



Einfluss der Luftzahl auf die NO_x-Minderung

Für gestufte Feuerungen gilt im Allgemeinen, dass sich für die Reduktionszone eine optimale Luftzahl angeben lässt, bei der die NO_x-Minderungswirkung maximal wird. Oberhalb dieser optimalen Luftzahl nehmen die NO-Bildungsreaktionen aufgrund der steigenden Sauerstoffkonzentrationen zu. Bei niedrigeren Luftzahlen hingegen wird der NO-Abbau gegenüber der NO-Bildung in der Reduktionszone zwar begünstigt. Es treten jedoch verstärkt stickstoffhaltige Zwischenprodukte (HCN, NH₃, etc.) auf, die zu einer erneuten NO-Bildung beitragen, wenn sie in der Ausbrandzone unter sauerstoffreichen Bedingungen umgesetzt werden. Für den Reduktionsbrennstoff Kohle wird beispielsweise in der Literatur eine optimale Luftzahl von 0,8 - 0,9 angegeben. Sie bilden häufig auch die Grundlage für die Auslegung von gestuften Feuerungssystemen in Vorcalcineranlagen.

Bild 4 zeigt die an 3 Vorcalcineröfen ermittelte und auf die Klinkerleistung bezogene Zu- bzw. Abnahme des NO-Massenstroms im Calcinator in Abhängigkeit von der Bilanzluftzahl in der Reduktionszone. Die Bilanzluftzahl wurde dabei aus den Brennstoff- und Luftmengenströmen berechnet. Während sich bei der Ofenanlage 2 die Luftzahl konstruktionsbedingt nicht weiter als auf 0,9 absenken ließ, konnten bei den Ofenanlagen 1 und 3 Luftzahlen von 0,4 bzw. 0,6 eingestellt werden. Wie aus dem Bild ersichtlich, nimmt die NO_x-Minderungswirkung der gestuften Feuerung mit abnehmender Luftzahl stetig zu. Besonders deutlich zeigt sich dieser Zusammenhang beim Einsatz von Braunkohle. Einzig bei Einsatz von Petrolkoks in Verbindung mit Steinkohle lässt sich kein Einfluss der Luftzahl feststellen. Dies lässt vermuten, dass der Anteil an flüchtigen Verbindungen und die Reaktivität des Brennstoffes in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle spielt. Je mehr Brennstoffstickstoff in der Reduktionszone freigesetzt wird, desto eher lässt sich durch Absenkung der Luftzahl eine Reduktionswirkung erreichen. Zudem findet bei einem hohem Anteil flüchtiger Verbindungen verstärkt ein NO-Abbau durch Kohlenwasserstoffradikale statt.

Aus Bild 4 wird auch ersichtlich, dass die optimale Luftzahl bei der gestuften Verbrennung in Vorcalcineranlagen noch deutlich unterhalb von 0,7 zu liegen scheint, was im Widerspruch zu den bisherigen Erfahrungen im Kraftwerksbereich steht. Um die Ursachen zu ermitteln, wurden in der Reduktionszone von 4 Ofenanlagen nasschemische Messungen der HCN- und NH₃-Konzentration durchgeführt (**Bild 5**). Die gemessene NH₃-Konzentration steigt mit sinkender Luftzahl stetig an, was in guter Übereinstimmung mit den Erfahrungen aus der Kraftwerkstechnik steht. Bei einer Luftzahl von 1 wurden für die NH₃-Konzentration Werte von ca. 50-100 ppm, bei sehr niedrigen Luftzahlen vereinzelt sogar Werte bis zu 700 ppm NH₃ ermittelt.

Bei den Messungen konnte jedoch nachweislich kein HCN gefunden werden, obwohl in der Reduktionszone teilweise sehr niedrige Sauerstoffkonzentrationen vorlagen (0,1 – 1,5 %). Es liegt die Vermutung nahe, dass das bei der Pyrolyse freigesetzte bzw. bei NO-Abbaureaktionen gebildete HCN im Calcinator weitgehend zu NH₃ umgesetzt wird. Diese Umsetzung könnte aufgrund der katalytischen Eigenschaften von CaO, das im Calcinator in hohen Konzentrationen vorliegt, so vollständig verlaufen, dass kaum noch HCN in die Ausbrandzone gelangt und an dieser Stelle zu einer NO-Neubildung führt. Das dabei gebildete NH₃ hingegen kann in der Ausbrandzone zu einem zusätzlichen NO-Abbau beitragen, da die Temperaturen innerhalb des für die SNCR-Reaktion günstigen Temperaturfensters liegen.

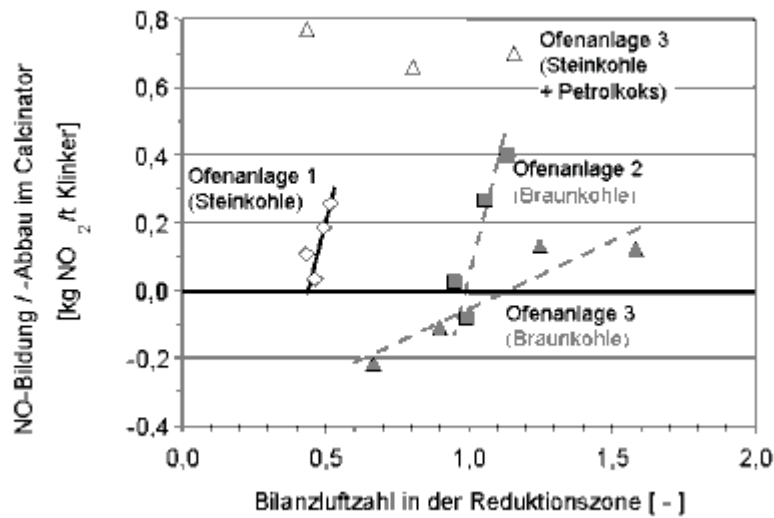


Bild4: Einfluss der Luftzahl in der Reduktionszone auf NO-Bildung / -Abbau im Calcinator

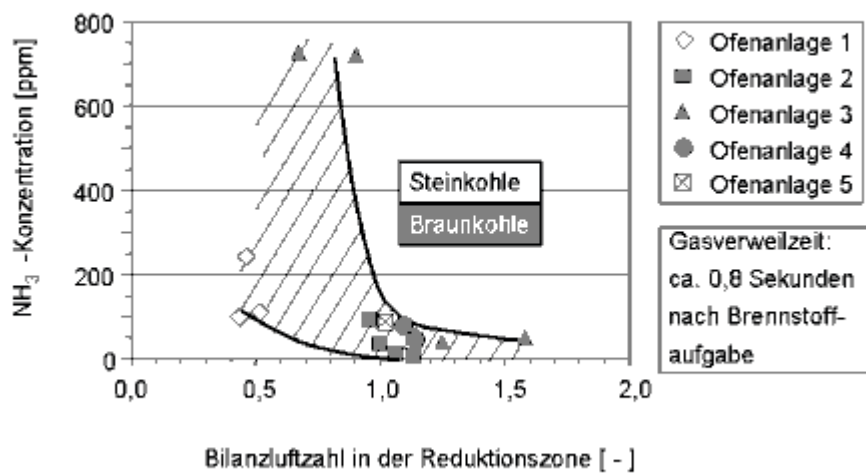


Bild5: NH₃-Konzentrationen in der Reduktionszone





Einfluss der Temperatur auf die NO_x-Minderung

Um den Einfluss der Temperatur auf NO-Bildung und Abbau im Calcinator zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Temperatur in der Reduktionsstufe variiert wurde. Als Brennstoff wurde Braunkohle eingesetzt. Messungen ergaben, dass der NO-Abbau im Calcinator bei Anhebung der Temperatur deutlich zunimmt. Dies entspricht den bisherigen Erfahrungen. Eine Temperaturerhöhung um 300°C ergab - bezogen auf das NO-Ausgangsniveau vor Calcinatoreintritt - eine NO_x-Minderung um über 10 % (bei konstanter Luftzahl in der Reduktionszone). Messungen der NO-Konzentration an mehreren Stellen entlang des Calcinators ermöglichen einen Einblick in die NO-Bildungs- bzw. NO-Abbauprozesse. In **Bild 6** ist der bei den Versuchen ermittelte Verlauf des NO-Massenstroms als Funktion der Gasverweilzeit dargestellt.

Direkt nach Aufgabe des Brennstoffes am Anfang der Reduktionszone findet innerhalb weniger 100 Millisekunden ein deutlicher NO-Abbau statt. Vieles deutet darauf hin, dass dieser in erster Linie auf schnell ablaufende Reaktionen in der Gasphase (Kohlenwasserstoffradikale, NH₃-Verbindungen) zurückzuführen ist. Nach Aufgabe der Ausbrandluft in der Ausbrandzone kommt es zu einer NO-Bildung oder aber zu einer weiteren NO-Reduktion, je nachdem bei welcher Temperatur die Reduktionszone betrieben wird. Niedrigere Temperaturen bewirken eine langsamere Umsetzung des Zwischenproduktes NH₃ in der Reduktionszone, so dass größere Mengen in die Ausbrandzone gelangen, wo bei einer Temperatur von 850°C günstige Bedingungen für den NO-Abbau durch SNCR-Reaktionen vorherrschen. Wird das NH₃ bei hohen Temperaturen vorwiegend bereits in der Reduktionszone umgesetzt, findet kaum NO-Abbau in der Ausbrandzone statt. Stattdessen kommt es aufgrund von NO-Bildung durch Restkoksausbrand zu einer leichten NO-Zunahme.

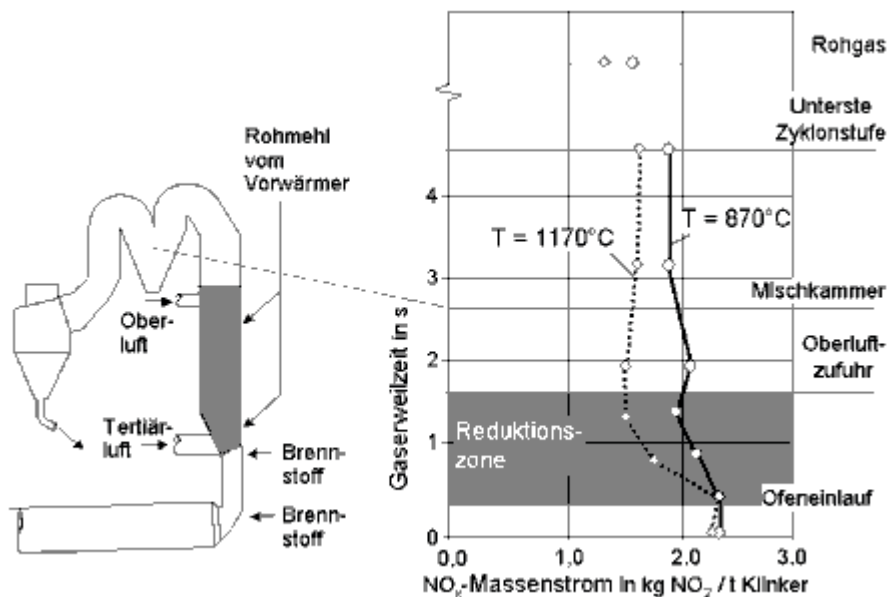


Bild6: Einfluss der Temperatur in der Reduktionszone auf NO-Bildung / -Abbau im Calcinator





Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Verfahren

In Fällen, in denen die NO_x -Minderungswirkung der gestuften Feuerung nicht ausreicht, um die vorgeschriebenen Emissionswerte einzuhalten, wurde in jüngster Zeit vereinzelt versucht, zusätzlich eine SNCR-Anlage zu betreiben. Anhand von Messungen sollte aufgezeigt werden, inwieweit es zu Wechselwirkungen zwischen den beiden Verfahren kommt. In **Bild 8** ist für eine der untersuchten Ofenanlagen der Verlauf des NO -Massenstroms über der Gasverweilzeit aufgetragen. Die gestufte Feuerung wurde mit Hilfe der Luftstufung so eingestellt, dass die NO -Minderung in der Reduktionszone optimal verläuft. Durch die Eindüsung eines Reduktionsmittels kurz vor der Mischkammer ergab sich bei einem NH_3/NO -Molverhältnis von 1,5 eine zusätzliche Absenkung der NO_x -Emission um 65 %. Am Verlauf des CO -Massenstroms ist zu erkennen, dass in der gestuften Feuerung zunächst eine erhebliche Menge CO gebildet wird, das jedoch im Bereich der Mischkammer und in der untersten Zyklonstufe weitgehend ausbrennen kann. Durch den Betrieb der SNCR-Anlage wird der CO -Ausbrand allerdings deutlich behindert. Die CO -Emission erhöhte sich bei den SNCR-Versuchen von 0,02 auf 0,05 Volumen-%.

Die Ursachen für die festgestellten Wechselwirkungen sind zur Zeit noch nicht ausreichend geklärt. Möglicherweise sind sie darauf zurückzuführen, dass sowohl für die SNCR-Reaktion als auch für den CO -Abbau OH -Radikale benötigt werden, die bei den vorherrschenden Temperaturen jedoch nicht in ausreichender Menge vorliegen. Dadurch könnte es zwischen den beiden Reaktionen zu einer Konkurrenzsituation kommen. Es scheint in der Regel ratsam zu sein, den Reaktionsraum für das SNCR-Verfahren räumlich von dem der gestuften Feuerung zu trennen. Bei Installation einer SNCR-Anlage an einem bestehenden Vorcalcinerofen kann dies erreicht werden, indem für die Reduktionsmitteleindüsung eine Stelle gewählt wird, an der der CO -Ausbrand schon weit genug fortgeschritten ist. Bei der Auslegung neuer Calcinatoren sollte eine ausreichende Verweilzeit vorgesehen werden, so dass CO -Ausbrand und SNCR-Reaktion nacheinander ablaufen können, ohne dass Probleme mit Ammoniak-Schlupf auftreten.

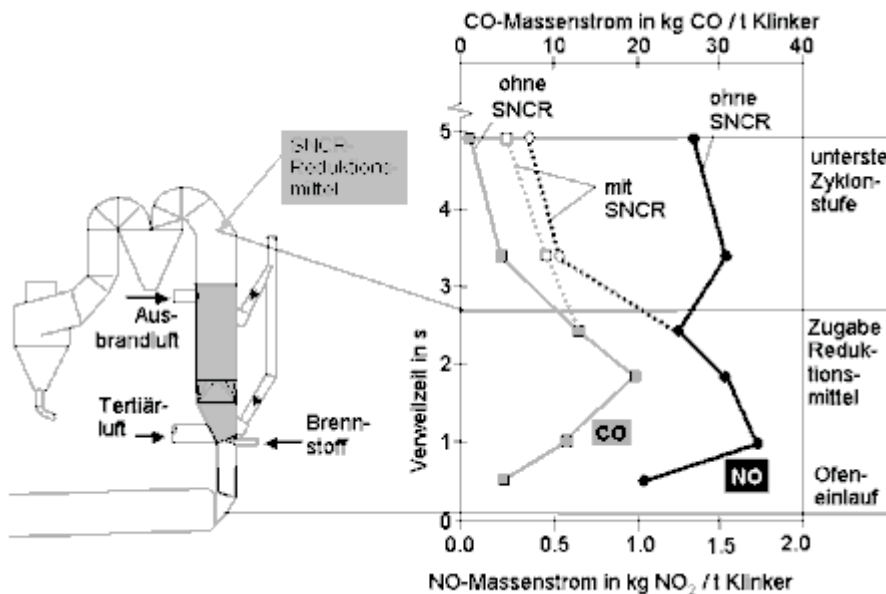


Bild8: Kombination von gestufter Feuerung & SNCR-Verfahren





Einfluss der Brennstoffart auf die NO_x-Minderung

Der Calcinator eignet sich sehr gut für die Aufgabe von Sekundärbrennstoffen, dass auch vergleichsweise grobstückige und heizwertarme Brennstoffe eingesetzt werden können. Um mögliche Auswirkungen auf die NO_x-Minderung in der gestuften Feuerung zu untersuchen, wurden bei 2 Ofenanlagen ca. 50 % der im Calcinator eingesetzten Primärbrennstoffe durch Sekundärbrennstoffe ersetzt (bezogen auf ges. Feuerungswärmeleistung). Zum Einsatz kamen zwei verschiedene Sekundärbrennstoffe mit ca. 70 % Flüchtig-Gehalt aber unterschiedlich feiner Aufbereitung. Wird hochreaktive Kohle durch einen grobstückigen - und daher langsam ausbrennenden - Sekundärbrennstoff ersetzt, kann dies zu einer Zunahme der NO-Bildung führen (**Bild 7**, Versuch an Ofenanlage 2).

Die unterschiedliche Reaktivität bewirkt, dass die zwei Brennstoffe zeitlich versetzt umgesetzt werden, wodurch die Verbrennung insgesamt unter sauerstoffreicheren Bedingungen verläuft. Anders verhält es sich, wenn eine wenig reaktive Kohle anteilig durch einen hochreaktiven Sekundärbrennstoff substituiert wird (Versuche an Ofenanlage 1). Aufgrund des hohen Gehaltes an flüchtigen Verbindungen kann der Sekundärbrennstoff bei einer Luftzahl von 0,5 eine deutliche NO_x-Minderung bewirken. Bei einer Luftzahl von 2,4 jedoch werden die nach der Brennstoffpyrolyse freigesetzten Kohlenwasserstoffe, HCN und NH₃-Verbindungen unter sehr sauerstoffreichen Bedingungen umgesetzt, so dass sie kaum eine NO-Reduktion herbeiführen.

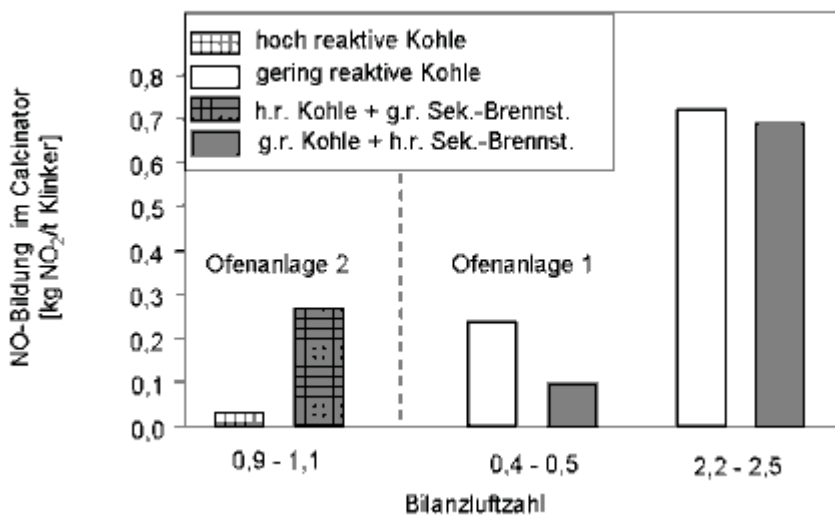


Bild7: Einsatz von unterschiedlichen Brennstoffen im Calcinator





Ergänzende Laborversuche

Es ist bekannt, dass Rohmehl eine katalytische Wirkung auf diverse NO-Abbaureaktionen hat. Dies betrifft sowohl die Reaktion von NO mit CO sowie die bei gestufter Verbrennungsführung bedeutsamen NO-Abbaureaktionen über HCN und NH₃. Insbesondere das im Rohmehl zu ca. 40 - 45% enthaltene Calciumoxid besitzt demnach in hohem Maße katalytische Eigenschaften. Da im Calcinator vergleichsweise hohe Feststoffbeladungen vorherrschen, stellt der Einfluss von Rohmehl vermutlich einen nicht zu unterschätzenden Faktor für die NO-Bildung bzw. den NO-Abbau im Calcinator dar.

Die Versuche wurden an einem Laborofen durchgeführt, dessen Temperatur sich in einem Bereich zwischen 20 und 100°C einstellen ließ. Über einen Gasmischer wurde zunächst eine Gasatmosphäre bestimmter Zusammensetzung (Bestandteile: N₂, CO₂, O₂, und gegebenenfalls CO) synthetisch hergestellt. Mit Hilfe eines Wasserdampfgenerators konnte zusätzlich ein bestimmter Feuchtegehalt im Gas eingestellt werden. Das auf diese Weise erzeugte Gasgemisch wurde in den Laborofen geleitet. In diesen wurde zuvor eine genau abgewogene Menge der zu untersuchenden Feststoffprobe eingebracht. Als Feststoffe wurden reines CaCO₃, eine Sorte Kalkstein und verschiedene Ofenmehle eingesetzt. Durch Messung der Gaszusammensetzung des austretenden Gases ließen sich Rückschlüsse über die Reaktionen zwischen Feststoff und Gasphase ziehen. Die Messung der Abgaszusammensetzung (CO, CO₂, NO, O₂) erfolgte kontinuierlich durch in Reihe geschaltete Gasanalytoren. Zur Messung der Ammoniak-Konzentration wurde ein mobiles Massenspektrometer verwendet.

Die Laborversuche haben gezeigt, dass die Anwesenheit von CaO den Wirkungsgrad der NO-Minderung durch NH₃ verringert. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass CaO in Anwesenheit von O₂ die Oxidation von NH₃ zu NO katalysiert. Dies wiederum ist vermutlich ein Grund dafür, warum sich beim Klinkerbrennprozess durch gestufte Feuerungsführung geringere NO_x-Minderungen erreichen lassen, als auf Basis vorhergehender theoretischer und praktischer Untersuchungen zu erwarten ist.

Der Einfluss von Ofenmehl auf die Umsetzung von NO mit CO konnte bei den Laborversuchen nachgewiesen werden. Die Messungen haben ergeben, dass die NO-Abbauraten bei CO-Konzentrationen unter 1 Vol.-% proportional zur CO-Konzentration zunimmt. Für Vorcalcinieranlagen bedeutet dies, dass Ofenmehl insbesondere in der Reduktionszone des Calcinators einen positiven Effekt auf den NO-Abbau haben kann, da an dieser Stelle hohe CO-Konzentrationen vorliegen. CO hat zusätzlich eine passivierende Wirkung auf das Katalysatormaterial. Dieser Effekt spielt jedoch erst bei Verweilzeiten in der Größenordnung von mehreren Minuten eine Rolle und ist daher im Calcinator zu vernachlässigen. Oberhalb einer NO-Konzentration von 500 mg/m³ zeigte sich die NO-Abbauraten nahezu unabhängig von der NO-Konzentration.

Die katalytische Aktivität von Ofenmehl erreicht ihr Maximum bei einer Temperatur von 750°C. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die NO-Abbauraten mit steigender Temperatur stetig ab und beträgt bei einer Temperatur von 1000°C nur noch 20% der maximalen Abbauraten. Unterhalb einer Temperatur von 750°C sinkt die NO-Abbauraten ebenfalls ab und erreicht bei ca. 500°C einen Wert von Null. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die katalytischen Eigenschaften von Ofenmehl in erster Linie auf das enthaltene CaO zurückzuführen sind, CaCO₃ hingegen katalytisch nicht aktiv ist. Mit abnehmendem Entsäuerungsgrad sinkt die katalytische Aktivität entsprechend ab. Darauf weist auch die Tatsache hin, dass der NO-Abbau mit steigender CO₂-Konzentrationen im Gas abnimmt.

Für den NO-Abbau im Calcinator bedeutet dies, dass theoretisch auch bei Temperaturen, wie sie in der zweit- und drittuntersten Zyklonstufe vorherrschen, eine NO-Reduktion stattfinden kann. Allerdings kommt dieser Reaktion in der Praxis nur eine geringe Bedeutung zu, da bei Ofenanlagen an dieser Stelle nur geringe CO-Konzentrationen vorliegen.

