I der Richtlinie genannt sind. Als nationale Umsetzung des Anhang I der IPPC-Richtlinie gilt die Anlage 3 der Gewerbeordnung 1994.

"ANHANG I – Kategorien von industriellen Tätigkeiten nach Artikel 1

Diese Richtlinie gilt nicht für Anlagen oder Anlagenteile, die der Forschung, Entwicklung und Erprobung neuer Erzeugnisse und Verfahren dienen.

- 1. Energiewirtschaft
- 2. Herstellung und Verarbeitung von Metallen
- 3. Mineralverarbeitende Industrie
- 4. Chemische Industrie
- 5. Abfallbehandlung
- 6. Sonstige Industriezweige" [17, ANHANG I]

Sollten Magnesiahersteller der IPPC-Pflicht unterliegen, so müssten sie unter Kategorie 3 des Anhang I zu finden sein.

"ANHANG I – 3. Mineralverarbeitende Industrie

3.1. Anlagen zur Herstellung von Zementklinkern in Drehrohröfen mit einer Produktionskapazität von über 500 t pro Tag oder von Kalk in Drehrohröfen mit einer Produktionskapazität von über 50 t pro Tag oder in anderen Öfen mit einer Produktionskapazität von über 50 t pro Tag.

3.2. Anlagen zur Gewinnung von Asbest und zur Herstellung von Erzeugnissen aus Asbest.

3.3. Anlagen zur Herstellung von Glas einschließlich Anlagen zur Herstellung von Glasfasern mit einer Schmelzkapazität von über 20 t pro Tag.

3.4. Anlagen zum Schmelzen mineralischer Stoffe einschließlich Anlagen zur Herstellung von Mineralfasern mit einer Schmelzkapazität von über 20 t pro Tag.





3.5. Anlagen zur Herstellung von keramischen Erzeugnissen durch Brennen, und zwar insbesondere von Dachziegeln, Ziegelsteinen, feuerfesten Steinen, Fliesen, Steinzeug oder Porzellan mit einer Produktionskapazität von über 75 t pro Tag und/oder einer Ofenkapazität von über 4 m<sup>3</sup> und einer Besatzdichte von über 300 kg/m<sup>3</sup>." [17, ANHANG I, Abs.3]

Dennoch wurde Anfang 2008 die Herstellung von Sintermagnesia über den natürlichen Prozess im Zuge einer Revision des BAT-Dokuments zur Zement- und Kalkherstellung aus dem Jahr 2001 in das Dokument mit aufgenommen und soll nach sorgfältiger Aus- und Überarbeitung frühestens ab 2010 gelten.

BAT-Dokumente (BAT – best available techniques) sollen gewährleisten, dass innerhalb der Europäischen Gemeinschaft das Wissen über die besten verfügbaren Techniken dasselbe ist. Für die Erstellung von BAT-Dokumenten werden eigene technische Arbeitsgruppen gegründet, sogenannte TWGs (Technical Working Groups), die für alle in Anhang 1 angeführten Kategorien zuständig sind.

Die RHI AG hat sich dazu entschlossen bei der Erarbeitung des BAT-Dokuments für "Cement and Lime Manufacturing Industries" mitzuwirken. Denn nach der geplanten Revision der IPPC-Richtlinie wird die Magnesiaindustrie als IPPC-pflichtig eingestuft sein.

Emission	Grenzwert	Anmerkung
Staub (Ofenprozess):	20 – 35 mg/Nm³	für Schlauchfilter, E-Filter
	10 mg/Nm³	übrige Filter
NOx	500 – 1500 mg/Nm <sup>3</sup>	hoher Wert f. Sinter / niederer Wert f. Kauster
СО	50 – 1000 mg/Nm³	
SO <sub>2</sub>	<50 mg/Nm³	Schwefel im Rohstein < 0,1%
	50 – 250 mg/Nm³	Schwefel im Rohstein 0,1 – 0,25%
	250 – 400 mg/Nm <sup>3</sup>	Schwefel im Rohstein >0,25

 Tabelle 7: Ergebnisse BAT-Dokument TWG [18]

Die Einhaltung der Grenzwerte ist alle 5 Jahre zu überprüfen.

Abwasseremissionen aus der Magnesit- und Magnesiaherstellung werden durch die Abwasseremissionsverordnung geregelt.

Im Sinne dieser Verordnung ist unter Abwasser zu verstehen:

"Wasser, das infolge der Verwendung in Aufbereitungs-, Veredelungs-, Weiterverarbeitungs-, Produktions-, Verwertungs-, Konsumations- oder Dienstleistungs- sowie in Kühl-, Lösch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder sonstigen nicht natürlichen Prozessen in seinen Eigenschaften derart verändert wird, dass es Gewässer in ihrer Beschaffenheit zu beeinträchtigen oder zu beschädigen vermag." [19, §1, Abs.3]





Vom Umweltbundesamt (UBA) wurde eine Studie über den Stand der Technik zur Kalk-, Gips- und Magnesiaherstellung inklusive einer Beschreibung der betroffenen Anlagen in Österreich veröffentlicht. Solche Studien sollen die Arbeitsergebnisse des Umweltbundesamtes, als Fachstelle des Bundes für Umweltschutz und Umweltkontrolle in Österreich für die Industrie, politische Entscheidungsträger, Medien sowie die allgemeine Öffentlichkeit zugänglich machen. Problematisch ist jedoch die Tatsache, dass diese Studien zwar informative Zusammenfassungen bieten jedoch zumeist in technischer Hinsicht fehlerhaft sind und deshalb nur mit Vorsicht als Grundlage herangezogen werden können.

Das Umweltbundesamt erhebt, analysiert und bewertet hierfür Daten über den Zustand und die Entwicklung der Umwelt in Österreich. [21, Über uns, Publikationen]

#### 3.5.3 Umsetzung am Standort Hochfilzen

NOx wird kontinuierlich (im Prozess, nicht am Kamin), alle anderen Emissionswerte einmal pro Jahr gemessen.

Rohmaterial	215.000 t/a
Massenproduktion	131.700 t/a
Ofenkapazität	100.000 t/a
CO <sub>2</sub> -Emissionen	1,6 t/t MgO
aus MgCO₃ Dekarbonatisierung	1 t
aus Verbrennung	0,6 t
Staub-Emissionen (Grenzwert 150 mg/Nm³)	< 100 mg/Nm <sup>3</sup>
NOx-Emissionen (Grenzwert 1500 mg/Nm <sup>3</sup> )	< 1.000 mg/Nm³ (JMW)
	< 1.500 mg/Nm³ (TMW)
SO <sub>2</sub> -Emissionen	10 – 50 mg/Nm³

#### Tabelle 8: Betriebsdaten RHI AG Hochfilzen (2007)





## 4 Herstellung von Magnesia in Hochfilzen

Mitte der 50er Jahre wurde in Hochfilzen eine Flotationsanlage installiert, die es Hochfilzen erlaubte Magnesit zu Magnesia zu verarbeiten. Heute ist der Standort wichtiger Rohstoffund Produktionsstandort zugleich.



Abbildung 6: Flussdiagramm Produktion Hochfilzen [6, S.6]





## 4.1 Abbauverfahren im Tagebau

Der Tagebau am Weißenstein befindet sich auf 1420 – 1750 m Seehöhe. Der Abbau der rund 200 000 Tonnen Rohstoff pro Jahr erfolgt nur in den Sommermonaten, zum größten Teil durch Fremdunternehmer. Die Gewinnung wird im Tagbau auf Etagen mit 15 m Höhe mittels Bohr- und Sprengarbeit durchgeführt.

Neben dem Rohmaterial fallen etwa pro Jahr durchschnittlich 80 000 m<sup>3</sup> Abraum bzw. Taubgestein an. Diese werden direkt vor Ort verhaldet und rekultiviert. [6, S.4]

## 4.2 Abtransport und Aufbereitung des Rohsteins

Das Haufwerk wird von einem Hydraulikbagger auf LKW geladen und zur Brechanlage transportiert. Dort wird das Material mittels Backen- und Kegelbrecher auf die Endkörnung 0 – 50 mm gebrochen. Nachdem das feine Material ein Kreisschwingsieb passiert hat, wird es dem Aufgabesilo der Seilbahn 2 zugeführt. Diese verbindet mit einer Spannweite von 1000 m den Bergbau Weißenstein mit dem Revier Bürgl.

Über Untertage-Förderbandstrecken (1,5 km lang) und einen Sturzschacht wird der Rohmagnesit zur Seilbahn 1 weitertransportiert und von dieser über eine Länge von 4 km zum Werk Hochfilzen gefördert und auf dem sogenannten "Steinplatz" zwischengelagert. [6, S.5]

## 4.3 Aufbereitung

Für die Aufbereitung des Rohmagnesits (0 – 50 mm) werden die unterschiedlichen Zerkleinerungswiderstände des Magnesits bzw. Dolomits genutzt. Aufgrund des niedrigen CaCO<sub>3</sub>-Gehaltes reichert sich Magnesit beim Zerkleinern im Feingut an, während der kalkreiche Dolomit zum Grobgut tendiert. Durch Trennung der Korngrößenklassen (0–4 mm; 4-15 mm; 15-50 mm) wird also zugleich teilweise der Magnesit vom Dolomit grob separiert. [6, S.5]

## 4.4 Sinterfabrik

Für die Fertigung von Feuerfest-Rohstoffen werden 2 idealisierte Verfahren genutzt [6, S.7]:

- Für den Stückerz-Sinter wird Rohmagnesit der Körnung 0 50 mm mit Briketts gemischt und vor dem Lepolrost abgesiebt. Das Grobkorn wird auf den Rost, das Feinkorn direkt in den Drehrohrofen aufgegeben, wo bei Temperaturen bis 1800℃ der Sinter gebrannt wird.
- Für den Brikett-Sinter wird Rohmagnesit (0 4 mm) mit kaustischem Ofenstaub und einer Suspension aus der Rauchgaswäsche, die Magnesiumsulfat enthält gemischt und auf einer der 4 vorhandenen Walzenpressen brikettiert. Die feuchten (grünen)





Briketts werden auf einem Härterost bei Temperaturen zwischen  $350^{\circ}$  (ofenseitig) und  $70^{\circ}$  (hinten) getrocknet, gehärtet und direkt auf die Sinterbrennanlage aufgegeben oder im Brikettlager zwischengelagert.

Tatsächlich wird kein reiner Stückerz- oder Brikett-Sinter hergestellt. Die in Hochfilzen produzierten Sinterarten stellen alle Mischformen dieser Verfahren dar.



Abbildung 7: Rohstein und Staubaufgabe

Die Brennanlage selbst besteht aus einem Lepolrost (20 m lang, 3,2 m breit) als Vorwärmeaggregat und dem Drehrohrofen (Länge: 80 m, Durchmesser: 3,6 bzw. 4 m). Im Ofen werden Schamotte und Magnesia als Feuerfest-Auskleidung verwendet. Mit einer Ofenzyklusdauer von 13 bis 15 Stunden (abhängig von der Drehgeschwindigkeit) wird dichte Sintermagnesia hergestellt. Die Aggregate werden von einem zentralen Leitstand (Warte) aus mittels moderner Prozessleitsysteme gesteuert. [6, S.7]

Der Sinter fällt vom Brennrohr direkt in ein 30 m langes Kühlrohr. Zur besseren Energieeffizienz wird neben der Kühlung des Sinters gleichzeitig die Verbrennungsluft vorgewärmt. Dies ist aufgrund der Fahrweise im Gegenstrombetrieb möglich.







#### Abbildung 8: Ofenschema

Die benötigte Menge an Primärluft ist produktspezifisch und wird manuell über den Pressdruck des Ventilators eingestellt. Die Aufteilung der Primärluft in Axial- und Radialluftmenge wird über 2 vom PLS aus steuerbaren Regelklappen oder direkt vor Ort über die Klappenstellung geregelt. Grundsätzlich dient der axiale Primärluftanteil gemeinsam mit dem Ofenzug zur Regelung der Verbrennung sowie zur Einstellung von CO bzw. NOx (bei größerer Primärluftmenge entsteht weniger CO und mehr NOx).

Zum Transport der Güter im Ofen dient ein eigener Förderluftanteil.

Der Radialanteil der Primärluft soll einerseits den Koks verwirbeln und ist andererseits zur Einstellung der Flammenform nötig. Durch Erhöhung des Radialanteils kann eine kürzere Flamme erzielt werden und führt durch die Verwirbelung zu einer rascheren Verbrennung.

Nach dem Kühler werden die Sinter in einer Brech- und Siebanlage gebrochen und nach Sorten getrennt in der Sinterlagerhalle gelagert oder direkt in die Verladesilos/Massenanlage transportiert.

#### 4.5 Massenfabrik

Die Massenanlage ist in Stahlbauweise als Turmanlage mit durchgehendem Materialfluss von oben nach unten ausgeführt. Die Steuerung der Massenfertigung erfolgt vollautomatisch über eine prozessrechnergesteuerte Zentraleinheit.





Aus Mischkomponentenbunkern werden je nach Rezept (in F&E Leoben entwickelt) die fraktionierten Ausgangskomponenten sowie eventuell nötige Zuschlagstoffe über Wiegeeinrichtungen entnommen und in einem Spezialmischer zu Finalprodukten verarbeitet.

Nach dem Mischen werden die fertigen Massen entweder lose zum Versand gebracht oder in verschiedene Gebinde (25 kg bis 2 t) gefüllt. [6, S.8]

Das Werk Hochfilzen beliefert weltweit 233 Kunden in 65 Länder. Am Standort werden Massen für Aggregate in der Stahlindustrie hergestellt. Dazu zählen beispielsweise ANKERHARTH- und ANKERFRIT-Massen für die Zustellung und Heißreparatur von Elektrolichtbogenofenherden. [6, S.9]

## 4.6 Ofenfahrweise

Durch die Ofenfahrweise kann wesentlich Einfluss auf die Qualität des Sinterproduktes sowie auf die prozessbedingten Emissionen genommen werden.

#### 4.6.1 CO-Nachverbrennung

Beim Übergang des Heißgases vom Rotierofen in den Lepolrost findet durch einen mit Erdgas befeuerten Lepolbrenner unter hohem Luftüberschuss eine Nachverbrennung statt. Dies trägt wesentlich zur Reduzierung der CO-Emissionen bei. Ebenso kann durch die Nachverbrennung vermieden werden, dass H<sub>2</sub>S anfällt, welches sich während dem Verbrennungsprozess bilden kann. Im Mai 2008 wurde im Rahmen eines technischen Gebrechens dieser Einrichtung die Effizienz der Nachverbrennung untersucht [42]:

Tabelle 9: Messwerte ohne	Nachverbrennung
---------------------------	-----------------

	Lepolrosteintritt		Lepolrostaustritt		
	CO-Gehalt	O2-Gehalt [%]	CO-Gehalt	O <sub>2</sub> -Gehalt [%]	Reduktion [%]
	[ppm]		[ppm]		
12.5. 2008	3030	1,0	680	10,9	55,5
18.5. 2008	1810	3,4	430	10,3	60,9
21.5. 2008	740	2,8	260	11,5	32,7
Mittelwert	1680	2,4	460	10,9	49,7

Die aufgenommenen Messwerte müssen zuerst auf gemeinsamen Sauerstoffgehalt (10 Vol%) genormt werden:

$$Messwert (O_2Bezug) = \frac{21 - O_2Bezug}{21 - O_2gemessen} * Messwert CO$$





Bsp.: 12. Mai 2008: Lepolrosteintritt

 $O_2$  Bezug = 10%  $O_2$  gemessen = 1,0% Messwert CO = 3030 ppm

Messwert  $(O_2 Bezug) = \frac{21 - 10}{21 - 1,0} * 3030 = 1666,5 ppm$ 

12. Mai 2008: Lepolrostaustritt

 $O_2$  Bezug = 10%  $O_2$  gemessen = 10,9% Messwert CO = 680 ppm

Messwert  $(O_2 Bezug) = \frac{21 - 10}{21 - 10,9} * 680 = 740,6 ppm$ 

Aus den Messwerten mit gemeinsamen Bezugssauerstoff kann nun die CO-Reduktion berechnet werden:

 $\operatorname{Re} duktion = \frac{(1666, 5 - 740, 6)}{1666, 5} * 100\% = 55, 5\%$ 

Eine gemessene CO-Minderung von 3030 ppm auf 1350 ppm entspricht einer CO-Reduktion von 55,5%. Die Berechnung der übrigen CO-Reduktionsraten erfolgt nach dem selben Rechenschema.

	Lepolrosteintritt		Lepolrostaustritt		
	CO-Gehalt	O <sub>2</sub> -Gehalt [%]	CO-Gehalt	O <sub>2</sub> -Gehalt [%]	Reduktion [%]
	[ppm]		[ppm]		
18.4. 2008	2010	2,4	220	9,9	81,7
17.6. 2008	1800	4,6	340	10,2	71,3
18.6. 2008	1410	5,8	170	10,2	83,0
Mittelwert	1740	4,3	240	10,1	78,7

 Tabelle 10:
 Messwerte mit Nachverbrennung

Vergleicht man nun den erreichten Wert für den CO-Gehalt am Lepolrostaustritt (durchschnittlich 240 ppm) mit den am Kamin gemessenen Emissionen für Basit 30 (993 mg/Nm<sup>3</sup> = 794,9 ppm) aus **Tabelle 1:** Vergleich des IST-Zustands mit den zukünftigen Grenzwerten für die Sinterprodukte Basit 30, HL 15 und HE 50, so lässt sich eine nicht





unwesentliche Differenz feststellen, die sich jedoch nur durch die sehr hohen Schwankungen der Messwerte erklären.

Umrechnung von mg/Nm<sup>3</sup> auf ppm:

$$ppm = \frac{mg}{Nm^3} * \frac{Molvolumen [mol/l]}{Molmasse [kg/mol]} = 993 * \frac{22,414}{28} = 794,9 ppm$$

Die Verbesserung der CO-Reduktion durch die Nachverbrennung am Lepolrost ist somit eindeutig bewiesen. Dennoch stellt sich die Frage, weshalb auch ohne Nachverbrennung eine CO-Reduktion von durchschnittlich fast 50% zwischen Lepolrostein- und –austritt stattfindet. Erklären lässt sich diese Tatsache mittels dem Boudouard-Gleichgewicht:



Abbildung 9: Boudouard-Gleichgewicht [43]

Unter dem Boudouard-Gleichgewicht versteht man das temperaturabhängige chemische Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff (C), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>).

#### $CO_2 + C \Leftrightarrow 2CO$

Bis ungefähr 400°C ist nur CO<sub>2</sub> vorhanden. Bei höheren Temperaturen steigt der Anteil von CO exponentiell an bis bei ca. 700°C gleich viel CO<sub>2</sub> und CO vorhanden ist. Bei weiter steigender Temperatur schwächt sich die Zunahme des Anteils von CO zwar sehr langsam ab, dennoch ist bei ungefähr 1000°C nur noch CO und kein CO<sub>2</sub> mehr vorhanden.

Aufgrund der Tatsache, dass die Heißgastemperatur beim Eintritt in den Lepolrost 800°C beträgt und durch das noch kalte Aufgabematerial bis zum Erreichen des Lepolrostaustritts auf 250°C heruntergekühlt wurde, tendiert das CO mit abnehmender Gastemperatur dazu während dem Durchgasen des Lepolrosts immer mehr CO<sub>2</sub> zu bilden.





Würde daher die CO<sub>2</sub>-Konzentration anstelle des CO-Gehaltes gemessen werden, so wird auffallen, dass diese beim Abkühlen des Gases im selben Maße ansteigt, wie das CO reduziert wird.

#### 4.6.2 Doppelte Gasführung

Das aus dem Drehrohrofen kommende Abgas wurde bis vor wenigen Jahren in "doppelter Gasführung" durch den Lepolrost durchgesaugt. Dabei wurde das feuchte Aufgabegut durch das heiße Abgas in der Trockenkammer vorgetrocknet und zugleich erhitzt. In der Heißkammer wurde das Gut abermals vom 700 - 900℃ h eißen Abgas durchströmt. Diese Gasführung konnte durch 2 separate Saugkammern unter dem Rost erzielt werden.



#### Abbildung 10: Doppelte Gasführung

Vorteile der doppelten Gasführung waren, dass das Aufgabegut am Lepolrost in 2 Stufen vom heißen Abgas aufgeheizt wurde und deshalb mit sehr hoher Temperatur in den Drehrohrofen eintreten konnte. Jedoch stellte sich bald heraus, dass dadurch der Zug im Ofen (Unterdruck) nicht mehr ausreichend war.

Aus diesem Grund wurde bereits vor einigen Jahren auf die einfache Gasführung zurückgegriffen.

#### 4.6.3 Einfache Gasführung

Bei der einfachen Gasführung wird der Abgasstrom einmalig durch die Rostschüttung am Lepolrost durchgesaugt und verlässt den Rost über die Lepolrostabgasleitung (Ballonleitung) mit einer Temperatur von knapp unter 300℃ [23, S.15].







#### Abbildung 11: Einfache Gasführung

Bei Betrieb der Brikettierung wird ein Teil des Heißgases vom Exhaustor 1 in den Härterost geblasen um die grünen Briketts zu trocknen. In diesem Fall ist die Austrittstemperatur des Abgases niedriger (knapp unter 200℃).

Dieser Abgasteilstrom gelangt über den Kanal "von C-Ventilator" in das Abgasreinigungssystem und wird in der Zyklongruppe 4 (2 parallele Zyklone, davon jedoch nur 1 in Betrieb) vom Grobstaub befreit [23, S.16].

## 4.7 Abgasreinigungssystem

Im Jahre 1984 wurde die 1974/1975 mit Elektrofiltern ausgestattete Rauchgasreinigung des Rotierofens durch eine Rauchgaswäsche nach dem TIMAG-RCE Verfahren ersetzt. Bei der Herstellung der rund 100 000 Tonnen Sintermagnesia in einem erdgas- bzw. koksgefeuerten Drehrohrofen fallen rund 125 000 Nm<sup>3</sup>/h Rauchgas an, die seit damals in einem kombinierten Verfahren entstaubt und entschwefelt werden. [25, S.260]

Noch bevor das Abgas in das eigentliche Abgasreinigungssystem eintritt findet eine grobe Vorentstaubung durch 7 sich unter dem Lepolrost befindende Zyklonabscheider statt. Jener Anteil, dessen Korndurchmesser < 1mm ist (Kauster) gelangt durch die "Zyklone zur Heißgasentstaubung" (auch: Kausterzyklone) über einen anschließenden Schneckenaustrag und den Elevator in einen Puffersilo der 4 vorhandenen Brikettpressen.






Abbildung 12: Schaubild Gaswaschanlage in der Zentralen Warte

# 4.7.1 Die Zyklon-Vorentstaubung

Das heiße Abgas vom Lepolrost teilt sich von der Ballonleitung (vom Rost kommend) zu 3 Teilen auf die Zyklongruppen 1 bis 3 auf. Dort findet in jeder Zyklongruppe durch 5 parallele Zyklone eine Vorentstaubung statt indem das Gas in eine Drehbewegung versetzt wird. Die auf die festen Gaspartikel wirkenden Zentrifugalkräfte beschleunigen diese radial nach außen. Der Gasstrom hingegen wird nach innen geleitet und abgeführt.

Aufgrund der in der Regel geringen Abscheideleistung werden Zyklonabscheider grundsätzlich nur zur Vorentstaubung eingesetzt [8, S.115]. Anhand der Ergebnisse der quantitativen Staubanalyse, welche am 17. April 2008 durchgeführt wurde, konnten jedoch Abscheidegrade zwischen etwa 92% bis 97% je Zyklongruppe ermittelt werden (Fall 1: alle Zyklone offen). Dadurch kann eine ausgehende Staubkonzentration von 3,2 g/Nm<sup>3</sup> durch die Zyklonentstaubung erzielt werden.

Die Auswertung der Ergebnisse kann dem Kapitel 10.5 Quantitative Staubmessung im Anhang entnommen werden.





	nach Gruppe 1	nach Gruppe 2	nach Gruppe 3	nach Gruppe 4	Ballonleitung (vorher)
Gasstrom [Nm <sup>3</sup> /h]	23 408	21 494	32 965	29 505	107 372
Konzentration [g/Nm <sup>3</sup> ]	4,1632	3,7711	2,1966	3,1748	57,9710
Abscheidegrad [%]	92,82	93,49	96,21	94,35	93,64 gesamt

Tabelle	11: Fraebnis	se Staubme	ssung (Fall	1. offen")
labelle			soung (i an	1. "Onch j

Es wurde vermutet, dass durch Schließen einiger Zyklone dieser Abscheidegrad noch verbessert werden kann. Aus diesem Grunde wurde durch Abschotten von 2 Zyklonen der Gruppe 1, 2 Zyklonen der Gruppe 2 sowie teilweises Schließen zweier Zyklone der Gruppe 3 die Messung am selben Tag erneut durchgeführt und lieferte folgende Ergebnisse:

	nach Gruppe 1	nach Gruppe 2	nach Gruppe 3	nach Gruppe 4	Ballonleitung (vorher)
Gasstrom [Nm <sup>3</sup> /h]	23 408	21 494	32 965	29 505	107 372
Konzentration [g/Nm <sup>3</sup> ]	3,2870	4,3189	1,6646	2,4616	56,2368
Abscheidegrad [%]	94,16	92,32	97,04	95,62	95,08 gesamt

Tatsächlich ist bis auf Ausnahme der Gruppe 2 eine geringe Verbesserung des Abscheidegrades zu erkennen. Dabei ist jedoch zu vermuten, dass dies eher auf einen Messfehler rückzuführen ist, der allgemeine Verbesserungstrend ist jedoch eindeutig. Bei geschlossener Fahrweise kann die Staubkonzentration auf 2,77 g/Nm<sup>3</sup> reduziert werden.

Die Tatsache, dass sich der Gesamtvolumenstrom der Ballonleitung nicht zu 4 gleichen Anteilen auf die Zyklongruppen aufteilt, lässt sich durch die geometrische Anordnung der Ballonleitung erklären.







Abbildung 13: Anordnung der Zyklone in den Zyklongruppen

Ein Fliehkraft-/Zyklonabscheider besteht im wesentlichen aus 4 Teilen: Einlaufzylinder (oben), Kegel (mittig), Partikelauffangbehälter (unten) und Tauchrohr (mittig, von oben herab im Einlaufzylinder angebracht).



Abbildung 14: Zyklon zur Vorentstaubung [26]





Im Einlaufzylinder wird das Gas-/Partikelgemisch durch tangentiales Einblasen auf eine Kreisbahn gebracht. Durch die Verjüngung des Kegels nimmt die Drehgeschwindigkeit dermaßen zu, dass die Partikel zur äußeren Wand sedimentieren und mit der Wandgrenzschichtströmung in spiralförmigen Bahnen entlang des Konus nach unten in den Staubbunker transportiert werden. Das Gas verlässt den Kegel durch das mittige Tauchrohr nach oben. Der abgeschiedene Staub wird mittels einer Förderschnecke ausgetragen und gelangt mit Hilfe einer Sauganlage über einen Elevator in die Brikettierung. [27, S.41]

Im Schaubild (**Abbildung 12:** Schaubild Gaswaschanlage in der Zentralen Warte) ist die Brikettierungsanlage nicht in Betrieb. Dies ist einerseits an der hohen Abgastemperatur vom Rost (300  $^{\circ}$ ) andererseits an der grün dargestellte n offenen Klappe, die ansonsten den Härterost-Abgasstrom vom Legpolrost-Abgasstrom trennt, zu erkennen. Wäre die Klappe geschlossen, wird sie im Schaubild waagrecht und rot angezeigt.

Anschließend werden die Abgasströme im sogenannten "Fuchs" wieder zusammengeführt und gelangen in das Wäschersystem.

# 4.7.2 Das Wäschersystem

Bei der Nasswäsche mit alkalischem Absorptionsmittel können neben SO<sub>2</sub> auch HCl, HF und Staub abgeschieden werden. Die häufigsten zur Anwendung kommenden Rauchgasentschwefelungsverfahren (RGE-Verfahren) sind jene mit Ca(OH)<sub>2</sub> oder CaCO<sub>3</sub>-Suspension als Absorbens. Bei diesem Verfahren entstehen jedoch große Mengen an CaSO<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub>-Schlamm, welcher nach der Oxidation als Gips ausfällt. [25, S.261]

In Zusammenarbeit mit der TU-Graz und der TIMAG-Hochfilzen konnte von der RCE Radenthein vor etwa 25 Jahren ein regenerativer Rauchgasentschwefelungs-Prozess auf MgO-Basis mit folgenden Vorteilen entwickelt werden [25, S.261]:

- Entschwefelungsgrad mit einem SO<sub>2</sub>-Gehalt im Reingas von etwa 15 mg/Nm<sup>3</sup>
- Chemisch einfache Prozessstufen
- Bildung wasserlöslicher Stoffe im Wäscherbereich ohne Belagsprobleme
- Verkaufsfähige Endprodukte wie Mg(OH)<sub>2</sub> bzw. MgO
- Sparsame Verwendung von Einsatzmaterial durch Recycling der Betriebsmittel
- Variabilität des MgO-haltigen Einsatzmaterials
- gleichzeitiger Entstaubungsgrad von über 95%

Dieses im Jahre 1984 von der TIMAG in Betrieb genommene System besteht noch heute und wurde lediglich von ursprünglich 3 auf heute 4 Venturiwäscher ausgebaut.







Abbildung 15: Venturiwäscher mit Multivaneteil [28]

Bei den Waschtürmen handelt es sich um Venturiwäscher mit nachgeschalteten Multivane-Systemen. Das Rauchgas tritt mit knapp 100℃ in den Wäscher ein, durchströmt das Venturirohr und erreicht im engsten Querschnitt des Rohres (Kehle) seine höchste Geschwindigkeit und den niedrigsten Druck. An dieser Stelle wird das Staub-Gas-Gemisch mit der Waschsuspension über 2 Düsenebenen in Kontakt gebracht, indem durch die hohe Relativgeschwindigkeit ein Wasserschleier entsteht. Im nachfolgenden Diffusor wird die Gasgeschwindigkeit verringert. Dabei bilden sich Tropfen, die die Staubteilchen enthalten [29, S.14].

Als Waschsuspension wird im Werk Hochfilzen der Überlauf des Trübebeckens verwendet, auf dessen Funktion später noch genauer eingegangen wird.

Im Venturiteil erfolgt die Hauptabscheidung von Staub und Schwefeloxiden. Die Druckdifferenz bzw. der Gasstrom wird mittels eines im Venturihals angeordneten Verstellkonus geregelt.

Durch zusätzlich eingedüste Waschsuspension findet im Multivaneteil die Rest-SO<sub>2</sub>-Abscheidung statt. Der oberste Einbau im Multivaneteil fungiert als Tropfenabscheider um die verwendete Suspension nicht mit dem wasserdampfgesättigten Reingas mit auszutragen. Das Reingas wird anschließend mit einer Resttemperatur von etwa 40°C in den Kamin geleitet. [25, S.262]





Die drucklose Zuführung des Wassers mittels einer Überlaufkehle und die Einstellbarkeit des Druckverlustes mittels eines im Venturihals angeordneten Verstellkonus gelten als besondere Merkmale des RÜSKAMP-Venturiwäschers. [24, S.2]

Würde es sich beim Venturiteil um einen allgemein gebräuchlichen Venturiwäscher handeln, so könnte ein höherer Entstaubungsgrad erzielt werden, indem man die Waschsuspension durch die selbe Menge an Wasser ersetzt. Der in diesem Wäschersystem eingebaute Venturiwäscher ist im Gegensatz zu klassischen Venturiwäschern jedoch so ausgelegt, dass er in erster Linie nicht zur Entstaubung, sondern zur Erzeugung feinster Tropfen dient. Eine Fahrweise mit Wasser anstelle Suspension würde deshalb die Entstaubung nicht wirklich verbessern.

# 4.7.3 SO<sub>2</sub>-Absorptionschemismus

Der Flugstaub aus der Sintermagnesiaherstellung enthält sehr große Mengen an reaktivem MgO. In Verbindung mit Wasser liefert dieser "Kauster" eine alkalische Mg(OH)<sub>2</sub>-Suspension in welcher SO<sub>2</sub> als lösliches MgSO<sub>3</sub> absorbiert wird und durch zusätzlich absorbierten Sauerstoff zu MgSO<sub>4</sub> oxidiert. [25, S.262]

Die chemischen Vorgänge bei der Gaswäsche nach dem RCE-Verfahren lassen sich folgendermaßen zusammenfassen [25, S.266]:

2 MgO (fest) + 2 H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  2 Mg(OH)<sub>2</sub> (fest)  $\rightarrow$  2 Mg<sup>2+</sup> + 4 OH<sup>-</sup> (gelöst)

 $2 \text{ SO}_2(g) \rightarrow 2 \text{ SO}_2(\text{gelöst})$ 

 $2 \text{ SO}_2 \text{ (gelöst)} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 2 \text{ SO}_3^{2-} \text{ (gelöst)}$ 

 $O_2(g) \rightarrow O_2(gelöst)$ 

 $O_2$  (gelöst) + 2  $SO_3^{2-}$  (gelöst)  $\rightarrow$  2  $SO_4^{2-}$ 

 $4 \text{ H}^+ + 4 \text{ OH}^- \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O}$ 

Die Bruttoreaktion lautet: 2 MgO (fest) + 2 SO<sub>2</sub> (g) + O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  2 MgSO<sub>4</sub> (gelöst)

Die entstehende MgSO<sub>4</sub>-Sole ist gut wasserlöslich (bis 2,2 mol/l = 265 g/l MgSO<sub>4</sub> bei 50 $^{\circ}$ C), weshalb weder Verkrustungs- noch Belagsprobleme im Wäscher selbst auftreten und die Suspension als "Wäschertrübe" wieder in das Trübebecken zurückgeleitet werden kann [25, S.266].







#### Abbildung 16: Kreislauf Trübebecken – Eindicker

Vom großen Trübebecken wird die entstandene MgSO<sub>4</sub>-Lösung weiter in das kleine Trübebecken gepumpt. Diese Fördermenge wird als "Schlammabzug" kontinuierlich gemessen und beträgt in der Regel zwischen 8 und 10 m<sup>3</sup>/h, da zusätzlich über eine Schwimmer-Regelung Frischwasser zugeleitet wird um die Feststoffkonzentration annähernd konstant zu halten. Neben der Trübe-Durchsatzmessung werden an dieser Stelle auch der pH-Wert der Suspension sowie der Salzgehalt (über Leitfähigkeit) bestimmt.

Der Salzgehalt der Trübe ist wesentlich, da er bei Einsatz der Trübe in der Brikettierung für die Festigkeit der hergestellten Briketts verantwortlich ist. Die Messung erfolgt in diesem Fall jedoch nicht über eine Konzentrationsmessung, sondern über die Ermittlung der Leitfähigkeit in mS/cm<sup>2</sup>.

Vom kleinen Trübebecken wird ein Großteil der Trübe (14 bis 16 m<sup>3</sup>/h) in den Eindicker weitergeleitet. Ebenfalls in den Eindicker gelangen das Kaminwasser (ca. 1 m<sup>3</sup>/h) und das Stopfbuchsenwasser (ca. 0,9 m<sup>3</sup>/h) aus den Pumpen. Im Eindicker soll durch die verringerte Fließgeschwindigkeit die Trübe sedimentieren, der klare Überlauf wird in den Klärteich geleitet.







Abbildung 17: Rundeindicker mit Krählwerk [30, S.95]

Zum Schlammräumen auf dem nach innen geneigten Boden sowie zur Verbesserung der Schlammeindickung dient ein sich langsam drehendes Krählwerk [30, S.95].

#### "Krählwerk: ... Gatter im Eindicker, meist mit Räumeinrichtung" [31]

Die Trübe mit erhöhter Feststoffkonzentration wird wieder zum kleinen Trübebecken hin abgezogen um in der Brikettierung als Bindemittel eingesetzt zu werden. Hierzu werden permanent etwa 3 m<sup>3</sup>/h weitergepumpt. Selbst in der Zeit in der die Brikettierungsanlage nicht betrieben wird muss stets ein bestimmter Volumenstrom im Kreislauf gepumpt werden um ein Verstopfen der Leitungen zu verhindern.

In den Trübebecken selbst wird permanent ein Teilstrom im Kreislauf gefahren und zusätzlich sorgt im großen Becken ein Rührwerk für Turbulenz um ein Absetzen der Feststoffpartikel zu verhindern.

Der Zulauf vom großen in das kleine Trübebecken ist produktabhängig und beträgt für HL 15 10 m<sup>3</sup>/h und für die Herstellung von Basit 30 8 m<sup>3</sup>/h.

Jedoch war der Erfolg dieses Eindickers nicht von Dauer. In immer geringeren Zeitabständen musste der Eindicker von Hand abgelassen werden und war auch im normalen Betriebszustand sehr störanfällig und zeigte nur geringe Wirkung. Aus diesem Grunde wird im Jahr 2009 der Eindicker durch eine Kammerfilterpresse ersetzt.

Grundsätzlich werden Kammerfilterpressen zur Fest-Flüssig-Trennung schlammhaltiger Abwässer eingesetzt. Kammerfilterpressen bestehen aus mehreren Kammern, die jeweils mit einem Filtertuch überzogen sind. Durch Unterdruck wird die zu entwässernde Suspension durch den Tuchfilter in das Innere der Kammer gesaugt, darin enthaltene Feststoffe werden zurückgehalten und bilden einen Filterkuchen. In bestimmten periodischen Abständen werden die Kammern auseinandergezogen, der angelagerte Feststoff löst sich und fällt ab. Zusätzlich wird heutzutage bei modernen Filterpressen der Kuchen ausgepresst. [32]







Abbildung 18: Kammerfilterpresse [67, S.178]

# 4.7.4 Charakteristische Daten des Wäschersystems

Das am Standort Hochfilzen bestehende Wäschersystem zeichnet sich durch folgende Kenngrößen aus:

- Kapazität eines Waschturms: 50 000 Nm3/h
- Durchsatz an Suspension: 90 m<sup>3</sup>/h
- Verweilzeit der Suspension im gesamten Wäscherkreislauf: 20 h

Die durch dieses Verfahren erzielbare Staubabscheidung ist stark vom Druckverlust im Venturiteil abhängig, während die SO<sub>2</sub>-Absorption durch den pH-Wert der Waschsuspension beeinflusst wird. Dieser beträgt im Normalfall 8,5 und kann durch Variation des (Kauster-) Staubangebotes gesteuert werden (Toleranzbereich: 6,8 bis 9,5). [25, S.262]

Der im Werk Hochfilzen durch das bestehende Wäschersystem erzielbare Staubabscheidegrad liegt bei etwa 95%.





Tabelle 13: Staubabscheidegrade der bestehenden F	Rauchgasreinigung (Basit 30)
---	------------------------------

	Staubbeladung	Staubbeladung	berechneter
	[g/Nm³]	[mg/Nm³]	Abscheidegrad [%]
Ballonleitung	57,971		-
nach Zyklongruppen	3,687	3687	93,64
nach Wäschersystem		156,4	95,76





# 5 Emissionsmessungen

Als Emissionen werden die von Anlagen an die Umwelt abgegebenen Luftverunreinigungen (Gase und Stäube) bezeichnet.

Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Wärme- oder Kraftgewinnung können die verschiedenartigsten Schadstoffe entstehen. Art und Menge der Emissionen hängen dabei vom eingesetzten Brennstoff und von der Verbrennungsführung ab. [22, S.14]

Die Verbrennung von Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> verläuft über das Zwischenprodukt CO. Bei zu geringer Verbrennungstemperatur, zu geringer Verweilzeit in der Flamme oder bei Luftmangel kann ein Teil des CO ins Abgas gelangen. [22, S.17]

Staubemissionen entstehen durch die Freisetzung von mineralischen Brennstoffbestandteilen. Bei Ölfeuerungen können die vorgeschriebenen Staubemissions-Grenzwerte auch ohne Entstaubungseinrichtungen eingehalten werden, während bei Kohlefeuerungen der Einsatz von Staubabscheidern unbedingt erforderlich ist.

Je nach Umwandlungsstadium der Brennstoffe formen sich auch die organischen Schwefelbestandteile in unterschiedliche Verbindungen um. Je älter die Stoffe, desto mehr wurden die Bestandteile im Laufe der Zeit mineralisiert [22, S.25]. Bei der Bestimmung der SO<sub>2</sub>-Emissionen ist nur ein Teil des mit dem Brennstoff zugeführten Schwefels in den Abgasen als SO<sub>2</sub> wiederzufinden. Der nicht als SO<sub>2</sub> emittierte Schwefel kann entweder in die Asche eingebunden (abhängig von der Verbrennungstemperatur und den Ascheeigenschaften) oder als SO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>S emittiert werden [22, S.29].

In gasförmigen Brennstoffen (z.B. Erdgas) kommt Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff  $H_2S$  vor. [22, S.27]

Stickstoffoxide entstehen bei Verbrennungsprozessen bei hohen Temperaturen durch Oxidation des Stickstoffs der Verbrennungsluft und durch Oxidation des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs (Petrolkoks = 1,8%). Gebildet wird zuerst Stickstoffmonoxid, welches sich bei ausreichend vorhandenem Sauerstoff in den Abgasen nach der Verbrennung zu  $NO_2$  umwandelt. NOx-Emissionen (NO +  $NO_2$ ) werden in Massenkonzentrationen  $NO_2$  angegeben. Man unterscheidet 3 Mechanismen der NO-Entstehung: thermisches, promptes und Brennstoff-NO. [22, S.30]

Für die Bildung von thermischem NO ist die während der Verbrennung verfügbare Konzentration an Sauerstoffatomen verantwortlich, während bei sauerstoffarmer Verbrennung bzw. im sauerstoffarmen Bereich von Flammen mit molekularem Stickstoff über Brennstoffradikale das sogenannte "prompte NO" gebildet wird. Die Oxidation der im Brennstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen läuft bereits bei niedrigen Temperaturen ab und nimmt mit steigendem Luftüberschuss zu. [22, S.30]





Die Auswahl eines Messverfahrens für Luftverunreinigungen hängt davon ab, welcher Schadstoff gemessen werden soll, welche Eigenschaften dieser aufweist und welche Informationen aus den Messwerten gewonnen werden sollen. [22, S.190]

Bei der Messtechnik ist zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messverfahren zu unterscheiden. Ob diskontinuierliche Einzelmessungen durchgeführt werden können, oder ein kontinuierlich arbeitendes Messgerät eingesetzt werden muss hängt neben den verfügbaren messtechnischen Möglichkeiten auch von der Zielsetzung der Messung ab. [22, S.190]

Vom 25. bis 27. September 2006 wurde im Werk Hochfilzen eine umfangreiche Emissionsmessung durchgeführt. Hierbei wurden die Rauchgas- und Staubkonzentrationen der Messkomponenten SO<sub>2</sub>, NOx, CO, CO<sub>2</sub>, Gesamt C, Staub, Temperatur und begleitend Volumenstrom und Abgasfeuchte im Abluftstrom gemessen.

Alle Analysen von gas- und dampfförmigen Emissionen wurden für die Herstellung der Sinterprodukte HL 15, Basit 30 und HE 50 über einen Zeitraum von jeweils einem Tag durchgeführt. Die Staubkonzentration wurde anhand der Produktion von HE 50 diskontinuierlich bestimmt.

# 5.1 Messergebnisse

# 5.1.1 Betriebsbedingungen während der Messung [33]

Volumendurchsatz: 130 630 – 132 050 Bm³/h
 98 939 – 99 610 Nm³/h feucht
 85 710 – 87 150 Nm³/h trocken

Volumenstromfehler: <12 – 20%

- Feuchtegehalt: 109 129 g/Nm<sup>3</sup> trocken
- Abgasgeschwindigkeit: 9,5 9,6 m/s
   Abmessung des Abluftrohres in Höhe des Messquerschnitts: d = 2,2 m
- Abgastemperatur: 48 52℃ trocken 47 – 51℃ feucht

# 5.1.2 Ergebnisse kontinuierliche Emissionsmessung [33]

Die folgenden Ergebnisse stellen Messbereiche bzw. Mittelwerte aus einer Vielzahl von Messwerten dar. Die für die kontinuierlichen Emissionsmessungen verwendeten Messgeräte lieferten alle 10 Sekunden einen Messwert.





HL 15	Konzentration	Mittelwert	Bezugswert	Massenstrom
	[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	10Vol% O <sub>2</sub>	[kg/h]
SO <sub>2</sub>	0 – 126	52,3	83,4	4,54
NOx	16 – 2 234	619,9	988,2	53,84
CO <sup>*)</sup>	76 - 3 000	1 705	2718	>148
Gesamt C	0 – 22	2,2	3,5	0,19
CO <sub>2</sub> [Vol%]	8,2 – 12,7	10,3		
O <sub>2</sub> [Vol%]	12,8 – 15,6	14,1		

Taballa 11. Ergebnisse	Emissionsmessung HI	15 (25	Sentember	2006)
Tabelle 14. Elyebilisse	Emissionsmessurg m	. 10 (20.	September	2000)

 Tabelle 15: Ergebnisse Emissionsmessung Basit 30 (26. September 2006)

Basit 30	Konzentration	Mittelwert	Bezugswert	Massenstrom
	[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	10Vol% O <sub>2</sub>	[kg/h]
SO <sub>2</sub>	0 – 28	17,1	26,1	1,49
NOx	43 – 2 052	663,7	1014	57,81
CO <sup>*)</sup>	27 - 3 000	650	993	57
Gesamt C	0 - 6	1,9	2,9	0,17
CO <sub>2</sub> [Vol%]	11,0 – 15,1	12,4		
O <sub>2</sub> [Vol%]	12,3 – 14,9	13,8		

Tabelle 16: Ergebnisse Emissionsmessung HE 50 (27. September 2006)

HE 50	Konzentration	Mittelwert	Bezugswert	Massenstrom
	[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	10Vol% O <sub>2</sub>	[kg/h]
SO <sub>2</sub>	0 – 24	17,6	30,7	1,51
NOx	13 – 2 095	759,9	1326,8	65,12
CO <sup>*)</sup>	21 - 3 000	129	225,2	11
Gesamt C	1 – 4	1,3	2,3	0,11
CO <sub>2</sub> [Vol%]	7,6 – 12,4	8,8		
O <sub>2</sub> [Vol%]	12,6 – 15,5	14,7		

<sup>\*)</sup> Der verwendete CO-Analysator ist nur bis 2 800 mg/Nm<sup>3</sup> trocken linearisiert und kann nur Konzentrationen bis ca. 3 000 mg/Nm<sup>3</sup> trocken erfassen. Messwerte größer 3 000 mg/Nm<sup>3</sup> trocken wurden wie Ausreißer behandelt und bei der Mittelwertbildung vernachlässigt.





# 5.1.3 Ergebnisse diskontinuierliche Staubmessung

Die Ermittlung der Staubbelastung wurde durch den hohen Feuchtegehalt im Abgas erschwert, da der Filter zu stark durchnässt war. Erst durch den Einsatz einer Begleitheizung war eine Probenahme von zweimal 20 Minuten möglich. Die kurze Probenahmedauer führt zu einer Messunsicherheit von bis zu 30%.

Tabelle 17:	: Ergebnisse	Staubmessung	HE 5	0
-------------	--------------	--------------	------	---

HE 50	Zeit [min]	Konzentration	O <sub>2</sub>	Bezugswert	Massenstrom
	2010 [11111]	[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	[Vol%]	10Vol% O <sub>2</sub>	[kg/h]
	20	103,5			8,87
	20	79,5			6,81
Mittelwert	20	91,5	14,7	159,8	7,84

Bei weiteren Abgasanalysen am 11. und 16. Juni 2008 konnten die Staubkonzentrationen für die Herstellung von HL15 und Basit 30 ermittelt werden [34, S.11]:

Tabelle 18:	Ergebnisse	Staubmessung HL15
-------------	------------	-------------------

HI 15 11 06 08	Konzentration	O <sub>2</sub>	Bezugswert	Massenstrom
	[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	[Vol%]	10Vol% O <sub>2</sub>	[kg/h]
Zeitraum 1	115,7			10,1
Zeitraum 2	256,5			22,3
Zeitraum 3	68,3			5,9
Mittelwert	146,9	14,6	252,5	12,8

Tabelle 19: Ergebnisse Staubmessung Basit 30

Basit 30	16.06.08	Konzentration	O <sub>2</sub>	Bezugswert	Massenstrom
Dasit 00		[mg/Nm³] <sub>trocken</sub>	[Vol%]	10Vol% O <sub>2</sub>	[kg/h]
Zeitraum	า 1	143,1			13,3
Zeitraum 2		106,7			9,9
Zeitraum 3		78,6			7,3
Mittelwert		109,5	13,3	156,4	10,2





# 5.2 Bilanzen

Das Grundprinzip von Bilanzen ist sehr einfach: "Die Summe der eintretenden Ströme ist gleich der Summe der austretenden Ströme". Dennoch gibt es 2 wesentliche Regeln, die beachtet werden müssen.

Regel 1: für alle Ströme die selben Einheiten verwenden





Abbildung 19: Festlegung der Bilanzgrenze

# 5.2.1 Schwefelbilanz

# 5.2.1.1 Basit 30

Bei der Produktion von Basit 30 erfolgt der Schwefeleintrag in die Anlage über den Gehalt im Rohstein (0,12% Schwefel) sowie durch den Einsatz von Petrolkoks (4 % Schwefel).

Dieser Schwefel gelangt beim Brennen des Sinters beinahe zur Gänze als SO<sub>2</sub> bzw. Staub ins Abgas, der geringe Schwefelgehalt des Sinterproduktes (< 0,005%) wird für weitere Berechnungen vernachlässigt.

Während dem Prozess fällt eine große Menge an Ofenstaub an, welcher zu Briketts verarbeitet wird. Bei der Herstellung von Basit 30 können etwa 17 t/h Briketts mit einem Schwefelgehalt von 0,76% hergestellt werden, benötigt werden jedoch nur 11,94 Tonnen. Diese Differenz wird über die Produktion von HL 15 ausgeglichen. Um diese Überproduktion in der Bilanz zu verdeutlichen wurde so gerechnet, als ob die im Prozess eingesetzten Briketts aus dem Lager entnommen werden und die hergestellten Briketts nicht als





Kreislauflast dem Ofenprozess wieder aufgegeben werden, sondern in das Brikettlager befördert werden.

Der angenommene Schwefelgehalt von 0,76% ergibt sich aus der Tatsache, dass Briketts zu 30% aus Kauster (2,4% Schwefel) und 70% Rohmagnesit (0,12% Schwefel) bestehen.

Der in den Venturi- und Multivanewäschern ausgewaschene Schwefel gelangt als gelöstes Magnesiumsulfat in den Klärteich. Laboruntersuchungen in den Jahren 2006 sowie 2007 ergaben, dass bei der Produktion von Basit 30 etwa 8,1 m<sup>3</sup>/h Trübe mit einem MgSO<sub>4</sub> Gehalt von durchschnittlich 37,6 g/l anfallen. Zusätzlich muss der Feststoffanteil von 38,3 g/l Trübe berücksichtigt werden. Dieser Feststoff (Staub) weist einen Schwefelgehalt von 2, 4% auf.

Etwa 3 m<sup>3</sup>/h Trübe werden der Brikettierung als Bindemittel zugegeben. Der darin enthaltene Schwefel (9 kg/h) wird in der Bilanz nicht berücksichtigt, da es sich hierbei um eine Kreislauflast handelt.

Jener Schwefelanteil der als SO<sub>2</sub> im Abgas das System über den Kamin verlässt beträgt laut **Tabelle 15:** Ergebnisse Emissionsmessung Basit 30 17,1 mg/Nm<sup>3</sup>. Dies entspricht einem emittierten SO<sub>2</sub> Massenstrom von 2,137 kg/h (1,07 kg/h elementarer Schwefel).

Jener Staubanteil, welcher nicht über die Brikettierung im Kreislauf geführt wird, gelangt ebenfalls mit dem Abgas aus dem System. Der Schwefelgehalt der Staubemissionen beträgt 2,4%. Bei einer insgesamt anfallenden Staubmenge von etwa 88 mg/Nm<sup>3</sup> entspricht dies einem Schwefelmassenstrom von 0,25 kg/h.

	Materialstrom [kg/h]		Schwefel-	Schwefel -
			Gehalt [%]	Strom [kg/h]
INPUT	27 600 kg/h Rohstein		0,12	33,12
	11 900 kg/h Briketts		0,76	90,74
	2 190 kg/h Petrolkoks		4	87,6
				Σ 211,46
<u>OUTPUT</u>	5 100 kg/h Kauster		2,4	122,4
	304,56 kg/h MgSO <sub>4</sub>	8,1 m³/h Trübe à 37,6 kg/m³ MgSO4	26,67	81,22
	310,23 kg/h MgO-	8,1 m³/h Trübe à 38,3 kg/m³ MgO-	2,4	7,44
	Feststoff	Feststoff		
	2,052 kg/h SO <sub>2</sub>	120 000 Nm <sup>3</sup> /h Abgas à 17,1 mg/Nm <sup>3</sup> SO <sub>2</sub>	50	1,03
	1,056 kg/h Staub	120 000 Nm³/h Abgas à 88 mg/Nm³ Staub	2,4	0,25
	13 000 kg/h Sinter		0	0
				Σ 212,34
			Differenz	6,57

Tabelle 20: Schwefelbilanz Basit 30 Produktion

Die auftretende Differenz (Bilanzunschärfe von 3,1%) ergibt sich daraus, dass keine der in die Bilanz einfließenden Messgrößen über das Jahr hinweg konstant bleibt. Viele davon





(Trübemessung, Abgasmessung...) werden nur diskontinuierlich erfasst und können somit nicht als 100% repräsentativ für das gesamte Bilanzjahr angenommen werden. Da jedoch keine weiteren Messergebnisse vorliegen muss die Jahresbilanz mit diesem Momentaufnahmen erstellt werden.

#### 5.2.1.2 HL 15

Bei der HL 15 Produktion gelangt der Schwefel über die "HL 15 Briketts" (0,76% Schwefel) sowie den Brennstoff ins System.

Im Gegensatz zu der Basit 30 Produktion werden bei der Herstellung von HL 15 mehr Briketts benötigt, als aus dem anfallenden Ofenstaub hergestellt werden können. Dadurch kann nun die Überproduktion an Briketts aus der Basit 30 Produktion ausgeglichen werden.

Bei der HL 15 Produktion beträgt der MgSO<sub>4</sub>-Gehalt der abgeleiteten 13,2 m<sup>3</sup> Trübe annähernd konstant 52,2 g/l, der Feststoffanteil etwa 54,5 g/l. Dies entspricht in Summe einem Schwefelmassenstrom von 201 kg/h.

Ein geringer Anteil an SO<sub>2</sub> wird im Abgas über den Kamin emittiert. Laut **Tabelle 14:** Ergebnisse Emissionsmessung HL 15 beträgt der Gehalt an emittiertem SO<sub>2</sub> im Falle der HL 15 – Produktion 52,3 mg/Nm<sup>3</sup>.

Der Schwefelmassenstrom in den Staubemissionen liegt mit rund 0,26 kg/h nur knapp über jenem bei der Basit 30 Herstellung.

	Materialstrom		Schwefel-	Schwefel -
			Gehalt [%]	Strom [kg/h]
INPUT	33 700 kg/h Briketts		0,76	256,12
	1 810 kg/h Petrolkoks		4	72,4
				Σ 328,52
	4 950 kg/h Kauster		24	118.8
001101	680 04 kg/h MaSO	13.2 m <sup>3</sup> /h Trübe à 52.2 ka/m <sup>3</sup> MaSO	26.67	183.7
	009,04 kg/11 Mg304	15,2 III /II TIUDE a 52,2 kg/III Wg504	20,07	105,7
	718,08 kg/h MgO-	13,2 m³/h Trübe à 54,4 kg/m³ MgO-	2,4	17,26
	Feststoff	Feststoff		
	6,276 kg/h SO <sub>2</sub>	120 000 Nm³/h Abgas à 52,3 mg/Nm³ SO <sub>2</sub>	50	3,14
	1,08 kg/h Staub	120 000 Nm³/h Abgas à 90 mg/Nm³ Staub	2,4	0,26
	14 300 kg/h Sinter		0	0
				Σ 323,2
			Differenz	5,32

Tabelle 21: Schwefelbilanz HL 15 Produktion

Im Fall der HL 15 Produktions-Bilanz ergibt sich eine Unschärfe von 1,6%.





Werden Brikettinput und Kausteranfall/Brikettoutput für die Herstellung eines der beiden Produkte betrachtet, so kann sich keine "0-Bilanz" ergeben da eine Brikettüber-/unterproduktion besteht. Dies bedeutet, dass bei der Produktion von Basit 30 nur 11,94 Tonnen Briketts pro Stunde eingesetzt werden, jedoch ganze 5,1 Tonnen Kauster pro Stunde anfallen, die für die Herstellung von 17 Tonnen Briketts reichen.

Bei der Produktion von HL15 hingegen werden 33,7 Tonnen Briketts pro Stunde eingesetzt, es können aber mit den anfallenden 4,95 Tonnen Kauster pro Stunde nur 16,5 Tonnen Briketts erzeugt werden.

Diese Differenz lässt sich durch ein Pufferlager ausgleichen. Bei der Herstellung von Basit 30 füllt sich dieses Staublager, da eine "Brikettüberproduktion" von 5,06 Tonnen pro Stunde besteht, bei der Produktion von HL15 ("Brikettunterproduktion" von 17,2 t/h) wird Staub aus diesem Lager brikettiert.

Würde nun die selbe Menge der beiden Sinterarten produziert werden (z.B.: 1 Woche lang Basit 30 und anschließend 1 Woche lang HL15) so kann ja dennoch die Überproduktion von 5,06 Tonnen eine Unterproduktion von 17,2 Tonnen nicht ausgleichen.

Damit sich die Gesamtlagerbilanz über das Jahr 2007 dennoch ausgleicht, müssen die Produktionskapazitäten der beiden Produkte in diesem Jahr bekannt sein.

Tabelle 22: Produktionsverhältnis Basit 30 zu HL 15

Produktionskapazität	Tonnen pro Jahr	Tonnen pro Stunde	Stunden pro Jahr
Basit 30	77 000	13	5923,1
HL15	25 000	14,3	1748,3

Aus dem Verhältnis der Stunden, in denen im Jahr 2007 das Sinterprodukt Basit 30 bzw. HL15 erzeugt wurde, zeigt sich, dass sich die Lagerbilanz über das ganze Jahr gerechnet tatsächlich ausgeht.

 $\frac{Brikett \ddot{u} berproduktion (Basit 30)*Jahresstundenleistung Basit 30}{Brikettunterproduktion (HL15)*Jahresstundenleistung HL15} = \frac{5,06*5923,1}{17,02*1748,3} = 0,9967$ 





Die Gesamtbilanz für Schwefel ergibt sich somit zu:

Tabelle 23:	Gesamtbilanz	Schwefel 2007
-------------	--------------	---------------

	Materialstrom [t/a]		Schwefel-	Schwefel -
			Gehalt [%]	Strom [t/a]
INPUT	163 478 t/a Rohstein		0,12	196 t/a
	129 403 t/a Briketts		0,76	983 t/a
	16 136 t/a Petrolkoks		4	645 t/a
				Σ 1824 t/a
			0.4	000.1/
001901	38 862 t/a Kauster		2,4	933 t/a
	3009 t/a MgSO <sub>4</sub>	71055 m³/a Trübe à 40,93 kg/m³ MgSO₄	26,67	803 t/a
	3093 t/a MgO (fest)	71055 m³/a Trübe à 41,97 kg/m³ MgO (fest)	2,4	74 t/a
	23 t/a SO <sub>2</sub>	920 568 000 Nm³/a Abgas à 25,1 mg/Nm³	50	11,5 t/a
	8 t/a Staub	920 568 000 Nm³/a Abgas à 88,5 mg/Nm³	2,4	0,2 t/a
	102 000 t/a Sinter		0	0
				Σ 1821,7 t/a
			Different	224/2
			Dimerenz	2,3 t/a



Abbildung 20: Sankey Diagramm Schwefelbilanz 2007





# 5.2.2 Stickstoffbilanz

### 5.2.2.1 Basit 30

Die Hauptquelle für Stickstoffeinträge in das System stellt der Frischlufteintrag (rund 105 000 Nm<sup>3</sup>/h) am Ende des Kühlrohres dar. Die Zusammensetzung der Frischluft wird näherungsweise mit 21% Sauerstoff und 79% Stickstoff ( $\rho = 1,17 \text{ kg/Nm}^3$  bei 1 bar und 15°C) angenommen. Bei Normbedingungen (1,013 bar / 0°C) entspricht die Dichte einem Wert von 1,25 kg/Nm<sup>3</sup>. Der Stickstoff-Massenstrom beträgt somit 103 687,5 kg/h.

Am Brenner selbst werden gemeinsam mit dem Erdgas und dem Petrolkoks zusätzlich etwa 8000 Nm<sup>3</sup>/h Primärluft zugeführt, deren Anteil am Gesamtmassenstrom 7900 kg/h beträgt.

Ebenfalls wesentlich für die Erstellung einer Stickstoffbilanz ist die Kenntnis der Falschlufteinträge, welche nicht gänzlich verhindert werden können und im Werk Hochfilzen an folgenden Stellen der Anlage ein Problem darstellen [7, S.2]:

- Abdichtung Kühlrohreinlauf
- Abdichtung Brennrohrauslauf (Ausnahme: keine Falsch- sondern Sekundärluft)
- Pendelklappe Brennrohreinlauf (oben und unten)
- Mannloch Briketts Überlauf
- Öffnungen Rost (Kamera und Scheinwerfer)

Anhand einer Messung im Oktober 2007 konnte ermittelt werden, dass der Falschluftanteil etwa 2,6% des Gesamtgasstroms einnimmt [7, S.3].

Bei einer stündlich anfallenden Abgasmenge von 120 000 Nm<sup>3</sup>/h entspricht der Falschluftanteil etwa 3120 Nm<sup>3</sup>/h.

Neben den Lufteinträgen gelangt Stickstoff über den im Petrolkoks gebundenen Stickstoff (1,8%) ins System.

Stickstoff verlässt die Anlage ausschließlich über den Kamin. Die NOx-Menge im Abgas des Kamins beträgt laut **Tabelle 15:** Ergebnisse Emissionsmessung Basit 30 663,7 mg/Nm<sup>3</sup> (79,64 kg/h NOx) bei der Produktion von Basit 30. Bei einem NO-Anteil von etwa 95% im NOx bei üblichen Feuerungsprozessen entspricht dies einem N<sub>2</sub>-Massenstrom von 67 kg/h.

Die Menge an Luftstickstoff  $N_2$  im Abgas ergibt sich aus den Volumsanteilen von  $CO_2$  (10,3%) und  $O_2$  (13,8%) als Ergänzung auf 100%. Somit kann von einem  $N_2$ -Gehalt von 75,9 Vol% ausgegangen werden.

Bei einem Gesamtgasstrom von 120 000 Nm³/h ergibt sich für den Luftstickstoff ein Volumenstrom von 91 080 Nm³/h und somit ein Massenstrom von rund 113 850 kg/h.





Tabelle 24:	Stickstoffbilanz	Basit 30	Produktion
-------------	------------------	----------	------------

	Materialstrom	N <sub>2</sub> -Gehalt	N <sub>2</sub> -Volumen-	Gasdichte	N <sub>2</sub> -Massen-
		[%]	strom [Nm³/h]	[kg/Nm³]	strom [kg/h]
<u>INPUT</u>	105 000 Nm³/h Frischluft	79	82 950	1,25	103 687,5
	8 000 Nm³/h Primärluft	79	6 320	1,25	7 900
	3 120 Nm³/h Falschluft	79	2 464,8	1,25	3 081
	2 190 kg/h Petrolkoks	1,8			78,8
					Σ 114 747,3
<u>OUTPUT</u>	79,6 kg/h NOx	85			67,7
	N <sub>2</sub> in 120 000 Nm³/h Abgas	75,9	91 080	1,25	113 850
					Σ 113 917,7
				Differenz	829,6

Die Differenz von 829,6 kg/h  $N_2$  entspricht einer Bilanzunschärfe von 0,72%.



Abbildung 21: Stickstoff – Sankeydiagramm (Basit 30)





### 5.2.2.2 HL 15

Die Berechnung der Stickstoffbilanz für die HL 15 Produktion kann analog jener der Basit 30 Herstellung vorgenommen werden.

	Materialstrom	N <sub>2</sub> -Gehalt	N <sub>2</sub> -Volumen-	Gasdichte	N <sub>2</sub> -Massen-
		[%]	strom [Nm³/h]	[kg/Nm³]	strom [kg/h]
<u>INPUT</u>	105 000 Nm³/h Frischluft	79	82 950	1,25	103 687,5
	8 000 Nm³/h Primärluft	79	6 320	1,25	7 900
	3 120 Nm³/h Falschluft	79	2 464,8	1,25	3 081
	1 810 kg/h Petrolkoks	1,8			65,2
					Σ 114 733,7
<u>OUTPUT</u>	74,4 kg/h NOx	85			63,2
	N <sub>2</sub> in 120 000 Nm³/h Abgas	75,6	90 720	1,25	113 400
					Σ 113 463,2
				Differenz	1270,5

Tabelle 25: Stickstoffbilanz HL 15 Produktion

Die auf den ersten Blick recht groß wirkende Differenz von 1270,5 kg/h  $N_2$  entspricht einer Bilanzunschärfe von 1,1%.



#### Abbildung 22: Stickstoff – Sankeydiagramm (HL 15)

Übers ganze Jahr 2007 betrachtet ergibt sich, unter Zuhilfenahme der Jahresstundenleistungen (Basit 30 = 5923,1 h/a bzw. HL15 = 1748,3 h/a) folgende Stickstoff-Jahresbilanz:





#### Tabelle 26: Stickstoff-Jahresbilanz 2007

	Materialstrom	N <sub>2</sub> -Gehalt	N <sub>2</sub> -Volumen-	Gasdichte	N <sub>2</sub> -Massen-
		[%]	strom [Nm³/a]	[t/1000 Nm <sup>3</sup> ]	strom [t/a]
INPUT	805 497 000 Nm³/a Frischluft	79	636 342 630	1,25	795 428
	61 371 200 Nm³/a Primärluft	79	48 483 248	1,25	60 604
	23 934 768 Nm³/a Falschluft	79	18 908 467	1,25	3 081
	16 136 t/a Petrolkoks	1,8			290
					Σ 859 403
<u>OUTPUT</u>	602 t/a NOx	85			511
	N <sub>2</sub> in 920 568 000 Nm <sup>3</sup> /a Abgas	75,8	697 790 544	1,25	872 238
					Σ 872 749
<u> </u>				Differenz	13 346

Die Unschärfe der Jahresbilanz 2007 beträgt 1,55%.





# 6 Verfahren zur Abgasreinigung

Die VDI-Richtlinie 2280 beschreibt Verfahren zur Reinigung von Abluft und Abgasen bezüglich deren Wirkungsweise, optimalem Anwendungsbereich und Entwicklungsstand. Bei Stäuben und Aerosolen richtet sich die Art der Abscheidung nach der Partikelgröße, für Grobstäube werden Massenkraftabscheider, für Feinstäube Filter und Nasswäscher angewandt. Dampf- und gasförmige Schadstoffe werden durch Kondensation, Sorption und Verbrennung abgetrennt. [36]

#### Partikelförmige feste und flüssige Schadstoffe:

- Apparate zur Trockenreinigung
  - o Gewebefilter
  - o Elektrofilter
  - o Massenkraftabscheider
- Apparate zur Nassabscheidung
  - o Wirbelwäscher
  - o Venturiwäscher
  - o Sprühwäscher
  - o Strahlwäscher

#### Dampf- und gasförmige Schadstoffe:

- Kondensation (Abkühlen, Komprimieren und Abkühlen)
- Absorption (mit physikalisch und chemisch wirkenden Waschmitteln)
- Adsorption
- biologische Sorptionsverfahren (Biofilter, Biowäscher)
- thermische und katalytische Verbrennung





# 6.1 CO-Minderung [11, S.333]

CO-Emissionen entstehen bei der unvollständigen Oxidation von kohlenstoffhaltigen Substanzen. Im Sinterprozess erfolgt dies bei der Verbrennung, wenn nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht bzw. weil die Verbrennung bei sehr hohen Temperaturen (> 1000℃) stattfindet.

Der Gehalt an CO-Emissionen im Abgas hängt im wesentlichen von folgenden Parametern ab [35, S.97]:

- Sauerstoffversorgung
- Temperatur
- Vermischung von Brennstoff und Sauerstoff
- Verweilzeit

Kontinuierliche Regelung der Feuerungstemperatur und kontrollierter Brennstoffeinsatz sind mögliche Maßnahmen um den CO-Gehalt im Abgas zu reduzieren. Ebenso können CO-Emissionen durch Verbrennen bei Luftüberschuss ( $\lambda > 1$ ) reduziert werden.

### 6.1.1.1 Umsetzungsbeispiele

Um die CO-Emissionen zu reduzieren gibt es bereits gängige Maßnahmen:

- Verwendung von Gewichts-Beschicker Präzisionsventilen für die Petrolkokszufuhr
- Verwendung von Durchflussmessern und Präzisionsventilen für die Regulierung der Schweröl- oder Gaszufuhr in den Brenner

Im Werk Hochfilzen wird sowohl die Petrolkoks- als auch die Gaszufuhr über das PLS (Prozessleitsystem Siemens S7) geregelt. Nach manueller Soll-Eingabe erfolgt die Aufgabe über Steuer- und Regelkreise.

Jedoch wurde anhand von Aufzeichnungen deutlich, dass trotz der Präzisionswaage, die die Petrolkokszufuhr steuert, große Schwankungen bezüglich der CO und NOx Emissionswerte auftreten. Im selben Intervall in dem die Petrolkoksdosierung stattfindet schwanken die NOx-Werte zwischen 600 und 1200 mg/Nm<sup>3</sup>. Als Hauptproblem hierfür wird eine undichte Zellenradschleuse vermutet sowie die Tatsache, dass Koks über den Ventilator gezogen wird und auf diesem Weg zur Verbrennung gelangt. [42]

Eine vollständige und geregelte Verbrennung ist wesentliche Grundvoraussetzung um CO-Emissionen reduzieren zu können. Die Luftzufuhr vom Kühler und ebenso die Primärluft und der Abzug über das Kamingebläse können so gesteuert werden, dass ein Sauerstoffgehalt zwischen 1% (Sinter) und 1,5% (Kauster) während der Verbrennung eingehalten wird.





Zusätzlich soll durch einen zusätzlich am Lepolrost installierten Brenner, der mit Erdgas befeuert wird (**Tabelle 6:** Brennstoffeinsatz Basit 30, HL 15 und HE 50), eine Nachverbrennung des CO im Abgas stattfinden um einerseits einen zusätzlichen energetischen Nutzen zu ziehen und natürlich auch um die CO-Emissionen im Abgas möglichst gering zu halten. Der Einfluss dieses Lepolbrenners wurde bereits im Kapitel 4.6.1 CO-Nachverbrennung behandelt.

Ebenso kann über die Brennertiefe Einfluss auf die CO-Emissionen genommen werden. Die Umsetzung im Werk Hochfilzen erfolgt über die Steuerung des Axial/Radial-Verhältnisses der Primärluftzufuhr. Ein höherer Axialanteil bedeutet eine längere Flammenform, die Flamme wird somit gebündelt und wandert weiter in den Ofen hinein. Ein höherer Radialluftanteil hingegen führt zu einer kürzeren Flamme und führt durch die Verwirbelung zu einer rascheren Verbrennung.

Vergrößert man die Gesamtmenge an Primärluft so verbessert sich dadurch die Luftzahl und somit auch die Verbrennung. Es entsteht hierbei weniger CO, jedoch steigt der Anteil an NOx im Abgas.

#### 6.1.1.2 CO-Spitzen Management

In manchen Fällen und unter bestimmten Umständen kann auch die Technik des CO-Spitzen Managements, die für Zementöfen entwickelt wurde die mit Elektrofiltern ausgestattet sind, in der Magnesiaindustrie angewandt werden.

Dieses "CO-Spitzen Management" veranlasst eine Abschaltung der nachgeschalteten Anlagenteile sobald die CO-Messwerte einen bestimmten Grenzwert überschreiten [40]. Dies ist vor allem bei Vorhandensein eines Elektrofilters unabdingbar, da dies zu Explosionen führen kann.

Jedoch handelt es sich hierbei weniger um eine Primärmaßnahme zur Verringerung der entstehenden CO-Emissionen, sondern vielmehr um eine Sicherheitsvorrichtung, die angewandt werden kann, wenn im Regelbetrieb die CO-Messwerte zwar niedrig gehalten werden können, jedoch in Ausnahmefällen gewisse Grenzwerte deutlich überschritten werden.





# 6.2 NOx-Minderung

Der signifikante Faktor der die NOx-Emissionen beeinflusst ist die Feuerungstemperatur. Diese wiederum ist entscheidend für die Qualität des Sinterprodukts und kann somit nicht ohne weiteres reduziert werden. [11, S.331]

**Tabelle 27:** Auswirkungen der Brennstoffzusammensetzung auf Flammentemperatur und NOx-Bildung [41, Entstickung, Folie 12]

Brennstoffkenndaten	Auswirkung auf	Auswirkung auf
	Flammentemperatur	NOx-Bildung
steigender Heizwert	steigt	steigt
steigender Aschegehalt	sinkt	sinkt
steigender Wassergehalt	sinkt	sinkt
steigender Wert an flüchtigen Bestandteilen	steigt	steigt
steigender Stickstoffgehalt	keine Auswirkung	steigt

NOx entsteht bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe (95% NO, 5% NO<sub>2</sub>).

Bei Temperaturen über 1200°C bildet sich bei der Re aktion von Stickstoff und Sauerstoff aus der Verbrennungsluft thermisches NOx. Dieser NOx-Gehalt ist abhängig von der Verweilzeit t und nimmt bei steigender Temperatur T und höherem Sauerstoffangebot O exponentiell zu [41, Entstickung, Folie 3]:

 $\frac{\partial NO}{\partial t} = N_2 * O * \exp(-37000/T)$ 

Brennstoff-NOx bildet sich ab 800°C, ist relativ temperaturunabhängig und nimmt mit steigendem Luftüberschuss zu. Gebildet wird es hauptsächlich aus dem Stickstoff der flüchtigen Komponenten und nur zu einem geringen Anteil aus dem Stickstoff der festen Bestandteile. [41, Entstickung, Folie 3]

Bei unterstöchiometrischer Verbrennung kann über Brennstoffradikale mit molekularem Stickstoff das sogenannte prompte NO entstehen. Das aus dem Brennstoff stammende CH-Radikal wird zu HCN umgewandelt und atomarer Stickstoff wird freigesetzt.

 $CH + N_2 \rightarrow HCN + N$ 

HCN reagiert weiter über CN oder NCO zu atomarem Stickstoff, welcher z.B. NO bildet.

Diese Prompt-NO-Bildung ist jedoch in technischen Flammen von untergeordneter Bedeutung. [22, S.32]







Abbildung 23: Temperatureinfluss auf NOx-Bildung

Die Abbildung lässt besonders deutlich die Temperaturabhängigkeit des thermisch gebildeten NOx erkennen. Obwohl bei knapp über 1200°C die Bildung des thermischen NOx erst beginnt, kann zwischen 1500 und 1600°C Feuerra umtemperatur eine NOx-Konzentration im Bereich von 500 mg/Nm<sup>3</sup> gemessen werden. Die unterschiedlichen Linien im Diagramm stehen für die verschiedenen O<sub>2</sub>-Gehalte und mittleren Verweilzeiten in der Verbrennungszone. Dabei entspricht die mittlere der 3 Linien etwa einer Verweilzeit von 0,5 Sekunden und einem Sauerstoffgehalt von 11 Vol%. Liegen die Werte für O<sub>2</sub> und t höher, so gilt die Linie links davon, niedrigere Werte verweisen auf die Linie ganz rechts.

Brennstoff NOx entsteht ab 800°C. Auch in der Abbil dung ist zu erkennen, dass die Bildung weniger temperaturabhängig ist als die Bildung von thermischem NOx, wobei zusätzlich die Temperaturabhängigkeit mit steigender Temperatur sinkt. Der Stickstoffanteil im Brennstoff, also die Brennstoffart selbst stellt den wesentlichen Einflussfaktor auf die gebildete NOx-Konzentration dar. Im Diagramm stehen die verschiedenen Linien für die unterschiedlichen Brennstoffarten.

Die prompte Bildung von Stickoxiden spielt eine eher untergeordnete Rolle. Promptes NOx bildet sich erst bei Temperaturen über 1300℃ und die gebildete Menge nimmt nur leicht mit der Temperatur zu.





Um die NOx-Emissionen zu mindern können sowohl Primär- als auch Sekundärmaßnahmen getroffen werden. Primärmaßnahmen sollen die Entstehung von NOx vermeiden, während bei Sekundärmaßnahmen das entstandene NOx nachträglich beseitigt wird. [36, S. 332]

## 6.2.1 Primärmaßnahmen

Primärmaßnahmen sind prozessintegrierte Maßnahmen und haben folgende Ziele [22, S.371]:

- weniger Sauerstoff in der Reaktionszone verfügbar
- niedrigere Verbrennungstemperaturen
- Spitzentemperaturen vermeiden
- Reaktionspartnervermischung in der Flamme
- kürzere Verweilzeit im Hochtemperaturbereich
- gebildete Stickoxide am Flammenende reduzieren

### 6.2.1.1 Rauchgasrezirkulation [70]

Durch eine Rückführung des Rauchgases in die Verbrennungsluft des Brenners wird der Inertgasanteil in der Verbrennungszone erhöht und damit die Sauerstoffkonzentration verringert. Dies führt wiederum zu einer Absenkung von Spitzentemperaturen und zu einer gleichmäßigeren Verbrennung. [22, S.375]

Erste Versuche in einem Versuchsaggregat zur NOx-Minderung durch Abgasrezirkulation wurden mit einem einfachen Brennrohr im Werk Hochfilzen durchgeführt. Dieser Versuchsofen wurde mit einem Propanbrenner befeuert und der N<sub>2</sub>-Anteil der Verbrennungsluft durch CO<sub>2</sub> aus einer externen Gasbombe ersetzt.

Der Versuchsaufbau bestand im wesentlichen aus einem Brennrohr mit Kamin und einer Rezirkulatleitung, die das Abgas über den Ofenkopf zurück in den Brennraum leitete. Das Brennrohr wurde mit einer wassergekühlten Erdgaslanze befeuert. Am Brennrohraustritt befand sich eine Rohrverzweigung, die Abgas zum Kamin und bei Bedarf in die Rezirkulatleitung führte.

Die Rezirkulatleitung führte zu einem Wärmetauscher mit dem das Abgas durch eine externe Rieselkühlung mit Wasser von 320℃ auf 120℃ gekühl t werden konnte. Die Rezirkulatmenge konnte durch eine Drosselklappe nach dem Wärmetauscher geregelt werden.

Die Versuche zeigten, dass die NOx-Bildung stark von der Zusammensetzung des Brenngases abhängt. Mit steigender  $CO_2$  und  $H_2O$ -Konzentration im Verbrennungsgas sinkt





die NOx-Konzentration im Abgas. Es zeigte sich auch, dass ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem atmosphärischen Stickstoffanteil im Verbrennungsgas und der NOx-Konzentration im Abgas besteht.

Theoretisch können die NOx-Emissionen durch die Methode der Rauchgasrückführung um etwa 20% vermindert werden [39, Folie 14].

Jedoch stellte sich heraus, dass beim Herunterkühlen des Abgases von 320℃ auf 120℃ eine sehr große Menge an Kondensatwasser anfällt (rund 25 m³/h). Ungefähr die selbe Menge an Kühlwasser wird für die Minderung der Abgastemperatur um 200℃ benötigt. Somit entstehen bei diesem Verfahren etwa 50 m³/h Abwasser mit einer Temperatur von etwa 60℃ die entsorgt werden müssen. [73, S.2]

### 6.2.1.2 NOx-arme Brenner mit gestufter Luftzufuhr im Brenner

Die für eine NOx-arme Verbrennung entwickelten Brenner ermöglichen eine gestufte Verbrennung und erzwingen zugleich eine Rezirkulation von Rauchgasen an der Flamme. Durch die Verwendung von Low-NOx Brennern können die NOx-Emissionen um 20 bis 30% reduziert werden [39, Folie 14].

Möglichkeiten der Realisation eines NOx-armen Brenners [41, Entstickung, Folie 14]:

- Mehrstufige Luftaufgabe
- Mehrstufige Luftaufgabe und Rauchgasrücksaugung
- Brennstoffstufung
- Gaseinblasung in Teilluftströme
- Dampfeinblasung bei Gasbrennern

#### Luftstufung

Die Grundidee dieses Verfahrens ist um die Flamme herum mehrere Verbrennungszonen zu schaffen, die ein unterschiedliches Sauerstoffangebot haben. Dadurch verlängert sich der Bereich der Verbrennung und damit auch die Verweilzeit der Komponenten in der Flamme. Die Zugabe der Stufenluft kann entweder im Brenner selbst oder im Bereich des Brennraums erfolgen.

Ziel des Konzeptes ist es, die Bildung von thermischem  $NO_x$  in der brennstoffreichen Primärzone zu mindern und die vollständige Verbrennung des Brennstoffes in der luftreichen Sekundärzone auszuführen. Die Aufteilung in diese Zonen hat auch die Konsequenz, dass die Flamme bzw. deren Bestandteile nach der Primärzone Wärme an die Umgebung abgeben und damit abkühlen kann, bevor die Zone der vollständigen Verbrennung erreicht wird.





#### Brennstoffstufung

Bei diesem Konzept wird der Brennstoff in mehreren (meist zwei) Stufen in den Verbrennungsraum gegeben. Ähnlich der Luftstufung kann man somit Zonen mit unterschiedlichen Brennstoff-Luft-Verhältnissen schaffen, die ebenfalls eine Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen bewirken.

Leider kommt der Einsatz von NOx-armen Brennern in der Magnesiaindustrie nicht in Betracht, da diese nur bis zu einer Temperatur von maximal 1600°C eingesetzt werden können und bei der Herstellung von Sintermagnesia Temperaturen bis zu 2000°C erreicht werden müssen.

#### 6.2.1.3 Flammenkühlung [44, S.81]

Flammenkühlung kann durch verschiedene Maßnahmen erzielt werden, die jedoch alle darauf abzielen die Spitzentemperaturen zu reduzieren und die Verweilzeit bei hohen Temperaturen zu verkürzen.

NOx-Minderung durch Flammenkühlung kann erzielt werden durch:

- Einmischung von Gasen aus der Umgebung in die Flamme
- Eindüsen von Wasser
- Eindüsen von Dampf
- Positionierung von Kühlstäben

Aufgrund der für die Sintermagnesiaherstellung nötigen sehr hohen Sinter- und Flammentemperatur (2200℃) kommt die Maßnahme der Flammenkühlung nicht in Betracht.

#### 6.2.1.4 Luftstufung im Feuerraum (Stufenverbrennung)

Als besonders wirksam hat sich das Prinzip der Stufenverbrennung erwiesen (bis 40% NOx-Reduktion [39, Folie 14]). Dabei wird in der Hauptreduktionszone der Flamme das Luft/Brennstoff-Verhältnis auf Werte unter 1 abgesenkt. Die Produkte der unvollständigen Verbrennung werden bei niedrigerer Temperatur nachverbrannt. Wegen der Stabilität der Zündung lasst sich der Luftüberschuss im Zentrum nicht beliebig weit absenken. Durch besondere Brennerkonstruktionen lassen sich sowohl eine Luftstufung als auch eine stabile Flamme erzielen. [22, S.372]

Eine vereinfachte Form der gestuften Verbrennung besteht in der Anordnung von Oberflächendüsen. Diese können bei bestehenden Anlagen durch geringen Investitionskostenaufwand nachgerüstet werden. Die Brenner werden dabei leicht unterstöchiometrisch gefahren und der vollständige Ausbrand durch die Oberluft erreicht.





Begrenzt wird der Einsatz dieses Prinzips durch die Stabilität der Flamme und die unzureichende Durchmischung von Oberluft und Flammengasen. [22, S.373]

Von der RHI AG durchgeführte Versuche im Pilotmaßstab haben gezeigt, dass die Herausforderung bei diesen Verfahren darin besteht, das entstandene CO im kühleren Bereich des Ofens so nachzuverbrennen, dass die gesetzlichen Grenzwerte eingehalten werden können. Durch diese Maßnahme kann in Hochfilzen der Grenzwert von 1500 mg/Nm<sup>3</sup> eingehalten werden. [73, S.1]

## 6.2.2 Sekundärmaßnahmen

Das Hauptproblem bei der Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen besteht darin, dass Stickstoffmonoxid (NO) sehr schlecht wasserlöslich ist und daher einfache Waschverfahren nicht geeignet sind. [22, S.377]

Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) ist relativ gut wasserlöslich und kann daher in Nasswäschern, zumeist unter Zugabe von Natronlauge, Ammoniakwasser oder Kalziumhydroxid um die Absorptionsrate zu steigern, abgetrennt werden. Hierbei können Abscheidegrade von über 90% erreicht werden. [49,S.142]

Distickstoffmonoxid ( $N_2O$ ) ist ein farbloses, unter dem Trivialnamen "Lachgas" bekanntes Gas. Untersuchungen haben gezeigt, dass Maßnahmen zur Senkung von Stickoxidemissionen aus Verbrennungsprozessen zu einer Zunahme von  $N_2O$ -Emissionen führen. [49, S.117]

Sekundärmaßnahmen haben eine Reduktion der Stickstoffoxide zu molekularem Stickstoff zum Ziel. Dabei wird Ammoniak in das Rauchgas bei höheren Temperaturen eingedüst. Bei ausreichender Verweilzeit des Rauchgas/Ammoniak-Gemisches kann die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 850 und 1000℃ ohne Einschalt ung eines Katalysators erfolgen (SNCR). [36, S.333]

Reicht die Verweilzeit nicht aus, so wird der Ammoniak-Eindüsung ein Katalysator nachgeschaltet. Die Rauchgastemperatur muss in diesem Fall nur zwischen 300 und 400℃ liegen (SCR). [36, S.333]

Sekundärmaßnahmen zur NOx-Reduktion beinhalten folgende Techniken:

- Selective non-catalytic reduction (SNCR)
- Selective catalytic reduction (SCR)
- Aktivkoksverfahren
- Elektronenstrahlverfahren
- DESONOx-Verfahren





#### 6.2.2.1 SNCR-Verfahren

Das Prinzip der selektiven nicht-katalytischen Reduktion (SNCR) beruht auf der selektiven Umsetzung eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels, meist Ammoniak, mit NO. [46, S.8]

```
2NO + 4NH_3 + 2O_2 \xrightarrow{T=850bis1000^\circ C} 3N_2 + 6H_2O
```

SNCR wird innerhalb eines Temperaturfensters zwischen 800 und 1000℃ betrieben, welches vom endothermen Prozess der Sintermagnesiaherstellung nicht erreicht wird. Während des Entsäuerungsprozesses des Materials beträgt die Temperatur in etwa 500 bis 800℃. Eine stabile Temperatur oberhalb von 800℃ i st erst ab vollständiger Entsäuerung erzielbar.

Erst ab ca. 800°C ist ein merklicher NO-Abbau möglich, indem größere Mengen  $NH_{2}$ -Radikale gebildet werden, die in Gegenwart von Sauerstoff zu molekularem Stickstoff und Wasser reagieren. Bei Temperaturen unterhalb von 800°C hingegen kommt es zum sogenannten " $NH_3$ -Schlupf". Dabei emittiert das nicht umgesetzt Ammoniak im Abgas an die Umgebungsluft. [46, S.8]



Abbildung 24: NO-Abbau und NH<sub>3</sub>-Schlupf als Funktion der Temperatur

Weitere wichtige Bedingungen für eine gute Funktion des SNCR-Verfahrens [22, S.379]:

- gute Durchmischung der Rauchgase mit dem NH<sub>3</sub>
- Eindüsung des NH<sub>3</sub> bei optimaler Temperatur in allen Lastbereichen der Feuerung
- Einhaltung von Mindestverweilzeiten

Meistens lassen sich diese Forderungen nicht optimal realisieren. Deshalb liegen entweder die NO-Reduktionsraten sehr niedrig oder ein hohes NH<sub>3</sub>/NO-Verhältnis ist notwendig. [47]





Solange die Temperatur im benötigten Temperaturfenster (850 bis 1050°C) nicht stabil gehalten werden kann, gilt das SNCR-Verfahren für die Magnesiaindustrie als nichtgeeignet. Es wäre jedoch durchaus zu empfehlen Versuche mit SNCR am Rotierofen in Hochfilzen durchzuführen.

### 6.2.2.2 SCR-Verfahren

Das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) ist bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C einsetzbar. NO und NO  $_2$  werden mittels NH $_3$  und einem Katalysator zu N $_2$  reduziert.

 $2NO + 4NH_3 + 2O_2 \xrightarrow{T=300bis400^\circ C} 3N_2 + 6H_2O$ 

Die Eindüsung beginnt erst bei Abgastemperaturen ab 200℃, da erst ab dieser Temperatur im Abgasstrom das Verdampfen der Harnstofflösung und somit die Reaktion mit dem Luftstickstoff ausreichend stattfindet. [71]

Wirtschaftlich ist es von Interesse SCR-Anlagen bei Temperaturen von kleiner 200℃ zu betreiben. In diesem Temperaturbereich können sich jedoch Ammoniumsulfate auf der Katalysatoroberfläche bilden, welche zu einer Katalysatordeaktivierung führen. [72]

An Katalysatoren gestellte Anforderungen sind [22, S.380]:

- hohe Aktivität über breiten Temperaturbereich
- große Selektivität
- geringe SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Konversion
- Schwefelsäurebeständigkeit
- Beständigkeit gegen Staubabrieb und Katalysatorgifte (MgO)
- lange Lebensdauer

Typische, zur Anwendung kommende Katalysatoren sind  $WO_3$  (Wolframtrioxid),  $V_2O_5$  (Vanadiumpentoxid), TiO<sub>2</sub> (Titandioxid) bzw. Zeolithe.

Die Katalysatoren sind sehr empfindlich bezüglich Magnesia. Aufgrund der hohen Staubbeladung des Abgases muss vor Durchlaufen der SCR-Einheit eine Entstaubung stattfinden. Hierfür muss das Abgas auf eine Maximaltemperatur von 250°C abgekühlt werden. Um anschließend die NOx-Minderung mittels SCR-Verfahren durchführen zu können wird es nach der Entstaubungseinheit wieder auf eine Temperatur zwischen 300 und 400°C aufgeheizt. Dieser Abkühl-/Aufheizvorgang ben ötigt zusätzliche Energie und es entstehen zusätzliche Emissionen (z.B.  $CO_2$ ).





Der Prozess verlangt eine gute Mischung des Rauchgases, eine definierte Einlauftemperatur und genügend Verweilzeit im optimalen Temperaturfenster.

Im September 2008 wurde von der TWG (Technical Working Group), die mit der Erarbeitung des BAT-Dokuments für die Zement-, Kalk- und Magnesiaindustrie betraut wurde, beschlossen die SCR-Technologie nicht mehr als Stand der Technik anzusehen, da auch in der Zementindustrie nur im Einzelfall geeignete Katalysatoren gefunden werden konnten. [18]

## 6.2.2.3 Aktivkoksverfahren

Nach dem Prinzip der trockenen Entschwefelung durch physikalische Adsorption arbeitet das Aktivkoksverfahren zur kombinierten SO<sub>2</sub>- und NOx-Abscheidung.

Bei diesem Verfahren wird das Rauchgas bei 100 – 150°C durch einen Wanderbettreaktor geleitet, der mit Aktivkoks betrieben wird. Dabei werden NOx und SO<sub>2</sub> durch Adsorption an den Aktivkoks gebunden. NOx wird durch Zugabe von  $NH_3$  am Aktivkoks katalytisch zu elementarem Stickstoff und Wasser reduziert, SO<sub>2</sub> oxidiert zu Schwefelsäure. [22, S.384]

Der beladene Aktivkoks wird in Röhrendesorbern auf ca. 450°C aufgeheizt, wodurch die adsorbierten Stoffe wieder ausgetrieben werden. Regenerierter Aktivkoks wird anschließend abgekühlt und kann dem Prozess wieder zugeführt werden [48, S.5\_84]. Dabei wird SO<sub>2</sub>-Reichgas gewonnen, das zu flüssigem Schwefeldioxid, elementarem Schwefel oder Schwefelsäure aufbereitet werden kann. [48, S.4\_10]

Beim Aktivkoksverfahren laufen folgende Reaktionen ab [22, S.385]:

- (1) SO<sub>2</sub>-Adsorption:  $SO_2 \xrightarrow{O2,H20} H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_{4 ads}$
- (2) NOx-Reduktion:  $6NO + 4NH_3 \xrightarrow{A-Koks} 5N_2 + 6H_2O$
- (3) Regeneration:  $H_2SO_{4\,ads} \xrightarrow{A-Koks} SO_2, H_2O$  bei 350 600°C

Die Einbindung des SO<sub>2</sub> hängt von mehreren Faktoren ab. So lässt sowohl bei niedrigen (<700°C) als auch hohen Temperaturen (>1200°C) die Wirksamkeit der Additive stark nach und auch Faktoren wie Verweilzeit, Vermischungsgrad der Additive mit dem Rauchgas, Partikelgröße und Porenstruktur nehmen entscheidenden Einfluss auf die SO<sub>2</sub>-Reduktion. [22, S.395f]

Durch das Aktivkoksverfahren kann der SO<sub>2</sub>-Ausstoß um mehr als 98% vermindert werden, NOx-Emissionen werden zu rund 75% zurückgehalten. [48, S.5\_84]

Als weiteren wesentlichen Umweltvorteil können mittels Aktivkoksverfahren nicht nur für SO<sub>2</sub> und NOx sehr hohe Abscheidegrade erzielt werden, sondern auch für Halogene, Schwermetalle und toxische organische Verbindungen. [48, S.5\_85]





Aufgrund des modularen Aufbaus ist der Aktivkoksprozess vor allem für kleine Feuerungsanlagen geeignet. Die im Jahre 2005 größte bekannte Anlage war jedoch in der Lage einen Rauchgasvolumenstrom von bis zu 1,2 Mio Nm³/h zu reinigen. Eine weitere Begrenzung der Anwendbarkeit liegt im Schwefelgehalt des Brennstoffs, dieser sollte möglichst nicht über 2,3% liegen. [48, S.5\_85]

Problematisch könnte bei Anwendung des Aktivkoksverfahrens somit der Schwefelgehalt im Petrolkoks (4%) werden. In Hochfilzen werden rund 70% Petrolkoks und 30% Erdgas eingesetzt. Der Schwefelgehalt im Gesamtbrennstoff beträgt somit rund 2,8% und könnte durch Herabsetzen des Petrolkoks-Anteils auf 55% bereits unter die 2,3%-Grenze gesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das bestehende Wäschersystem weiterhin bestehen zu lassen und das Aktivkoksverfahren als zusätzliches Aggregat anzuwenden.

Das Aktivkoksverfahren findet bisher aufgrund der hohen Kosten in der Magnesiaindustrie keine Anwendung, wird jedoch in der Bundesrepublik Deutschland in 4 Kraftwerken bereits erfolgreich angewandt. [48, S.4\_10]

Ebenso wie beim SCR-Verfahren könnte sich der MgO-Staub als problematisch erweisen. Leider sind hierfür keine Erfahrungswerte bekannt.

## 6.2.2.4 Elektronenstrahlverfahren [49, S.122]

Bei dem sich noch im Entwicklungsstadium befindlichen Elektronenstrahlverfahren wird das entstaubte Rauchgas nach Zumischung von NH<sub>3</sub> in einer Reaktorkanone bei ca. 70 – 100°C intensiv mit Elektronen beschossen. Die dabei entstehenden reaktionsfreudigen Radikale oxidieren SO<sub>2</sub> und NOx und setzen diese mit dem Wasserdampf der Rauchgase zu Schwefel- und Salpetersäure um.

Durch Reaktion mit NH<sub>3</sub> entstehen feine Ammoniumsulfat- und –nitratkristalle, die in einem Entstauber abgeschieden werden und als Düngemittel zum Einsatz kommen.



### Abbildung 25: Schema des Elektronenstrahlverfahrens [50, S.4\_165]

Für das Elektronenstrahlverfahren ist wegen zu hohem Kostenaufwand den dieses Verfahren verursacht keine betriebliche Anwendung bekannt. Ebenso kann es keine besonderen Vorteile gegenüber preisgünstigeren Alternativen aufweisen.




#### 6.2.2.5 DESONOx-Verfahren

Dieses Verfahren wurde zur gleichzeitigen Entstickung und Entschwefelung von Rauchgasen aus Kohlekraftwerken entwickelt.

Beim DESONOx-Verfahren muss zuerst das Rauchgas mittels einem Heißgas-Elektrofilter bei 350 – 400℃ entstaubt werden. Dieser Schritt muss erfolgen bevor der Abgasstrom den Luftvorwärmer passiert. [51]

Anschließend wird im Beisein eines üblichen SCR-Katalysators auf Titandioxid-Basis Ammoniak zur NOx-Minderung eingedüst. Des weiteren oxidiert unter Mithilfe eines Vanadiumpentoxid-Katalysators im selben Katalysatorturm das Schwefeldioxid mit dem Restsauerstoff des Abgases zu Schwefeltrioxid. Beim Abkühlen verbinden sich Wasser und Schwefeltrioxid zu Schwefelsäure, die in der Anlage auf über 70% konzentriert wird und damit von der chemischen Industrie eingesetzt werden kann. [52]

Durch die Anwendung dieses Verfahrens können rund 90% der Stickoxide und etwa 94% des Schwefeldioxids aus den Rauchgasen entfernt werden. [52]

Das DESONOx-Verfahren ist in der Magnesiaindustrie nicht einsetzbar. Dieses Verfahren basiert auf den selben Katalysatoren wie die SCR-Methode, welche für MgO-Staub als nicht "Stand der Technik" eingestuft wurde, da die Lebensdauer der Katalysatoren unzumutbar reduziert werden.





### 6.2.3 Abschließende Betrachtung NOx-Minderungstechniken

Abschließend können bezüglich der Maßnahmen zur Stickoxidemissionen im Werk Hochfilzen folgende Entscheidungen getroffen werden:

Verfahren	Bemerkung	Anwendbarkeit		
Primärmaßnahmen				
Rauchgasrezirkulation	Kondensat- und Kühlwasserproblem	bedingt		
NOx-arme Brenner	nur bis 1800℃ einsetzbar; in HoFi	nein		
	höhere Temperaturen			
Flammenkühlung	Hochtemperaturflamme nötig für	nein		
	Sinterprozess			
Luftstufung	Minderungspotential mit 500 mg/Nm <sup>3</sup>	ja		
	begrenzt			
Sekundärmaßnahmen				
SNCR	anwendbar wenn Entsäuerungsprozess	derzeit nein		
	bei über 800℃ stabil			
SCR	nicht "Stand der Technik"; MgO ist	nein		
	Katalysatorgift			
Aktivkeksvorfahren	anwendbar, wenn Brennstoffverhältnis	noin		
ARtivRorsverfahlen	geändert; MgO-Staub könnte sich als	nem		
	Problem erweisen; sehr teuer			
Elektronenstrahlverfahren	keine industrielle Umsetzung, zu teuer	nein		
DESONOx-Verfahren	basiert auf SCR-Katalysator → analog	nein		
	SCR-Verfahren			

 Tabelle 28: Abschließende Betrachtung NOx-Minderungstechniken

Mit Ausnahme der Luftstufung kann keines der untersuchten Verfahren uneingeschränkt in der Magnesiaindustrie eingesetzt werden. Bei der Primärmaßnahme "Rauchgasrezirkulation" und dem sekundären Verfahren "SNCR" wird empfohlen weitere Versuche im Pilotmaßstab durchzuführen, da diese beiden NOx-Minderungstechniken zwar in ihrer klassischen Form bei den bestehenden Betriebsbedingungen zwar nicht angewandt werden können, jedoch durch weitere Forschung und Entwicklung durchaus nicht ausgeschlossen werden kann, dass durch Anpassungen des Verfahrens bzw. der Prozessbedingungen diese in Zukunft auch in der Magnesiaindustrie zur Anwendung kommen können.





## 6.3 SO<sub>2</sub>- Minderung

SO<sub>2</sub>-Emissionen sind hauptsächlich vom Schwefelgehalt im Brennstoff (Petrolkoks: ca. 4%) abhängig. Der Einfluss des Schwefels im Rohmaterial ist in der Regel nur gering, da Rohmaterialien wie Magnesit nur einen geringen Schwefelgehalt aufweisen (0,12%).

Bei vollständiger Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe entsteht Schwefeldioxid aus der Ausgangsverbindung Methanthiol (CH<sub>3</sub>SH) nach folgender Reaktion [37, S.299]:

 $CH_3-SH + 3O_2 \rightarrow SO_2 + CO_2 + 2H_2O$ 

Bei unvollständiger Verbrennung entsteht aus den Schwefelverbindungen je nach Temperatur entweder elementarer Schwefel (S) oder Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) [22, S.28]:

CH<sub>3</sub>-SH + 1/2 O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>S + HCHO

 $2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S$ 

Ob sich Anteile an  $H_2S$  im Abgas befinden muss nicht durch Messgeräte überprüft werden, sondern ist am typischen Geruch nach faulen Eiern zu erkennen. Die Geruchsschwelle bei  $H_2S$ -Emissionen liegt bei lediglich 0,002 mg/m<sup>3</sup>.

Die meisten Verfahren der Entschwefelung beruhen auf dem Prinzip der chemischen Absorption. Die Löslichkeit von SO<sub>2</sub> in Wasser kann durch alkalische Waschflüssigkeiten erhöht werden. Man unterscheidet zwischen regenerativen und nichtregenerativen Verfahren. [36, S.332]

Bei den regenerativen Verfahren wird das Absorptionsmittel rückgewonnen. Zu den nichtregenerativen Verfahren zählen Kalkwäsche, Sprühabsorption, Trockensorption und Ammoniakwäsche (Walther-Verfahren). Dabei entstehen Produkte wie Anhydrit, Gips oder Ammoniumsulfat, die weiterverwendet werden können. [36, S.332]

Allgemein sind folgende Entschwefelungstechnologien bekannt:

- Trockenverfahren
- Halbtrockenverfahren
- Nassverfahren





### 6.3.1 Trocken-Adsorptionsverfahren

Bei der Trockenrauchgasentschwefelung erfolgt die SO<sub>2</sub>- und SO<sub>3</sub>-Sorption rein physikalisch (Adsorption) oder durch Absorptions- und Reaktionsvorgänge (Chemisorption). [22, S.391]

Egal ob Aktivkoksverfahren, zirkulierende Wirbelschicht oder NID-Prozess (New Integrated Desulphurization), das Grundschema ist immer das selbe:



Abbildung 26: Trocken-Adsorptionsverfahren [22, S.391]

Im Adsorber wird das SO<sub>2</sub> größtenteils aus dem Rauchgas entfernt, das Adsorptionsmittel wird in einem Desorptionsprozess regeneriert und aus dem Abfallprodukt Schwefeldioxid wird durch den Claus-Prozess elementarer, zum Teil wiederverwertbarer Schwefel hergestellt.

Der Claus-Prozess ist ein industrielles Verfahren zur Herstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff. Die Oxidation des Schwefelwasserstoffs lässt sich in 2 Schritte zerlegen [53, S.411]:

Ein Drittel des Schwefelwasserstoffs wird zu Schwefeldioxid verbrannt

$$8 H_2 S + 12 O_2 \rightarrow 8 SO_2 + 8 H_2 O$$
  $\Delta H = -4147,2 \text{ kJ/mol}$ 

Die restlichen 2/3 des Schwefelwasserstoffs reagieren mit dem Schwefeldioxid zu elementarem Schwefel (Komproportionierung)

 $16 H_2 S + 8 SO_2 \rightarrow 3 S_8 + 16 H_2 O$   $\Delta H = -1165,6 \text{ kJ/mol}$ 

In diesem 4-stufigen technischen Verfahren wird zuerst in einem Hauptbrenner durch unterstöchiometrisches Verbrennen  $SO_2$  erzeugt, welches nach der Reaktion mit dem restlichen  $H_2S$  durch Abkühlen als flüssiger Schwefel abgeschieden werden kann. In 2 aufeinanderfolgenden Katalysatorstufen wird weiterer Schwefel gewonnen. Im Abgas hinter der zweiten katalytischen Stufe befindet sich neben  $SO_2$  immer noch  $H_2S$ , welches entweder





in einem thermischen oder katalytischen Incinerator verbrannt wird um Emissionen von  $H_2S$  zu vermeiden. [53, S.412]

Der so erzeugte Schwefel kann als Wertstoff an die Chemieindustrie verkauft werden. Dort wird er hauptsächlich durch das Doppelkontaktverfahren zu Schwefelsäure umgesetzt, welche in der Düngemittelherstellung eingesetzt werden kann. [26, Erdöl-Aufarbeitung – Entschwefelung]

#### 6.3.1.1 Aktivkoksverfahren

Da es sich bei diesem Verfahren um eine Möglichkeit der kombinierten Rauchgasentstickung und –entschwefelung handelt, wurde das Aktivkoksverfahren bereits im Kapitel 6.2.2.3 Aktivkoksverfahren behandelt.

### 6.3.1.2 Zirkulierende Wirbelschicht (ZWS)

Bei diesem trockenen Entschwefelungsverfahren, das bei einer Temperatur von ca.  $70^{\circ}$  betrieben wird, wird trockenes Kalkhydrat Ca(OH)<sub>2</sub> zur Absorption von SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HF und HCl verwendet und es entsteht ein ebenfalls trockenes Produkt, bestehend aus Kalziumsulfit, Kalziumsulfat und Kalkstein. [55, Trockene ZWS REA]

Das Rauchgas strömt von unten in den Wirbelschichtreaktor, wo sich eine zirkulierende Wirbelschicht aufbaut. Um optimale Absorptionsbedingungen zu gewährleisten wird neben dem eingeblasenen Kalkhydrat und den rezirkulierenden Reaktionsprodukten auch Wasser direkt in die Wirbelschicht eingedüst.

Die dabei ablaufende Hauptreaktion ist die Bildung von Kalziumsulfit, das anschließend teilweise mit dem im Rauchgas enthaltenen Sauerstoff zu Kalziumsulfat oxidiert. Als Nebenreaktion kommt es durch die Absorption von CO<sub>2</sub> zur Bildung von Kalkstein. [54]

Im nachgeschalteten Filter, entweder Elektrofilter oder Gewebefilter, werden die entstandenen Absorptionsprodukte vom Reingas getrennt und zum Absorber rückgeleitet.

Das entstandene ZWS-REA-Produkt kann in folgenden Bereichen Verwendung finden:

- Landschaftsgestaltung
- Verfüllung von Hohlräumen im Bergbau
- Düngemittel
- Einsatz in Kalkstein REAs
- Zement-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Herstellung (Müller-Kühne Prozess)
- Kalzinierung zu Anhydrid





Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Einsatz von Kalkhydrat als Absorptionsmittel. Dieses ist wesentlich teurer als herkömmlicher Kalkstein, wodurch sehr hohe Betriebskosten entstehen. Theoretisch wäre gegen den Einsatz der ZWS in der Magnesiaindustrie nichts einzuwenden, jedoch erscheint ein Verfahren auf CaO-Basis generell als äußerst unwirtschaftlich, da CaO zugekauft werden müsste und zugleich der im Prozess anfallende MgO-Staub anderweitig behandelt werden muss.

### 6.3.1.3 NID (New Integrated Desulphurization) [58, Sauber und günstig]

Ähnlich wie bei der zirkulierenden Wirbelschicht wird auch beim NID Verfahren der Firma Alstom Environmental Control Systems, Kalkhydrat Ca(OH)<sub>2</sub> verwendet um das SO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas abzuscheiden.

Auch bei diesem eigentlich trockenen Verfahren ist es notwendig eine bestimmte Wassermenge zuzugeben um optimale Prozessbedingungen (Prozesstemperatur) zu erreichen. Anders als beim Verfahren der Zirkulierenden Wirbelschicht wird das Wasser nicht erst im Reaktor, sondern in einem Befeuchtungsmischer dem Absorbens zugeführt.

Anstatt eines Reaktors wird beim NID-Prozess als Reaktionsraum für die Verdampfung und Vorreaktion mit dem Schwefeldioxid der Rohgaskanal vor dem nachgeschalteten Filter verwendet. Aus diesem Grund kann der NID-Prozess wesentlich geringere Investitions-, Service- und Wartungskosten gegenüber anderer Verfahren aufweisen.



#### Abbildung 27: Verfahrensschema NID-Prozess

Auch das NID-Verfahren kann in der Magnesiaindustrie bedenkenlos angewandt werden.





### 6.3.2 Halbtrockenverfahren [22, S.398]

Das Halbtrockenverfahren bzw. die Sprühabsorptionstechnik beruht auf der Erkenntnis, dass die SO<sub>2</sub>-Absorption durch feuchte Kalkpartikel verbessert werden kann.

Dabei wird das Absorptionsmittel (Kalk- oder Natriumcarbonatsuspension) feinst verteilt in das heiße Abgas eingedüst. Der Sprühnebel wird entweder durch Sprühdüsen oder mittels einer Zerstäuberscheibe erzeugt. Der Verdampfungsprozess wird soweit betrieben bis die entstehenden Reaktionsprodukte in Form von trockenem Pulver anfallen. Dieses wird durch einen üblichen Staubabscheider in einem weiteren Schritt aus dem Abgas entfernt.

Das Endprodukt besteht aus Gips, hohe Anteile an Kalziumsulfit und Kalziumoxid und kann in der Baustoffindustrie, dem Landschafts- und Deponiebau sowie in verschiedenen Recyclingverfahren verwertet werden. Gegenüber dem bestehenden MgO-Waschverfahren erscheint jedoch auch dieses Verfahren als nicht sinnvoll.



Abbildung 28: Trockenadditiv- oder Sprühabsorptionsverfahren [22, S.391]

### 6.3.2.1 Sprühabsorption (Spray-dry process) [59]

Die Sprühabsorption zählt zu den halbtrockenen Rauchgasentschwefelungsverfahren, da das Absorptionsmittel als wässrige Suspension zugegeben wird, jedoch ein trockenes Produkt entsteht.

Die als Absorptionsmittel dienende Kalkhydratsuspension wird von oben über einen rotierenden Zerstäuber als fein zerteilte Tröpfchen in den Absorber eingebracht. Das im Gleichstrom eintretende Rauchgas wird mit dem Tröpfchenfilm in Kontakt gebracht, das enthaltene SO<sub>2</sub> reagiert mit der zerstäubten Suspension und bildet dabei Kalziumsulfit bzw. Kalziumsulfat.





Die gezielte Einstellung der Gasverteilung, der Absorbensmenge und der Tröpfchengröße garantiert, dass die Tröpfchen zu einem feinen Pulver getrocknet sind, bevor sie die Kammerwände des Sprühabsorbers berühren.

Ein Teil des Trockenproduktes (Flugstaub und Reaktionsprodukt) sinkt auf den Boden der Absorptionskammer und wird hier direkt ausgeschleust. Das behandelte Rauchgas gelangt anschließend in ein Filter, wo der Reststaub abgeschieden wird.

Die Methode der Sprühabsorption kann rein theoretisch durchaus in der Magnesiaindustrie angewandt werden, erscheint jedoch nicht sinnvoll.

### 6.3.3 Nasswäscher

Bei den nassen Entschwefelungsverfahren unterscheidet man zwischen Verfahren mit alkalischen, erdalkalischen und anderen Absorptionsmitteln. [22, S.399]

Das Funktionsprinzip der Nasswäsche ist die Entstehung von Phasengleichgewichten durch wiederholte Misch- und Trennvorgänge der flüssigen und gasförmigen Phase.

Die Effizienz kann gesteigert werden durch:

- Vergrößerung der Verweildauer
- Maximierung der Oberfläche der Waschlösung durch Einsatz spezieller Düsen oder Einbauten
- Stärkere Durchmischung der Phasen
- Absenkung der Konzentration in der flüssigen Phase durch mehr Waschflüssigkeit oder eine chemische Reaktion

Aufbau: siehe Kapitel 6.4.4 Nassentstauber

### 6.3.3.1 Kalkwäsche [55, Kalk/Kalkstein REA]

In einer REA nach dem Bischoff Kalk-/Kalkstein-Verfahren erfolgt die Abscheidung von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), Chlorwasserstoff (HCl) und Fluorwasserstoff (HF) in einer alkalischen Waschflüssigkeit (normalerweise Kalkstein (CaCO<sub>3</sub>)). Als Produkt fällt durch Aufbereitung hochwertiger Gips (CaSO<sub>4</sub> x 2 H<sub>2</sub>O) an, der in der Baustoffindustrie vielseitige Verwendung findet und auch im Landschaftsbau genutzt werden kann.

Die bei der Kalkwäsche ablaufenden Reaktionen können in 3 Gruppen geteilt werden [41, Entschwefelung, Folie 19]:





Reaktionen im Vorwäscher:

- (1)  $SO_3 + H_2O \rightarrow 2 H^+ + SO_4^{2-}$
- (2) HCl in  $H_2O \rightarrow H^+ + Cl^-$
- (3) HF in  $H_2O \rightarrow H^+ + F^-$

Reaktion im Hauptwäscher:

(4)  $SO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HSO_3^{2-}$ 

Reaktionen im Sumpf des Hauptwäschers:

- (5)  $HSO_3^- + 1/2 O_2 \rightarrow H^+ + SO_4^{-2-}$
- (6)  $CaCO_3 + 2 H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$  (gasförmig)

(7) 
$$\operatorname{Ca}^{2^+} + \operatorname{SO}_4^{2^-} + 2 \operatorname{H}_2 O \rightarrow \operatorname{CaSO}_4 \cdot 2 \operatorname{H}_2 O \text{ (fest)}$$

(8) 
$$\operatorname{Ca}^{2^+} + 2 \operatorname{F} \xrightarrow{\phantom{\bullet}} \operatorname{CaF}_2$$
 (fest)

Im Absorber durchströmt das Rauchgas die aus mehreren übereinander liegenden Düsenebenen bestehende Absorptionszone in der die Komponenten SO<sub>2</sub>, HCl, HF und Staub ausgewaschen werden. Mitgerissene Waschflüssigkeit wird am Absorberkopf über einen zweistufigen Tropfenabscheider abgeschieden.

Das mit Schadstoffen beladene Absorbens sammelt sich im Wäschersumpf. Zur Gipsausschleusung wird ein Teilstrom der Waschsuspension aus der Oxidationszone abgezogen und einer Entwässerungsstation zugeführt.



Abbildung 29: Kalkwäsche [22, S.391]





### 6.3.3.2 RCE-Verfahren

Üblicherweise wird zur nassen Entschwefelung CaO eingesetzt. Das RCE-Verfahren nimmt in dieser Hinsicht eine Sonderrolle ein, denn dabei wird SO<sub>2</sub> mit Magnesiumhydroxid und Sauerstoff zu Magnesiumsulfat umgesetzt.

In Hochfilzen bietet sich dieses Verfahren an, da der für die Herstellung der Waschsuspension nötige MgO-Staub prozessbedingt anfällt und dadurch keine zusätzlichen Kosten anfallen. Aus der "verbrauchten" MgSO<sub>4</sub>-Lösung wird ein Großteil des Feststoffs mittels Eindicker bzw. Kammerfilterpresse rückgewonnen, die übrige Trübe wird im Fall Hochfilzen in den Klärteich geleitet und dort deponiert.

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass gleichzeitig eine Entschwefelung und Entstaubung stattfinden kann.

### 6.3.3.3 Ammoniak-Waschverfahren [57, S.77]

Das Ammoniakwasser-Verfahren (auch Walther Verfahren) für die Entschwefelung eignet sich für die Reinigung aller Arten von Rauchgasen in denen SO<sub>2</sub> enthalten ist, unabhängig vom SO<sub>2</sub>-Gehalt des Rohgases.

Bei diesem Verfahren wird die hohe Affinität von Ammoniak zu SO<sub>2</sub> ausgenutzt. Das entstehende Ammoniaksulfat wird nicht rückgewonnen, weshalb die Ammoniakwäsche zu den nichtregenerativen SO<sub>2</sub>-Minderungsverfahren gezählt wird.

Das entstaubte Rauchgas wird in einem Vorwäscher mit Wasser gequencht und bis zur Sättigungstemperatur gekühlt. Anschließend strömt das Abgas in einen zweistufigen Füllkörperwäscher. In der Füllkörperschüttung wird das SO<sub>2</sub> aus dem Abgas durch Kontakt mit einer 25%-igen Ammoniaklösung herausgewaschen. Aufgabe der Füllkörperschüttungen ist es, einen Flüssigkeitsfilm mit einer großen Oberfläche zu bilden und durch den engen Kontakt zwischen Rauchgas und Flüssigkeit den Stoffübergang des SO<sub>2</sub> in der Phasengrenze zu erleichtern.

In der ersten Stufe (pH = 5 bis 6) werden etwa 95% des Schwefeldioxids entfernt, in einer weiteren Stufe mit geringerem pH-Wert (4 bis 5) wird schließlich nahezu restlos das übrige  $SO_2$  absorbiert.

Reaktionschemismus [41, Entschwefelung, Folie 20]:

- (1)  $NH_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_3$
- (2)  $NH_4HSO_3 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_3$
- (3)  $(NH_4)_2SO_3 + 1/2 O_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

Das Endprodukt Ammoniumsulfat kann in der Düngemittelindustrie eingesetzt werden.







Abbildung 30: Verfahrensschema Ammoniakwäsche [57, S.77]

### 6.3.3.4 Wellmann-Lord Verfahren

Bei diesem Verfahren wird  $SO_2$  im Absorptionsprozess chemisch gebunden und in der darauffolgenden Regenerationsstufe wieder desorbiert. Als Absorptionslösung dient dabei Natriumsulfit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, das durch die Absorption mit SO<sub>2</sub> zu Natriumbisulfit umgewandelt wird. [60]

Folgende Reaktionen laufen ab [41, Entschwefelung, Folie 28]:

- (1)  $Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2 NaHSO_3$
- (2) 2 NaHSO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Nach einer Abgasvorreinigung mittels Elektrofilter und Vorwäschern wird das gekühlte Abgas im Absorber mit Natriumsulfit gewaschen, wobei SO<sub>2</sub> im Waschmittel gebunden wird. Anschließend wird das Natriumsulfit durch Eindampfen regeneriert, wobei SO<sub>2</sub> wieder entweicht und Natriumsulfit auskristallisiert. Das Kristallisationsprodukt ist gut wasserlöslich und kann dem Prozess wieder aufgegeben werden.

Der verbleibende SO<sub>2</sub>-Rauchgasstrom kann mittels Claus-Verfahren zu elementarem Schwefel oder Schwefelsäure weiterverarbeitet werden.

Die übliche SO<sub>2</sub>-Reduktionsrate durch das Wellmann-Lord Verfahren beträgt 95 - 98%.





#### 6.3.3.5 Flowpac Verfahren

Das von der Firma Alstom Environmental Control Systems entwickelte Verfahren ist dem konventionellen Kalksteinwaschverfahren sehr ähnlich, da auch hierbei Kalkstein CaCO<sub>3</sub> als Absorptionsmittel verwendet wird. Aus diesem Grunde sind auch die ablaufenden Reaktionen und die Gipsbildung ident. [60]

Der wesentliche Unterschied besteht im Aufbau der Absorptionszone. Diese ist beim Flowpac Verfahren als turbulenter Blasenabsorber ausgebildet. [61]



Abbildung 31: Bettabsorber des Flowpac Verfahrens (Firma Alstom) [62, S.5]

Das mittels Elektro- oder Gewebefilter vorentstaubte Rauchgas wird von unten durch das Waschmittel gedrückt, wodurch sich eine turbulente Zone ausbildet. Dadurch wird der Gas/Flüssig-Austausch begünstigt und das SO<sub>2</sub> wird von der Kalksteinsuspension absorbiert.

Sowohl die Abscheideleistung als auch der pH-Wert können bei diesem Verfahren variiert werden. Dies erfolgt über Verstellen des Überlaufwehrs bzw. durch die Menge an Suspension, die dem Absorber zugegeben wird.

Um eine vollständige Oxidation des Kalziumsulfits zu Kalziumsulfat zu gewährleisten wird zusätzlich Luft von unten in die Sprudelschicht eingebracht.

Die Vorteile gegenüber der herkömmlichen Kalkwäsche liegen in der reduzierten Wäscherhöhe und der verbesserten Abscheideleistung, die bei Flowpac Verfahren bei bis zu 99% liegt.

Als wesentlicher Nachteil jedoch ist der extrem hohe Druckverlust und die damit verbundenen Energiekosten zu erwähnen.





### 6.3.4 Abschließende Betrachtung SO<sub>2</sub>-Minderungstechniken

Bezüglich der SO<sub>2</sub>-Minderung könnten theoretisch alle gängigen Verfahren in der Magnesiaindustrie angewandt werden. Jedoch ist zu beachten, dass das bereits in Hochfilzen bestehende MgO-Wäschersystem zur kombinierten Schwefeldioxid- und Staubabscheidung sehr hohe Abscheidegrade aufweist:

Schwefelabscheidung: 97 – 98%

Staubabscheidung: 95%

Es wäre weder ökologisch noch ökonomisch sinnvoll das bestehende RCE-Verfahren durch ein anderes zu ersetzen. Zusätzlich CaO in den Prozess einzubringen würde nur Kosten verursachen und womöglich keine Verbesserung der Emissionswerte erzielen.





# 6.4 Staub-Minderung

Verteilungen von Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 10<sup>-3</sup> und 10<sup>3</sup> µm bezeichnet man als Aerodispersionen. Dispergierende Kräfte, die durch turbulente Bewegungen des Gases hervorgerufen werden, verhindern den natürlichen Absetzvorgang durch Schwerkraft.

Grundprinzip jeder Entstaubung ist daher, die Teilchen durch geeignete Kräfte in Bereiche zu transportieren, in denen die dispergierenden Kräfte keinen Einfluss mehr haben und sie anschließend abzutrennen. [22, S.343]

Aufgrund der relativ hohen Abgastemperaturen aus dem Drehrohrofenprozess können folgende Entstaubungseinrichtungen einzeln oder in Kombination verwendet werden:

- Elektrische Staubabscheider (Elektrofilter trocken/nass)
- Zentrifugalabscheider/Zyklone
- Gaswäscher (Nassentstaubung)
- Gewebefilter (Schlauchfilter)



### Abbildung 32: Fraktionsabscheidegrade von Staubabscheidern [64, S.1]

Interessanter Weise liegt der Staubabscheidegrad der Zyklone im Werk Hochfilzen mit 92 bis 97% über dem theoretisch eigentlich üblichen.





					Einfluss	Einfluss d.
	<b>A</b> h a a h a l d a	Detricks	Entwicklungs-		auf	Rückstände
	Abscheide-	Betriebs-	stand der	Robust-	Gesamt-	auf
	grad	temperatur	Technologie	neit	anlagen-	Komplexität,
			_		wirkungs-	Wirtschaft-
					grad	lichkeit
Zyklon	< 90%	< 900℃	kommerziell	sehr gut	fast	mittel
					keinen	
Multizyklon	> 90%	< 900℃	kommerziell	sehr gut	fast	mittel
				_	keinen	
Gewebefilter	> 99,9%	< 350℃	kommerziell	gut	fast	mittel
					keinen	
Schüttschicht-	> 95%	< 900℃	Demonstration	sehr	negativ	mittel
filter				schlecht		
Kerzenfilter	> 99,9%	< 900℃	vorkommerziell	gut	negativ	mittel
Elektrofilter	> 99%	< 500℃	kommerziell	gut	negativ	mittel
Nasselektrofilter	> 99%	< 100℃	kommerziell	gut	negativ	hoch
Venturiwäscher	> 99%	< 100℃	kommerziell	mittel	seh r	hoch
					negativ	
Waschturm	< 90%	< 100℃	kommerziell	gut	negativ	hoc h

Tabelle 29: Vergleich der einzelnen Partikelabscheideverfahren [66, S.51]

Dass ein Gewebefilter kaum Einfluss auf den Gesamtanlagenwirkungsgrad ausübt, der Einsatz von Venturiwäschern hingegen sich sehr negativ auswirkt, lässt sich durch den entstehenden Druckverlust erklären. Dieser beträgt für Gewebefilter lediglich 5 bis 20 mbar, bei Venturiwäschern hingegen herrschen Druckverluste bis 150 mbar. Ein hoher Druckverlust bedeutet einen großen Energiebedarf und somit einen negativen Einfluss auf den Gesamtanlagenwirkungsgrad.

### 6.4.1 Elektrofilter (electrostatic precipitator ESP) [27, S.134ff]

Elektrofilter können in der Staubabscheidung bei Abgastemperaturen oberhalb des Taupunkts bis zu 370 – 400°C auch für sehr große Volumenströme (einige 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/h) verwendet werden und können die Staubemissionen auf unter 10 mg/Nm<sup>3</sup> reduzieren. CO-Peaks sollten aufgrund des Explosionsrisikos vermieden werden [10, S.124]. Die Häufigkeit von CO-Spitzen kann durch die Verwendung von modernen Prozesskontrollsystemen mit Mess- und Regelungseinrichtungen reduziert werden. Die Methode des CO-Spitzenmanagements kann als zusätzliche Absicherung in Betracht gezogen werden.

Das Abscheideprinzip von Partikeln aus Gasen beruht bei Elektroabscheidern auf dem elektrostatischen Prinzip.





Die Abscheidung am Elektrofilter erfolgt in 5 Stufen:

- Erzeugung der elektrischen Ladung
- Aufladung der Staubpartikel im elektrischen Feld
- Transport der geladenen Teilchen zur Niederschlagselektrode (NE)
- Anhaftung der Staubpartikel an der NE
- Abreinigung der NE von der Staubschicht





In einem elektrischen Gleichspannungsfeld von 20 bis 70 kV werden die Staubteilchen so stark aufgeladen, dass sie sich zur entgegengesetzt geladenen Elektrode beschleunigen. Das Feld wird zwischen der negativen Sprühelektrode und der geerdeten NE gebildet.

Der maßgebliche Mechanismus der Ladungserzeugung ist die "Stoßionisation". Die im Gas frei vorhandenen Elektronen werden im Koronafeld in der Umgebung der Sprühelektrode beschleunigt (Gasentladung). Beim Auftreffen der Elektronen auf Gasteilchen werden entweder weitere Elektronen abgespalten ( $\rightarrow$  positive Gasionen) oder an das Gasmolekül angelagert ( $\rightarrow$  negative Gasionen). Die positiven Gasionen werden am Sprühgitter neutralisiert, die negativen hingegen wandern zur Niederschlagselektrode wo sie ihre Ladung abgeben. Nach Entladung der Staubteilchen werden sie durch Haftkräfte gebunden.





Ein Haftkorn gilt als "abgetrennt" wenn die Haftkräfte größer sind als die Strömungskraft des Gases.

Mit der Zeit bildet sich an der Niederschlagselektrode eine Staubschicht, die entfernt werden muss. Dies geschieht zumeist durch Klopfschläge mit einem Hammerwerk. Der gelöste Staub fällt in einen Sammelbunker. Ein gewisser Staubanteil jedoch wird bei diesem Vorgang vom Gasstrom mitgerissen und muss wieder aufgeladen werden.

Die Hauptanwendung finden Elektrofilter bei der Reinigung von Abgasen aus der Stromerzeugung aus Kohle, der Verhüttung und Zementherstellung. Dort werden Abscheidegrade bis 99,9 % erreicht. Auch in der Magnesiaindustrie finden Elektrofilter bereits seit langer Zeit Anwendung.

### 6.4.2 Nass-Elektrofilter [64, S.2]

Hinsichtlich des eigentlichen Abscheidemechanismus (Aufladung der Teilchen im elektrischen Feld, Transport der aufgeladenen Teilchen zur Niederschlagselektrode etc.) gibt es keinen Unterschied zu Trocken-Elektrofiltern.

Vor den Abscheidefeldern (Rohrbündel oder Waben) jedoch wird Wasser in das Rauchgas eingedüst, was eine Temperatursenkung und zugleich eine Vorwäsche bewirken soll. Durch zusätzliche Wasserbedüsung der Niederschlagselektrode werden die abgeschiedenen Partikel abgeschwemmt, es entsteht jedoch kein kontinuierlich strömender Wasserfilm.

Nass-Elektrofilter können theoretisch überall dort eingesetzt werden, wo auch Trocken-Elektrofilter installiert werden können. Typische Anwendungsbeispiele für Nass-Elektrofilter sind die Abscheidung von explosiven Stäuben bzw. für besonders schwierig von den Niederschlagsplatten zu entfernende Partikel (z.B.: Lackpartikel). [22, S.365]

## 6.4.3 Zentrifugalabscheider/Zyklone [27, 41ff]

Bei dieser Ausführung eines Fliehkraftabscheiders wird der Gasstrom auf eine geschlossene Kreisbahn gezwungen und somit die Staubteilchen einer Zentrifugalkraft unterworfen. Zyklone sind robust und wartungsarm und haben einen weiten Einsatztemperaturbereich (bis 1000℃) mit niedrigem Energiebedarf.

Ein Zyklon besteht aus einem runden Gehäuse mit tangentialem Einlauf am oberen Rand und einem Gasauslass, der als zylindrisches Tauchrohr konzentrisch im Deckel angebracht ist. Der eintretende Gasstrom beschreibt eine sich nach unten schraubende Kreisbahn. Bewegt sich ein Teilchen der Masse m auf einer Kreisbahn um die Achse des Zyklons mit dem Radius r und der Geschwindigkeit v, so wirkt auf das Staubkorn eine Zentrifugalbeschleunigung b:

$$b = v^2 / r$$





Da die Fliehgeschwindigkeit vom Teilchendurchmesser d abhängt, kommt es im Zyklon zu einer fraktionierten Entstaubung. Die an die Wand geschleuderten Partikel rutschen an ihr ab und sammeln sich im unteren Teil im Staubsammelbunker. Um beim Austrag des Staubes einen Falschlufteintrag zu verhindern, sind ein Doppelkegelverschluss bzw. eine Zellenradschleuse angebracht.

Für normale Ansprüche verwendet man Zyklone mit einem Durchmesser von 1 – 5 m. Ihr Abscheidegrad liegt bei Korngrößen über 50 µm. Im Vergleich zu anderen Verfahren verfügt der Zentrifugalabscheider jedoch über eine nur sehr geringe Filterleistung bei feinsten Partikeln. Er ist deshalb oft nur ein Teil einer Filterkette.

Die Abscheidung hängt von der Geometrie, dem Gasdurchsatz, der Rohgaskonzentration und den Guteigenschaften ab. Prinzipiell scheiden große Zyklone schlechter ab als kleine und durch Erhöhung des Gasvolumenstroms wird auch die Abscheideleistung verbessert [68].

In Hochfilzen sind 3 Zyklongruppen mit jeweils 5 Zyklonen installiert. Der damit erzielte Staubabscheidegrad liegt bei bis zu 95%.

## 6.4.4 Nassentstauber

Dieser verfahrenstechnische Apparat wird zumeist zur Nassentstaubung in den Abluftschächten großer Öfen eingesetzt, vornehmlich im Korngrößenbereich von 0,1 - 50 µm. [22, S.349]

	Waschturm	Wirbel-	Strahl-	<b>Rotations-</b>	Venturi-
		wäscher	wäscher	zerstäuber	wäscher
Wasch- flüssigkeit Gas					
Trennkorn [µm]	0,7 bis 1,5	0,6 bis 0,9	0,8 bis 0,9	0,1 bis 0,5	0,05 bis 0,2
Relativgeschw. [m/s]	1	8 bis 20	10 bis 25	25 bis 70	40 bis 150
Druckverlust [Pa]	200 bis 1500	1500 bis 2800	-	400 bis 1000	3000 bis 20000
Energieaufw. [kWh/1000m³]	0,2 bis 1,5	1 bis 2	1,2 bis 3	2 bis 6	1,5 bis 6

Abbildung 34: Verschiedene Bauformen von Waschtürmen [27, S.14]





Das spezifische Reinigungsvolumen hängt neben der Tropfen- und Partikelgröße auch von den Strömungsbedingungen und der Geometrie des Abscheiders ab. Dieser Zusammenhang stellt damit die Grundlage für die Dimensionierung von Nassabscheidern dar [68].

Der Gasstrom wird in Kontakt mit dem Flüssigkeitsstrom gebracht wodurch die Gaspartikel vom Waschmittel (reine Lösungsmittel oder Suspensionen) absorbiert werden. Genauer wird die Waschflüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit und in kleinen Tropfen im Gleich- oder Gegenstrom durch das Gas gesprüht. Das Gas versucht diesen "Tröpfchenvorhang" zu überwinden und dabei verschmelzen die Partikel mit den Tröpfchen zu größeren Tropfen, welche anschließend mit dem Tropfenabscheider abgeschieden werden.

Zumeist wird ein Zusammentreffen von Teilchen und Wassertropfen durch Trägheitskräfte beeinflusst, was häufig als "Stoßzusammentreffen" bezeichnet wird. Dieses Phänomen lässt sich durch Grenzbahnen erklären innerhalb derer die Staubpartikel den Stromlinien nicht folgen, auf den Wassertropfen auftreffen und je nach Benetzungsfähigkeit an ihm haften oder in ihn eindringen. [22, S.351]



Abbildung 35: Stromlinien und Staubbahnen bei der Umströmung einer Kugel [22, S.351]

Die staubbeladene Flüssigkeit wird anschließend meist in Massekraftabscheidern in Schlamm und geklärte Flüssigkeit getrennt. Die geklärte Flüssigkeit kann anschließend ganz oder teilweise im Kreislauf wiederverwendet werden.





Die meisten Bauformen von Gaswäschern gliedern sich in 6 Bereiche (v. unten nach oben):

- Sumpf: dort sammelt sich die Flüssigkeit und wird abgezogen
- Gaszulauf: Gas wird aufgegeben und durch Einbauten eine gleichmäßige Innenraumbelastung erreicht
- Kontaktstrecke: Auswaschen der sich im Gasstrom befindenden Partikel findet statt
- Waschflüssigkeitsaufgabe: Waschflüssigkeit wird aufgegeben und verteilt
- Tropfenfänger: mit dem Gasstrom mitgerissene Bestandteile der Waschflüssigkeit werden abgeschieden
- Kopf: gereinigter Gasstrom verlässt den Wäscher

Da bei der Nassentstaubung das Problem der Luftverunreinigung nicht behoben sondern lediglich auf das Medium Wasser verlagert wird, müssen besondere Gründe für den Einsatz von Nassentstaubern vorliegen. Bei effizienter Fahrweise können durch Nassabscheider Reingaskonzentrationen von 10 – 20 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht werden.

Der in Hochfilzen bestehende Venturiwäscher mit Multivaneteil ist in erster Linie für die SO<sub>2</sub>-Abscheidung ausgelegt. Bei Betrieb des vorhandenen Wäschers mit Wasser anstelle Suspension könnte zwar der Staubabscheidegrad (95%) verbessert werden, jedoch würden die Schwefelemissionen kaum reduziert werden.

### 6.4.5 Gewebefilter

Mit einem Oberflächenfilter (Gewebefilter) werden Staubpartikel und Schadstoffe aus Rauchgasen im Korngrößenbereich zwischen 0,2 und 100 µm abgeschieden. Der Abscheidegrad liegt in der Regel bei 98 bis 99 %, abhängig von der Partikelgröße.

Bei optimalem Betrieb und regelmäßiger Wartung können mittels Gewebefilter in der Gipsindustrie Staubkonzentrationen von unter 10 mg/Nm<sup>3</sup> auf der Reingasseite erzielt werden, in der Zementindustrie liegt der durchschnittlich durch Oberflächenfilter erreichte Emissionswert bei unter 5 mg/Nm<sup>3</sup> (Bezug: trocken, 0°C, 10% Sauerstoff).



Abbildung 36: Prinzipskizze eines Oberflächenfilters





Beim Filtriervorgang werden folgende Effekte wirksam [67, S.267]:

- Sperreffekt der Poren
- Aufbau einer filtrierenden Materialschicht
- Trägheits- oder Pralleffekt (Teilchen bleiben an Porenwand haften)
- Diffusionseffekt durch Brownsche Molekularbewegung
- elektrostatische Kräfte
- Absetzeffekt (Sedimentation schwerer Teilchen bei geringer Geschwindigkeit)

Oberflächenfilter werden in aus mehreren Kammern bestehenden Filterhäusern eingesetzt. In jeder Kammer befinden sich mehrere Reihen von zylindrischen Filterschläuchen, welche mittels Stützkorb oder –ringen stabilisiert werden. Das partikelbeladene Gas durchströmt die Filterschläuche von außen nach innen, wodurch sich an der Filteroberfläche eine Staubschicht aufbaut (Filterkuchen) und bald selbst als Filter wirkt.

Zusätzlich erhöht sich dadurch der Differenzdruck und somit der erforderliche Energieeintrag weshalb der Schlauch regelmäßig gereinigt werden muss. Dies erfolgt zumeist durch Drucklufteindüsung in den Schlauch wodurch sich die Staubschicht löst und in einen Auffangtrichter fällt. Die Entleerung des Trichters erfolgt über eine Zellenradschleuse.

Die Filterauslegung geschieht überwiegend nach Erfahrungswerten, wobei die Abstimmung von Filtermaterial, Filtrationsgeschwindigkeit und Abreinigungsintensität mit den Staub- und Gasbedingungen eine wichtige Rolle spielt [68].

Gewebefilter finden zumeist Anwendung in Kraftwerken, Zementwerken und Müllverbrennungsanlagen. Bei niedrigen Temperaturen (< 250°C) kommen meist Nadelfilze als Filterschläuche zum Einsatz, in Hochtemperaturprozessen starre keramische oder metallische Filtermedien. Anstelle von Filterschläuchen wird dann von "Filterkerzen" gesprochen.





		PP	PET	Polyac	rylnitril			PTFE
	Nylon	(Olefin)	(Dacron)	Orlon	Dralon	Nomex	Glas	(Teflon)
max. Dauertemperatur	90℃	90℃	130℃	110°C	125℃	180℃ 2	60℃ 2	0°℃
max. Betriebstemperatur	120°C	105℃	145℃	120°C	140℃	230°C 2	90°C	
Beständigkeit gegen								
Alkalien	gut	sehr gut	gut			gut		sehr gut
mineralische Säuren		sehr gut	gut	gut	gut		sehr gut	sehr gut
organ. Säuren		sehr gut	gut	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
oxidierende Bestandteile		gut	gut	gut	gut		sehr gut	sehr gut
organ. LM	sehr gut	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
trockene Wärme	gut	gut	gut	gut	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
feuchte Wärme	gut			gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

**Tabelle 30:** Eigenschaften von Filtergeweben [69, Reinigung von Verbrennungsabgasen, Folie 18]

Gewebefilter können nicht bedenkenlos in der Magnesiaindustrie eingesetzt werden. Für die Auswahl des geeigneten Filtermaterials müssen die Aggregate des gesamten Abgasreinigungssystems bekannt sein. Nur so kann anhand von Temperatur, Feuchtegehalt... entschieden werden, welches Material am besten geeignet ist.





### 6.4.6 Abschließende Betrachtung Staub-Minderungstechniken

Für die Entstaubung des im Werk Hochfilzen anfallenden Abgasvolumenstroms (120 000 Nm<sup>3</sup>/h) mit einer Staubbeladung von knapp 60 g/Nm<sup>3</sup> kommen alle untersuchten Staubminderungsmaßen in Betracht. Es muss jedoch beachtet werden, dass z.B. bei Bestehenbleiben des Wäschersystems nicht etwa direkt im Anschluss der Gewebefilter installiert wird, da die empfindlichen Filtermedien dadurch verkleben würden.

Verfahren	Bemerkung	Anwendbarkeit
Elektrofilter	CO-Peaks vermeiden →	ја
	Explosionsgefahr	
Nass-Elektrofilter	höherer Abscheidegrad als Trocken-	nein
	Elektrofilter	
Zentrifugalabscheider	3 Zyklongruppen zu je 5 Zyklone	eher nein
	vorhanden $\rightarrow$ Optimierung	
Coowingshor	Venturiwäscher vorhanden zur	oborio
Gaswascher	simultanen SO <sub>2</sub> - (bis 98%) und	ener ja
	Staubabscheidung (95%)	
Gewebefilter	große Auswahl an Filtermedien,	ја
	hohe Betriebskosten	

#### **Tabelle 31:** Abschließende Betrachtung Staub-Minderungstechniken



# 7 Kombinationsmöglichkeiten zu einem Gesamtsystem

Berücksichtigt man nun das Vorhandensein des bestehenden Abgasreinigungssystems mit Zyklonen zur Staubabscheidung und dem RCE-Wäschersystem zur gleichzeitigen Entschwefelung und Entstaubung, so kann folgende sinnvolle Kombinationsmatrix erstellt werden:

RCE-Wasch-	Primärma	ßnahmen	Sekundärmaßnahmen		
verfahren	Rauchgas- Luftstufung rezirkulation		SNCR	Aktivkoks- verfahren	
Elektrofilter	nein	ja	derzeit nein	nein	
Nasselektrofilter	keinesfalls	nein	derzeit nein	keinesfalls	
Zyklone	nein	eher nein	derzeit nein	nein	
Nassentstauber	nein	ја	derzeit nein	nein	
Gewebefilter	nein	ja	derzeit nein	nein	

**Tabelle 32:** Matrix - Entschwefelung mittels RCE-Waschverfahren

Die Kombinationsmöglichkeit des bestehenden RCE-Waschverfahrens mit der Primärmaßnahme "Rauchgasrezirkulation" zur Entstickung ist nicht zu empfehlen, da erste Versuche, welche in Hochfilzen durchgeführt wurden gezeigt haben, dass durch die abschließende Abgaskühlung große Mengen an Kondensatwasser anfallen, die entsorgt werden müssen. Theoretisch ist dieses Verfahren möglich, jedoch aufgrund des relativ geringen Minderungspotentials von 20 % praktisch nicht sinnvoll. Absolut abzuraten ist von der zusätzlichen Kombination mit einem Nasselektrofilter, da dessen Einsatz in der Magnesiaindustrie ebenfalls theoretisch möglich ist, jedoch außer der höheren Investitions-und Betriebskosten keine Vorteile gegenüber anderer Entstaubungseinrichtungen zu bieten hat.

Die ebenfalls in der Matrix angeführte Primärmaßnahme "Luftstufung" wird in Hochfilzen durch die CO-Nachverbrennung bereits realisiert, wodurch der derzeit geltende NOx-Grenzwert von 1500 mg/Nm<sup>3</sup> eingehalten werden kann. Die derzeitige Kombination mit nachfolgender Zyklonentstaubung stellt jedoch nicht die bestmögliche Kombination dar. Besser wäre, die Entstaubung mittels Elektrofilter, Gewebefilter durchzuführen oder zusätzlich zum Venturiwäscher, der derzeit hauptsächlich zur Entschwefelung dient, einen weiteren Nassentstauber zu installieren, welcher speziell zur Staubabscheidung ausgelegt wird.





Obwohl das Prinzip der selektiven nicht-katalytischen Reduktion (SNCR) prinzipiell bereits als potentielle Möglichkeit zur NOx-Minderung ausgeschieden ist, wird es in der Tabelle **Tabelle 32:** Matrix - Entschwefelung mittels RCE-Waschverfahren wieder aufgegriffen. Bei den derzeit am Ofen herrschenden Bedingungen kommt SNCR nicht in Betracht, kann jedoch nicht vollkommen vernachlässigt werden. Denn sollten mit den übrigen zur Verfügung stehenden Verfahren die Grenzwerte irgendwann nicht mehr eingehalten werden können, so müssten Versuche am Rotierofen durchgeführt werden, ob bei Änderung der Betriebsbedingungen eine Möglichkeit gefunden werden kann, die Temperatur über 800°C konstant zu halten. Gemeinsam mit dem RCE-Entschwefelungsverfahren und Entstaubung mittels Elektrofilter, Gewebefilter oder Nassentstauber würde das SNCR eine sehr effektive NOx-Minderungstechnik darstellen.

Beim Aktivkoksverfahren zur kombinierten SO<sub>2</sub>- und NOx-Minderung konnte kein technischer, chemischer oder physikalischer Grund gefunden werden, der gegen den Einsatz des Verfahrens spricht. Jedoch gibt es einige Punkte, welche die sehr kostspielige Installation einer solchen Anlage in der Magnesiaindustrie bislang verhindert hat:

- keine Referenzanlagen in der Magnesiaindustrie
- beim derzeitigen Brennstoffverhältnis von 70% Petrolkoks (4% Schwefel) und 30% Erdgas (0% Schwefel) ergibt sich ein durchschnittlicher Schwefelgehalt von 2,8%, wodurch der empfohlene Gehalt von maximal 2,3% Schwefel im Brennstoff überschritten wird
- keine Erfahrungswerte, ob MgO-Staub Probleme darstellt
- Verfahren sehr teuer

Werden jedoch all die Risiken außer Acht gelassen und eine solche Anlage in der Magnesiaindustrie realisiert, so kann mit einem Reduktionspotential von etwa 75% für NOx gerechnet werden. Die Kombination mit dem RCE-Verfahren zur Entschwefelung sowie den empfohlenen Entstaubungseinrichtungen sollten keinerlei Probleme darstellen.





# 8 Zusammenfassung

Die vorliegende Masterarbeit besteht grundsätzlich aus 5 Hauptteilen.

Zu Beginn führt ein Grundlagenteil in die Theorie der Magnesiaherstellung ein. Darin wird eine Unterscheidung der Begriffe Magnesit, Kaustermagnesia, Sintermagnesia und Schmelzmagnesia vorgenommen. Weiters werden die generell möglichen Verfahren zur Magnesiaherstellung, der natürliche und der synthetische Prozess, erläutert. Aufgrund der Vielfalt von Lagerstätten, Produkten und Produktionsmengen haben sich in der Magnesiaindustrie sowohl Drehrohr- als auch Schachtöfen und Sondertypen (z.B. Wirbelschicht) bewährt. Diese werden in einem weiteren Unterkapitel beschrieben. Die Vorzüge der üblicherweise eingesetzten Brennstoffe und deren Auswirkungen auf die Emissionen am Kamin werden ebenfalls in diesem Kapitel behandelt. Abschließend wird ein Überblick über den rechtlichen und behördlichen Rahmen verschafft, welcher beim Betrieb einer Anlage zur Magnesiaherstellung beachtet werden muss. Auf nationaler Ebene wird die Magnesiaindustrie in der Gewerbeordnung behandelt. Auf europäischer Ebene wird in Zukunft die IPPC-Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung zu tragen kommen. Derzeit werden magnesiaherstellende Betriebe noch nicht explizit im Anhang I der Richtlinie geführt, jedoch wird bereits am BAT-Dokument gearbeitet.

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Herstellung von Magnesia in Hochfilzen. Angefangen beim Abbauverfahren im Tagebau am nahegelegenen Weißenstein, wo rund 200 000 Tonnen Rohstein pro Jahr gewonnen werden können, über den Abtransport mittels Seilbahn und die Aufbereitung des Rohmagnesits bis hin zu den in der Sinter- und Massenfabrik ablaufenden Prozessen werden hier die Entwicklungsstadien des verkaufsfähigen Endproduktes Sintermagnesia beschrieben. Zusätzlich wird ein Einblick in die Ofenfahrweise gewährt, indem das Prinzip der CO-Nachverbrennung durch ein zusätzliches Brennaggregat am Lepolrost beschrieben wird und die Gasführung am Lepolrost mittels Schaubildern, wie sie auch auf den Bildschirmen in der Zentralen Warte zu finden sind, veranschaulicht. Bei der Art der Gasführung ist zwischen der einfachen und der doppelten Gasführung zu unterscheiden, wobei jedoch die ursprünglich angewandte doppelte Gasführung sich nicht bewähren konnte. Um dieses Kapitel abzuschließen wird das derzeitig bestehende Abgasreinigungssystem zur Behandlung des anfallenden Abgasstroms von rund 125 000 Nm<sup>3</sup>/h beschrieben. Dieses existiert bereits seit dem Jahre 1984 und besteht aus 4 Zyklongruppen zur Vorentstaubung und 4 Venturiwäschern mit Multivaneteil zur kombinierten Entschwefelung und Entstaubung. Um die Wirksamkeit dieses Systems zu überprüfen wurden Staubmessungen an verschiedenen Stellen vorgenommen, deren Auswertung einen Abscheidegrad von bis zu 97% der Zyklone sowie 97 - 98% Entschwefelungsgrad und 95% Staubabscheidung durch das bestehende Wäschersystem ergab.

Die durch dieses Abgasreinigungssystem erzielbaren Werte aller Emissionen werden im nachfolgenden Teil anhand der Ergebnisse der **Emissionsmessungen** in den Jahren 2006





und 2008 aufgezeigt. Um zu veranschaulichen, wie der Schwefel und der Stickstoff in das System gelangen und auf welchem Wege sie dieses wieder verlassen, wurde jeweils eine Bilanzierung über den Ofenprozess vorgenommen und das Ergebnis bildlich dargestellt.

Im nächsten Teil der Arbeit werden die in der allgemeinen Literatur behandelten Möglichkeiten zur Abgasreinigung zusammengefasst. Sowohl für die CO-, NOX-, SO<sub>2</sub> als auch für die Staubminderung existieren zahlreiche Verfahren die in der Technik angewandt werden. Zur Entschwefelung von Abgas kommen sowohl Primärals auch Sekundärmaßnahmen zum Einsatz und bezüglich SO<sub>2</sub>-Minderung können die gängigsten Verfahren in Trocken-Absorptionsverfahren, Halbtrockenverfahren und Nasswäscher unterteilt werden. Viele dieser Verfahren können jedoch in der Magnesiaindustrie nicht oder nur bedingt angewandt werden. In einigen Fällen stellte der vorhandene MgO-Staub ein einschränkendes Kriterium dar. Anschließend an die theoretische Beschreibung des jeweiligen Verfahrens wird eine Bewertung bezüglich Einsatzfähigkeit in der Magnesiaindustrie vorgenommen.

Als Ergebnis der Arbeit wird abschließend eine **Möglichkeit der Kombination der Verfahren zu einem Gesamtsystem** präsentiert. Darin wird vermittelt, dass es am sinnvollsten ist, das bestehende RCE-Wäschersystem aufrecht zu erhalten, da kein Verfahren gefunden werden konnte, welches bessere Emissionswerte erzielen würde und dieses System als einziges speziell das Vorhandensein des MgO-Staubs ausnutzt.

Bezüglich CO-Minderungsmaßnahmen, welche jedoch aufgrund der Tatsache, dass keine Grenzwerte existieren und auch zukünftig nicht geplant sind, nur nebenbei betrachtet werden, stellte sich bald heraus, dass neben der bestehenden CO-Nachverbrennung keine Verfahrenssysteme existieren, die ohne weiteres auf die Magnesiaindustrie umgelegt werden können. Die Literatur bereitet zwar einige Lösungsvorschläge, diese müssen jedoch individuell adaptiert werden und würden sich dann eventuell beweisen. Für Hochfilzen stellt das System der Brennstoffzugabe (Zellenradschleuse für Petrolkoks) einen möglichen Ansatzpunkt dar, an welchem eine Optimierung stattfinden könnte. Diese Möglichkeit wird jedoch in der Matrix nicht angeführt.

Bezüglich NOx-Reduktion erschienen zunächst alle bekannten Verfahren möglich, jedoch stellte sich bald heraus, dass vor allem aufgrund des ungewöhnlich hohen, jedoch unbedingt notwendigen Temperaturfensters sowie des Vorhandenseins von MgO-Staub jene Verfahren, welche in der Zementindustrie häufig eingesetzt werden (NOx arme Brenner, SNCR, SCR) für die Magnesiaindustrie nicht bzw. nur bedingt in Betracht kommen. Letzten Endes erscheint nur die Primärmaßnahme Luftstufung als uneingeschränkt anwendbar. Bei der Rauchgasrezirkulation sowie dem SNCR-Verfahren stellen derzeit die Entstehung von Kondensat bzw. das nicht stabile Temperaturfenster Probleme dar, welche zuerst behoben werden müssen bevor diese Verfahren in Hochfilzen installiert werden.

Zur Entstaubung eignen sich am besten Elektrofilter, diverse Nassentstauber und Gewebefilter.





# 9 Verzeichnisse

## 9.1 Literaturverzeichnis

- [1] RHI AG: RHI Geschäftsbericht 2006, 2007
- [2] Potisk B.: Weltmarktführer bei Feuerfesttechnologie, RHI AG Investor Relations, 2007
- [3] Veitsch-Radex GmbH & Co: Profil & Kennzahlen, 2007
- [4] RHI AG: RHI Finanzbericht 2007, 2008
- [5] Veitsch-Radex GmbH & Co: 50 Jahre Werk Hochfilzen, Festschrift RHI Standort Hochfilzen, 2007
- [6] Veitsch-Radex GmbH & Co: Rohstoff- & Produktionsstandort Hochfilzen, Standortfolder, 2007
- [7] Holliber T.: Beurteilung der Falschluftsituation in der FL-Sinter WH, Internal Memorandum RHI AG Veitsch-Radex GmbH Plant Hochfilzen, 2008
- [8] BMLFUW: Stand der Technik bei der Herstellung keramischer Erzeugnisse (Dachziegeln, Ziegelsteinen, feuerfesten Steinen und Feinkeramik) durch Brennen, Wien, 2003
- [9] Drnek, Maier: Die Kohlendioxid-Problematik am Beispiel von Magnesit und der RHI-AG, in: BHM 148.Jg (2003), Heft 8, Springer Verlag
- [10] Szednyj, Brandhuber: Stand der Technik zur Kalk-, Gips- und Magnesiaherstellung, Beschreibung von Anlagen in Österreich, UBA, Wien, 2007
- [11] European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries, 2007
- [12] Routschka G., Wuthnow H. (Hrsg.): Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, 4.Auflage, Vulkan Verlag, 2007
- [13] Homepage "ICL Industrial Products": Dr Joseph Aman inventor of the Aman thermal decomposition process for the production of magnesia; <u>www.dsbg.com</u> (Stand: Oktober 2008)
- [14] Bundeskanzleramt: Rechtsinformationssystem (RIS); <u>www.ris2.bka.gv.at</u> (Stand: Oktober 2008)





- [15] Bundesgesetz zum Schutz vor Immissionen durch Luftschadstoffe, mit dem die Gewerbeordnung 1994, das Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen, das Berggesetz 1975, das Abfallwirtschaftsgesetz und das Ozongesetz geändert werden (Immissionsschutzgesetz - Luft, IG-L)
- [16] BGBI. Nr. 194/1994: Gewerbeordnung 1994 (GewO)
- [17] Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IPPC-RL)
- [18] Drnek, Maier: Ergebnisse BAT-Dokument Sevilla, RHI-interne Berichterstattung, IPPC-Büro Sevilla Spanien, 2008
- [19] Verordnung des Bundesministers f
  ür Land- und Forstwirtschaft 
  über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Flie
  ßgew
  ässer und 
  öffentliche Kanalisation (AAEV)
- [20] Drnek, Hebestreit: Magnesia production from magnesite (natural process), Beitrag für die Erstellung des BAT-Dokuments, Brüssel, 2007
- [21] Homepage des Umweltbundesamtes: <u>www.umweltbundesamt.at</u> (Stand: April 2008)
- [22] Baumbach G.: Luftreinhaltung, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [23] Soder S.: Gewinnung und Aufbereitung von Rohmagnesit zur Sintermagnesia, Abschlussarbeit Hüttenmeisterlehrgang, HTL Leoben, 2004/05
- [24] Lufttechnik Bayreuth Rüskamp GmbH: Typenblatt VS, Rüskamp-Venturiwäscher, 1975
- [25] Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft: Das RCE-Entschwefelungsverfahren, Sonderdruck aus "Radex-Rundschau" Heft 3, Radenthein/Kärnten, 1983
- [26] ChemgaPedia Enzyklopädie zur Chemie: Zyklon, <u>www.chemgapedia.de</u> (Stand: September 2008)
- [27] Lohrengel B.: Abgasreinigung/Immissionsschutz, Skriptum zur Lehrveranstaltung, FH-Heilbronn, 2004
- [28] Homepage der Firma MikroPul World leader in emissions control, gas cleaning, and product recovery solutions: wet scrubbers, <u>www.mikropul.com</u> (Stand: Juni 2008)





- [29] Bogner J.: Theoretische Untersuchungen zur Verbesserung eines verstellbaren Venturiwäschers, Diplomarbeit, Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, 1999
- [30] Stieß M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2, Springer-Verlag, 1994
- [31] Baulexikon online: Krählwerk, <u>www.bauwerk-verlag.de</u> (Stand: September 2008)
- [32] PMA Prozess- und Maschinen- Automation GmbH: Filterpresse KS 94 Applikation, Ausgabe 0103, Deutschland, Stand: Oktober 2008
- [33] RHI Refractories: Bericht über die Durchführung von Emissionsmessungen, Werk Hochfilzen, 2006
- [34] Rau.: Emissionsmessungen vom Juni 2008, Didier Werke, Wiesbaden, 2008
- [35] Stubenvoll, Holzerbauer, Böhmer, Krutzler, Janhsen: Technische Maßnahmen zur Minderung der Staub- und NOx-Emissionen bei Wirbelschicht- und Laugenverbrennungskesseln, UBA, Wien, 2007
- [36] Alloway B.J., Ayres D.C.: Schadstoffe in der Umwelt Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen, Akademischer Verlag Heidelberg Berlin Oxford, 1996
- [37] Verma, Khanna: Excel with Objective Questions in Chemistry, Laxmi Publications, 2007
- [38] Kohl, Nielsen: Gas Purification, 5.Auflage, Houston, Gulf Publishing Company, Texas, 1997
- [39] Warnatz K.D.: Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants - Leitfaden zur Anwendung der BREF-LCP im integrierten Genehmigungsverfahren für Großfeuerungsanlagen, Landesumweltamt Brandenburg, 2006
- [40] FreePatentsOnline: Method and apparatus for the thermal treatment of raw meal, European Patent EP1052231, <u>www.freepatentsonline.com</u> (Stand: Oktober 2008)
- [41] Technische Universität Darmstadt: Folien zu Ökologische und wirtschaftliche Aspekte der Energieumwandlung, Vorlesungsunterlagen, Stand: Juni 2008
- [42] Ochabauer, F.: Report, Einflussgrößen CO-NOx Regelungen DO Hochfilzen, RHI AG, Juli 2008





- [43] Homepage Dilinger Hütte GTS: Vom Eisenerz zum Roheisen: Der Hochofen das Boudouard-Gleichgewicht, <u>www.dillinger.de</u> (Stand: September 2008)
- [44] Wünning, J. G.: Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen, 1. Auflage, Vulkan Verlag Essen, 2007
- [45] Förstner U.: Umweltschutztechnik Eine Einführung; 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995
- [46] Bayrisches Landesamt f
  ür Umwelt (Hrsg.): Abschlussbericht Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Technik bei einer klassischen Drehrohrofenanlage der Zementindustrie, Augsburg, 2007
- [47] L. & C. Steinmüller GmbH: Minderung der NOx-Emission Sekundärmaßnahmen, Firmenprospekt P 8711-10-04/2.L, Gummersbach, 1987
- [48] Rentz, Gütling, Karl: Erarbeitung der Grundlagen für das BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen im Rahmen des Informationsaustausches nach Art. 16(2) IVU-Richtlinie, Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2005
- [49] Schultes M.: Abgasreinigung Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich; Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [50] Leithner R.: Umweltschutztechnik I Abgas- und Abluftreinigung, Skript, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, TU Braunschweig, WS 2004/05
- [51] Energielexikon: Sekundärmaßnahmen Rauchgasentstickung; <u>www.energiewelten.de</u> (Stand August 2008)
- [52] KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung: DESONOx-Verfahren; www.umweltlexikon-online.de (Stand: August 2008)
- [53] Mortimer, Müller: Chemie Das Basiswissen der Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart 2003
- [54] Leuschke F.: Innovative Flue Gas Cleaning Retrofit Circulating Fluidised Bed Flue Gas Desulphurisation, Präsentation der Firma Lentjes GmbH bei ModernPowerSystems Conference, Krakau, 2006
- [55] Homepage der Firma Lentjes GmbH; <u>www.lentjes.de</u> (Stand: April 2008)
- [56] Löffler F.: Staubabscheiden, Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1988





- [57] Umweltbundesamt: Integrierte Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung (IVU) – Merkblatt über beste verfügbare Techniken für Großfeuerungsanlagen, Juli 2006
- [58] CICweb Portal für technische Fachinformationen; <u>www.cicweb.de</u> (Stand: April 2008)
- [59] Homepage der Firma GEA Niro GmbH: Sprühabsorber; <u>http://www.niro.at</u> (Stand: April 2008)
- [60] Takeshita, Mitsuru; Soud, Hermine: FGD performance and experience on coal fired plants. London: IEA Coal Research, 2003
- [61] Agonis, Nolin, Kjell, Schreyer, Donald: Flowpac 'Pump-less' High Efficiency FGD Scrubber, Washington DC: "Mega" Symposium, 2003
- [62] Bill, Bengtsson, Forsgren, Maripuu, Nolin: New Scrubber Design for Wet FGD Applications, Firma Alstom, presented at the conference POWER-GEN EUROPE 2004, Spanien, 2004
- [63] Turegg, R.: Richtige und effiziente Staubabscheidung Technologien und Potentiale in VDI (Hrsg.): Thermische Biomassenutzung – Technik und Realisierung; VDI Berichte 1319, Salzburg, 1997, S.200
- [64] Stelzer, Weinberger: Nasselektrofilter Glaube-Irrglaube, ETE Litzlbauer & Partner KEG, Enzenkirchen (Ö), 2006
- [65] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Untersuchungen zur Effizienz von unterschiedlichen Systemen zur Rauchgasreinigung bei Müllverbrennungsanlagen, Materialien Nr. 60, Essen, 2001
- [66] Bolhàr-Nordenkampf M.: Hersteller und Marktbetrachtung der thermo-chemischen Umwandlung von Biomasse, Arbeitsbericht der Projektgemeinschaft Biomassevergasung, 2002
- [67] Kepplinger W.: Mechanische Verfahrenstechnik, Skript, Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, Stand 2007
- [68] Dialer, Onken, Leschonski: Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionskinetik, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1986
- [69] Hollauf B.: Thermische Abfallbehandlung, Folien-Skript, Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, Stand 2006





- [70] RHI Research Report: Darstellung der Versuchsergebnisse zur NOx-Minderung durch Abgaszirkulation, Leoben, 2007
- [71] tehag Diesel Emission Management: Prospekt "Mobile SCR-Anlagen Beispiel Linienbus", <u>www.tehag.com</u>, (Stand: Februar 2009)
- [72] Universitätszentrum für Umweltwissenschaften: Beeinträchtigung des Betriebsverhaltens von Niedertemperatur SCR-DeNOx-Anlagen durch SO2/SO3, Halle, 2003
- [73] Judmaier G.: NOx Meeting Rohstoffwerke, RHI Refractories, Leoben, 2007



# 9.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent (von Hundert)
μm	Mikrometer
<	kleiner
>	größer
C	Grad Celsius
€	Euro
AG	Aktiengesellschaft
ASTM	American Society for Testing and Materials
BAT	Best Available Techniques
Bm³	Betriebskubikmeter
BRD	Bundesrepublik Deutschland
BREF	Best Reference Document
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
ССМ	caustic calicined magnesia (Kaustermagnesia)
CM <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Cr	Chrom
DBM	dead burned magnesia (Sintermagnesia)
DO	Drehrohrofen
EBIT	earnings before interests and taxes (Ergebnis der Betriebstätigkeit)
EBITDA	earnings before interests, taxes, depreciation and amortization (Ergebnis vor Steuern, Zinsen und Abschreibungen)
Eco	Economizer
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
ESP	electrostatic precipitator (Elektrofilter)





F&E	Forschung und Entwicklung
Fa.	Firma
Fe	Eisen
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FM	fused magnesia (Schmelzmagnesia)
g	Gramm
h/a	Stunden pro Jahr
HCI	Salzsäure
HF	Flusssäure
HoFi	Hochfilzen
Hrsg.	Herausgeber
IH	Instandhaltung
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
JMW	Jahresmittelwert
k.A.	keine Angaben
kJ/kg	Kilojoule pro Kilogramm
km	Kilometer
LM	Lösungsmittel
Luvo	Luftvorwärmer
m³	Kubikmeter
mA	Milliampere
Mg(OH) <sub>2</sub>	Magnesiumhydroxid
MgCO <sub>3</sub>	Magnesiumcarbonat (Magnesit)
MgO	Magnesiumoxid
Mio	Millionen
MJ/t	Megajoule pro Tonne
mm	Millimeter
Mrd.	Milliarden
mS	Millisiemens





mV	Millivolt
MVA	Müllverbrennungsanlage
NE	Niederschlagselektrode
Ni	Nickel
NID	New Integrated Desulphurization (neue integrierte Entschwefelung)
Nm³	Normkubikmeter
N <sub>2</sub> O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NOx	Stickoxid
organ.	organisch
PAN	Polyacrylnitril
PET	Polyethylenterephthalat
PLS	Prozessleitsystem Siemens S7
PP	Polypropylen
ppm	parts per million (Teile von einer Million)
PTFE	Polytetrafluorethylen
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RCE	Refractories Consulting & Engineering GmbH Radenthein
RGE	Rauchgasentschwefelung
RHI	Radex Heraklith Industries
RIS	Rechtsinformationssystem
SCR	Selective Catalytic Reduction
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
ТА	Technische Anleitung
TIMAG	Tiroler Magnesit AG
TMW	Tagesmittelwert
UBA	Umweltbundesamt
T	RHI


V.	von
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
Vol%	Volumsprozent
z.B.	zum Beispiel
ZWS	zirkulierende Wirbelschicht
λ	Lamda (Verbrennungsluftverhältnis)
ρ	Dichte





# 9.3 Tabellen

Tabelle 1: Vergleich des IST-Zustands mit den zukünftigen Grenzwerten für die	
Sinterprodukte Basit 30, HL 15 und HE 50	6
Tabelle 2: Kennzahlen 2005 bis 2007	8
Tabelle 3: Sinterarten	9
Tabelle 4: Menge an Kohlendioxid und Magnesia nach der Verbrennung [20, S.18f]	13
Tabelle 5: Analysenzertifikat Petrolkoks 2. Mai 2008	15
Tabelle 6: Brennstoffeinsatz Basit 30, HL 15 und HE 50	16
Tabelle 7: Ergebnisse BAT-Dokument TWG [18]	19
Tabelle 8: Betriebsdaten RHI AG Hochfilzen (2007)	20
Tabelle 9: Messwerte ohne Nachverbrennung	25
Tabelle 10: Messwerte mit Nachverbrennung	26
Tabelle 11: Ergebnisse Staubmessung (Fall 1: "offen")	31
Tabelle 12: Ergebnisse Staubmessung (Fall 2: "geschlossen")	31
Tabelle 13: Staubabscheidegrade der bestehenden Rauchgasreinigung (Basit 30)	39
Tabelle 14: Ergebnisse Emissionsmessung HL 15 (25. September 2006)	42
Tabelle 15: Ergebnisse Emissionsmessung Basit 30 (26. September 2006)	42
Tabelle 16: Ergebnisse Emissionsmessung HE 50 (27. September 2006)	42
Tabelle 17: Ergebnisse Staubmessung HE 50	43
Tabelle 18: Ergebnisse Staubmessung HL15	43
Tabelle 19: Ergebnisse Staubmessung Basit 30	43
Tabelle 20: Schwefelbilanz Basit 30 Produktion	45
Tabelle 21: Schwefelbilanz HL 15 Produktion	46
Tabelle 22: Produktionsverhältnis Basit 30 zu HL 15	47
Tabelle 23: Gesamtbilanz Schwefel 2007	48
Tabelle 24: Stickstoffbilanz Basit 30 Produktion	50
Tabelle 25: Stickstoffbilanz HL 15 Produktion	51
Tabelle 26: Stickstoff-Jahresbilanz 2007	52





Tabelle 27: Auswirkungen der Brennstoffzusammensetzung auf Flammentemperatu	r und
NOx-Bildung [41, Entstickung, Folie 12]	56
Tabelle 28: Abschließende Betrachtung NOx-Minderungstechniken	67
Tabelle 29: Vergleich der einzelnen Partikelabscheideverfahren [66, S.51]	80
Tabelle 30: Eigenschaften von Filtergeweben [69, Reinigung von Verbrennungsabga	asen,
Folie 18]	87
Tabelle 31: Abschließende Betrachtung Staub-Minderungstechniken	88
Tabelle 32: Matrix - Entschwefelung mittels RCE-Waschverfahren	
Tabelle 33: Tauchrohrübersicht Zyklone (Gruppen 1 bis 3)	107
Tabelle 34: Ergebnisse qualitative Staubmessung	110
Tabelle 35: Ergebnisse Staubgehalt	113
Tabelle 36: Ergebnisse Durchflussmessung	113
Tabelle 37: Gesamtstaub und Abscheidegrad	113





# 9.4 Abbildungen

Abbildung 1: Überblick Feuerfest- und Grundstoffindustrie [2, S.4]	7
Abbildung 2: Produktion von Magnesia nach Modifikationen [20, S.6]	11
Abbildung 3: Verfahren zur Magnesiaherstellung [10, S.118]	12
Abbildung 4: Schema Lepolofen [10, S.120]	14
Abbildung 5: Schema Langdrehrohrofen [10, S.121]	14
Abbildung 6: Flussdiagramm Produktion Hochfilzen [6, S.6]	21
Abbildung 7: Rohstein und Staubaufgabe	23
Abbildung 8: Ofenschema	24
Abbildung 9: Boudouard-Gleichgewicht [43]	27
Abbildung 10: Doppelte Gasführung	28
Abbildung 11: Einfache Gasführung	29
Abbildung 12: Schaubild Gaswaschanlage in der Zentralen Warte	30
Abbildung 13: Anordnung der Zyklone in den Zyklongruppen	32
Abbildung 14: Zyklon zur Vorentstaubung [26]	32
Abbildung 15: Venturiwäscher mit Multivaneteil [28]	34
Abbildung 16: Kreislauf Trübebecken – Eindicker	36
Abbildung 17: Rundeindicker mit Krählwerk [30, S.95]	37
Abbildung 18: Kammerfilterpresse [67, S.178]	38
Abbildung 19: Festlegung der Bilanzgrenze	44
Abbildung 20: Sankey Diagramm Schwefelbilanz 2007	48
Abbildung 21: Stickstoff – Sankeydiagramm (Basit 30)	50
Abbildung 22: Stickstoff – Sankeydiagramm (HL 15)	51
Abbildung 23: Temperatureinfluss auf NOx-Bildung	57
Abbildung 24: NO-Abbau und NH <sub>3</sub> -Schlupf als Funktion der Temperatur	62
Abbildung 25: Schema des Elektronenstrahlverfahrens [50, S.4_165]	65
Abbildung 26: Trocken-Adsorptionsverfahren [22, S.391]	69
Abbildung 27: Verfahrensschema NID-Prozess	71





Abbildung 28: Trockenadditiv- oder Sprühabsorptionsverfahren [22, S.391]72
Abbildung 29: Kalkwäsche [22, S.391]74
Abbildung 30: Verfahrensschema Ammoniakwäsche [57, S.77]
Abbildung 31: Bettabsorber des Flowpac Verfahrens (Firma Alstom) [62, S.5]77
Abbildung 32: Fraktionsabscheidegrade von Staubabscheidern [64, S.1]79
Abbildung 33: Abscheidevorgang im Elektroabscheider [22, S.358]
Abbildung 34: Verschiedene Bauformen von Waschtürmen [27, S.14]83
Abbildung 35: Stromlinien und Staubbahnen bei der Umströmung einer Kugel [22, S.351] 84
Abbildung 36: Prinzipskizze eines Oberflächenfilters85
Abbildung 37: Zyklonbauform der Gruppen 1 bis 3107
Abbildung 38: Schritt 1 Bestimmung der Trennkurve am Beispiel Ballonleitung110
Abbildung 39: Anteile der verschiedenen Kornfraktionen und Abscheidung (Gruppe 1) 111
Abbildung 40: Anteile der verschiedenen Kornfraktionen und Abscheidung (Gruppe 2)111
Abbildung 41: Anteile der verschiedenen Kornfraktionen und Abscheidung (Gruppe 3) 112
Abbildung 42: Anteile der verschiedenen Kornfraktionen und Abscheidung (Gruppe 4) 112





# **10 ANHANG**



Abbildung 37: Zyklonbauform der Gruppen 1 bis 3

#### Zyklongruppe 2 Zyklongruppe 1 Żyklongruppe 3 5 4 (10) 9 (15)(14)1 (2 (3 6 (7 8 (11)(12)(13) Di [cm] = Di [cm] = L [cm] = Di [cm] = L [cm] = L [cm] = 46 100 46 100 11) 31/32 100 1) 6) 2) 46 100 7) 46 100 12) 31 100 3) 48 100 8) 46,5 100 13) 31 100 4) 100 9) 46,5 100 14) 31 100 46 5) 47 100 10) 46,5 100 15) 31 100

#### Tabelle 33: Tauchrohrübersicht Zyklone (Gruppen 1 bis 3)





#### 10.1 Ermittlung der Abgasrandbedingungen

- Strömungsgeschwindigkeit: Prandtl'sches Staurohr in Verbindung mit Mikromanometer AIRFLOW Koffer Typ 5
- Statischer Druck im Abluftkamin: Mikromanometer AIRFLOW Koffer Typ 5 unter Berücksichtigung der entsprechenden Anschlüsse

Luftdruck in Höhe der Probenahmestelle: Präzisionsbarometer Fa. Digitron Modell 2025

Ablufttemperatur: Thermometer T 9010 Fa. Testoterm, Ni-Cr-Ni Thermoelement mit Strom-/Spannungswandler Fa. Dressel

Abluftfeuchte: Zwei-Thermometer-Methode

Abluftdichte: Berechnet unter Berücksichtigung der Anteile an: O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, Abgasfeuchte, Abgastemperatur, Druckverhältnisse im Abgaskanal

## 10.2 Gas- und dampfförmige Emissionen

#### 10.2.1 Schwefeldioxid

Die Bestimmung der SO<sub>2</sub>-Konzentration erfolgt durch direktes Messen der Konzentration unter Berücksichtigung einer massenproportionalen Teilstromabsaugung.

In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2462 Blatt 4 erfolgt dies mittels Infrarotabsorption, einem Verfahren der nicht-dispersiven Absorption.

#### 10.2.2 Stickoxide

Zur Bestimmung der NOx-Konzentration im Abgasstrom wird die NO-Konzentration unter Berücksichtigung einer massenproportionalen Teilstromabsaugung gemessen und anschließend dieser Wert zu NOx berechnet.

In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2456 Blatt 6 wird auch hierbei das Verfahren der Infrarotabsorption angewandt.

#### 10.2.3 Kohlenmonoxid

Auch die Bestimmung der CO-Konzentration erfolgt durch direktes Messen der Konzentration unter Berücksichtigung einer massenproportionalen Teilstromabsaugung.

In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2459 Blatt 6 wird auch hierbei das Verfahren der Infrarotabsorption angewandt.





### 10.2.4 Kohlendioxid

Messen der Konzentration unter Berücksichtigung einer massenproportionalen Teilstromabsaugung.

In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2459 Blatt 1: Verfahren der Infrarotabsorption

#### 10.2.5 Sauerstoff

Messen der Konzentration unter Berücksichtigung einer massenproportionalen Teilstromabsaugung.

Allerdings erfolgt die Messung der Sauerstoffkonzentration mittels eines paramagnetischen Verfahrens, der "Magneto-dynamischen Analyse".

#### 10.2.6 Gesamtkohlenstoff

Um den Gasamtkohlenstoffgehalt im Abgas zu ermitteln wird die Summe der gasförmigen organischen Verbindungen gemessen.

In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3481 Blatt 1 erfolgt das Messen der Kohlenwasserstoff-Konzentration mit dem Flammen-Ionisations-Detektor (FID Fa. Bernath Atomic Typ 3005).

#### 10.2.7 Abgastemperatur

Das Messverfahren zur Bestimmung der Abgastemperatur beruht auf das Messen der Thermospannung mit Wandler von mV auf mA. Als Analysator des Stromstärke-Wertes dient ein Ni-Cr-Ni Thermoelement der Fa. Dressel.

#### 10.3 Partikelförmige Emissionen

Die Messung der Staubkonzentration im Abgas wird als einzige als diskontinuierliches Verfahren ausgeführt.

#### 10.3.1 Staub

In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 und 7 wird hierbei eine isokinetische Probenahme am Kamin durchgeführt. Als Probenahmegerät dient ein Filterkopfgerät STE 4, V<sub>4</sub>A-Stahl. Als Partikelfilter wird ein Glasfaserfilter MK 360 aus Quarzwolle eingesetzt.

Die Registrierung der Probenahmemenge erfolgt über einen Gaszähler G6.





## 10.4 Qualitative Staubmessung

Am 16. April 2008 wurden im Werk Hochfilzen Staubproben zur qualitativen Analyse entnommen. Diese wurden anschließend hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung untersucht.

## 10.4.1 Ergebnisse

Probe Nr.	Entnahmestelle	Fahrweise	d0	d10	d16	d50	d84	d90	d99
1	nach Gruppe 1	offen	0	0,78	1,00	2,68	8,67	13,38	72,28
2	Ballonleitung	offen	0	3,29	4,97	17,00	51,21	64,64	120,00
3	nach Gruppe 4	offen	0	1,79	2,56	6,94	12,82	14,87	21,60
4	nach Gruppe 4	geschlossen	0	1,78	2,54	6,89	12,67	14,67	21,30
5	nach Gruppe 1	geschlossen	0	0,70	0,87	1,82	3,72	4,42	7,14
6	Ballonleitung	geschlossen	0	3,86	5,88	21,12	58,19	72,59	139,40
A	nach Gruppe 3	offen	0	0,75	0,98	2,72	6,14	7,43	13,96
B	nach Gruppe 2	offen	0	2,72	4,05	12,24	28,92	35,33	64,57
С	nach Gruppe 2	geschlossen	0	1,55	3,11	17,38	38,99	46,84	73,42
D	nach Gruppe 3	geschlossen	0	0,75	0,98	2,69	6,25	7,80	23,22

Tabelle 34: Ergebnisse qualitative Staubmessung

#### 10.4.2 Auswertung der Ergebnisse

Zur Bestimmung der Trennkurve, sowie des "d50-Wertes" wurden zunächst die Ergebnisse grafisch dargestellt und entsprechend den Kornfraktionen als kumulierte %-Werte eingeteilt.



Abbildung 38: Schritt 1 Bestimmung der Trennkurve am Beispiel Ballonleitung





Aus diesen kumulierten %-Werten sind die Anteile der unterschiedlichen Kornfraktionen in % als Differenz zur nächst kleineren Fraktion ermittelbar. Obwohl für den Unterlauf Messergebnisse existieren werden diese in der nachfolgenden Auswertung vernachlässigt. Bei den nachfolgenden Berechnungen wurde der Unterlauf stets als Differenz zwischen Ballonleitung und Staub nach der Zyklongruppe betrachtet.

Anschließend werden die Anteile der unterschiedlichen Kornfraktionen nach Zyklongruppen unterteilt und aus dem Staubanteil in g/Nm<sup>3</sup> die Abscheidung in % ermittelt:



Abbildung 39: Anteile der verschiedenen Kornfraktionen und Abscheidung (Gruppe 1)



Abbildung 40: Anteile der verschiedenen Kornfraktionen und Abscheidung (Gruppe 2)







#### Abbildung 41: Anteile der verschiedenen Kornfraktionen und Abscheidung (Gruppe 3)



Abbildung 42: Anteile der verschiedenen Kornfraktionen und Abscheidung (Gruppe 4)

Trägt man nun die ermittelte Abscheidung [%] gegen die Korngröße [µm] auf, so kann der sogenannte "d50-Wert" ermittelt werden. Dieser Wert entspricht jener Korngröße, welche zu 50% abgeschieden wird.

Dabei kann festgestellt werden, dass bei allen Zyklongruppen, in beiden Fällen (alle Zyklone offen und 2 Zyklone je Gruppe geschlossen) bei etwa 5 µm die Abscheidung bei 50% liegt.

#### 10.5 Quantitative Staubmessung

Die quantitative Staubmessung wurde am 17. April 2008 durchgeführt. Dabei wurden Durchflussmessungen durchgeführt und über einen bestimmten Zeitraum Proben gesaugt, welche anschließend verwogen wurden.





## 10.5.1 Ergebnisse

Tabelle 35	: Ergebnisse	Staubgehalt
------------	--------------	-------------

Zustand	Meßstelle	Gas-v	Absaugfaktor:	Gehalt trocken	Verbesserung
**************************************	periodostate de la companya de la co	[m/s]		[g]/Nm3	[9]
offen	nach Gruppe 1	13,87	1,060	4,1632	
geschlossen	nach Gruppe 1	13,91	1,100	3,2870	-0,8762
offen	nach Gruppe 2	13,09	1,231	3,7711	
geschlossen	nach Gruppe 2	13,00	1,262	4,3189	0,5478
offen	nach Gruppe 3	18,60	1,098	2,1966	0.069000000000
geschlossen	nach Gruppe 3	18,83	1,114	1,6646	-0,5320
offen	nach Gruppe 4	18,21	1,167	3,1748	
geschlossen	nach Gruppe 4	18,12	1,367	2,4616	-0,7132
offen	Ballonleitung	23,94	korr. 1,2	57,9710	
geschlossen	Ballonleitung	23,99	korr. 1,2	56,2368	

#### Tabelle 36: Ergebnisse Durchflussmessung

Leitung I	23.408 Nm³/h
Leitung II	21.494 Nm³/h
Leitung III	32.965 Nm³/h
Leitung IV	29.505 Nm³/h
Ballonleitung	107.372 Nm³/h

### 10.5.2 Auswertung der Ergebnisse

#### Tabelle 37: Gesamtstaub und Abscheidegrad

	Gesamtstaub	Gesamtstaub		Abscheidegrad	1
	nach Gruppe	vor Gruppe		1.54	
Gruppe 1 offen	97452,2 g	1356985,2	g	0,9282	92,82 %
Gruppe 1 geschlossen	76942,1 g	1316391,0	g	0,9416	94,16 %
Gruppe 2 offen	81056,0 g	1246028,7	g	0,9349	93,49 %
Gruppe 2 geschlossen	92830,4 g	1208753,8	g	0,9232	92,32 %
Gruppe 3 offen	72410,9 g	1911014,0	g	0,9621	96,21 %
Gruppe 3 geschlossen	54873,5 g	1853846,1	g	0,9704	97,04 %
Gruppe 4 offen	93672,5 g	1710434,4	g	0,9452	94,52 %
Gruppe 4 geschlossen	72629,5 g	1659266,8	g	0,9562	95,62 %

 $Abschei \deg rad = \frac{Gesamtstaub \ vor \ Gruppe \ [g] - Gesamtstaub \ nach \ Gruppe \ [g]}{Gesamtstaub \ vor \ Gruppe \ [g]}$ 



