

BMU-UMWELTINNOVATIONSPROGRAMM

Abschlussbericht
zum Vorhaben

Minderung von NO_x-Emissionen in einer Drehofenanlage der
Zementindustrie mittels SCR-Technologie (High-Dust)

KfW-Aktenzeichen MB e1 – 001599

Umweltbereich

Luftreinhaltung, integrierter Umweltschutz

Laufzeit: 10/2008 - 03/2014

Schwenk Zement KG / Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH

**Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit**

24.11.2014

Abschlussbericht zum Vorhaben „Minderung von NO_x-Emissionen in einer Drehofenanlage der Zementindustrie mittels SCR-Technologie (High-Dust-Verfahren)

KfW-Aktenzeichen MB e1 - 001599

Ausgestellt am:	24.11.2014
Betreiber:	Schwenk Zement KG
Standort:	Heidenheim-Mergelstetten
Auftragsnummer:	0101/4300017856
Auftragsdatum:	11.12.2013
Zeitraum:	10/2008 – 12/2013
Berichtsumfang:	111 Seiten

Berichts-Kennblatt

Aktenzeichen: UBA- 50 441-1/64	Vorhaben-Nr.: 20158
Titel des Vorhabens: Minderung von NO _x -Emissionen in einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie	
Autor(en); Name(n), Vorname(n) Edelkott, Detlef (SCHWENK Zement) Thormann, Jürgen (SCHWENK Zement) Hoenig, Volker (VDZ) Hoppe, Helmut (VDZ) Oerter, Martin (VDZ) Seiler, Cornelia (VDZ)	Vorhabensbeginn: 27.10.2008
	Vorhabenenende (Abschlussdatum): 31.3.2014
Fördernehmer/-in (Name, Anschrift) SCHWENK Zement KG Hindenburgring 15 89077 Ulm	Veröffentlichungsdatum: November 2014
	Seitenzahl: 111
Gefördert im Rahmen des Umweltinnovationsprogramms des Bundesumweltministeriums	
Kurzfassung/Summary Im Zementwerk Mergelstetten der SCHWENK Zement KG wurde ein Demonstrationsprojekt zur Anwendung des High-Dust-SCR-Verfahrens an einer Zementofenanlage durchgeführt. Im Rahmen dieses Projektes wurden sechs umfangreiche Betriebsversuche und darüber hinaus werksinterne Langzeitmessungen durchgeführt, bei denen die Leistungsfähigkeit des SCR-Verfahrens (zeitweise auch in Kombination mit dem SNCR-Verfahren) sowie die Auswirkungen auf den Prozess und auf andere Abgaskomponenten untersucht wurden. Dabei hat sich gezeigt, dass mit diesem Verfahren ein NO _x -Emissionsniveau unterhalb von 200 mg/m ³ und ein NH ₃ -Emissionsniveau unterhalb von 30 mg/m ³ dauerhaft erreicht werden können. Die SCR-Anlage und ihr Betrieb wurden im Projektverlauf nach und nach optimiert, um sie an die an dieser Ofenanlage gegebenen Bedingungen bestmöglich anzupassen und letztlich eine hohe Verfügbarkeit dieser Emissionsminderungseinrichtung sicherzustellen.	
Schlagwörter Ammoniak, Emissionsminderung, Klinkerbrennprozess, NO _x -Minderung, SCR-Verfahren, SNCR-Verfahren, Stickstoffoxide, Zementindustrie	
Anzahl der gelieferten Berichte Papierform: 11 Exemplare Elektronischer Datenträger: WORD- und pdf-Datei	Veröffentlichung im Internet geplant auf der Homepage: www.umweltinnovationsprogramm.de

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzzusammenfassung	7
2	Executive Summary	11
3	Einleitung	14
3.1	Ausgangssituation	14
3.2	Ziel- und Aufgabenstellung des Vorhabens	14
3.3	Das Zementwerk Mergelstetten	15
3.3.1	Allgemeine Information zum Unternehmen	15
3.3.2	Beschreibung der Drehofenanlage im Zementwerk Mergelstetten	16
3.3.3	Vor Vorhabenbeginn bestehende Anlagen zur Minderung der NO _x -Emissionen	19
3.3.3.1	Das SNCR-Verfahren	19
3.3.3.2	Die SNCR-Anlage im Zementwerk Mergelstetten	21
3.3.4	Neubau einer SCR-Anlage zur Minderung der NO _x -Emissionen	24
3.3.4.1	Das SCR-Verfahren	24
3.3.4.2	Die High-Dust SCR-Anlage im Zementwerk Mergelstetten	25
3.3.5	Rechtliche Rahmenbedingungen und Genehmigungssituation	26
3.3.5.1	Rechtliche Rahmenbedingungen bei Vorhabensbeginn	26
3.3.5.2	Historische Entwicklung der Emissions- und Genehmigungssituation im Zementwerk Mergelstetten bis zum Vorhabensbeginn	26
3.3.5.3	Verschärfung emissionsbegrenzender Anforderungen im Projektzeitraum	29
4	Technische Umsetzung und Inbetriebnahme	30
4.1	Zeitplanung und Auslegung	30
4.2	Bau und Montage	31
4.3	Aufbau und Funktion der SCR-Anlage	34
4.4	Inbetriebnahme	38
5	Ergebnisse aus dem Langzeitbetrieb (gesamte Projektlaufzeit)	42
5.1	NO _x -Minderung und NH ₃ -Schlupf	42
5.1.1	Langzeiterfahrungen zur NO _x -Minderung und zum NH ₃ -Schlupf	42
5.2	Abreinigung der Katalysatorlagen	44
5.3	Druckverluste des SCR-Reaktors	44
5.4	Reduktionsmittelbedarf	45
5.5	Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen	46
5.5.1	Anpassung der Pumpenleistung für die Reduktionsmitteleindüsung	46
5.5.2	Optimierung der Druckluftabreinigung	47
5.5.3	Austausch von Katalysatorlagen	49
5.5.4	Regeneration von Katalysatorlagen	51
5.5.5	An- und Abfahrvorgänge	53
5.5.6	Wassereindüsung	54
5.6	Standzeit der Katalysatoren und Aktivitätsverlust	54
6	Ergebnisse aus dem projektbegleitenden Messprogramm (6 ein- bis zweiwöchige Messkampagnen)	58
6.1	Zeitliche Abfolge und Untersuchungsschwerpunkte	58
6.2	Kombination SCR - SNCR	60

6.2.1	NO _x -Minderung, NH ₃ -Umsatz und NH ₃ -Schlupf	61
6.2.1.1	Allgemeines	61
6.2.1.2	Begrifflichkeiten und Definitionen, Bilanzräume	62
6.2.2	Vergleich unterschiedlicher Regelungsstrategien	66
6.2.3	Vergleich unterschiedlicher Betriebsmittel	68
6.2.4	Vergleich unterschiedlicher Eindüsenstellen der SNCR-Anlage	70
6.2.5	Ergebnisse und Zusammenfassung	71
6.3	Reiner SCR-Betrieb	73
6.4	Einfluss auf weitere Abgaskomponenten	74
6.4.1	Quecksilber	74
6.4.2	Kohlenmonoxid	75
6.4.3	Schwefeldioxid	75
6.4.4	N ₂ O-Emissionen	75
6.4.5	Gesamtkohlenstoff	76
6.4.6	Organische Verbindungen bzw. Verbindungsklassen	76
6.4.6.1	Dioxine und Furane	77
6.4.6.2	Polychlorierte Biphenyle	77
6.4.6.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	77
6.4.6.4	Benzol	77
6.5	Begleitende Feststoffanalysen	77
6.6	Erfassung des Druckverlustes und des elektrischen Energiebedarfs des SCR-Reaktors	81
7	Verfügbarkeit der Anlage	84
8	Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen	87
8.1	Ersatz der Katalysatoren	87
8.2	Elektrischer Energiebedarf	88
8.3	Reduktionsmittelbedarf	89
8.4	Betriebskosten der SCR-Anlage	89
9	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Branche	90
9.1	Generelle Schlussfolgerungen	90
9.2	Offene Fragestellungen	92
10	Literaturverzeichnis	95
11	Anhang	99
11.1	Berechnung und Angabe von Abgaskonzentrationen	99
11.1.1	Angabe von NO _x -Konzentrationen	99
11.1.2	Angabe von Abgaskonzentrationen im Reingas	99
11.1.3	Angabe von Abgaskonzentrationen im Prozess	100
11.2	Eingesetzte Gasanalysegeräte und verwendete Messverfahren	101
11.2.1	Werksmessgeräte	101
11.2.2	Messgeräte FIZ GmbH	102
11.2.3	Diskontinuierliche Messverfahren	104
11.3	Zeitplanung SCR-Projekt	105
11.4	Überblick über die Messkampagnen I bis VI	106
11.5	Feststoffuntersuchungen bei den durchgeführten Messkampagnen	111

Abkürzungsverzeichnis / Glossar

ABS	Alternative Brennstoffe
BGS	Brennstoffe aus Gewerbe- und Siedlungsabfällen
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
CFD	Computational Fluid Dynamics
DeNOx	Verfahren zur Minderung von Stickstoffoxiden aus Abgasen
ECRA	European Cement Research Academy
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FIZ	Forschungsinstitut der Zementindustrie
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
IED	Industrial Emissions Directive
KfW	Kreditanstalt für Wiederaufbau
N.,tr.	Normzustand trocken (273,15 K, 1.013 mbar)
N.,f.	Normzustand feucht (273,15 K, 1.013 mbar)
NECD	National Emissions Ceiling Directive
SCR	Selective Catalytic Reduction (selektive katalytische Reduktion)
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction (selektive nicht-katalytische Reduktion)
UBA	Umweltbundesamt
VDK	Verdampfungskühler
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke

1 Kurzzusammenfassung

Das Unternehmen Schwenk Zement KG ist einer der führenden Zementhersteller in Deutschland. Heute gehören vier Zementwerke mit Klinkerproduktion zur Unternehmensgruppe – neben dem Zementwerk Mergelstetten sind dies die deutschen Werke in Allmendingen, Karlstadt und Bernburg sowie das Werk Ohorongo Cement in Namibia. An weiteren Zementwerken in Ungarn, Bosnien-Herzegowina und Oman ist Schwenk ebenfalls beteiligt. Die Hauptverwaltung des Unternehmens hat ihren Sitz in Ulm.

Das Zementwerk am Standort Heidenheim-Mergelstetten wurde im Jahr 1901 gegründet. Die Drehofenanlage 4 im Zementwerk Mergelstetten wird an ca. 320 Tagen im Jahr betrieben und weist eine genehmigte Klinkerkapazität von 3.400 t/d auf. Der Brennstoffenergiebedarf der Drehofenanlage wird neben dem Regelbrennstoff Steinkohle durch bis zu 100 % alternative Brennstoffe wie zum Beispiel BGS (Brennstoffe aus Gewerbe- und Siedlungsabfällen), Tiermehl und Klärschlamm gedeckt.

Die Herstellung von Zementklinker ist ein Hochtemperaturprozess, der mit Emissionen von Stickstoffoxiden verbunden ist. Diese sind Gegenstand verschiedener Minderungsaktivitäten, z.B. im Rahmen der NEC-Richtlinie [NECD 01]. Im Jahr 2012 wurden von deutschen Zementwerken 20,8 kt NO_x emittiert [VDZ 13]. Am Standort Mergelstetten wurde bisher das SNCR-Verfahren (selektive nicht-katalytische Reduktion) zur NO_x-Minderung eingesetzt. Damit konnte ein NO_x-Emissionsgrenzwert von 350 mg/m³ eingehalten werden, bei gleichzeitiger Begrenzung des Ammoniakschlupfes¹ auf 30 mg/m³ (bez. auf 10 % O₂, N., tr.). Eine Reduzierung der NO_x-Emissionen auf unter 200 mg/m³ mit Hilfe der SNCR-Technik bei gleichzeitig niedrigen NH₃-Emissionen ist aufgrund der überstöchiometrischen Zugabe von Reduktionsmittel (z.B. Ammoniakwasser, Harnstoff) in einigen Zementwerken nicht möglich. Daher wurde die Entwicklung von weitergehenden NO_x-Minderungsverfahren erforderlich, um den gestiegenen Umweltauflagen gerecht zu werden.

Das Unternehmen Schwenk hat am Standort Mergelstetten einen ganzheitlichen Ansatz zur Minderung des Gesamtstickstoffeintrags in die Umwelt (gleichzeitige Minderung von NO_x- und NH₃-Emissionen) verfolgt und sich für die Errichtung einer Anlage zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) der Stickstoffoxide entschieden, die im März 2009 in Betrieb gegangen ist. Das Projekt wurde im Rahmen des BMU-Umweltinnovationsprogramms mit Mitteln der Kreditanstalt für Wiederaufbau (KfW) in Höhe von 30 % der Investitionskosten gefördert, die bei insgesamt 10,7 Mio. € lagen.

Vorhabensumsetzung

Die Entscheidung zur Errichtung einer High-Dust-SCR-Anlage, d.h. die Installation im staubbeladenen Abgasstrom des Drehrohrofens, ist unter Berücksichtigung der vorherrschenden Randbedingungen im Zementwerk Mergelstetten gefallen. Dabei waren insbesondere folgende Punkte von Bedeutung:

- geeignetes Temperaturfenster im Rohgas nach dem Wärmetauscherturm
- geringere Komplexität und geringere Investitionskosten als bei einer Tail-End-Variante
- verfügbare erste Betriebserfahrungen aus den vorangehenden SCR-Projekten in der Zementindustrie.

¹ NH₃-Emissionen durch nicht-umgesetztes Reduktionsmittel aus dem SNCR- oder SCR-Verfahren

Bisher gab es in der Zementindustrie nur sehr wenige Erfahrungen mit der Anwendung des SCR-Verfahrens. Im Vorfeld des Projektes lagen Informationen von einzelnen Pilot-Untersuchungen sowie einem Projekt in Deutschland (zeitlich befristet) [HAU 04] und einem in Italien [LEI 06] vor. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse decken die in Mergelstetten verfolgten Projektziele allerdings bei weitem nicht ab. Das gilt sowohl im Hinblick auf die erreichten Emissionswerte für NO_x und NH_3 als auch den Nachweis, dass die SCR-Technik auch in Zementwerken mit hohem Abfalleinsatz im Dauerbetrieb eingesetzt werden kann.

Das wesentliche Ziel des Projektes in Mergelstetten war daher, mit dem SCR-Verfahren einen NO_x -Wert von 200 mg/m^3 und einen NH_3 -Wert von 30 mg/m^3 (jeweils im Tagesmittel, bez. auf 10 % O_2) auch bei hohem Abfalleinsatz (bis zu 100 %) im Dauerbetrieb einhalten zu können.

Um die speziellen Randbedingungen bei der Anwendung des SCR-Verfahrens im Klinkerbrennprozess abzubilden, wurde an der im Werk Mergelstetten installierten High-Dust-SCR-Anlage (Rohgas-Staubkonzentration: ca. 80 g/m^3 , Reduktionsmittel: Ammoniak- und Harnstofflösung) im Rahmen des Projektes ein umfangreiches Untersuchungsprogramm mit sechs Betriebsversuchen und folgenden Schwerpunkten durchgeführt:

- Nachweis der Leistungsfähigkeit des SCR-Verfahrens im Hinblick auf die Minderung der NO_x - und NH_3 -Emissionen
- Dokumentation der Auswirkungen einer Kombination von SCR- und SNCR Verfahren auf Minderungsleistung und Betriebskosten
- Untersuchung des Einflusses der SCR-Anlage auf andere Abgaskomponenten.

Wesentliche Ergebnisse

Es zeigte sich, dass die für die Komponenten NO_x und NH_3 im Dauerbetrieb angestrebten Emissionswerte (NO_x : 200 mg/m^3 ; NH_3 : 30 mg/m^3) im Direkt- und Verbundbetrieb der Ofenanlage eingehalten werden konnten. Vergleicht man die Situation zu Beginn des Projektes mit dem aktuellen Stand, so konnte die in die Umwelt emittierte NO_x -Fracht von 523 t/a (2009) auf 306 t/a (2013) vermindert werden und die NH_3 -Fracht der gleichen Jahre von 32 t/a auf 13 t/a (siehe **Kap. 9.1**).

Aus dem Rohmaterial freigesetztes Ammoniak wird im SCR-Reaktor umgesetzt und trägt somit auch zur erforderlichen NO_x -Minderung bei. Die Erkenntnisse aus dem begleitenden Messprogramm haben gezeigt, dass die alleinige Anwendung des SCR-Verfahrens an dieser Ofenanlage den aus technischer und wirtschaftlicher Sicht bestmöglichen Einsatz des Reduktionsmittels erlaubt und daher gegenüber einem SNCR/SCR-Kombinationsbetrieb zu bevorzugen ist (siehe **Kap. 6.2.5**).

Die Betriebsversuche ergaben außerdem, dass das SCR-Verfahren die Konzentration verschiedener anderer Abgaskomponenten beeinflusst (siehe **Kap. 6.4**). Beispielsweise werden bestimmte organische Verbindungen bzw. Verbindungsklassen am SCR-Katalysator in signifikantem Maße abgebaut, z.B. Dioxine und Furane sowie Benzol. Darüber hinaus wird ein Teil des im Abgasstrom enthaltenen Quecksilbers von der elementaren in die ionische Form umgewandelt. Je nach Art des installierten Messgerätes kann durch diesen Effekt die Zuverlässigkeit der kontinuierlichen Hg-Emissionsmessung beeinflusst werden. In Mergelstetten musste daher das vorhandene Messgerät gegen ein Gerät mit einem anderen Messprinzip

ausgetauscht werden, um die korrekte Überwachung der Hg-Emissionen weiterhin sicherzustellen.

Während der dreijährigen Projektphase wurden verschiedene Optimierungsmaßnahmen an der Staubabreinigung der Katalysatorlagen erfolgreich umgesetzt (z.B. Anpassung des Abstandes zwischen Abreinigungseinheit und Katalysator, des Abreinigungszyklus und des Kompressionsdrucks), so dass diese in vorherigen Projekten bzw. Pilotversuchen identifizierte Schwachstelle in Mergelstetten so gut wie keine Bedeutung mehr im Alltagsbetrieb hat.

Darüber hinaus hat u.a. eine Begrenzung der Rohgastemperatur bei Eintritt in den SCR-Reaktor ($< 380\text{ °C}$) zu einer verbesserten Standzeit der Katalysatorlagen beigetragen. Weiterhin zeigte sich, dass bei einer Regenerierung von Katalysatorlagen die mechanische Stabilität der Katalysatorelemente möglicherweise geschwächt wird und sich für Mergelstetten daher kaum Vorteile im Vergleich zu einer Neubestückung ergeben. Mit den bisher vorliegenden Betriebserfahrungen ist mit einer Standzeit der Katalysatorlagen von vier Jahren zu rechnen, d.h. bei einem vierlagig bestückten Reaktor wäre pro Jahr eine Katalysatorlage auszutauschen. Der elektrische Energiebedarf der SCR-Anlage liegt nach Durchführung verschiedener Optimierungsmaßnahmen bei ca. 5 kWh/t Klinker (siehe **Kap. 8.2**).

Bedingt durch verschiedene Umbau-, Wartungs- und Reparaturarbeiten war die Verfügbarkeit der SCR-Anlage in den ersten beiden Jahren noch nicht zufrieden stellend, doch im dritten Betriebsjahr (2012) wurde bereits ein Wert von ca. 93 % erreicht (siehe **Kap. 7**). Die spezifischen Betriebskosten (für Reduktionsmittel, Katalysator, Strom) der SCR-Anlage liegen unter Berücksichtigung der in **Kap. 8** genannten Annahmen bei ca. 1,1 €/t Klinker. Bei der Ermittlung der spezifischen Gesamtkosten sind dann noch die Kapitalkosten für die genannte Investition hinzuzurechnen.

Um bei Betriebsstörungen der SCR-Anlage die NO_x -Minderung nicht komplett zu unterbrechen und den Ofen nicht abschalten zu müssen, wird in Mergelstetten die vorhandene SNCR-Anlage betriebsbereit gehalten. Für diesen Fall ist bisher für die Komponente NO_x ein Grenzwert von 350 mg/m^3 und für NH_3 ein Grenzwert von 30 mg/m^3 festgelegt.

Ausblick und Empfehlungen

Insgesamt gesehen hat das Demonstrationsprojekt wertvolle Erkenntnisse über die Anwendung des SCR-Verfahrens beim Klinkerbrennprozess geliefert, die in diesem Abschlussbericht dokumentiert wurden und bei der Planung anderer High-Dust-SCR-Anlagen in der Zementindustrie Berücksichtigung finden werden. Folgende Punkte sind dabei von besonderer Bedeutung:

- Bei dem Projekt zeigten sich auch Auswirkungen des SCR-Katalysators auf andere Abgaskomponenten. Zum einen wurde eine Beeinflussung der Verbindungsform des im Abgas enthaltenen Quecksilbers festgestellt, was ggf. Auswirkungen auf die messtechnische Erfassung des Quecksilbers haben kann und entsprechend zu berücksichtigen ist. Zum anderen zeigte sich ein signifikanter Abbau von organischen Verbindungen und Verbindungsklassen – außer von kurzkettigen organischen Verbindungen sowie von CO , deren Abgaskonzentrationen durch den Katalysator praktisch kaum beeinflusst werden.

- Die beim High-Dust-Verfahren besonders wichtige Abreinigung der Katalysatorlagen ist beherrschbar, so dass ein weitgehend störungsfreier Betrieb möglich ist. Die Betriebserfahrungen zeigen aber auch, dass bei allen Wartungs- und Reparaturarbeiten innerhalb der SCR-Anlage längere Stillstandszeiten auftreten. Allein durch das sachgemäße An- und Abfahren der SCR-Anlage, wodurch u.a. Kondensationen vermieden werden, sind ca. drei Tage zu veranschlagen. Der Zeitaufwand für die eigentlichen Arbeiten am oder im Reaktor kommt noch hinzu. Dieser Aspekt muss bei der Festlegung der zulässigen außerplanmäßigen Stillstandszeiten dieser Abgasreinigungseinrichtung im Genehmigungsbescheid berücksichtigt werden.
- Auch wenn sich für das Zementwerk Mergelstetten der alleinige Betrieb der SCR-Anlage als vorerst beste Option herausgestellt hat, könnte in anderen Fällen, z.B. bei Ofenanlagen mit kleiner ausgelegtem SCR-Reaktor, die zusätzliche Anwendung eines hocheffizienten SNCR-Verfahrens eine „Vorentstickung“ des Abgases leisten und so den Katalysator entlasten.
- Die Auswahl des Katalysators wird immer auf Basis der Abgasbedingungen am jeweiligen Standort einer SCR-Anlage erfolgen müssen. Die Erfahrungen aus Mergelstetten können dafür wichtige Hinweise geben, aber keinesfalls eine sorgfältige Analyse im jeweiligen Einzelfall ersetzen.
- Eine Projektdauer von drei Jahren war angemessen, um die errichtete SCR-Anlage an die Bedingungen des Klinkerbrennprozesses in Mergelstetten anzupassen und zu optimieren. Auch bei zukünftigen SCR-Projekten wäre eine Erprobungs- und Optimierungsphase sinnvoll, um den Katalysator an die gegebenen Randbedingungen der jeweiligen Zementofenanlage bestmöglich anzupassen.

2 Executive Summary

Schwenk Zement KG is one of Germany's leading cement producers. The company currently owns four clinker producing cement plants in Germany: Allmendingen, Karlstadt, Bernburg and Mergelstetten; along with Ohorongong Cement in Namibia. On top of that, Schwenk is also involved in cement plants in Hungary, Bosnia and Herzegovina and Oman. The company has its headquarters in Ulm.

The cement plant in Mergelstetten was founded in 1901. Kiln-line 4 is operated 320 days of the year and has an authorized capacity of 3,400 tpd. The fuel energy demand is met by, in addition to regular hard coal, up to 100% alternative fuels like for example RDF (from commercial and municipal waste), animal meal and sewage sludge.

The production of cement is a high-temperature process, heavily linked with the emission of nitrogen oxides (NO_x), which are the subject of various mitigation activities, e.g. NEC-Directive [NECD 01]. In the year 2012, 20.8 kt NO_x were emitted by German cement producers. Until recently, the Mergelstetten plant has been using the SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) process to reduce its NO_x emissions. The SNCR process makes the concurrent observation of 350 mg/ Nm^3 NO_x and 30 mg/ Nm^3 NH_3 (based on 10 % O_2 , dry) limits possible. Due to the over-stoichiometric input of reduction agent (e.g. ammonia water, urea) that would be required, observing a new 200 mg/ Nm^3 NO_x limit, while holding the NH_3 emission to 30 mg/ Nm^3 , using only SNCR technology, is in some cement plants not possible. Therefore, the development of further NO_x reduction processes was necessary in order to meet the increasingly stringent environmental regulations.

In installing an SCR (Selective Catalytic Reduction) plant in Mergelstetten, Schwenk Zement KG pursued a holistic approach to the mitigation of total nitrogen emissions to the environment (simultaneous reduction of NH_3 and NO_x emissions). The plant was commissioned in March 2009. The project was funded within the framework of the German Environment Innovation Program with funds from Germany's KfW Development Bank, in total, 30% of the investment costs of € 10.7 million.

Project Implementation

Due to the prevailing boundary conditions in Mergelstetten it was decided that the high-dust variant of the SCR plant would be built, i.e. the reduction would take place in the dust-laden exhaust gas, directly after the kiln and preheater tower. The following points were of particular significance in this decision making process:

- suitable temperature window in raw gas after the preheater tower
- lower complexity and lower investment costs in comparison to the tail-end variant
- proof of concept projects for the SCR process had already been carried out in the cement industry.

Until now, the cement industry has had very little experience with the use of the SCR process, the only information available came from pilot studies, a time-limited project in Germany and a project in Italy. The knowledge gained in these projects was not sufficient to cover the project goals in Mergelstetten, namely, the required NO_x and NH_3 emissions values and running an SCR plant in continuous operation on a cement plant with high alternative fuel usage.

The major objective of the project in Mergelstetten was therefore to reach emissions values of $200 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NO}_x$ and $30 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NH}_3$ (both daily average values based on 10 % O_2) meanwhile maintaining a high alternative fuel rate (up to 100 %) in continuous production.

In order to evaluate the specific conditions of the use of the SCR process on the clinker burning process in Mergelstetten (raw gas dust concentration: 80 mg/Nm^3 , reduction agent: ammonia and urea solutions), an extensive analysis program including six operational tests was carried out, testing the following main points:

- demonstration of the performance of the SCR process with regard to reduction of NO_x and NH_3 emissions
- documentation of the effect of a combination of SCR and SNCR processes to reduce power consumption and operating costs
- investigation of the influence of the SCR process on other exhaust components

Major Findings

It was found that emissions limits for both NO_x and NH_3 (NO_x : 200 mg/Nm^3 ; NH_3 : 30 mg/Nm^3) could be observed during continuous operation of the kiln (in both direct and combined operation). Comparing the before and after cases for this project to date, it can be seen that NO_x emissions have fallen from 523 t/a (2009) to 206 t/a (2013) and NH_3 emissions, over the same period, have fallen from 32 t/a to 13 t/a (see chapter 9.1).

Ammonia released from raw material is converted in the SCR reactor and further contributes to the required NO_x reduction. Operational analysis shows that singular usage of the SCR process on this cement plant, as opposed to the combined usage of SCR and SNCR processes, is both technically and economically preferable.

Operation tests also showed that the SCR process affects the concentration of various other exhaust components. For example, certain organic compounds or classes of compounds are broken down at the SCR catalyst to a significant extent, e.g. dioxins and furans as well as benzene. In addition to that, a portion of the Mercury in the exhaust gas is converted from elemental to ionic Mercury. Depending on the type of measurement devices, this can influence the reliability of continuous emission measurement. In Mergelstetten therefore, the existing meter has to be replaced with a meter with a different measurement principle, in order to ensure the correct monitoring of Mercury emissions.

During the three year project phase, various optimization measures at the dust cleaning of the catalyst layers were successfully implemented (e.g. adjustment of the distance between cleaning unit and catalyst, the cleaning cycle and air pressure). These issues, identified in previous projects/pilot tests, were seen to be completely resolved on the Mergelstetten plant.

In addition, the limiting of the raw gas temperature ($< 380^\circ\text{C}$) was seen to lead to an improved lifetime of the catalyst layers. It was also found that the regeneration of catalyst layers may weaken the mechanical stability of the catalyst elements, because of this, at the Mergelstetten plant, regeneration as opposed to replacement of the catalyst elements was not seen to hold any advantage. Currently available operational experience suggests that a four-year lifetime of the catalyst is to be expected, i.e. a four layer reactor would require the replacement of one layer per year. The electrical energy consumption of the SCR Plant, after

the implementation of various optimization measures, is seen to be approximately 5 kWh/t clinker.

Due to various remodeling, maintenance and repair work, the SCR-plants availability was, in the first two years of operation, not satisfactory. However, in the third year of operation (2013) a value of approximately 93 % has been achieved. The specific operating costs (for reduction agent, catalyst and power) of the SCR plant are, taking into account the assumptions mentioned in Chapter 8, approximately 1.1 €/t clinker. Determination of the total specific costs must take into account the aforementioned investment capital costs.

In order for malfunctions of the SCR plant not to lead to either disruption of NO_x reduction or having to stop the kiln, the SNCR system was held on standby, in which case 350 mg/Nm³ NO_x and 30 mg/Nm³ limits were observed.

Outlook and recommendations

Overall the demonstration project has provided valuable insights on the application of the SCR process to the clinker burning process. These insights, documented in this report, should be taken into account in the planning of other high-dust SCR systems in the cement industry. The following points are of particular importance:

- This project has proven the impact of the SCR process on other exhaust components. Firstly, an influence of the bonding of the exhausted Mercury was observed, which may have an impact on the measurement of Mercury and should be taken into consideration accordingly. Secondly there was a significant reduction of organic compounds and compound classes – except short-chained organic compounds and CO, whose exhaust gas concentrations are hardly affected by the catalyst.
- The catalyst cleaning process, particularly important to the high-dust process, is to be optimized to allow a largely trouble-free operation of the plant. However, operating experience shows that all maintenance and repair work within the SCR plant leads to long downtimes. The start up and shutdown times, not including the time required to work on or in the plant, are estimated to be three days. This aspect must be taken into account in determining the allowable unscheduled downtime for the plant at the permit stage.
- Even though the sole operation of the SCR system has been found to be the best option for the time being at the cement plant in Mergelstetten, it is possible that in other cases e.g. on cement plants with lower capacity SCR plants, the concurrent application of a high-efficiency SNCR process as a “pre-DeNO_x” measure may be optimal.
- Selection of catalyst should always be based on the local exhaust gas conditions of the respective site of an SCR plant. Experiences from Mergelstetten, although providing important information, should not replace a careful analysis of individual cases.
- A project period of three years was appropriate to adapt and optimize the SCR plant to the conditions of the clinker burning process in Mergelstetten. Also, future SCR projects should include a testing and optimization phase, which would be useful in order to adapt the catalyst as best as possible to the given boundary conditions of the cement kiln.

3 Einleitung

3.1 Ausgangssituation

Die Herstellung von Zementklinker ist ein Hochtemperaturprozess, der mit Emissionen von Stickstoffoxiden verbunden ist. Im Jahr 2013 wurden von deutschen Zementwerken 18,4 kt NO_x emittiert [VDZ 13]. Die Zementindustrie ist damit einer der größten NO_x -Emittenten im Industriebereich. Bei den sehr hohen Verbrennungstemperaturen im Drehrohfen (Gastemperaturen bis ca. 2.000 °C) entsteht aus Luftstickstoff und Sauerstoff sogenanntes thermisches NO. Bei niedrigeren Temperaturen (bereits ab ca. 800 °C) wiederum wird aus Stickstoffverbindungen, die in den Brennstoffen enthalten sind, sogenanntes Brennstoff-NO gebildet. Bei abnehmenden Temperaturen wird Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid oxidiert. Bei der Messung am Abgaskamin werden beide Oxide als Summenparameter NO_x zusammengefasst. Aufgrund ihrer umweltschädigenden Wirkungen sind die Stickstoffoxide auch Bestandteil verschiedener Minderungsaktivitäten, z.B. im Rahmen der NEC-Richtlinie [NECD 01].

Bedingt durch die erhöhten Umweltauforderungen hat die deutsche Zementindustrie ihre NO_x -Emissionen an Drehofenanlagen signifikant gemindert. Während im Jahr 2000 die NO_x -Emissionen im Branchenmittel noch bei 560 mg/m³ lagen [VDZ 02], konnten diese auf 350 mg/m³ im Jahr 2010 weiter gesenkt werden [VDZ 11]. Vorliegende Prognosen für Deutschland gehen davon aus, dass durch Entwicklung und Implementierung entsprechender Minderungsmaßnahmen die NO_x -Emissionen der Zementindustrie noch weiter gesenkt werden können [UBA 07].

Fast alle Ofenanlagen liegen mit ihren NO_x -Emissionen innerhalb des mit den besten verfügbaren Techniken erreichbaren NO_x -Emissionsniveaus von < 200 mg/m³ - 450 mg/m³, welches im europäischen BREF-Dokument für Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer festgelegt wurde [BVT 10], [BVTS 13]. Als leistungsfähige NO_x -Minderungsmaßnahme wird dabei an 38 Ofenlinien das SNCR-Verfahren (selektive nicht-katalytische Reduktion) angewendet. Beim SNCR-Verfahren wird im Bereich des Vorwärmers ein ammoniakhaltiges Reduktionsmittel in den heißen Abgasstrom (Temperaturbereich 850 - 1.050 °C) eingedüst. Hierzu liegen seit vielen Jahren umfangreiche Betriebserfahrungen vor [SCUR 06], so dass das Verfahren als Stand der Technik gilt. Mit dem SNCR-Verfahren können prinzipiell niedrige NO_x -Emissionen bis hinab zu 200 mg/m³ erreicht werden. Allerdings können aufgrund der überstöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung mit zunehmender NO_x -Minderung die NH_3 -Emissionen ansteigen (sogenannter NH_3 -Schlupf). Daher ist eine Reduzierung der NO_x -Emissionen mit Hilfe der SNCR-Technik auf unter 200 mg/m³ und gleichzeitig niedrigen NH_3 -Emissionen in den meisten Zementwerken in der Regel nicht möglich.

3.2 Ziel- und Aufgabenstellung des Vorhabens

Das SCR-Verfahren bietet die Möglichkeit, den erhöhten Ansprüchen an die Stickstoffoxideminderung unter Berücksichtigung der NH_3 -Emissionen in der Zementindustrie gerecht zu werden. Da dieses Verfahren unter den variierenden Randbedingungen der Zementproduktion bisher jedoch nicht ausreichend erprobt wurde, sollte im Rahmen dieses Vorhabens sowohl der verbleibende Optimierungsbedarf abgedeckt als auch nachgewiesen werden, dass die SCR-Technik in Zementwerken mit (hohem) Abfalleinsatz erfolgreich betrieben werden

kann und parallel die Stickstoffoxidemissionen in Zementwerken unter ein bisher nicht im Dauerbetrieb erreichtes Niveau (200 mg/m^3) bei gleichzeitig niedrigen Gesamtammoniakemissionen ($< 30 \text{ mg/m}^3$) gesenkt werden können.

Zur Erfolgskontrolle wurde ein begleitendes Messprogramm durchgeführt. Das Messprogramm umfasste insgesamt sechs ein- bis zweiwöchige Messkampagnen, die durch die Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) GmbH im Zeitraum von 2010 bis 2013 durchgeführt wurden. Ziel war die ausführliche Dokumentation der Funktionsfähigkeit und Betriebssicherheit der SCR-Anlage unter verschiedenen (Abgas-)Randbedingungen. Bei den Versuchen wurden gezielt einzelne Aspekte des Anlagenbetriebs unter Variation verschiedener Prozessparameter untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt lag dabei auf der Fragestellung, inwiefern die SCR- und die im Werk bereits seit 2002 installierte SNCR-Technologie gegebenenfalls kostengünstig miteinander kombiniert werden können, um bei Vorhandensein einer SNCR-Anlage in einem Zementwerk eine neu geplante SCR-Anlage gegebenenfalls kleiner auslegen zu können. Da die Katalysatoranlage außerdem mit staubbeladenem Rohgas beaufschlagt wird (sogenannte High-Dust-Konfiguration), waren die Optimierung der Abreinigung verbunden mit der Standzeit des Katalysatormaterials weitere wichtige Untersuchungsschwerpunkte.

Zusammen mit der werksseitigen kontinuierlichen Langzeitdokumentation sowie der regelmäßigen Analyse des Katalysatormaterials seit Inbetriebnahme der Anlage wurden so wichtige Erkenntnisse und Erfahrungswerte gesammelt. Diese leisten einen wichtigen Beitrag zur Etablierung der SCR-Technologie in der gesamten Branche. Die Ergebnisse aus dem Langzeitbetrieb sowie der jeweiligen Messkampagnen wurden während der Projektlaufzeit im Rahmen eines projektbegleitenden Ausschusses² regelmäßig vorgestellt und diskutiert und darüber hinaus über entsprechende Gremien und Fachtagungen des VDZ und der ECRA (European Cement Research Academy) in der europäischen Zementindustrie verbreitet [EDE 10], [EDE 13], [GLÄ 13].

Die wichtigsten Ergebnisse des Demonstrationsprojektes sind in diesem Abschlussbericht dargestellt. Darüber hinaus werden am Ende des Berichts wichtige Aussagen zu deren Übertragbarkeit auf die Branche sowie abschließende Empfehlungen getroffen.

3.3 Das Zementwerk Mergelstetten

3.3.1 Allgemeine Information zum Unternehmen

Das Unternehmen Schwenk Zement KG gehört zu den führenden Zementherstellern in Deutschland. Bereits vor über 160 Jahren wurde die Produktion von Zement begonnen. Heute gehören vier Zementwerke mit Klinkerproduktion zur Unternehmensgruppe – neben dem Zementwerk Mergelstetten sind dies die Werke in Allmendingen, Karlstadt und Bernburg. Darüber hinaus gibt es Beteiligungen an Zementwerken in Ungarn, Bosnien-Herzegowina, Oman und Namibia. Die Hauptverwaltung des Unternehmens hat ihren Sitz in Ulm.

Das Zementwerk am Standort Heidenheim-Mergelstetten wurde im Jahr 1901 gegründet und hat sich bis heute zu einem hochmodernen Produktionsstandort entwickelt, an dem neben

² Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses waren: K. Bauer (Schwenk), M. Bernicke (Umweltbundesamt), M. Braunmiller (RP Stuttgart), G. Ebertsch (Bayerisches Landesamt für Umwelt), D. Edelkott (Schwenk), V. Hoenig (VDZ), H. Hoppe (VDZ), B. Matscheko (RP Stuttgart), K. Raiber (Schwenk), C. Seiler (VDZ), J. Thormann (Schwenk), Th. Turek (TU Clausthal)

Zementen auch Spezialbindemittel hergestellt werden. Bei der Herstellung des Zementklinkers werden bis zu 100% alternative Brennstoffe eingesetzt. Durch die Installation von effizienten Emissionsminderungsverfahren ist eine umweltverträgliche Produktion gewährleistet.

3.3.2 Beschreibung der Drehofenanlage im Zementwerk Mergelstetten

Die Herstellung von Zementklinker erfolgt heutzutage ganz überwiegend in Ofenanlagen, die aus einem Vorwärmer, einem Drehrohrföfen und einem nachgeschalteten Klinkerkühler bestehen. Der Portlandzementklinker wird anschließend mit eventuell anderen Hauptbestandteilen und Gips zum Zement vermahlen.

Die Drehofenanlage 4 im Zementwerk Mergelstetten wird an ca. 320 Tagen im Jahr betrieben und weist eine genehmigte Klinkerkapazität von 3.400 t/d auf. Der Brennstoffenergiebedarf der Drehofenanlage wird neben dem Regelbrennstoff Steinkohle durch bis zu 100 % alternative Brennstoffe wie zum Beispiel BGS (Brennstoffe aus Gewerbe- und Siedlungsabfällen), Tiermehl und Klärschlamm gedeckt. Während außergewöhnlicher Betriebsphasen wie beispielsweise dem Aufheizbetrieb nach einem Ofenstillstand kommen aber nach wie vor Regelbrennstoffe zum Einsatz, weshalb sich im Jahresmittel eine Substitutionsrate von ca. 90 % ergibt.

Die Anlage besteht aus einem Zyklonvorwärmer, einem Drehrohrföfen mit Bypassabzug und einem Klinkerkühler (siehe **Bild 3-1**). Das aufbereitete und gemahlene Rohmaterial wird dem 4-stufigen Vorwärmer als Rohmehl zwischen den oberen beiden Zyklonstufen aufgegeben. Beim Durchgang durch den Wärmetauscher erwärmt sich das Rohmehl im Kontakt mit dem Ofenabgas und wird nach Abscheidung in der untersten Zyklonstufe mit einer Temperatur von deutlich über 850 °C in den Ofeneinlauf geführt. Die Gastemperatur im Ofeneinlauf beträgt ca. 1.000 °C bis 1.200 °C.

Der Drehföfen hat eine Länge von 80 m, einen Innendurchmesser von 5,2 m und ist mit feuerfestem Material ausgemauert. Durch die Drehbewegung wird das Brenngut vom Ofeneinlauf in Richtung des am Ofenauslauf installierten Hauptbrenners bewegt. In der sogenannten Sinterzone erreicht das Brenngut Temperaturen von bis zu 1.450 °C. Die Durchlaufzeit des Materials durch den Ofen beträgt ca. 40 - 50 Minuten. Der im Drehrohr gebrannte Klinker wird anschließend in einem Rostkühler nach dem Querstromprinzip abgekühlt. Ein Teil der vorgewärmten Kühlluft wird als Verbrennungsluft für den Hauptbrenner (Sekundärluft) verwendet.

Im so genannten Verbundbetrieb mit der Rohmühle 6, der Rohmühle 7 und dem Trockner wird der überwiegende Teil des Ofenabgases (pro Rohmühle ca. 45% des Abgasstroms; im Jahresmittel ca. 60% des Abgasstroms) zur Trocknung des Rohmaterials genutzt. Der verbleibende Anteil wird im Verdampfungskühler mit Wasser konditioniert (und abgekühlt) und anschließend zur Mischkammer geführt. Die Abgase (nach Wärmenutzung) der Rohmühle 6 und 7 sowie des Trockners werden ebenfalls zur Mischkammer geführt, mit dem konditionierten Ofenabgas gemischt, anschließend gemeinsam im Gewebefilter des Drehföfens entstaubt und über den Ofenabgaskamin ins Freie geleitet. Im sogenannten Direktbetrieb der Drehofenanlage³ wird das gesamte Drehföfenabgas zum Verdampfungskühler geleitet, konditio-

³ Im Direktbetrieb sind die Rohmühlen außer Betrieb und es wird keine Ofenabgaswärme zum Trocknen des Rohmeihls benötigt.

niert, zum Gewebefilter gefördert, gereinigt und über den Ofenabgaskamin ins Freie geleitet (siehe **Bild 3-2**). Ein Teil des Ofenabgases wird im Ofeneinlaufbereich abgezogen (Bypass), mit Frischluft abgekühlt, in einem separaten Gewebefilter entstaubt und ebenfalls dem Ofenabgaskamin zugeführt.

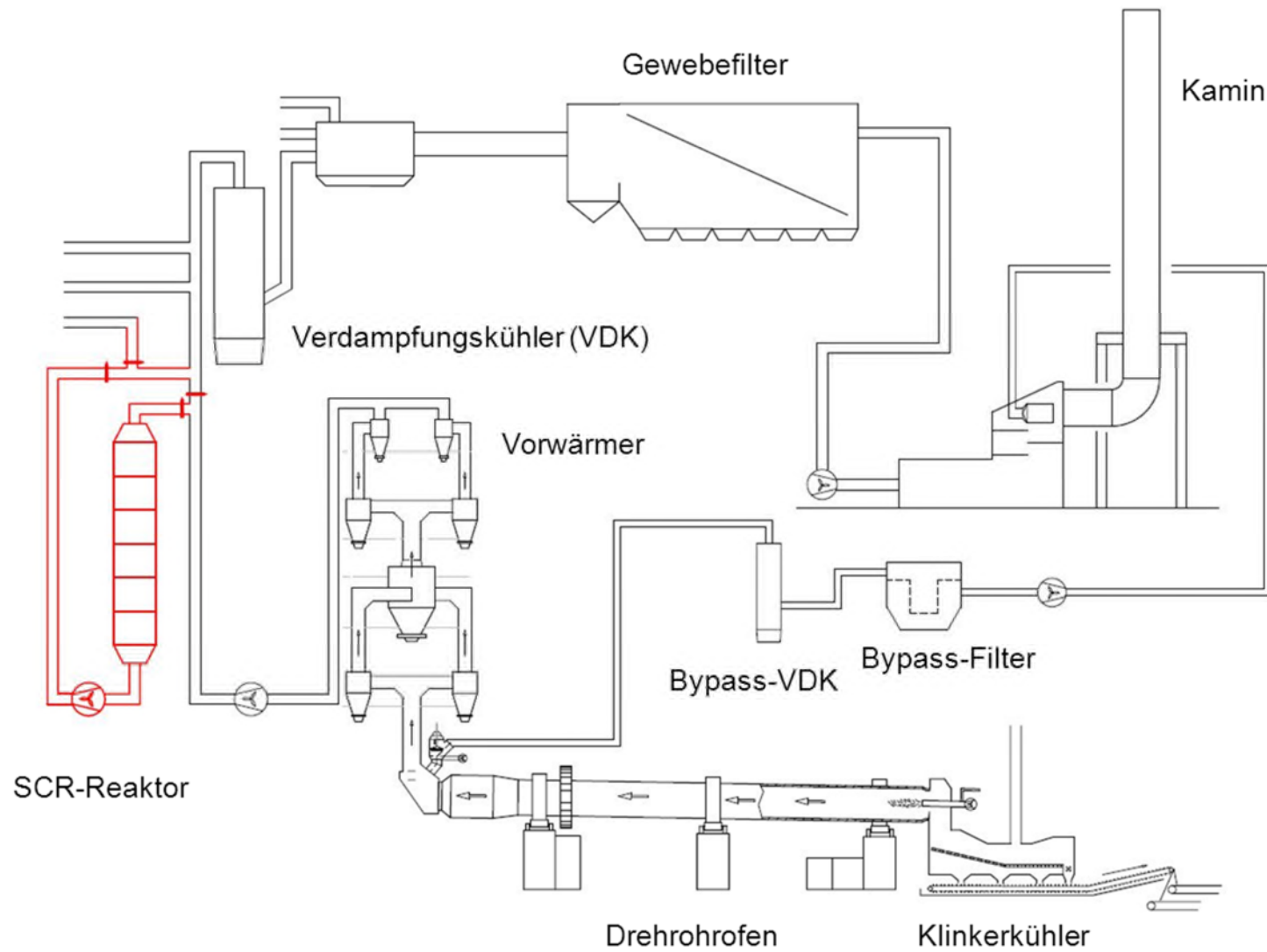


Bild 3-1 Drehofenlinie 4 im Zementwerk Mergelstetten (Auszug aus dem Fließbild)

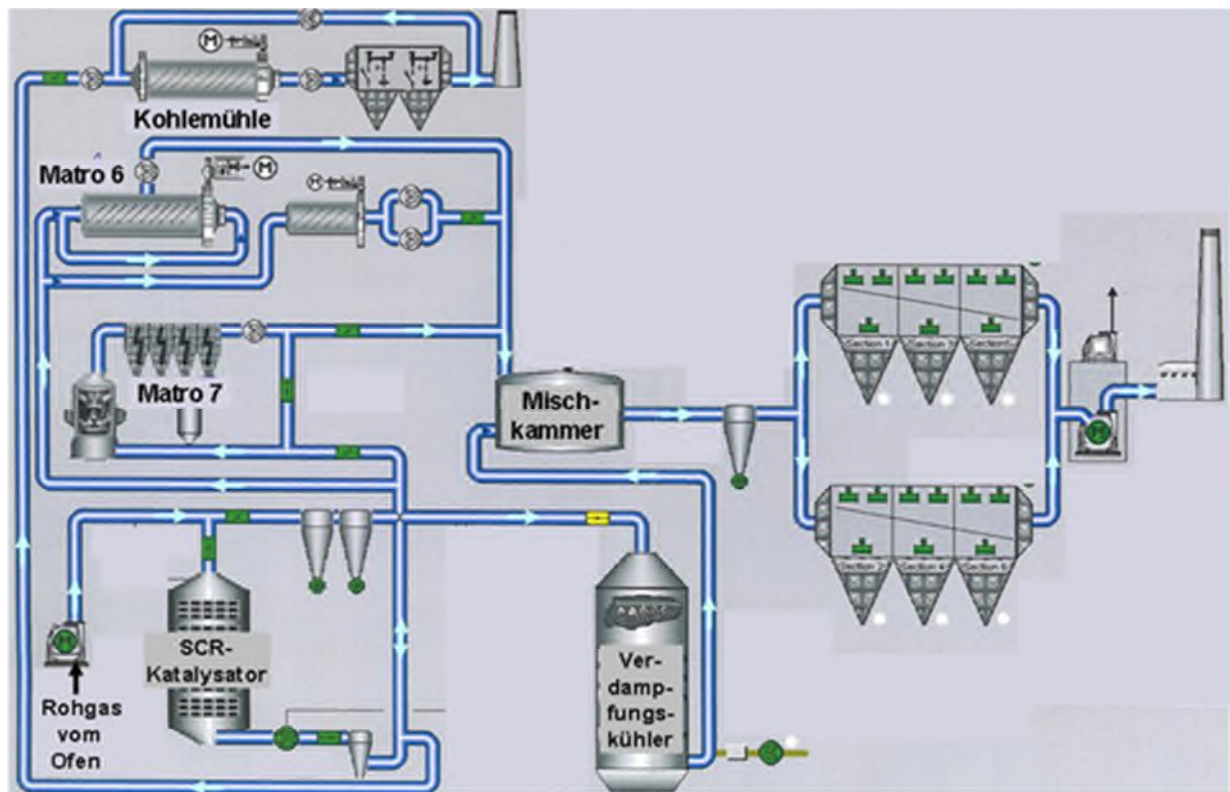


Bild 3-2 Gaswege des Rohgases vom Ofen durch die SCR-Anlage, den Verdampfungskühler, die Mahltrocknung (Matro) für Roh- und Brennstoffe sowie die Entstaubungsanlage

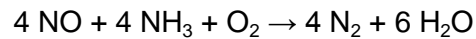
3.3.3 Vor Vorhabenbeginn bestehende Anlagen zur Minderung der NO_x-Emissionen

Im Zementwerk Mergelstetten wird seit dem Jahr 2003 eine fest installierte SNCR-Anlage zur Reduktion der Stickstoffoxide des Ofenabgases betrieben.

3.3.3.1 Das SNCR-Verfahren

Das SNCR-Verfahren wurde 1979 erstmals an einer Drehofenanlage der Zementindustrie angewendet [ENK 79]. Es folgten Pilotversuche des Forschungsinstitutes der Zementindustrie (FIZ) in den Jahren 1986 – 1988 [SCH 90] sowie zwei Demonstrationsprojekte des Umweltbundesamtes (UBA) zwischen 1993 und 1995 [BIL 96]. Die Einstufung als „Beste verfügbare Technik“ (BVT) erfolgte 1999 im „Zement-BREF“ [BVT 01]. Zum damaligen Zeitpunkt wurde das SNCR-Verfahren an 18 Anlagen in Europa eingesetzt. Weitere Potenzialversuche des FIZ und Betriebsversuche an Ofenanlagen mit gestufter Zweitfeuerung zur Optimierung des Verfahrens folgten. Darüber hinaus wurde im Jahr 2006 im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt ein Forschungsprojekt in einem Zementwerk durchgeführt, bei dem die Möglichkeiten und Grenzen des SNCR-Verfahrens an einer Drehofenanlage der Zementindustrie untersucht wurden [LFU 07]. Heute wird das SNCR-Verfahren zur NO_x-Minderung an über 100 Drehofenanlagen der Zementindustrie in Europa angewendet [BVT 10].

Das SNCR-Verfahren basiert auf der Eindüsung eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels in das heiße Ofenabgas unter oxidierenden Bedingungen. Dabei wird Stickstoffmonoxid gemäß folgender Reaktionsgleichung zu elementarem Stickstoff reduziert:



Wichtig für den Ablauf der Reaktion ist die Einhaltung eines Temperaturfensters von etwa 850 – 1.050 °C. Außerhalb sinkt die NO_x-Minderungsrate und bei zu niedrigen Temperaturen steigen außerdem die Ammoniakemissionen, es kommt zum unerwünschten NH₃-Schlupf. Die Abhängigkeit des NO-Abbaus und des NH₃-Schlupfes von der Temperatur ist in **Bild 3-3** dargestellt.

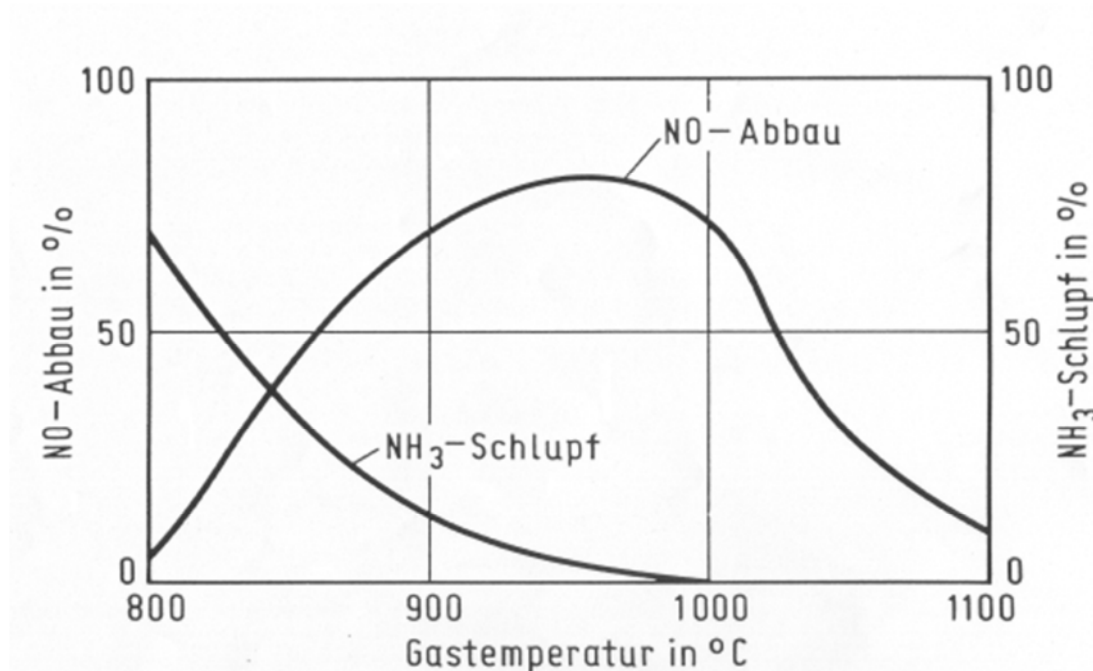


Bild 3-3 Einfluss der Abgastemperatur auf den NO-Abbau und den NH₃-Schlupf bei der Anwendung des SNCR-Verfahrens [SCH 90]

Die Eindüsung des Reduktionsmittels in das heiße Ofenabgas erfolgt normalerweise über mehrere Lanzen, die mit Zweistoffdüsen ausgestattet sind. Als Reduktionsmittel kommen Ammoniak- oder Harnstofflösungen zum Einsatz.

Durch die Eindüsung von Ammoniak oder ammoniumhaltigen Reduktionsmitteln werden die Ammoniumkreisläufe an einer Ofenanlage beeinflusst. Ammoniumverbindungen bilden beim Klinkerbrennprozess einen so genannten „äußeren Kreislauf“ (Ofen/Mahltröcknungs-Kreislauf) aus. Dieser kommt dadurch zustande, dass Ammoniumverbindungen mit dem Ofenmehl in den Vorwärmer eingetragen werden und bei den dort auftretenden Temperaturen teilweise freigesetzt werden. Bei Anwendung des SNCR-Verfahrens werden die Einträge von NH₃ und NH₄⁺-Verbindungen in das Ofensystem erhöht. Mit dem Rohgasstrom werden die Ammoniumverbindungen aus dem Vorwärmer ausgetragen und im Falle des Mahltröcknungsbetriebes (Verbundbetrieb) zu einem erheblichen Anteil am Rohmehl abgeschieden. Das Rohmehl wird in einem Silo gelagert und von dort in den Vorwärmer aufgegeben, wo die Ammoniumverbindungen erneut freigesetzt werden und somit eine Kreislaufbildung beginnt. Im Falle des Direktbetriebes (Mahltröcknungsanlage außer Betrieb) erfolgt eine gewisse Ab-

scheidung von Ammoniumverbindungen an den Filterstäuben des Ofenabgasfilters, doch ein deutlich höherer Anteil als im Verbundbetrieb geht in die Emission und entlastet damit den Ammoniumkreislauf. Dadurch resultieren im Direktbetrieb signifikant höhere NH_3 -Emissionskonzentrationen als im Verbundbetrieb. Werden die Filterstäube mit dem Ofenmehl in den Prozess zurückgeführt, so trägt das ebenfalls zu einem Aufbau des Ammoniumkreislaufs bei. Werden dagegen Filterstäube aus dem Prozess ausgeschleust, so werden die Ammoniumkreisläufe entlastet. Bei einem hohen Kreislaufniveau ist das Rückhaltevermögen der Mahltrocknungsanlagen und Filtereinrichtungen nur noch gering, so dass erhöhte Emissionskonzentrationen für NH_3 resultieren. Das Ziel einer optimierten Anwendung des SNCR-Verfahrens ist neben einer ausreichenden NO_x -Minderung auch stets eine effektive Umsetzung des Reduktionsmittels, um den NH_3 -Schlupf zu limitieren und den Aufbau des äußeren Ammoniumkreislaufs gering zu halten.

Die Betriebserfahrungen und Potenzialversuche der vergangenen Jahre haben gezeigt [SCUR 06], dass ein NO_x -Zielwert von 800 mg/m^3 mit der SNCR-Technik bei geringem NH_3 -Schlupf (z.B. $< 30 \text{ mg/m}^3$) auch im Direktbetrieb sicher erreicht werden kann (NH_3/NO -Molverhältnis < 1). Ein Zielwert von 500 mg/m^3 ist je nach NO_x -Ausgangskonzentration in fast allen Fällen, allerdings bei etwas erhöhtem NH_3 -Schlupf (z.T. $> 30 \text{ mg/m}^3$), erreichbar (Molverhältnis > 1). Wenn das NO_x -Ausgangsniveau im Rohgas bereits niedrig ist, kann auch ein Minderungsniveau von 200 mg/m^3 erreicht werden. Allerdings muss dann insbesondere im Direktbetrieb ein erhöhter NH_3 -Schlupf (z.T. $>> 30 \text{ mg/m}^3$) in Kauf genommen werden (Molverhältnis > 2). Im Verbundbetrieb (Mahltrocknungsbetrieb) erfolgt eine hohe NH_3 -Abscheidung am Rohmehl, sodass die NH_3 -Emissionen vergleichsweise gering bleiben [SCUR 06].

3.3.3.2 Die SNCR-Anlage im Zementwerk Mergelstetten

Die SNCR-Anlage im Zementwerk Mergelstetten besteht aus einem Tanklager mit LKW-Entladung und Pumpenstation, das über zwei unabhängige Rohrleitungswege mit 4 Düsen im Steigschacht des Drehofensystems verbunden ist. Im Tanklager können unterschiedliche Reduktionsmittel mit einem maximalen NH_3 -Gehalt von 25 % in drei getrennten 50 m^3 -Tanks vorgehalten und über eine redundant ausgeführte Pump- und Dosierstation in das Drehofenabgas eingedüst werden (siehe **Tabelle 3-1**). Als Option für einen erweiterten Reduktionsmittelbedarf ist die Installation zweier zusätzlicher Tanks baulich vorgesehen (Ausbaustufe 2 in **Bild 3-4**).

Tabelle 3-1 Technische Daten der SNCR-Anlage

SNCR-Anlage	
Lieferant / Hersteller	Silbermann
Baujahr	2002
- Reduktionsmittel: - Ort: - Anzahl Lanzen: - Menge: - Regelung:	25%ige NH_3 -Lösung oder 40%ige Harnstofflösung Steigschacht: Bühne 1,5, Bühne 2 oder Bühne 3 max. 4 max. 3.000 l/h dynamisch (über NO -Messsignal im Reingas) und manuell regelbar

Die Mengendosierung erfolgt über eine kontinuierliche automatische Regelung, bei der ein Sollwert für die NO_x -Konzentration im Reingas vorgegeben und durch den Abgleich mit den kontinuierlich gemessenen Emissionsdaten eingeregelt wird.

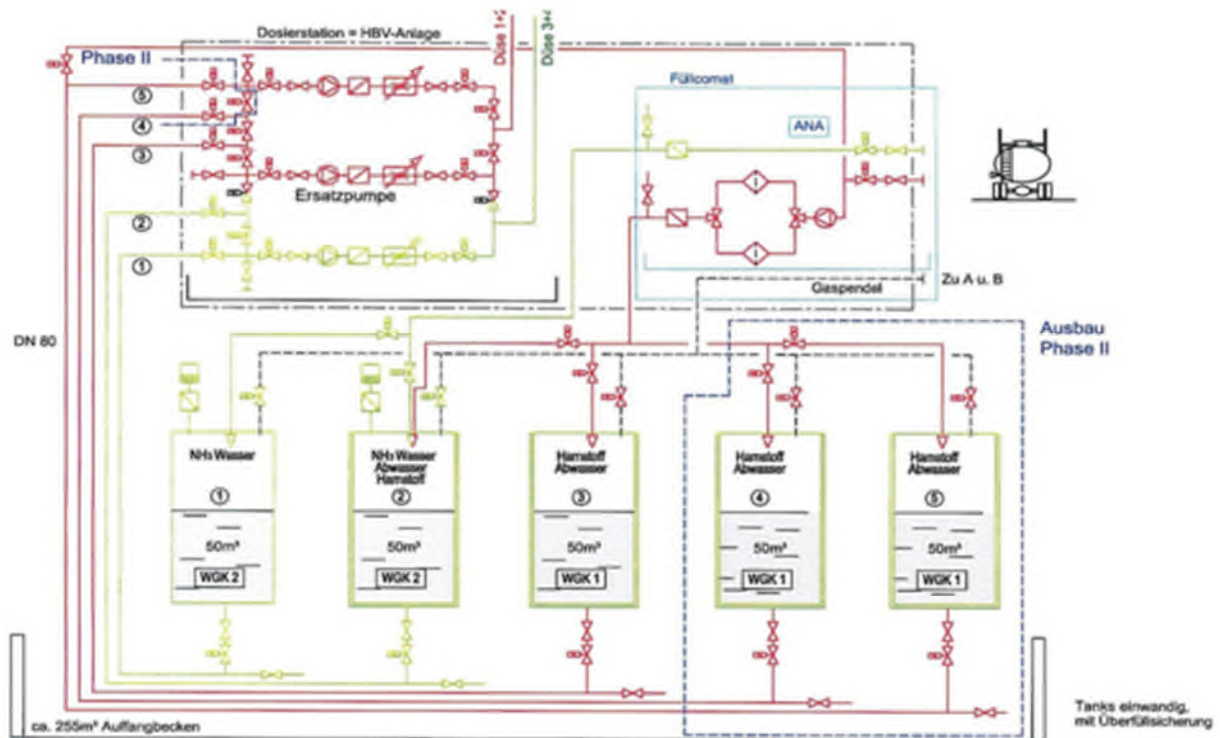


Bild 3-4 Schema des Tanklagers der SNCR-Anlage

Für die Effizienz der SNCR-Anlage ist es entscheidend, dass durch den Sprühkegel der Düsen der gesamte Querschnitt des Abgaskanals abgedeckt wird und dass das Reduktionsmittel in einem optimalen Temperaturbereich in das Ofenabgas eingedüst wird. Daher wurden in mehreren Optimierungsversuchen unterschiedliche Düsensysteme und Düsenanordnungen getestet (Bühne 1,5 und Bühne 2, siehe **Bild 3-5** und **Bild 3-6**). Durch diese Optimierungen gelang es letztlich, einen NO_x -Grenzwert von 350 mg/m^3 ohne hohen NH_3 -Schlupf (d.h. zu meist $\leq 30 \text{ mg/m}^3$) sicher einzuhalten. Eine weitergehende NO_x -Emissionsminderung war jedoch nur mit einem deutlichen Anstieg der NH_3 -Emissionen zu erreichen.

Die zusätzlichen auf Bühne 3 (**Bild 3-7**) angebrachten Düsen sind aufgrund der niedrigen Temperaturen und des dadurch bedingten hohen NH_3 -Schlupfs nur in Kombination mit der nachgeschalteten SCR-Anlage zu nutzen (s.a. **Kap. 4.1** und **Tabelle 4-1**).

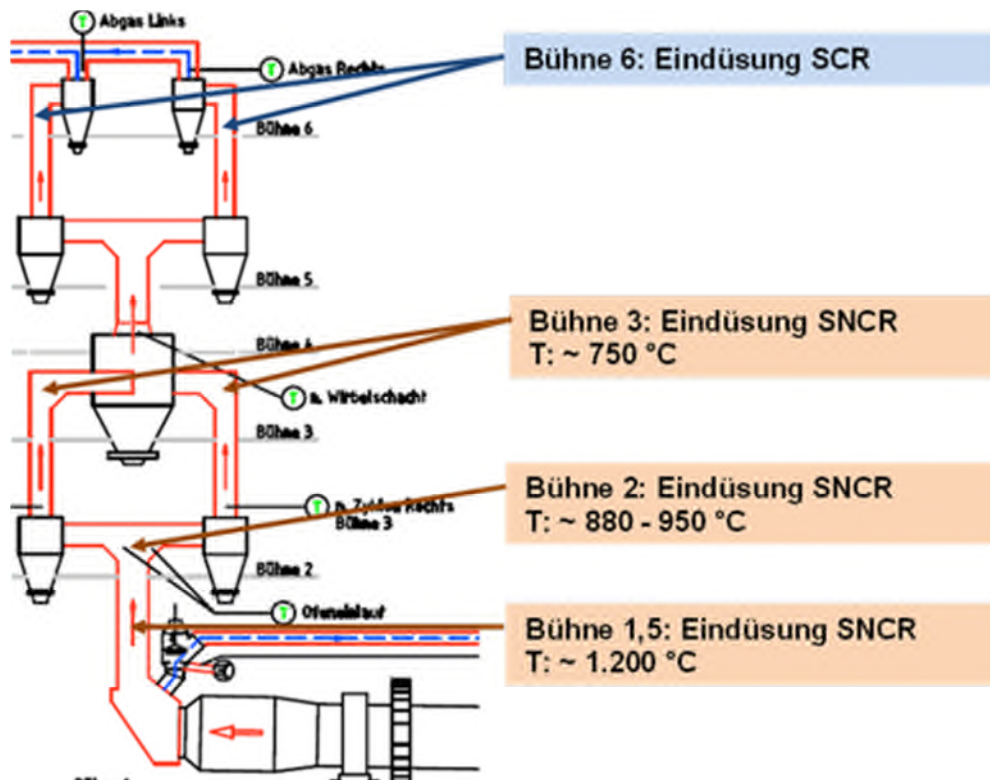


Bild 3-5 Mögliche Eindüsestellen für die SNCR-Anlage auf Bühne 1,5, Bühne 2 oder Bühne 3 und Eindüsestelle für die SCR-Anlage (Bühne 6) im Wärmetauscherbereich



Bild 3-6 SNCR-Anlage auf Bühne 1,5



Bild 3-7 SNCR-Anlage auf Bühne 3

3.3.4 Neubau einer SCR-Anlage zur Minderung der NO_x -Emissionen

Auf Grund des begrenzten Minderungspotenzials des SNCR-Verfahrens, den mit dem SNCR verbundenen NH_3 -Emissionen und vor dem Hintergrund der NEC-Ziele wurde von dem Unternehmen Schwenk vorausblickend die Entscheidung getroffen, eine High-Dust-SCR-Anlage zu installieren. Mit dieser Anlage sollte es möglich sein, einen NO_x -Emissionsgrenzwert von 200 mg/m^3 und einen NH_3 -Emissionsgrenzwert von 30 mg/m^3 (bez. auf 10 % O_2) sicher einzuhalten.

Aufgrund der Unsicherheiten und zur Begrenzung des Risikos, die mit der Errichtung dieser innovativen Anlage verbunden waren, wurde eine Förderung für das Projekt im Rahmen des Umweltinnovationsprogramms angestrebt.

3.3.4.1 Das SCR-Verfahren

Wie beim SNCR-Verfahren wird beim SCR-Verfahren ein ammoniakhaltiges Reduktionsmittel in den Abgasstrom eingedüst. Dieses wird allerdings anschließend durch einen Reaktor geleitet, der mit mehreren Katalysatorlagen bestückt ist. Durch den Katalysator sinkt das Temperaturfenster für die Stickstoffoxidminderung auf $250 - 400 \text{ °C}$ und es kann eine praktisch stöchiometrische Reaktion zwischen NO und NH_3 erreicht werden, so dass selbst bei sehr hohen Minderungsraten nur minimale NH_3 -Emissionen resultieren. Während also der Reduktionsmittelbedarf sinkt, liegen die Investitionskosten allerdings deutlich höher als beim SNCR-Verfahren (siehe **Kap. 8**). Darüber hinaus liegen in der Zementindustrie bislang nur wenige Erfahrungen zum großtechnischen Einsatz der SCR-Technologie vor. Neben einigen Pilotanlagen waren bis 2010 weltweit nur drei SCR-Anlagen in Zementwerken installiert, davon eine Anlage in Süddeutschland (ohne Einsatz von Abfallbrennstoffen), die von 2001 bis 2006 in Betrieb war und danach aus betriebsinternen Gründen abgeschaltet wurde, und zwei Anlagen in Italien, die im Wesentlichen zur Minderung von Ammoniakemissionen errichtet wurden [CIN 09], [ZUR 13]. In Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen wird das SCR-Verfahren bereits seit rund 30 Jahren zur NO_x -Minderung erfolgreich angewendet. Allerdings lassen sich die dort gewonnenen Betriebserfahrungen nicht unmittelbar auf Ofenanlagen der Zementindustrie übertragen, da sich die Abgasrandbedingungen und auch die Abgaszu-

sammensetzung deutlich unterscheiden. So stellen beispielsweise die hohen Staubkonzentrationen im Abgas von Zementofenanlagen besondere Herausforderungen an das Katalysatormaterial und die Abreinigungstechnik dar.

Um weitere Erkenntnisse, limitierende Faktoren für die Anwendbarkeit des SCR-Verfahrens zu sammeln und dessen grundsätzliche Eignung für die Minderung der Stickstoffoxidemissionen nachzuweisen, wurden in Deutschland zwei SCR-Demonstrationsprojekte gestartet. Im Winter 2009/2010 wurde im Zementwerk Mergelstetten der Schwenk Zement KG die in diesem Bericht beschriebene großtechnische High-Dust-SCR-Anlage⁴ zur Minderung von Stickstoffoxid (NO_x)-Emissionen installiert und im April 2010 erstmalig in Betrieb genommen. Eine weitere großtechnische SCR-Anlage wurde im Winter 2010/2011 im Zementwerk Rohrdorf der Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH als Low-Dust-SCR-Variante⁵ errichtet und im Frühjahr 2011 in Betrieb genommen [GEA 13]. Der Bau beider Anlagen wurde im Rahmen des Umweltinnovationsprogramms des BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit) finanziell über die KfW-Bankengruppe im Rahmen eines Investitionszuschusses gefördert. Zielwert der Auslegung ist jeweils die sichere Einhaltung eines NO_x -Emissionsgrenzwertes von 200 mg/m^3 (N.,tr., 10 % O_2) im Tages- und 400 mg/m^3 (N.,tr., 10 % O_2) im Halbstundenmittel, bei gleichzeitiger Begrenzung der Ammoniak(NH_3)-Emissionen (Schlupf) auf maximal 30 mg/m^3 (N.,tr., 10 % O_2) im Tagesmittel. Damit gehen die Ziele dieser beiden Vorhaben weit über die der oben genannten in der Zementindustrie bereits realisierten SCR-Anlagen in Deutschland und Italien hinaus. Die parallele Förderung zweier Verfahrensvariationen spiegelt die Heterogenität der Zementindustrie im Hinblick auf die Abgasbedingungen, die eingesetzten Roh- und Brennstoffe und die Anlagenausgestaltung wider. Ergänzt wurden die beiden aktuellen Projekte in Rohrdorf und Mergelstetten durch ein mehrjähriges Messprogramm (als Bestandteil des Demonstrationsvorhabens), welches jeweils durch das UBA (Umweltbundesamt) gefördert und fachlich begleitet wurde.

3.3.4.2 Die High-Dust SCR-Anlage im Zementwerk Mergelstetten

Zur Minderung der NO_x -Emissionen wurde im Rahmen dieses Projektes im Jahr 2010 eine SCR-Anlage installiert. Dabei handelt es sich um die sogenannte High-Dust-Variante, d. h. das mit Staub beladene Rohgas wird direkt über den Katalysator geführt und erst anschließend der Rohmahlung bzw. den Entstaubungseinrichtungen zugeführt (Hinweis: eine ausführliche Beschreibung findet sich in **Kapitel 4**). Die High-Dust-Schaltung hat gegenüber der Low-Dust-Schaltung den Vorteil, dass die Austrittstemperatur des Rohgases aus dem Wärmetauscher bereits die erforderliche Reaktionstemperatur ($250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$) zur Umwandlung von NO im Katalysator hat. Ein Nachteil ist jedoch die hohe Staubbelastung des Rohgases, das durch die Katalysatorlagen geleitet werden muss.

Die (stöchiometrische) Eindüsung des erforderlichen Reduktionsmittels (NH_3 - oder Harnstofflösung) erfolgt vor der obersten Zyklonstufe (siehe **Bild 3-5**). Nach dem Passieren der Zyklonstufe und des Abgasgebläses ist von einer gleichmäßigen Verteilung des Reduktionsmittels im Abgasstrom auszugehen. Das eingedüste Ammoniak wird in den Mikroporen des Katalysators angelagert und reagiert mit den im Rauchgas vorhandenen Stickstoffoxiden.

⁴ Katalytische Entstickung des staubbeladenen Abgases nach dem Wärmetauscher (s. **Kapitel 4**)

⁵ Katalytische Entstickung des entstaubten Abgases nach dem Staubfilter

Durch die hohen Staubkonzentrationen im Rohgas (70 - 100 g/Nm³) können die Waben der einzelnen Katalysatorelemente leicht verstopfen und zu einem (unerwünschten) Anstieg des Druckverlustes führen. Aus diesem Grund erfolgt eine regelmäßige Abreinigung der Katalysatorlagen mittels erwärmter Druckluft über sogenannte Heißgasbläser. Diese sind oberhalb der Katalysatormodule angebracht und führen über eine mechanische Vorrichtung in bestimmten Zyklen eine Reihe von Druckluftdüsen über die Katalysatorwaben.

Darüber hinaus ist im Steigschacht des Zyklonvorwärmers seit 2002 eine SNCR-Anlage zur NO_x-Minderung installiert, die jederzeit zusätzlich in Betrieb genommen werden kann (siehe auch **Kapitel 3.3.3.2**).

3.3.5 Rechtliche Rahmenbedingungen und Genehmigungssituation

3.3.5.1 Rechtliche Rahmenbedingungen bei Vorhabensbeginn

Die Festlegung emissionsbegrenzender Anforderungen nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz erfolgt für Zementwerke entweder auf Basis der TA Luft [TAL 02] oder der 17. BImSchV [17BV 03]. In der 17. BImSchV sind die Anforderungen und Emissionsgrenzwerte für Zementwerke, die alternative abfallstämmige Brennstoffe einsetzen, festgelegt. Der Einsatz alternativer Brennstoffe im Klinkerbrennprozess wird aufgrund des hohen ökologischen und ökonomischen Nutzens mittlerweile in fast allen deutschen Zementwerken praktiziert und gilt auch auf europäischer Ebene als eine dem Stand der Technik entsprechende Maßnahme zur sinnvollen Verwertung alternativer Materialien [BVT 10].

Der Emissionswert der TA Luft 2002 [TAL 02] für Stickstoffoxide lag für Zementwerke zum Zeitpunkt der Projektrealisierung abweichend vom allgemeinen Emissionswert der TA Luft bei 500 mg/m³ im Tagesmittel. In der 17. BImSchV in der Fassung vom 14.8.2003 [17BV 03] waren zum Vorhabensbeginn für die Komponente NO_x bei einem Anteil der abfallstämmigen Alternativbrennstoffe > 60 % sogenannte Mischgrenzwerte zwischen 320 mg/m³ (bei 60,1 % Substitutionsrate) und 200 mg/m³ (bei 100 % Substitutionsrate) im Tagesmittel festgeschrieben. Unterhalb von 60 % galt ein Emissionsgrenzwert von 500 mg/m³ im Tagesmittel. Nach § 19 der 17. BImSchV konnte auf Antrag des Betreibers von diesen Regelungen abgewichen werden. Spezielle Anforderungen bezüglich einer Begrenzung der Ammoniakemissionen wurden in die 17. BImSchV erst mit der Novelle vom 2. Mai 2013 aufgenommen [17BV 13].

3.3.5.2 Historische Entwicklung der Emissions- und Genehmigungssituation im Zementwerk Mergelstetten bis zum Vorhabensbeginn

Im Zementwerk Mergelstetten wurde seit dem Jahr 1997 konsequent der Einsatz alternativer abfallstämmiger Brennstoffe erprobt. Seitdem wurde die Mitverbrennungsrate, d. h. der Anteil dieser alternativen Brennstoffe an der Gesamtfeuerungsleistung des Ofens, kontinuierlich erhöht und erreichte im Jahr 2008 bereits einen Wert von 80 %. Aufgrund der Mitverbrennung der Abfälle unterliegt das Zementwerk den Anforderungen der 17. BImSchV.

Mit der in mehreren Genehmigungsschritten umgesetzten Steigerung der Mitverbrennung alternativer Brennstoffe war entsprechend der 17. BImSchV auch eine mehrfache Verringerung des NO_x-Grenzwertes verbunden (siehe **Bild 3-8**).

Im Zementwerk Mergelstetten wurde, wie in der gesamten deutschen Zementindustrie, in den letzten ca. 25 Jahren eine Reihe von Anstrengungen zur Minderung der prozessbedingt relativ hohen NO_x -Emissionen unternommen. Mit bestimmten Primärmaßnahmen gelang es, durch eine entsprechend kontrollierte Prozess- und Verbrennungsführung die NO_x -Emissionen ausgehend von einem Niveau von 1.200 bis 1.500 mg/m^3 auf unter 900 mg/m^3 zu mindern. Parallel zu dieser Entwicklung wurde 1997 der entsprechende Emissionsgrenzwert im Rahmen eines immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsverfahrens zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen von zunächst 1.200 auf 900 mg/m^3 herabgesetzt, wobei jedoch an bis zu 10 Tagen im Jahr ein höherer Tagesmittelwert toleriert wurde.

In den folgenden Jahren wurden aus Kostengründen die Anstrengungen für einen erhöhten Einsatz von Sekundärbrennstoffen fortgesetzt. Mit einer solchen Steigerung war entsprechend der 17. BImSchV auch eine Absenkung des NO_x -Grenzwertes verbunden. Es zeigte sich jedoch, dass ohne zusätzliche sekundäre Maßnahmen diese erhöhten Anforderungen nicht sicher erfüllt werden konnten. Daher wurde erstmals im Jahr 1999 versuchsweise das SNCR-Verfahren erprobt, bei dem ammoniakhaltige Lösungen zur Reduktion der Stickstoffoxide in den Steigschacht zwischen dem Drehofen und Zyklonvorwärmer eingedüst wurden.

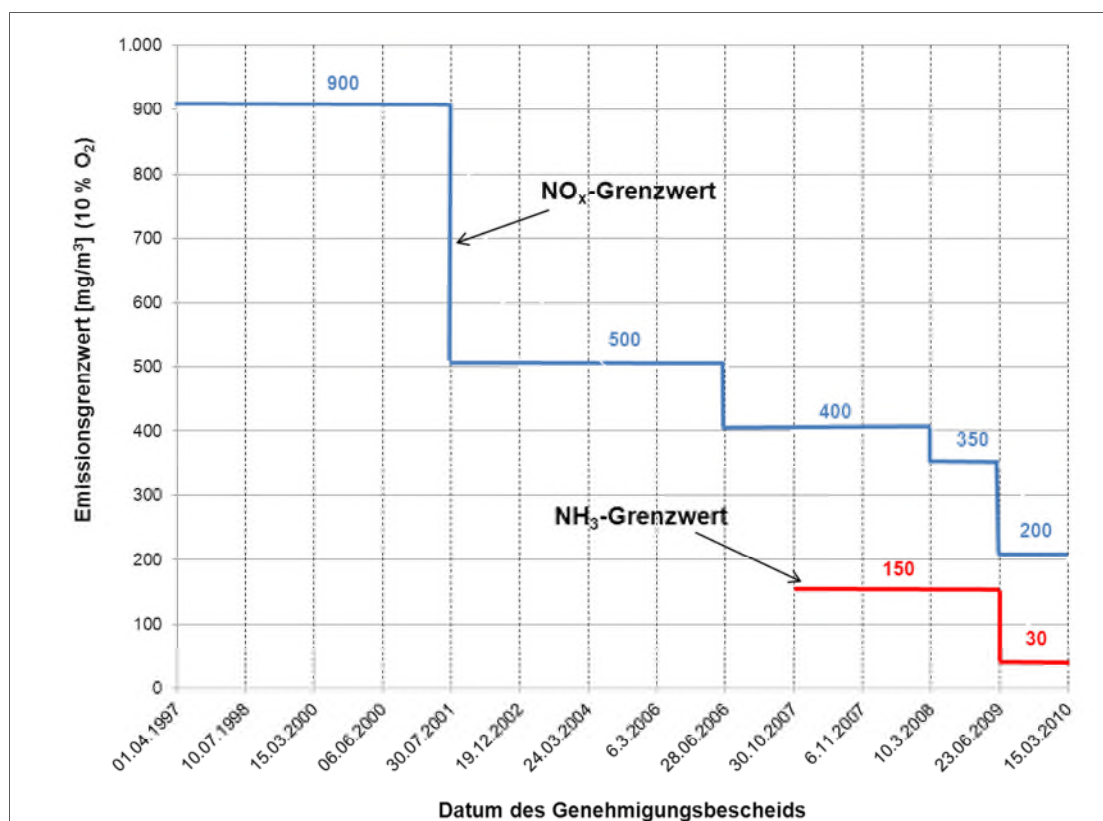


Bild 3-8 Entwicklung des NO_x - und des NH_3 -Emissionsgrenzwertes im Zementwerk Mergelstetten seit 1997

Nachdem diese ersten Tast-Versuche mit einem provisorischen Aufbau die grundsätzliche Eignung des Verfahrens im Zementwerk Mergelstetten bestätigt hatten, wurde ab Mitte 2001 eine stationäre Versuchsanlage errichtet, mit der in mehreren Versuchsphasen zunächst ein Zielwert von 550 mg/m^3 (2001) und später von 500 mg/m^3 (2002) angefahren wurde. Diese

Versuchsphasen sind auch in **Bild 3-9** zu erkennen, in dem die Tagesmittelwerte der NO_x -Emissionen seit der Installation des aktuellen Emissionsdatenrechners im Herbst 1999 aufgetragen sind. Man erkennt jedoch auch, dass in Betriebsphasen ohne SNCR-Einsatz deutlich höhere Tagesmittelwerte auftraten, die in Einzelfällen bis zu ca. 1.000 mg/m^3 betragen. Erst mit der Inbetriebnahme der für den Dauerbetrieb tauglichen SNCR-Anlage zu Beginn des Jahres 2003 konnten die NO_x -Emissionen sicher und dauerhaft unter einem Grenzwert von damals 500 mg/m^3 gehalten werden.

Im November 2005 wurde im Rahmen einer VDZ-Betriebsuntersuchung [FIZ 06] erstmals versucht, die Emissionsminderungsraten der SNCR-Anlage durch erhöhte Ammoniakzufuhr zu maximieren. Dabei zeigte sich, dass zum Erreichen von NO_x -Minderungsraten über 70 % eine mehrfach überstöchiometrische Ammoniakendüsung notwendig war. Um die dadurch verursachten NH_3 -Emissionen kontrollieren zu können, wurde für die weiteren Untersuchungen ab Herbst 2006 eine kontinuierliche NH_3 -Messung installiert, deren Tagesmittelwerte ebenfalls in **Bild 3-9** aufgetragen sind. Im folgenden Sommer 2007 wurde über mehrere Monate ein NO_x -Zielwert von $200 - 250 \text{ mg/m}^3$ angestrebt. Dieser Versuch hat ergeben, dass ein solches Emissionsniveau mit der vorhandenen SNCR-Anlage trotz der vorausgegangenen Optimierungsmaßnahmen nur kurzzeitig und nur auf Kosten deutlich höherer NH_3 -Emissionen (bis zu 180 mg/m^3) erreicht werden konnte, die auf einen höheren „ NH_3 -Schlupf“ der SNCR-Anlage zurückzuführen waren und die den Stickstoffeintrag durch das Zementwerk in die Umwelt erhöht haben. Daher wurde im Anschluss an diese Versuchsphase entsprechend dem damals aktuellen Grenzwert ein Sollwert geringfügig unter 400 mg/m^3 eingestellt. Dieses NO_x -Niveau konnte erreicht und gleichzeitig die Stickstoffbilanz des Zementwerkes insgesamt positiv beeinflusst werden, d.h. der Stickstoffeintrag in die Atmosphäre durch das Zementwerk reduziert werden. Ein Ammoniakgrenzwert wurde nicht festgelegt.

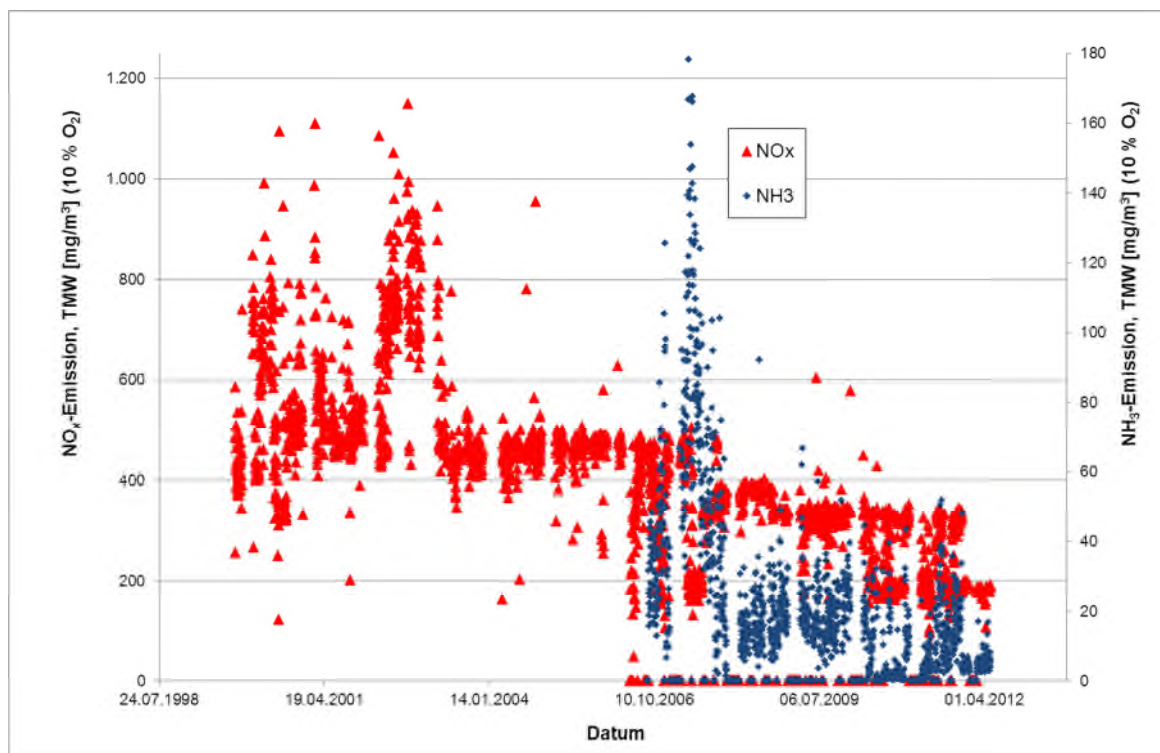


Bild 3-9 Entwicklung der NO_x -Emissionen im Zementwerk Mergelstetten seit 1999 sowie NH_3 -Emissionen seit 2006 (jeweils Tagesmittelwerte)

Mit der im Jahr 2008 beantragten Genehmigung zum Einsatz von bis zu 100 % Ersatzbrennstoffen wurde die Auflage verbunden, entsprechende Möglichkeiten zu prüfen, wie bei Abfallverbrennungsanlagen die NO_x -Emissionen unter einen Grenzwert von 200 mg/m^3 (10 % O_2) zu senken und gleichzeitig die NH_3 -Emissionen auf 30 mg/m^3 (10 % O_2) zu begrenzen. Den erhöhten Anforderungen konnte zum damaligen Zeitpunkt weder mit dem SNCR-Verfahren noch mit einem anderen praktisch erprobten Verfahren entsprochen werden. Weltweit gab es keine Anlage, die diese Anforderungen bereits im Dauerbetrieb einhalten konnte. Es gab zwar erste Erfahrungen mit der SCR-Technik, der man dies am ehesten zutraute, auch in der Zementindustrie, z.B. im Zementwerk Solnhofen (D) und im Zementwerk Monselice (ITA), aber es lagen nur unzureichende Erkenntnisse vor allem im Hinblick auf einen hohen Anteil alternativer abfallstämmiger Brennstoffe und deren Einfluss auf den Katalysator im großtechnischen Dauerbetrieb vor. Die Schwenk Zement KG entschied sich in Absprache mit der Genehmigungsbehörde dennoch dafür, im Zementwerk Mergelstetten eine SCR-Anlage zu installieren und aufgrund der bestehenden Auslegungsunsicherheit eine Förderung im Rahmen des Umweltinnovationsprogramms⁶ anzustreben. Während der zu erwartenden Ausfallzeiten der SCR-Anlage sollte das vorhandene SNCR-Verfahren zur NO_x -Minderung angewendet und währenddessen ein NO_x -Grenzwert von 350 mg/m^3 eingehalten werden.

3.3.5.3 Verschärfung emissionsbegrenzender Anforderungen im Projektzeitraum

Im Zuge der Umsetzung der europäischen Richtlinie über Industrieemissionen (IED), die im Jahr 2011 in Kraft getreten ist und in 2013 in deutsches Recht umgesetzt wurde [IED 10], und der im Jahr 2013 veröffentlichten BVT-Schlussfolgerungen für die Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie [BVTs 13] in deutsches Recht wurde auch die 17. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (17. BImSchV) novelliert. Dabei wurden auch die Zwischenergebnisse der zwei SCR-Projekte (Zementwerke Mergelstetten und Rohrdorf), soweit sie vorlagen, bereits berücksichtigt. Im Ergebnis dessen wurden die Anforderungen hinsichtlich der NO_x -Emissionen auch für Zementwerke deutlich verschärft. Für die Mitverbrennung von Abfällen in Zementwerken gilt ab dem 01.01.2016 ein NO_x -Grenzwert von 200 mg/m^3 im Tagesmittel bzw. 400 mg/m^3 im Halbstundenmittel (10 % O_2). Spätestens ab 2019 ist dieser Emissionsgrenzwert auch von Altanlagen verbindlich einzuhalten, unabhängig von der Einsatzrate alternativer Abfallbrennstoffe. Darüber hinaus ist ab 2016 bei der Anwendung sekundärer NO_x -Minderungsverfahren (SCR oder SNCR) ein NH_3 -Grenzwert (NH_3 -Schlupf) von 30 mg/m^3 (Tagesmittel) bzw. 60 mg/m^3 (Halbstundenmittel) vorgesehen (10 % O_2) [17BV 13].

Mit der Umsetzung der BVT-Schlussfolgerungen in das untergesetzliche Regelwerk der TA Luft werden zukünftig auch für Zementwerke ohne Abfallmitverbrennung die gleichen NO_x - und NH_3 -Grenzwerte gelten wie in der 17. BImSchV. Die Einhaltung dieser anspruchsvollen Grenzwerte könnte damit langfristig zu einem limitierenden Kriterium für die Anwendung des SNCR-Verfahrens werden.

⁶ Hier ist das "Programm zur Förderung von Investitionen mit Demonstrationscharakter zur Verminderung von Umweltbelastungen – Pilotprojekte Inland", kurz: Umweltinnovationsprogramm (UIP), gemeint. (s.a. www.umweltinnovationsprogramm.de)

4 Technische Umsetzung und Inbetriebnahme

4.1 Zeitplanung und Auslegung

Nach der grundsätzlichen Entscheidung zur Installation einer SCR-Anlage wurde für den gesamten Ablauf des Projektes ein Zeitplan erstellt, der im Anhang dargestellt ist (siehe **Kap. 11.2**). Dabei wurde vorgesehen, nach erfolgter Beantragung von Genehmigungen und Fördermitteln ab Herbst 2008 die notwendigen Bestellungen auszulösen, um im Frühjahr 2010 (d.h. nach der Winterreparatur der Ofenanlage) betriebsbereit zu sein.

Der erarbeitete Zeitplan konnte sowohl für die Bau- und Inbetriebnahmephase als auch für die ersten beiden Jahre der Erprobung eingehalten werden, lediglich der letzte der insgesamt sechs durchgeführten Betriebsversuche an der SCR-Anlage wurde von Herbst 2012 auf das Frühjahr 2013 verlegt, womit sich auch die Erstellung der letzten Messberichte um einige Monate auf Ende 2013 verzögerte.

Mit der Lieferung und Montage der gesamten Anlage wurde die Schweizer ELEX AG beauftragt, die bereits zahlreiche großtechnische SCR-Anlagen, unter anderem an Müllverbrennungsanlagen, gebaut hatte. Das Unternehmen hatte zum Zeitpunkt der Auftragsvergabe außerdem bereits eine großtechnische Anlage im italienischen Zementwerk Monselice installiert und in Betrieb genommen und verfügte somit über erste Erfahrungen mit dem Bau und Betrieb einer solchen Anlage an Zementöfen.

Zielwert der Auslegung der Anlage war primär die sichere Einhaltung eines NO_x -Grenzwertes von 200 mg/m^3 (10 % O_2), auch bei hoher NO_x -Ausgangskonzentration und bei voller Kapazitätsauslastung der Drehofenanlage. Als maximale NO_x -Konzentration des Rohgases wurde entsprechend den Betriebsmesswerten ein Wert von 1.500 mg/m^3 angenommen. Damit ergab sich basierend auf den Erfahrungen an den genannten Pilotanlagen eine Dimensionierung des SCR-Reaktors mit vier übereinander angeordneten Katalysatorlagen.

Um im vorgegebenen Versuchszeitraum die angestrebten Untersuchungsziele sicher und wirtschaftlich erreichen zu können, erschien es jedoch sinnvoll, die Anlage mit entsprechenden Reserven, d.h. mit sechs Montageebenen und damit sechs möglichen Katalysatorlagen auszulegen, auch wenn aufgrund der Erfahrungen zunächst eine Dimensionierung mit vier Lagen ausreichend erschien. Die Folgen einer Unterdimensionierung der Anlage wären aufgrund der langen Lieferzeiten zusätzlich benötigter Anlagenteile und der in Zementwerken zeitlich begrenzten Phase für Um- und Neubauten (1 - 2 Monate im Winter während des Ofenstillstandes) eine erhebliche Verlängerung des Versuchszeitraumes und damit eine Verzögerung des gesamten Projekts gewesen. Außerdem wären die möglichen Zusatzkosten weitaus höher bei einer Nachrüstung der SCR-Anlage als bei einer von Anfang an mit gewissen Reserven ausgelegten Anlage.

Als Lager und Dosierstation für die NH_3 -Lösung wird das bereits in **Kapitel 3.3.3.2** beschriebene Tanklager für NH_3 -haltige Lösungen genutzt, das zur Versorgung der bestehenden SNCR-Anlage vorhanden war. Die bestehende Anlage wurde durch eine zusätzliche Pump- und Dosieranlage zur Versorgung der zusätzlichen SCR-Düsen ergänzt.

Die technischen Daten der SCR-Anlage sind der folgenden **Tabelle 4-1** zu entnehmen.

Tabelle 4-1 Technische Daten der SCR-Anlage

SCR-Anlage	Spezifikation
Lieferant / Hersteller	ELEX AG
Baujahr	2010
Typ / Bauart	High-Dust SCR (Rohgasschaltung nach WT) Umfahrung (Bypass) möglich; Stillstandheizung
Abmessungen	Höhe: 42 m, Breite: 6 m
Durchströmung	vertikal von oben nach unten
Rohgas	360 °C – 420 °C, max. 220.000 m ³ /h (N.,f.)
- Reduktionsmittel: - Ort: - Anzahl Lanzen: - Menge: - Regelung:	25%ige NH ₃ -Lösung oder 40%ige Harnstofflösung vor der obersten Zyklonstufe oder auf Bühne 3 des Wärme- tauscherturms (siehe Bild 3-5) 2 max. 1.200 l/h dynamisch (über NO-Messsignal im Reingas) und manuell regelbar
Katalysator	Spezifikation
Hersteller	CERAM Frauenthal
Länge je Element	max. 1,30 m
Abmessungen je Lage	6 x 6 m (18 Module je Lage / 72 Elemente je Modul)
Typ	Wabenkatalysator (Hexagonalwabe) unterste Lage 4 seit 02/2011: Quadratwabe
Pitchmaß	13,6 mm (Hexagonalwabe / Erstbestückung) 11,3 mm (Quadratwabe)
Zusammensetzung	Titandioxid / Wolframtrioxid (ca. 4,5 – 4,7 %) / Vanadiumpentoxid (~ 2 %)
Abreinigung	3 Druckluftkompressoren (2 - 3 bar, 120/130 kW) Druckluftmenge: 3.000 - 5.000 m ³ /h (N.) je Lage 2 Heißluftbläser

4.2 Bau und Montage

Mit dem Bau der Anlage wurde im Frühjahr 2009 begonnen, wobei zunächst die Fundamente für den SCR-Reaktor, den zugehörigen Ventilator sowie einen neuen Aufzugsturm erstellt wurden. Dieser Aufzug wurde neben dem bestehenden Zyklon-Vorwärmer der Drehofenanlage errichtet und dient neben der verbesserten Zugänglichkeit des Wärmetauscherturms vorrangig als Transportweg für das Ein- und Ausbringen der Katalysatormodule auf die einzelnen Ebenen des SCR-Reaktors.

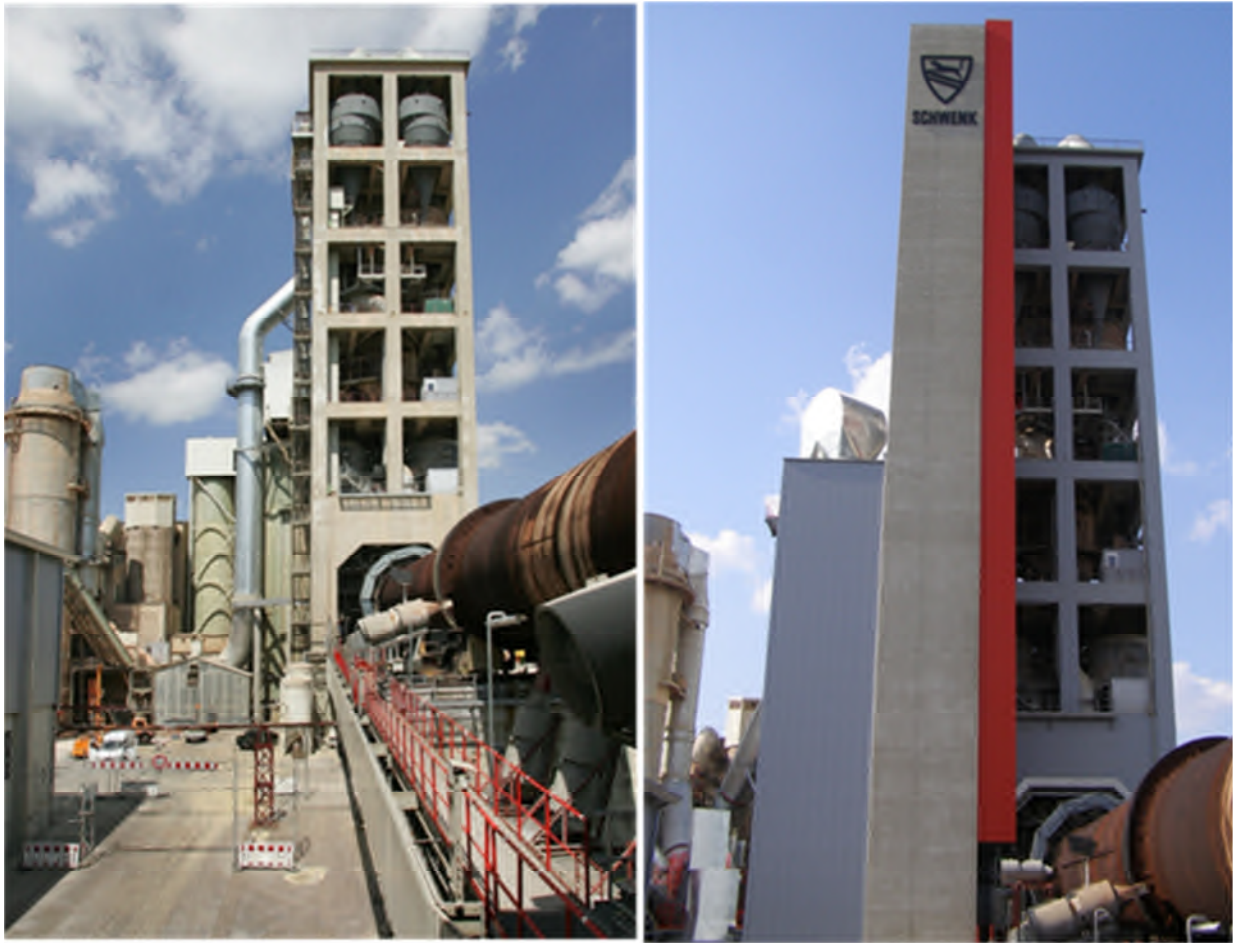


Bild 4-1 Vorwärmer-Turm der Drehofenanlage des Zementwerkes Mergelstetten vor und nach der Installation der SCR-Anlage und des neuen Aufzugsturmes

Der links neben dem Aufzugsturm zu erkennende SCR-Reaktor (siehe **Bild 4-1**) ist aus Witterungs- und Schallschutzgründen komplett eingehaust. Aus dem während der Montagearbeiten im Dezember 2009 aufgenommenen **Bild 4-2** ist jedoch der Aufbau aus übereinander angeordneten Lagen zu erkennen, die jeweils über eine Montagebühne mit dem Aufzugsturm verbunden sind. Der Reaktor ist auf jeder Ebene mit drei Montagetoren ausgestattet, über die die Katalysatormodule auf die Montagebühne und über den Aufzug ein- und ausgebracht werden können.



Bild 4-2 Montage des SCR-Reaktors im Dezember 2009

Die Einbindung des SCR-Reaktors in den Abgasweg der Drehofenanlage wurde während des Reparaturstillstands der Drehofenanlage im Winter 2009/2010 vorgenommen, so dass die Bau- und Montagearbeiten im März 2010 weitgehend fertiggestellt werden konnten.

Die Abmessungen der Gesamtanlage sowie die Position der bestückten Katalysatorlagen sind aus **Bild 4-3** zu ersehen.

in insgesamt sieben Ebenen unterteilt und wird von oben nach unten vom Abgas des Drehrohrofens durchströmt.

In einzelnen Zeichnungen und Abbildungen wie in **Bild 4-3** und **Bild 4-4** sind noch die ursprünglich vom Anlagenbauer festgelegten Bezeichnungen der Bühnen bzw. Katalysatorlagen enthalten, nämlich von Lage „0“ bis Lage „3“. Auf der Bühne „0“ war ursprünglich ein „Dummy-Layer“ installiert, der nur aus Stahleinbauten ohne katalytisch aktive Substanz bestand. Der Dummy-Layer sollte zur Vergleichmäßigung der Gasströmung dienen und die darunter befindlichen keramischen Katalysatorlagen vor herabfallenden Staubwächten schützen. Ursprünglich wurde befürchtet, dass sich im Bereich der Reaktordecke Staubanbackungen aufbauen könnten, die ab einer bestimmten Größe oder bei Temperaturänderungen im Reaktor herabfallen und die keramischen Elemente gefährden könnten. Im Betrieb hat sich diese Befürchtung als unbegründet erwiesen, weshalb der Dummy-Layer bereits im ersten Betriebsjahr gegen eine aktive keramische Lage mit einer Höhe von 0,6 m ausgetauscht wurde (s.a. **Kap. 5.5.3**). Ab diesem Zeitpunkt wurde diese Bühne bzw. Katalysatorlage als „Lage 1“ bezeichnet. Diese Bezeichnung wird auch bei der Darstellung aller Versuchsergebnisse in den nachfolgenden Kapiteln beibehalten. Bei der Berichterstattung von Gasanlysemessungen bedeutet die Angabe „nach Lage 1“ das Messergebnis nach der tatsächlich installierten ersten Katalysatorlage.

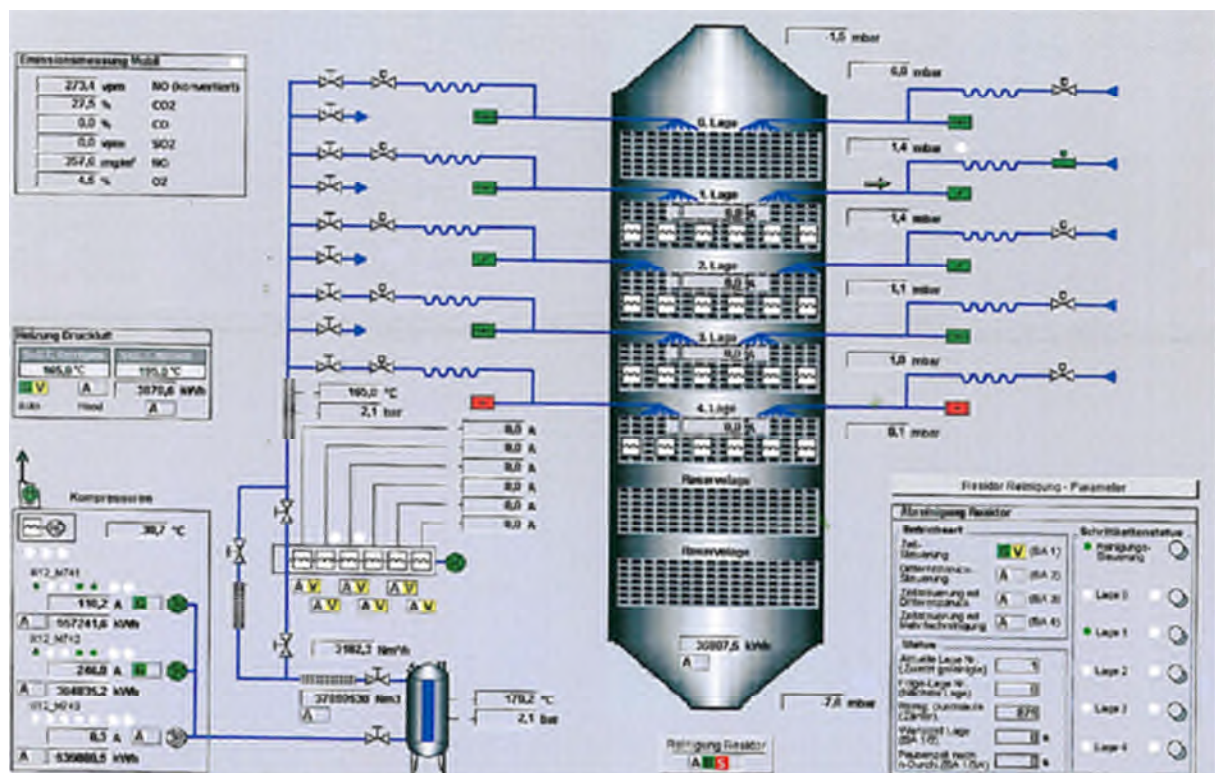


Bild 4-4 Schematische Darstellung der SCR-Anlage im Prozessleitsystem

Unterhalb der Dummy-Ebene sind vier Lagen komplett mit Druckluftreinigung für die Aufnahme von Katalysatormodulen ausgerüstet sowie zwei weitere Lagen als Reserve für eine spätere Nachrüstung vorbereitet.

Bei der ersten Inbetriebnahme im April 2010 waren zunächst drei Lagen mit Katalysatormodulen bestückt. Die einzelnen Module bestanden jeweils aus 72 keramischen Elementen, deren sechseckige Wabenstruktur mit einem Pitchmaß von 13,6 mm in **Bild 4-5** dargestellt ist. Außerdem ist in diesem Bild ein Element zu erkennen, das mit einem gesonderten Rahmen gefasst ist. Je Modul ist ein einzelnes Element dieser Art eingebaut, das ohne eine Demontage des Moduls für eine gesonderte Untersuchung entnommen und durch ein neues Element ersetzt werden kann. Anhand dieser sogenannten "Probeelemente" kann die mechanische und chemische Beständigkeit sowie die Aktivitätsentwicklung des Katalysatormaterials untersucht werden.

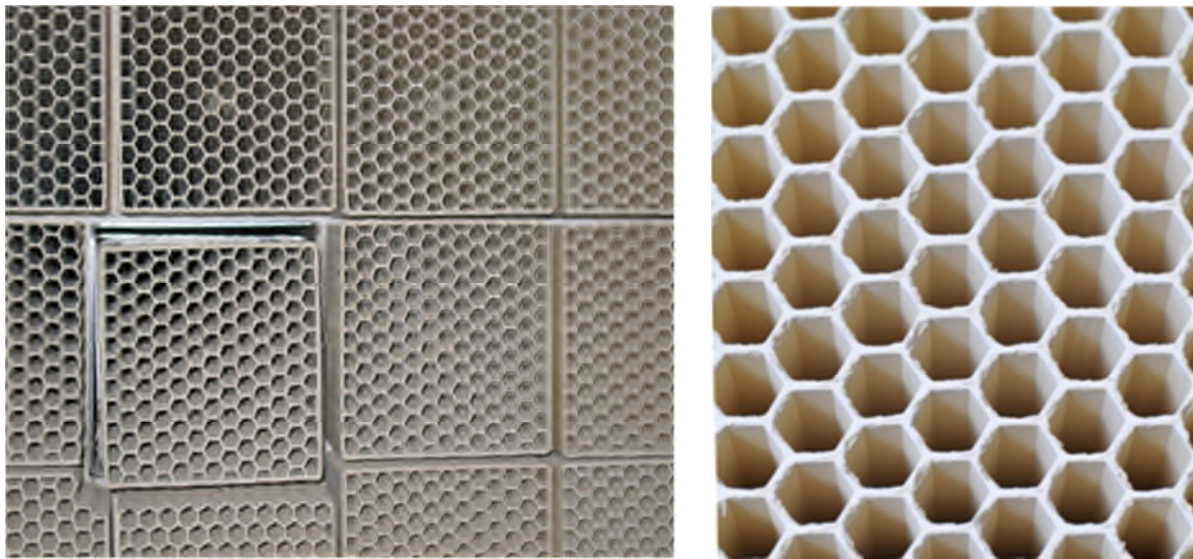


Bild 4-5 Draufsicht auf ein Katalysatormodul mit einzelnen Elementen (Hexagonalwabe)

Die besondere Herausforderung bei der in Mergelstetten realisierten High-Dust-Schaltung besteht darin, die Bildung von Staubablagerungen auf und innerhalb der Katalysatorelemente zu vermeiden. Dies geschieht durch eine zyklische Druckluftabreinigung der gesamten Katalysatoroberfläche. Zu diesem Zweck sind oberhalb jeder Katalysatorlage jeweils zwei Druckluftbläser angeordnet (siehe **Bild 4-6**), die auf ihrer Unterseite mit Düsenbohrungen versehen sind.

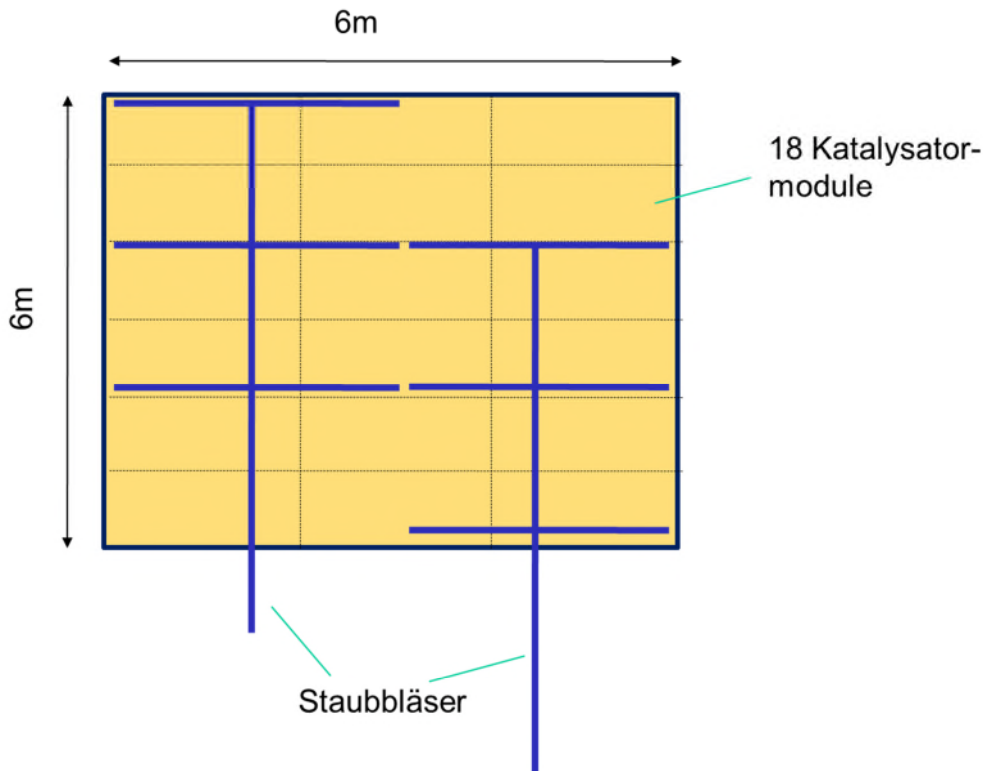


Bild 4-6 Schema der Querschnittsfläche der einzelnen Katalysatorlagen mit Druckluftbläsern

Die dargestellten Bläser (siehe auch **Bild 4-7**) können einzeln mit Druckluft beaufschlagt und mit einem Elektroantrieb über der Oberfläche der Katalysatormodule hin und her bewegt werden, sodass die gesamte Oberfläche überstrichen wird.

Die Druckluftversorgung dieser Abreinigungseinrichtung erfolgt über drei Heißluft-Kompressoren, von denen jeweils zwei in Betrieb und einer in Reserve gehalten werden. Die Abreinigungsluft weist bei einer Luftförderung von 2.500 - 4.000 Nm³/h einen einstellbaren Druck von 2 - 3 bar und zur Vermeidung von lokalen Kondensationserscheinungen eine Mindesttemperatur von 140 °C auf. Darüber hinaus besteht über ein elektrisches Heizregister die Möglichkeit, eine weitere Erwärmung der Druckluft bis auf ca. 250 °C vorzunehmen. Diese Option erwies sich jedoch während des normalen Anlagenbetriebs als nicht notwendig und wird daher nur zur Vorheizung des Reaktors nach einer längeren Stillstandsphase genutzt.

Für die Druckluftabreinigung der Katalysatoren sind unterschiedliche Steuerungsansätze möglich, die die Ansteuerung der einzelnen Bläser zeitgetaktet oder auch in Abhängigkeit des Druckverlustes der einzelnen Lagen vornehmen. Bewährt hat sich bisher jedoch eine reine Zeittaktung, bei der die acht aktiven Bläser - zwei über jeder bestückten Lage - einzeln mit Druckluft beaufschlagt und über die Katalysatoroberfläche geführt werden. Der Zyklus beginnt mit den beiden Bläsern der oberen Lage und arbeitet sich Lage für Lage nach unten. Nach Abreinigung der untersten Lage beginnt der ca. 20-minütige Zyklus von neuem, sodass jede Lage ca. dreimal je Stunde angereinigt wird.



Bild 4-7 Oberfläche einer Katalysatorlage mit Druckluftbläsern während einer Inspektion

4.4 Inbetriebnahme

Nach Abschluss der Montagearbeiten wurde der SCR-Reaktor erstmalig am 22. April 2010 (Punkt A in **Bild 4-8**) mit dem Abgas des Drehofensystems beaufschlagt. Vorab musste wie bei jedem Anfahrvorgang sichergestellt sein, dass der Reaktor mitsamt den Katalysatormodulen ausreichend vorgeheizt wurde, um bei Kontakt mit den feuchten Rauchgasen der Drehofenanlage Kondensationserscheinungen und die daraus resultierenden Staubanbahrungen sicher zu vermeiden. Zu diesem Zweck ist der Reaktor mit insgesamt 24 Heizelementen bestückt, jeweils sechs unter den einzelnen Lagen. Die Vorheizung bis auf mindestens ca. 120 °C dauert insgesamt je nach Außentemperaturen ca. zwei Tage und kann zusätzlich durch die Beaufschlagung mit vorgewärmter Druckluft aus dem Abreinigungssystem unterstützt werden.

Bei der erstmaligen Gasbeaufschlagung des Reaktors zeigte sich zunächst ein sehr unerfreulicher Verlauf des Druckverlustes der einzelnen Katalysatorlagen, da offensichtlich die Druckluftbläser keine ausreichende Reinigungswirkung aufwiesen. Wie in **Bild 4-8** zu erkennen, zeigte sowohl der Druckverlust über den gesamten Reaktor (weiße Kurve) als auch jede einzelne Lage (farbige Kurven) sofort nach der Inbetriebnahme einen ansteigenden Verlauf, der auf eine zunehmende Verstopfung der Katalysatorwaben hindeutete.

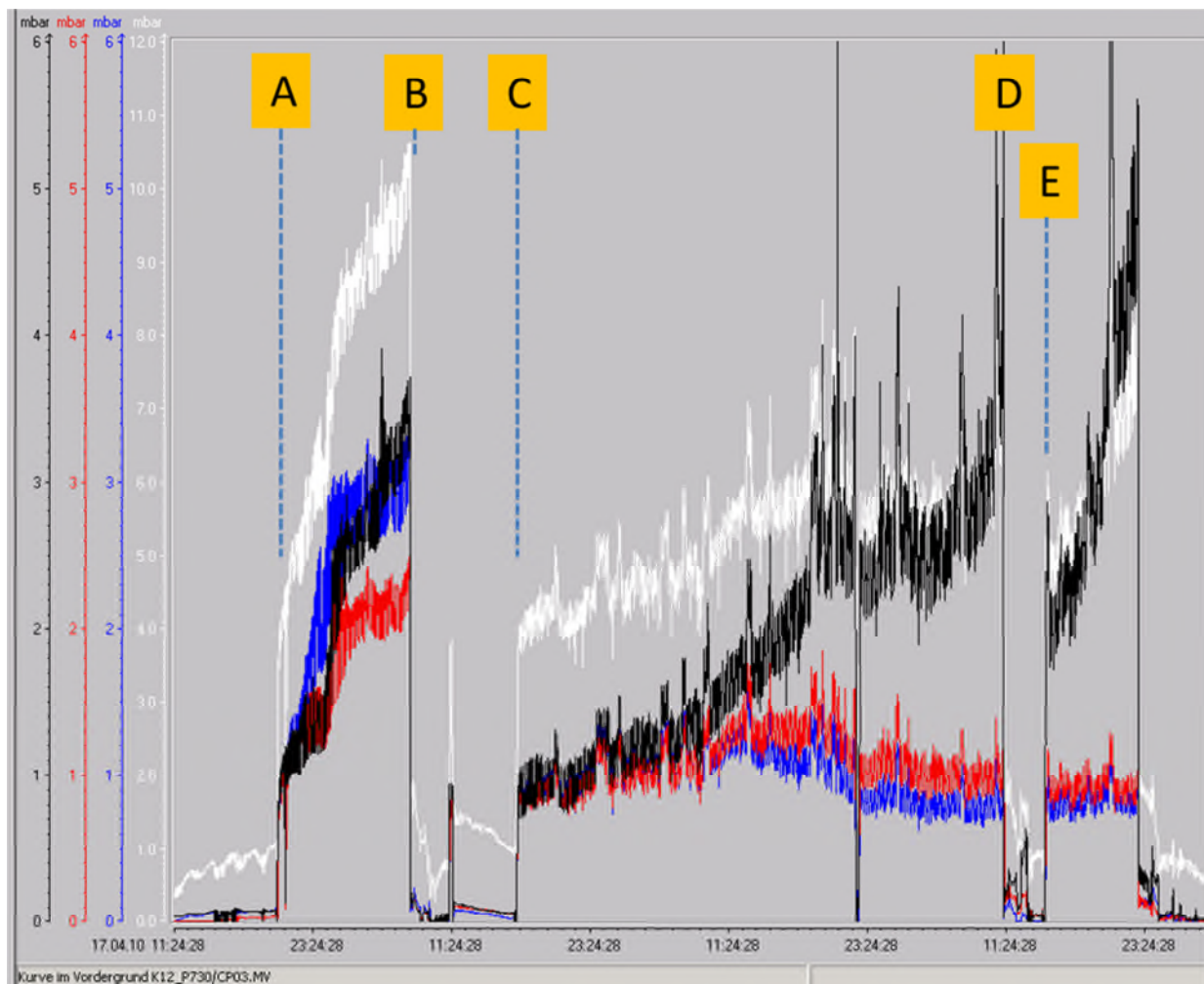


Bild 4-8 Verlauf des Druckverlustes der einzelnen Lagen des Katalysators nach der erstmaligen Inbetriebnahme (April – Juni 2010)

Da dieser Trend einer zunehmenden Verstopfung zunächst nicht gestoppt werden konnte, musste der Reaktor bereits nach wenigen Betriebstagen (Punkt B) wieder aus dem Abgasweg genommen und inspiziert werden. Dabei zeigte sich die in **Bild 4-9** beispielhaft dargestellte teilweise Verstopfung der Katalysatorwaben mit Staubablagerungen, durch die der erhöhte Druckverlust verursacht wurde.

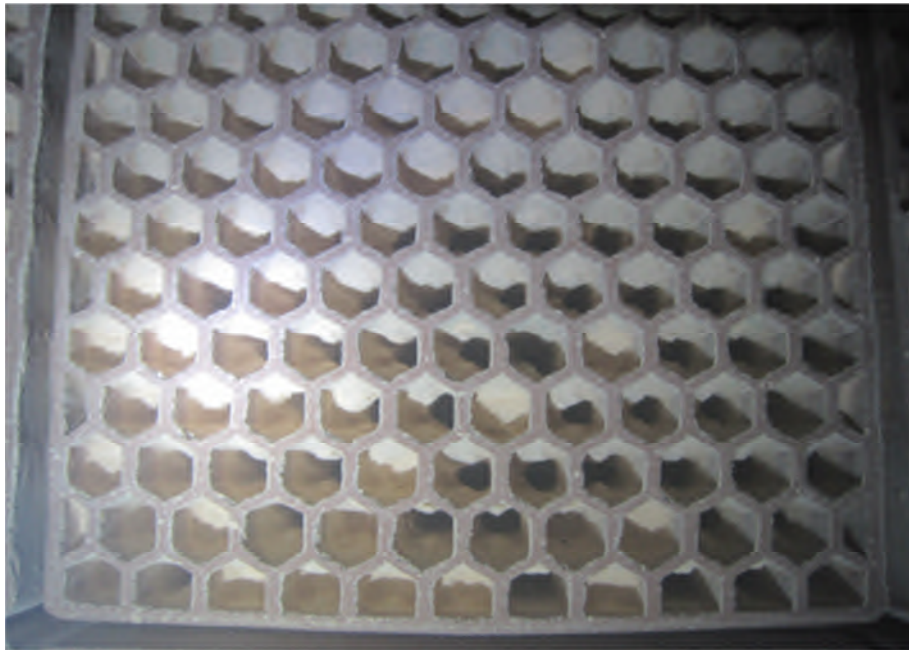


Bild 4-9 Teilweise Verstopfung der Katalysatorwaben durch Stauablagerungen

Nach einer Begehung und Absaugung des Katalysators wurde nach einem einwöchigen Stillstand (Punkt C) die SCR-Anlage erneut in den Abgasweg geschaltet, wobei diesmal einige Parameter des Abreinigungssystems, insbesondere die Zeittaktung und durch Zuschaltung des dritten Kompressors auch die Luftmenge und der Abreinigungsdruck geändert wurden. Wie ebenfalls aus **Bild 4-8** zu erkennen ist, zeigte sich bei dieser zweiten Gasbeaufschlagung zunächst ein deutlich flacherer Anstieg der Druckverläufe, doch die oberste Lage (schwarze Kurve) zeigte nach wenigen Tagen wieder einen stark ansteigenden Verlauf. Dieser konnte auch durch ein sogenanntes "Offline"-Cleaning, bei dem der Reaktor für ca. zwei Tage (D→E) nicht mit Abgas beaufschlagt wurde, die Druckluftabreinigung jedoch weiterlief, nicht nachhaltig beeinflusst werden.

Da die Druckluftabreinigung offensichtlich grundsätzliche Probleme aufwies, musste der Anlagenbetrieb schon nach wenigen Wochen abgebrochen und zunächst die effiziente Funktion der Druckluftreinigung sichergestellt werden. Zu diesem Zweck wurden von dem Anlagenlieferant sowohl CFD-Untersuchungen als auch Labormessungen an einem Technikumsmodell durchgeführt, um die optimale Geometrie und Einstellung des Reinigungssystems zu bestimmen. Als Konsequenz wurde eine Reihe kleinerer Änderungen an der Gestaltung der Bläserrohre und der Düsenanordnung vorgenommen, die in Verbindung mit der Neufestlegung der Druck- und Durchsatzparameter der Abreinigungsluft letztlich zum Erfolg führten.

Nach einem mehrwöchigen Stillstand konnte nach der erneuten Aufheizung und Inbetriebnahme der SCR-Anlage ein deutlich verbesserter Verlauf der Druckverluste beobachtet werden. Wie in **Bild 4-10** dargestellt, wiesen die Druckverlusttrends nun einen annähernd konstanten Verlauf auf. Lediglich die zweite Lage (blaue Kurve) wies nach einigen Betriebswochen erneut einen überhöhten Druckverlust auf. Dies war jedoch dadurch begründet, dass an dieser Lage zunächst bewusst auf einige Umbauten am Bläser verzichtet wurde. Nachdem im folgenden Betriebsstillstand auch an dieser Lage der Umbau der Bläser nachgeholt

wurde, konnte ein konstanter Verlauf der Druckverläufe erzielt werden - die grundsätzlichen Probleme der Druckluftabreinigung waren damit gelöst.

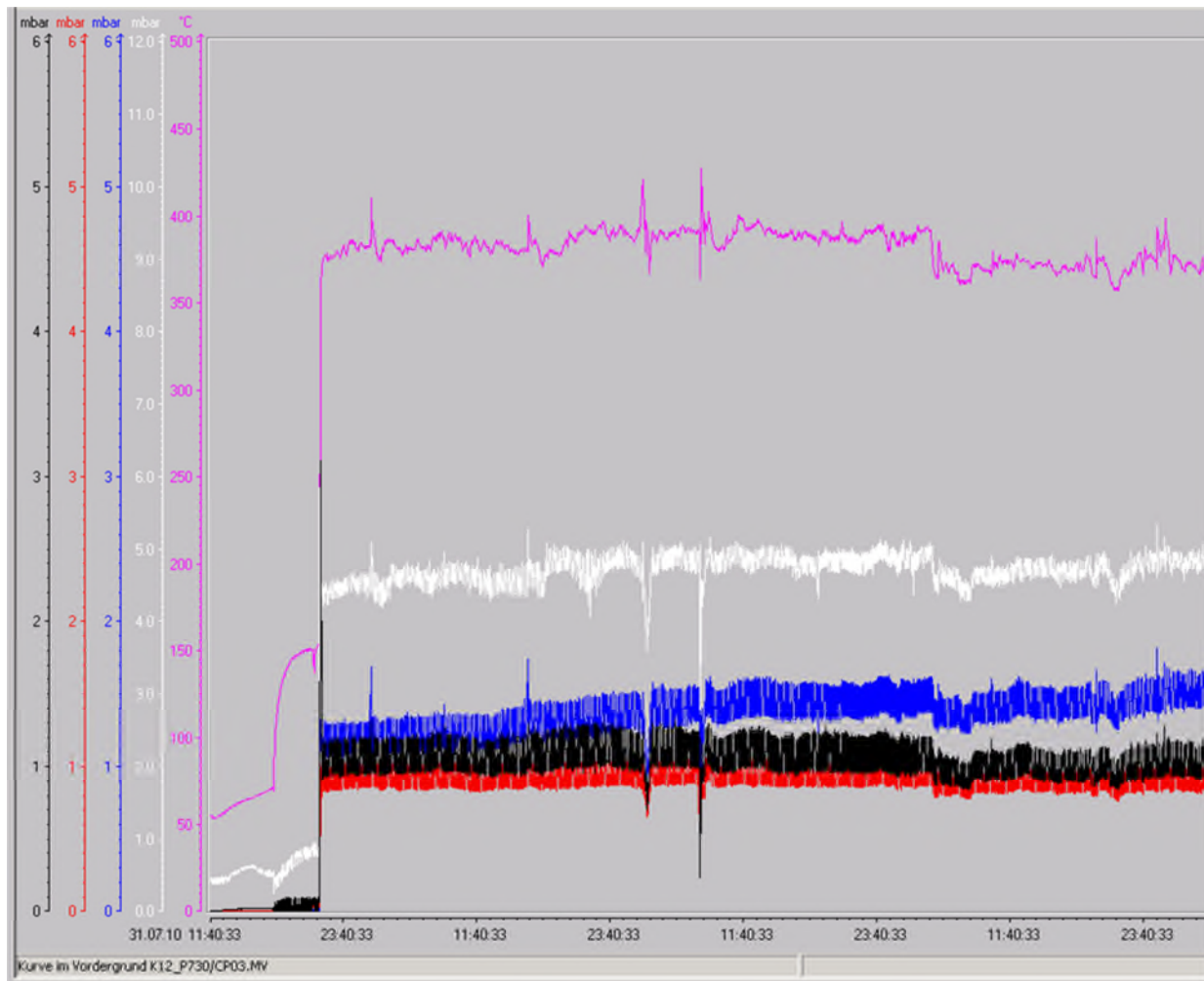


Bild 4-10 Verlauf des Druckverlustes der einzelnen Katalysatorlagen nach der Optimierung des Abreinigungssystems (Juli – August 2010) und Gastemperatur (obere magenta-farbene Kurve) am Eingang des Reaktors

5 Ergebnisse aus dem Langzeitbetrieb (gesamte Projektlaufzeit)

Im Folgenden werden die Betriebserfahrungen dargestellt, die in den ca. dreieinhalb Betriebsjahren nach der erstmaligen Gasbeaufschlagung des SCR-Reaktors im April 2010 gesammelt wurden, und es werden die in diesem Zeitraum durchgeführten Optimierungsmaßnahmen beschrieben.

Genauere Angaben zur Ermittlung der im Bericht angegebenen Abgaskonzentrationen, insbesondere für die Komponente NO_x (u.a. auch Berücksichtigung des NO_2 -Anteils), sind in **Kap. 11.1** im Anhang zusammengestellt.

5.1 NO_x -Minderung und NH_3 -Schlupf

5.1.1 Langzeiterfahrungen zur NO_x -Minderung und zum NH_3 -Schlupf

Primäres Ziel des Betriebs der SCR-Anlage in Mergelstetten ist die Verminderung der NO_x -Emissionen bei gleichzeitig minimiertem NH_3 -Schlupf. Daher ist zur Beurteilung des Projekterfolgs vorrangig die Entwicklung der Emissionen dieser beiden Komponenten zu betrachten. Grundsätzlich ist dazu noch anzumerken, dass hier eigentlich die NH_3 -Gesamtemissionen gemeint sind. Wird beim Klinkerbrennprozess das SNCR- und/oder das SCR-Verfahren angewendet, so setzen sich die auftretenden NH_3 -Emissionen aus dem NH_3 -Schlupf (d.h. aus nicht-umgesetztem NH_3 aus der Reduktionsmittelzugabe) und einem rohmaterialbedingten Anteil (durch Freisetzung aus Ammoniumverbindungen im Rohmaterial) zusammen.

Im **Bild 5-1** sind daher die Tagesmittelwerte der NO_x - und NH_3 -Emissionen über den gesamten Projektzeitraum von der Inbetriebnahme im April 2010 bis Juni 2013 dargestellt – die NO_x -Emissionen als blaue Quadrate und die NH_3 -Emissionen als rote Dreiecke. Insgesamt zeigt sich dabei ein zweigeteiltes Bild. In den ersten beiden Betriebsjahren musste die SCR-Anlage relativ häufig wegen unterschiedlicher betrieblicher Probleme (z.B. Anstieg des Druckverlustes am Katalysator, Ofenstillstand) außer Betrieb genommen werden, wobei während dieser Produktionszeiten mit der SNCR-Anlage ein NO_x -Emissionsgrenzwert von 350 mg/m^3 , der als Rückfalloption im Falle von Betriebsstörungen der SCR-Anlage genehmigt ist, eingehalten wurde. Seit einer umfangreicheren Ertüchtigung der Anlage im November 2011 wurde jedoch ein weitgehend konstanter Betrieb erreicht, währenddessen der NO_x -Grenzwert von 200 mg/m^3 bis auf zwei kurze Betriebsphasen im September 2012 und Mai 2013 (SCR außer Betrieb) zuverlässig eingehalten werden konnte.

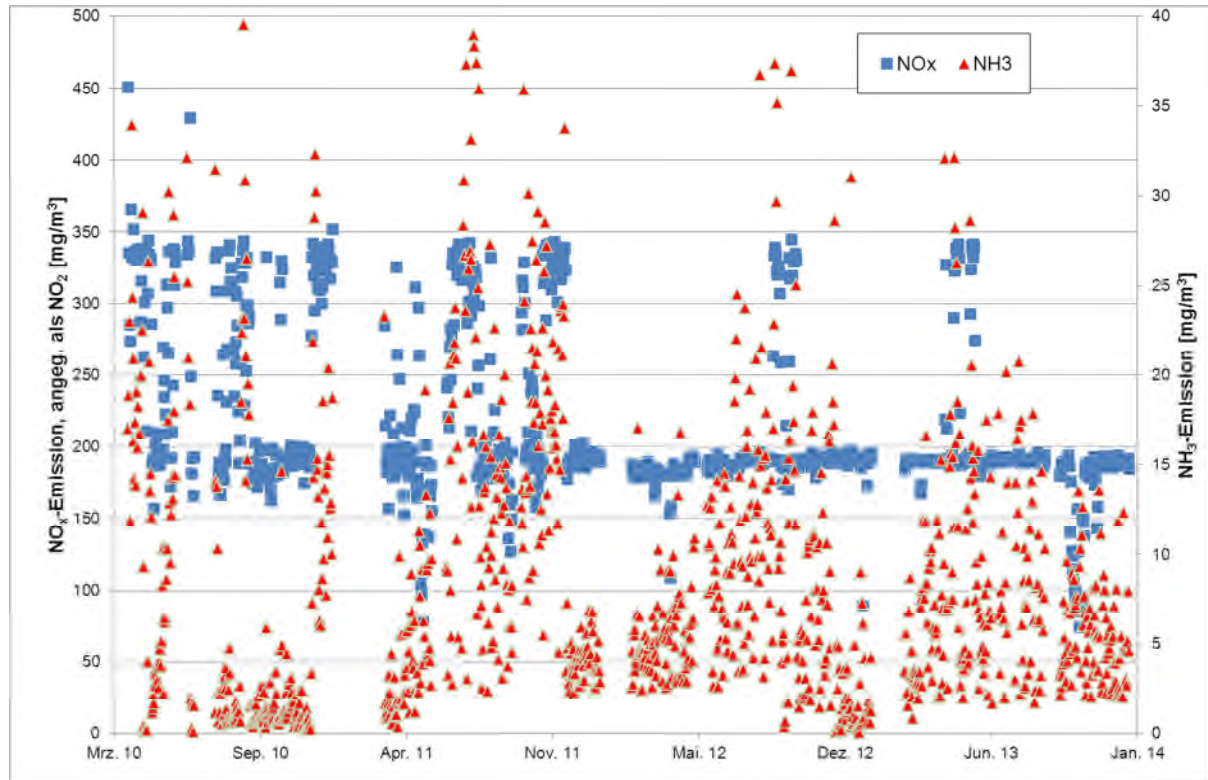


Bild 5-1 Entwicklung der NO_x- und NH₃-Emissionen (Tagesmittelwerte, bez. auf 10% O₂) seit erstmaliger Inbetriebnahme der SCR-Anlage; bedingt durch Produktionsstillstände im Winter sind die Aufzeichnungen zeitweise unterbrochen

Der NH₃-Schlupf konnte während des gesamten Projektzeitraumes sicher unter dem Grenzwert von 30 mg/m³ gehalten werden, wobei jedoch in Betriebszeiten ohne SCR-Anlage vereinzelt geringfügig erhöhte Tagesmittelwerte auftraten (bedingt durch den NH₃-Schlupf aus dem SNCR-Verfahren und die rohmaterialbedingten NH₃-Emissionen).

Grundsätzlich ist die NH₃-Emission nicht mit dem Schlupf nach SNCR- oder nach SCR-Anlage gleichzusetzen. Ein erheblicher Teil des NH₃-Gehaltes im Rohgas der Drehofenanlage wird in den nachgeschalteten Mahltrocknungsanlagen bei der Rohmehlproduktion gebunden. Lediglich in den sogenannten Direktbetriebsphasen, wenn beide Mahltrocknungsanlagen außer Betrieb sind und das Rohgas direkt über den Verdampfungskühler und das Gewebefilter zum Kamin geführt wird, gelangt der größte Teil des Rohgas-NH₃-Gehaltes (nach SCR-Reaktor) in die Emission. Dagegen wird der NH₃-Gehalt des durch die Rohmühlen geführten Abgases, je Mühle ca. 40 - 45 % des Drehofenabgases, annähernd vollständig an dem ermahlenden Rohmehl adsorbiert.

Da sich jedoch der Anteil der Direktbetriebsphasen während der gesamten Projektdauer nicht wesentlich verändert hat, können gehäuft auftretende erhöhte NH₃-Emissionswerte dennoch als qualitatives Maß für einen erhöhten NH₃-Schlupf und bei Betrieb der SCR-Anlage somit auch als Indikator für eine verringerte Aktivität des Katalysators angesehen werden.

5.2 Abreinigung der Katalysatorlagen

Wie zuvor beschrieben (siehe **Kap. 4.4**), war die Abreinigung der Katalysatoren mittels heißer Druckluft zunächst nicht ausreichend effizient, konnte jedoch durch eine Reihe kleinerer Modifikationen soweit ertüchtigt werden, dass ein dauerhafter Anlagenbetrieb bei konstant niedrigem Druckverlust möglich wurde.

Dennoch sind während der ersten Betriebsjahre (nach Optimierung der Druckluftabreinigung ab Juli 2010) mehrfach Situationen aufgetreten, wo in Folge einer ungenügenden Druckluftreinigung ein Anstieg des Druckverlustes einzelner Katalysatorlagen und somit eine teilweise Verstopfung der Waben der Katalysatorelemente zu beobachten waren. In allen Fällen waren diese Situationen jedoch auf Abweichungen vom regulären Zustand des Abreinigungssystems und nicht auf grundsätzlich neue Probleme zurückzuführen.

Anfänglich erwiesen sich besonders die flexiblen Verbindungsschläuche zwischen der starren Verrohrung der Abreinigungsluft und den beweglichen Bläsern als Schwachstelle, da diese bereits nach einigen Betriebsmonaten schleichende Leckagen aufwiesen und somit der Luftdurchfluss an den Bläsern nicht gewährleistet war. Hier wurde inzwischen durch den Einsatz beständigerer Verbindungsschläuche Abhilfe geschaffen.

Die besondere Sensibilität des Abreinigungssystems auf Abweichungen vom Sollzustand zeigte sich noch in zwei weiteren Fällen, als der korrekte Abstand zwischen Bläsern und Katalysatoroberfläche nicht gewährleistet war. In einem Fall war durch eine unzureichende Führung ein Bläser nicht waagrecht ausgerichtet, sodass der Abstand zur Katalysatoroberfläche über die Breite variierte; in einem anderen Fall wurden nach dem Austausch von Katalysatormodulen die Bläser im falschen Abstand montiert. Obwohl es sich nur um relativ geringe Abweichungen vom Soll-Zustand handelte, musste in beiden Fällen der Reaktor abgestellt und der Fehler behoben werden, da ansonsten eine schleichende Verstopfung des Reaktors nicht zu vermeiden gewesen wäre.

Der gewissenhaften Ausrichtung und Wartung des Abreinigungssystems kommt daher im Hinblick auf einen zuverlässigen Betrieb der High-Dust-SCR-Anlage eine entscheidende Bedeutung zu.

5.3 Druckverluste des SCR-Reaktors

Wie bereits in **Kap. 4.4** dargestellt, ist der Verlauf des Druckverlustes über den SCR-Reaktor und dessen einzelne Lagen ein unmittelbares Maß für einen möglichen Verstopfungszustand der Katalysatorwaben. Darüber hinaus ist der Druckverlust des Reaktors sowohl von der Abgasmenge als auch von deren Temperatur abhängig.

Die Temperaturabhängigkeit des Druckverlustes ist auch in **Bild 4-10** zu erkennen, in dem neben den Druckverlustkurven in der oberen magenta-farbenen Kurve auch die Gastemperatur am Eintritt des Reaktors aufgetragen ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich Schwankungen der Betriebstemperatur auch in den jeweiligen Druckverlustkurven niederschlagen, da mit steigender Temperatur auch die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor ansteigt. Im dargestellten Beispiel führt eine Temperaturerniedrigung um ca. 20 °C zu einem um etwa 0,5 mbar verringerten Druckverlust über den gesamten Reaktor.

Die Abgasmenge als weitere Einflussgröße wurde während der Projektlaufzeit nicht langfristig variiert. Die Anlage wurde mit einem Abgasdurchsatz von ca. 180.000 m³/h (N.,f.) betrieben und wies somit zu dem Auslegungsmaß von 220.000 m³/h (N.,f.) eine deutliche Reserve auf. Bei intakter Abreinigung und einer im Betriebsjahr 2012 auf 380 °C limitierten Betriebstemperatur ergab sich damit je Katalysatorlage ein Druckverlust von ca. 1,2 - 1,5 mbar und zusätzlich in etwa ein weiteres mbar über den Reaktor, sodass sich bei einer Bestückung mit vier Lagen insgesamt ein Druckverlust von 6 - 7 mbar einstellte.

5.4 Reduktionsmittelbedarf

Als Reduktionsmittel können an der SNCR-Anlage sowohl Ammoniaklösung als auch Harnstofflösung eingesetzt werden, während an der SCR-Anlage zunächst nur der Einsatz von 25%iger-Ammoniaklösung vorgesehen war. Erst mit dem Austausch des Pumpen- und Dosiersystems im Frühjahr 2011 (s.a. **Kap. 5.5.1**) wurde auch an der SCR-Anlage der Einsatz von Harnstofflösung möglich.

Seit Inbetriebnahme der SCR-Anlage wurden ausschließlich 25%ige Ammoniaklösung und technisch reine 40%ige Harnstofflösung eingesetzt. Auf den Einsatz von sekundären Ammoniaklösungen wie beispielsweise Fotoabwässern wurde verzichtet. Da beide Reduktionsmittel in etwa das gleiche NH₃-Äquivalent aufweisen⁷ und sich beide Reduktionsmittel an der SCR-Anlage als gleichwertig geeignet erwiesen haben, wurde in den folgenden Auswertungen (sofern nicht anders angegeben) keine Differenzierung vorgenommen, sondern vielmehr die Summe beider Reagenzien betrachtet.

Bis zum November 2011 wurde die SCR-Anlage aus unterschiedlichen Gründen immer in Kombination mit der SNCR-Anlage gefahren. Zum einen war die Erprobung und Bewertung dieses Kombinationsbetriebs ein ausdrückliches Ziel des Demonstrationsvorhabens, zum anderen war auch die Unterstützung der SCR-Anlage durch eine nicht-katalytische Vorentstickung hilfreich und zeitweise auch notwendig, nachdem das Ammoniak-Dosiersystem der SCR-Anlage zunächst nicht die erforderliche Leistung erbrachte und die Aktivität der Katalysatoren zu Beginn des Jahres 2011 deutlich nachgelassen hatte.

In **Bild 5-2** sind die Monatsmittelwerte des spezifischen Reduktionsmittelbedarfs für unterschiedliche Betriebszustände der Entstickungsanlagen aufgetragen. Während des kombinierten Betriebs von SCR- und SNCR-Anlage bis einschließlich Oktober 2011 ergab sich ein mittlerer Reduktionsmittelbedarf von 5,9 kg/t Klinker. Im November 2011 wurde mit dem Austausch zweier Katalysatorlagen eine Ertüchtigung der SCR-Anlage vorgenommen, während der nur die SNCR-Anlage betrieben werden konnte. Obwohl während dieser Betriebsphase mit 350 mg/m³ deutlich höhere NO_x-Emissionen in Kauf genommen werden mussten, erhöhte sich der spezifische Reduktionsmittelbedarf deutlich auf fast 8 kg/t Klinker. Nach der Ertüchtigung konnte die SCR-Anlage ab Anfang Dezember 2011 ohne Vorentstickung betrieben, wobei ein auf ca. 3,5 kg/t Klinker deutlich verminderten Reduktionsmittelbedarf festgestellt wurde. Somit wurde im Vergleich zu dem SCR/SNCR-Kombinationsbetrieb eine Verminderung des spezifischen Reduktionsmittelbedarfs von ca. 40 % erreicht. Verglichen mit dem reinen SNCR-Betrieb (NO_x-Emissionen < 350 mg/m³) im November 2011 entspricht dies sogar einer Einsparung von über 50 %, obwohl bei SCR-Betrieb die NO_x-Emissionen

⁷ Bezüglich der Reduktionswirkung entspricht 1,0 l einer 40%igen Harnstofflösung ungefähr 1,2 l einer 25%igen Ammoniaklösung.

auf unter 200 mg/m^3 reduziert wurden (d.h. die auf gleiche Emissionswerte bezogene Reduktionsmitteleinsparung wäre noch höher).

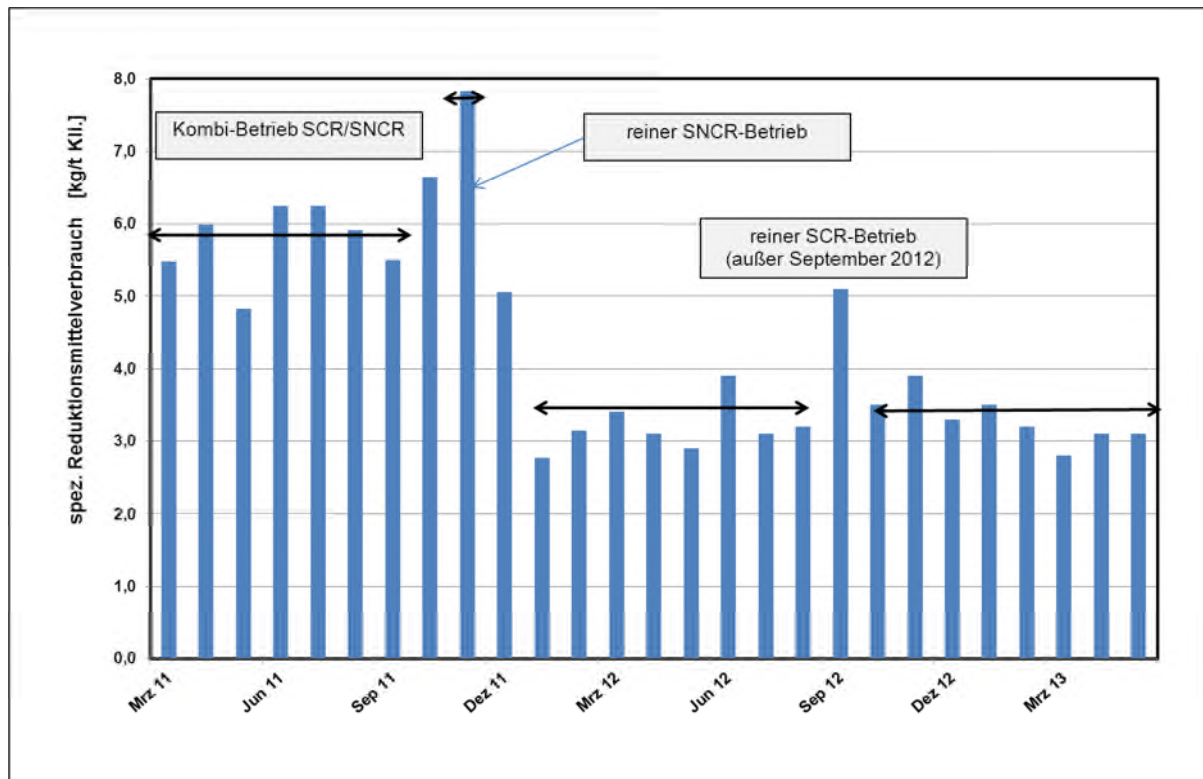


Bild 5-2 Monatsmittelwerte des spezifischen Reduktionsmittelbedarfs bei unterschiedlicher Betriebsweise der DeNO_x-Einrichtungen; im September 2012 war die SCR-Anlage wegen einer Reparatur (u.a. Austausch einer Kat.-Lage) außer Betrieb (siehe **Kap. 5.5.3**)

5.5 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen

5.5.1 Anpassung der Pumpenleistung für die Reduktionsmitteleindüsung

Bei der ursprünglichen Auslegung des für die SCR-Anlage zusätzlich installierten Pump- und Dosiersystems wurde von einer maximalen NO_x-Konzentration (angeg. als NO₂) vor Katalysator von 1.500 mg/m^3 ausgegangen und als Reduktionsmittel zunächst ausschließlich 25%ige Ammoniaklösung vorgesehen. Deren Dosierungsregelung erfolgte über ein Druckhalteventil, mit dem ein konstanter Vordruck gehalten werden sollte, mit dem ein regelbares Durchflussventil auf der Eindüsebene den jeweils benötigten Durchfluss einstellte.

Bereits nach wenigen Betriebstagen zeigte sich, dass das installierte Dosiersystem mit zu geringer Leistung ausgelegt war, da kurzzeitig NO_x-Spitzen vor dem Katalysator von über 2.500 mg/m^3 (insbesondere bei instationären Betriebszuständen) auftraten. Darüber hinaus waren die Druckverluste der mehrere hundert Meter langen Verbindungsleitung zwischen Pumpen und Eindüsung unterschätzt worden. Daher war zunächst mit den zu klein ausgelegten Pumpen - unabhängig von der Aktivität des Katalysators - ein Betrieb der SCR-Anlage ohne parallele Eindüsung an der SNCR-Anlage nicht möglich. Hinzu kam, dass die kombinierte Druck- und Durchflussregelung für die schnelle Anpassung des relativ dynamischen NO_x-Signals vor Katalysator ein unbefriedigendes Regelverhalten aufwies.

Aus diesen Gründen war eine Nachbesserung an dem NH₃-Dosiersystem der SCR-Anlage notwendig. Um die anberaumte erste Messkampagne und den weiteren Ablauf des Demonstrationsvorhabens nicht zu gefährden, wurde mit dem Anlagenlieferanten vereinbart, ein zusätzliches System mit drehzahlregelbaren Pumpen zu installieren, wie sie sich in der SNCR-Anlage bereits seit Jahren bewährt hatten. Diese sind so ausgeführt, dass sie ohne Umbau sowohl mit Ammoniak- als auch mit Harnstofflösung zu betreiben sind und einen Dosierbereich aufweisen, der alle vorgesehenen Variationen des vom VDZ begleiteten Messprogramms ermöglichen. Der Verzicht auf den konstanten Reduktionsmitteldruck hat keine nachteiligen Auswirkungen auf die Sprüheigenschaften, da die Zerstäubung ohnehin mittels Druckluft in Zweistoffdüsen erfolgt.

5.5.2 Optimierung der Druckluftabreinigung

Wie bereits beschrieben (siehe **Kap. 4.4**), mussten an der Druckluftabreinigung unmittelbar bei der Inbetriebnahme mehrere kleine bauliche Veränderungen vorgenommen werden, um einen zuverlässigen Betrieb des High-Dust-Reaktors zu ermöglichen. Auch die flexiblen Verbindungsschläuche zwischen starrer Verrohrung und den beweglichen Bläsern mussten gegen beständigere Materialien ausgetauscht werden.

Darüber hinaus wurden im Frühjahr 2011 auch erste Versuche einer betrieblichen Optimierung der Druckluftabreinigung durchgeführt mit dem Ziel, den Energie- bzw. Strombedarf der Abreinigung zu minimieren, ohne dabei die Zuverlässigkeit der Abreinigung und damit die Verfügbarkeit der SCR-Anlage zu gefährden. Ein erster Ansatz bestand darin, den Druckluftverbrauch durch eine Absenkung des Kesseldruckes stufenweise abzusenken, wobei jeweils die Druckverlusttrends zur Beurteilung der Reinigungsleistung genutzt wurden. Ausgehend von einem Ausgangsniveau von zunächst 2,8 bar wurde der Kesseldruck in Stufen von 0,1 – 0,2 bar herabgesetzt und jeweils über mehrere Tage die Auswirkungen auf die Druckverluste der einzelnen Lagen beobachtet. Da sich zunächst keine Hinweise auf eine sich anbahnende Verstopfung der Katalysatorelemente zeigten, wurden diese Versuche bis zu einem Kesseldruck von 1,8 bar fortgesetzt und bei diesem Druck wegen eines Anlagenstillstandes unterbrochen. Dieser Stillstand wurde auch zur Begehung der SCR-Anlage genutzt, bei der einige Elemente für eine Aktivitätsuntersuchung entnommen wurden. Dabei zeigte sich, dass sich innerhalb einzelner Waben dünne Beläge gebildet hatten, die auch in **Bild 5-3** erkennbar sind. Diese hatten offensichtlich die freie Querschnittsfläche kaum reduziert und daher keine erhöhten Druckverluste zur Folge, doch führten sie zu einer Abschirmung der aktiven Katalysatoroberfläche und daher zu einer teilweisen Deaktivierung des Katalysators.

Die entstandenen Beläge konnten während des Anlagenstillstandes zum großen Teil durch Absaugen beseitigt werden, zumal sie sich bei der Abkühlung von der keramischen Oberfläche des Katalysators ablösten. In der Folge wurde der Abreinigungsdruck nach dem Wiederaufahren von 1,8 bar auf einen Wert von 2,2 bar gesteigert, womit sich ein Druckluftverbrauch von ca. 3.200 Nm³/h einstellte.



Bild 5-3 Foto eines Katalysatorelementes mit Staubbelägen innerhalb einzelner Waben (Mai 2011)

Spätere Kontrollen ergaben, dass sich mit dieser Einstellung die Bildung der beobachteten Beläge vermeiden ließ. Daher wurde die gefundene Einstellung bis zum Ablauf des Demonstrationsvorhabens beibehalten, um auch das begleitende Messprogramm nicht zu gefährden.

Es wurde jedoch die Möglichkeit geschaffen, die Abreinigungsintensität einzelner Katalysatorlagen gezielt zu variieren, indem die Drehzahl jedes Bläserantriebs und damit dessen Vortriebsgeschwindigkeit einzeln eingestellt werden kann. Auch der Druck der Abreinigungsluft kann durch eine Nachrüstung der Kompressorsteuerung für jede Lage gezielt variiert werden.

Bewährt hat sich in der bisherigen Betriebszeit eine rein zeitgetaktete Steuerung der Heißluftbläser, bei der permanent ein Bläser nach dem anderen mit Druckluft beaufschlagt wird (siehe **Kap. 4.3**). Mit den vorhandenen Mess- und Steuereinrichtungen wurde jedoch auch die Möglichkeit geschaffen, sowohl die zeitliche Taktung als auch die Intensität der Abreinigung für jede Lage in Abhängigkeit des jeweiligen Druckverlustes zu variieren und damit, wie oben beschrieben, den Druckluftverbrauch auf das notwendige Maß zu reduzieren. Auf die entsprechenden Versuche wurde nach den geschilderten Erfahrungen bei der Druckabsenkung bisher verzichtet, um die Verfügbarkeit der Anlage nicht zu gefährden. In Zukunft sollen jedoch jeweils im Vorfeld von geplanten Anlagenstillständen vorsichtige Variationen zur Verminderung des Druckluftbedarfs getestet werden.

5.5.3 Austausch von Katalysatorlagen

Neben der Vermeidung von Verstopfungen durch Staubablagerungen wurde bei der High-Dust-Schaltung von vornherein die Standzeit und der Deaktivierungsverlauf der Katalysator-elemente als kritische Größe betrachtet. Tatsächlich zeigte sich bereits nach wenigen Betriebsmonaten eine deutliche Absenkung der Katalysatoraktivität, die auch in **Bild 5-1** an den erhöhten Werten des NH_3 -Schlupfes ab dem Frühjahr 2011 zu erkennen ist. Daher wurden Maßnahmen durchgeführt, die die Bildung von Staubbelägen am Katalysator und die damit verbundene Deaktivierung reduzieren sollten. Diese reichten jedoch insbesondere in der Anfangsphase des Projektes nicht aus, so dass während des Projektzeitraumes Veränderungen an der Katalysatorbestückung der SCR-Anlage erforderlich waren. Eine Übersicht über die räumliche Verteilung der Lagen zeigt **Bild 5-4**. Darin wird auch deutlich, dass einzelne Lagen im Rahmen des Lagenmanagements innerhalb des SCR-Reaktors verschoben wurden. So wurde „Lage C“ zu Beginn für 3.900 h als 3. Lage eingesetzt, dann ausgebaut und zu einem späteren Zeitpunkt nach einer Regeneration eine Bühne höher wieder eingebaut.

Bei der Erstinbetriebnahme im April 2010 waren zunächst nur drei Lagen mit aktiven Katalysatorelementen bestückt. Darüber war ein sogenannter Dummy-Layer zum Schutz vor herabfallenden Ansätzen installiert (siehe **Kap. 4.3**). Bei der Erstbestückung handelte es sich um Elemente mit einer hexagonalen Wabenstruktur (s.a. **Bild 4-5**) mit einem Pitchmaß von 13,6 mm und einer Länge von 1,3 m.

Bereits während der ersten Betriebsmonate zeigte sich, dass auf den Dummy-Layer verzichtet werden konnte, da sich im Einströmbereich des Reaktors keine größeren Ansätze bildeten, die die darunter befindlichen keramischen Einbauten gefährden konnten. Daher wurde der Dummy-Layer im September 2010 gegen eine ebenfalls mit hexagonalen Elementen bestückte aktive Katalysatorlage ausgetauscht, die jedoch mit einer Länge von nur 0,6 m ausgeführt wurde. Diese geringe Höhe der Lage wurde gewählt, da die Abreinigung der Waben umso unkritischer ist, je kürzer die Elemente ausgeführt sind und weil man eine ungleichmäßige Staubbeaufschlagung dieser exponierten Lage befürchtete. Seit diesem Einbau wird die SCR-Anlage mit vier aktiven Katalysatorlagen betrieben.

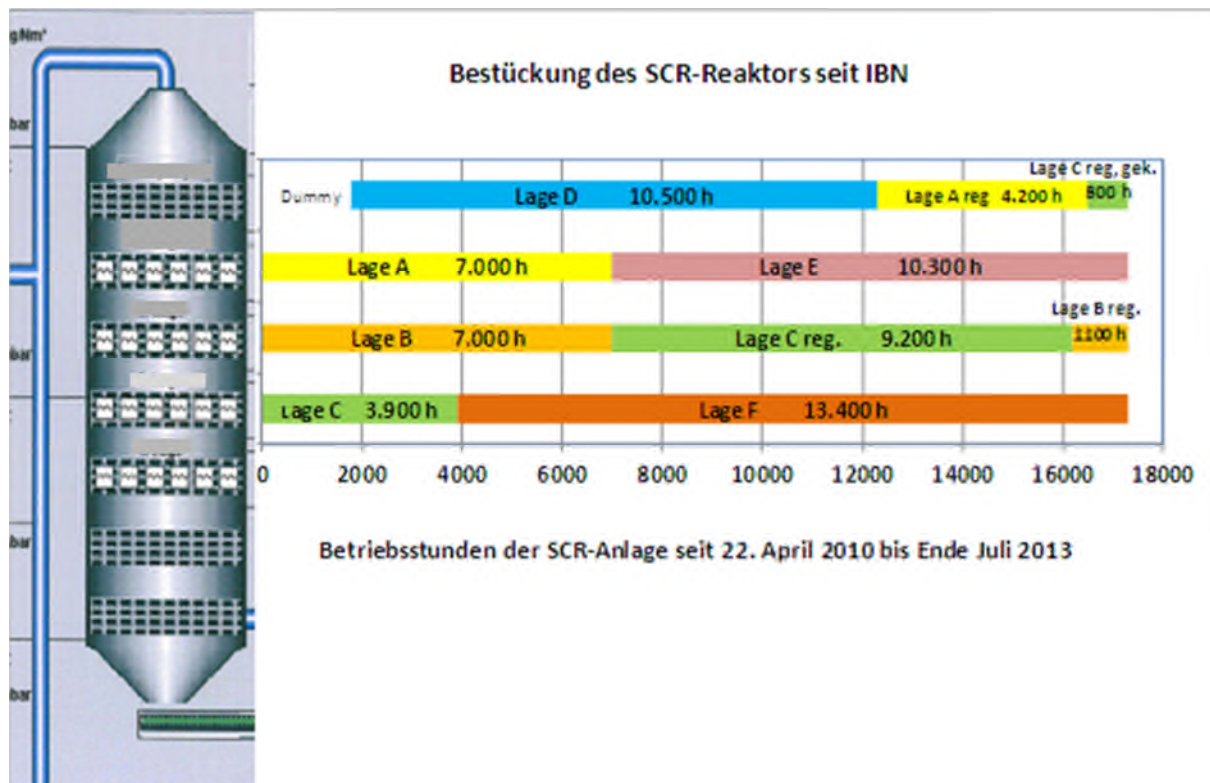


Bild 5-4 Veränderungen der Katalysatorbestückung der SCR-Anlage während des Demonstrationsprojektes

Der erste Austausch einer Lage wurde während der Winterreparatur im Februar 2011 vorgenommen, in dem die unterste Lage durch eine neue „Lage F“ ersetzt wurde. Bei dieser handelte es sich um eine aus quadratischen 13 x 13 Elementen mit einem Pitchmaß von 11,3 mm aufgebaute Lage mit einer Länge von 0,9 m. Diese Elemente entsprechen dem rechten Element in **Bild 5-5**.

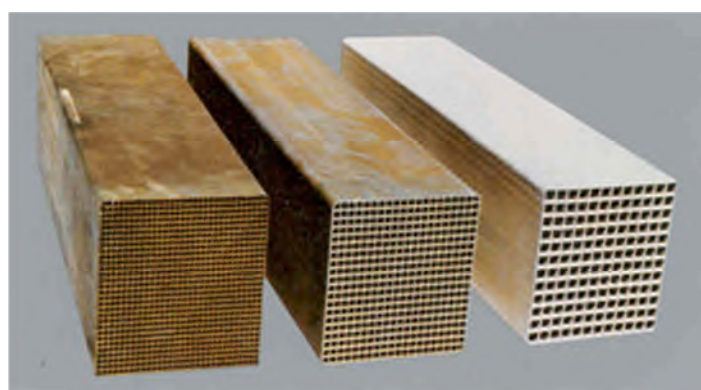


Bild 5-5 Katalysatorelemente mit quadratischer Wabenstruktur und unterschiedlichen Pitch-Maßen

Ziel dieses Austausches war es, die Eignung der quadratischen Wabenstruktur zu testen, da die hexagonalen Waben erheblich aufwändiger zu fertigen sind und zudem eine geringere mechanische Beständigkeit aufweisen. Die auf 0,9 m verringerte Einbauhöhe der quadrati-

schen Elemente ergab sich aus der Überlegung, dass diese aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche sowie einem intensiveren Stoffaustausch mit der verringerten Länge annähernd die gleiche Entstickungsleistung aufweisen wie die mit 1,3 m deutlich längeren hexagonalen Elemente. Andererseits ist die Druckluftabreinigung umso effizienter, je kürzer die Katalysatorelemente ausgeführt sind.

Im Laufe des Jahres 2011 wurde anhand der steigenden NH_3 -Emissionswerte ein erheblicher Aktivitätsverlust der SCR-Anlage festgestellt, der im Nachhinein auch durch die an entnommenen Probeelementen durchgeführten Aktivitätsmessungen bestätigt wurde.

Im November 2012 wurden daher nach insgesamt ca. 7.000 Betriebsstunden die beiden mittleren „Lagen A“ und „B“ (siehe auch **Bild 5-4**) ausgetauscht. Dabei wurde die zweitoberste „Lage A“ gegen eine neue „Lage E“ ausgetauscht. Da diese bereits mit der Anlagenlieferung als Ersatzlage geliefert wurde, war sie ebenfalls mit hexagonalen Elementen der Länge 1,3 m bestückt. Dagegen wurde als zweite Austauschlage testweise diejenige Lage eingesetzt, die im Winter 2012 als unterste Lage ausgebaut und anschließend extern nasschemisch gereinigt und regeneriert wurde („Lage C“).

Nach dieser Ertüchtigung der SCR-Anlage zeigte die Verminderung des NH_3 -Schlupfes eine weitgehende Wiederherstellung der ursprünglichen Aktivität, weshalb die beiden ausgebauten Lagen ebenfalls zur nasschemischen Regeneration verschickt und anschließend als Ersatz eingelagert wurden.

Im September 2012 zeigte auch die oberste Lage einen deutlichen Aktivitätsverlust und wurde daher gegen die regenerierte „Lage A“ ausgetauscht. Damit waren nun auch in der obersten Ebene Katalysatorelemente mit einer Länge von 1,3 m eingebaut, ohne dass Probleme hinsichtlich der Abreinigung zu beobachten waren. Daher wurde bei der ausgebauten halbhohen „Lage D“ auf eine Regeneration verzichtet und die deaktivierten Elemente entsorgt.

5.5.4 Regeneration von Katalysatorlagen

Die nasschemische Regeneration von insgesamt drei im Zementwerk Mergelstetten eingesetzten Katalysatorlagen wurde extern bei einer darauf spezialisierten Firma durchgeführt. Dabei wurden die einzelnen Katalysatormodule zunächst mechanisch und anschließend in einem Ultraschallbad gereinigt und abschließend in einem weiteren Bad mit gelösten Vanadium-Salzen mit Vanadium aufdotiert.

Diese gezielte Aufdotierung eröffnet auch die Möglichkeit, bei der Regeneration einen höheren Vanadiumgehalt als bei der ursprünglichen Produktion der Katalysatoren einzustellen. Da die mit 2 - 3 % Vanadiumoxid relativ geringe Dotierung der Erstbestückung des Katalysators als eine mögliche Ursache der schnellen Deaktivierung angesehen wurde, wurde bei der Regeneration eine mit 4 - 5 % in etwa verdoppelte Dotierung eingestellt.

Tatsächlich wiesen die regenerierten Elemente zunächst eine Aktivität auf, die der von neuen Elementen annähernd entsprach. Allerdings wurde die Hoffnung auf langsamere Deaktivierung nicht erfüllt; vielmehr entsprach die Aktivitätsverminderung in etwa dem an neuen Elementen beobachteten Verlauf.

Durch die Regeneration der Katalysatoren versprach man sich eine erhebliche Kosteneinsparung gegenüber der Beschaffung von neuen Elementen, da je Regeneration in etwa mit

der Hälfte der Neukosten zu rechnen ist. Es zeigte sich jedoch, dass durch die Regeneration offensichtlich auch die mechanische Beständigkeit der keramischen Struktur der Katalysatormodule vermindert wird. So zeigten die beiden eingebauten regenerierten Katalysatormodule im Mai 2013 einen relativ plötzlichen Anstieg des Druckverlustes, dem von außen nicht begegnet werden konnte. Nach dem Abkühlen der Anlage zeigte sich bei der Begehung an beiden regenerierten Lagen das in **Bild 5-6** zu erkennende Schadensbild, bei dem auf der Oberfläche der Katalysatormodule diverse Elemente beschädigt waren, nachdem offensichtlich die Stege zwischen den einzelnen Waben mechanisch soweit geschwächt wurden, dass sie unter dem Einfluss der Druckluftabreinigung zum großen Teil gebrochen sind. Die losen keramischen Bruchstücke führten dann zu lokalen Verstopfungen der Katalysatoren und dadurch zu dem zuvor beobachteten Druckanstieg. Als Ursache für dieses Schadensbild ist wahrscheinlich das Zusammenwirken einer Schwächung des keramischen Materials durch die nasschemische Regeneration und der mechanischen und thermischen Beanspruchung durch die Druckluftabreinigung der Oberfläche anzusehen.

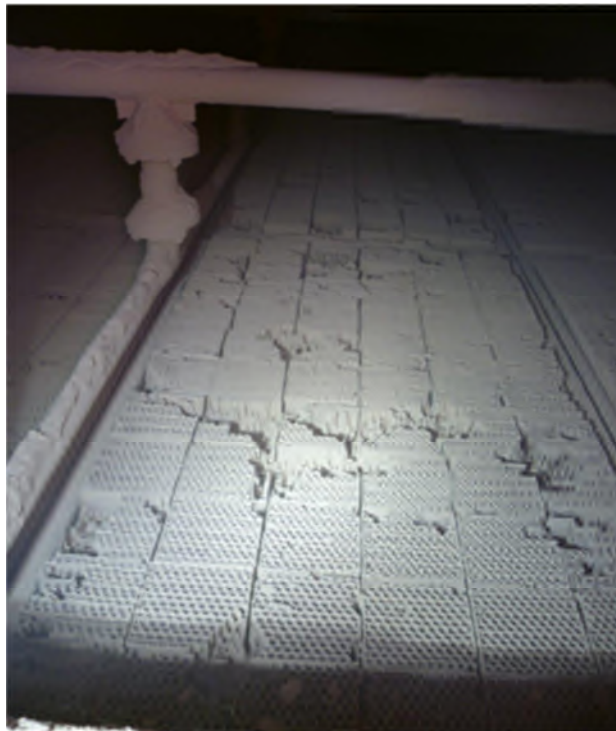


Bild 5-6 regeneriertes Katalysatormodul mit beschädigter Oberfläche

Die untere der beiden regenerierten Lagen wurde anschließend ausgebaut und gegen eine noch in Reserve gehaltene regenerierte Lage ersetzt. Im Anschluss wurden die beschädigten Module um 20 cm gekürzt und damit wieder eine ebene und intakte Oberfläche hergestellt. Diese so reparierten Module wurden anschließend anstelle der beschädigten Elemente auf der oberen Lage eingebaut.

Als Schlussfolgerung wird bis auf weiteres auf die Regeneration von Katalysatoren verzichtet, da sich diese in Verbindung mit den mechanischen Beanspruchungen bei der High-Dust-Installation vorerst als ungeeignet erwiesen hat.

5.5.5 An- und Abfahrvorgänge

Sowohl beim Anfahren als auch beim Abfahren der SCR-Anlage (z.B. in der Winterrevision oder bei Störungen an der SCR-Anlage oder am Ofen) ist die Kondensation von Wasser aus dem mit ca. 15 % Feuchteanteil beladenen Rohgas unbedingt zu vermeiden. Wie bereits beschrieben (siehe **Kap. 4.4**), muss daher vor der Gasbeaufschlagung der Anlage eine ausreichende Vorheizung der Anlage sichergestellt werden. Dies geschieht durch die installierten elektrischen Heizstäbe und ab dem zweiten Aufheiztag auch mit Unterstützung der bis auf 200 °C aufgeheizten Druckluft des Abreinigungssystems. Das Aufheizen mittels der Heizstäbe hat Auswirkungen auf den gesamten elektrischen Energiebedarf der SCR-Anlage (siehe **Kap. 6.6**).

Darüber hinaus muss jedoch auch beim Abfahren der Anlage sichergestellt werden, dass bei dem endgültigen Abschiebern des Reaktors kein feuchtes Abgas im Reaktor verbleibt, dessen Feuchte sich bei weiterer Abkühlung auf den Katalysatoren niederschlagen würde. Dies wird durch eine ausreichend lange Spülphase (ca. 16 h) sichergestellt, bei der die Gaszufuhr zum Reaktor abgesperrt und für einige Zeit die am Reaktoreintritt angebrachte Frischluftklappe geöffnet wird. Da die Gasaustrittsklappe zunächst nicht vollständig geschlossen und auch der SCR-Ventilator mit verminderter Drehzahl weiter betrieben wird, ist durch die Spülung mit Frischluft ein Austreiben der Abgasfeuchte sichergestellt.

Das Anfahr- und Abfahrprogramm für den SCR-Reaktor ist in vereinfachter Form in **Tabelle 5-1** dargestellt.

Tabelle 5-1 Anfahr- und Abfahrprogramm für den SCR-Reaktor

	Dauer	Maßnahme
Anfahrprogramm	48 h	Aufheizen mittels der elektrischen Stillstandsheizung.
	24 h	Aufheizen mittels der elektrischen Stillstandsheizung und der Staubbläser (Heizregister eingeschaltet) der ersten Katalysatorlage.
	24 h	Weiteres Aufheizen mit den Staubbläsern aller Lagen (wie im Katalysatorbetrieb). Um einen Überdruck im Reaktor zu vermeiden, wird der Absperrschieber nach Reaktor ca. 10 % geöffnet.
Gasbeaufschlagung		Bei Erreichen einer Temperatur von 140 °C werden die Absperrklappen geöffnet, sodass Rauchgas durch den Reaktor strömen kann.
Abfahrprogramm		Abstellen der Reduktionsmitteleindüsung vor dem SCR-Reaktor. Sobald die NO _x -Konzentration hinter dem SCR-Reaktor auf den Wert vor dem Reaktor angestiegen ist (innerhalb weniger Minuten), kann die Rauchgaszufuhr abgesperrt werden.
	2 h	Aufgabe von Frischluft und weiterer Betrieb der Staubbläser, um eine gewisse Vorreinigung des Katalysators zu erreichen.
	14 h	weitere Abkühlung des Reaktors nur durch Frischluftaufgabe

5.5.6 Wassereindüsung

Für die beobachtete schnelle Deaktivierung des Katalysators konnte zunächst keine eindeutige Erklärung gefunden werden, da es sich wahrscheinlich um ein Zusammenwirken mehrerer Faktoren handelte. So führte die beschriebene Bildung von dünnen Staubschichten zeitweise zu einer Abdeckung von aktiver Katalysatoroberfläche, die in ihrer Wirkung einer chemischen Deaktivierung gleicht. Nachdem diese Oberflächenbelegung durch eine intensiviertere Abreinigung vermieden wurde, verblieb jedoch eine erhebliche Aktivitätsverminderung, die deutlich stärker ausgeprägt war als dies nach vergleichbaren Betriebsstunden an halb- und großtechnischen Pilotanlagen beobachtet worden war.

Nach umfangreichen Analysen verblieb letztlich nur die mit bis zu 400 °C zeitweise sehr hohe Abgas- bzw. Betriebstemperatur des SCR-Reaktors als wesentliches Merkmal, durch das sich der Betrieb der Mergelstettener Anlage grundsätzlich von allen betrachteten Vergleichsanlagen unterschied. Eine Auswertung des Verlaufs eines über den gesamten Reaktor gerechneten Aktivitätskoeffizienten bestätigte, dass bei Betriebstemperaturen oberhalb 385 °C eine kontinuierliche Abnahme des ermittelten Aktivitätswertes zu beobachten war. Hingegen ergab sich während Betriebsphasen unterhalb dieser Temperaturschwelle ein weitgehend konstanter Verlauf des ermittelten Aktivitätskoeffizienten.

Als Konsequenz aus diesen Auswertungen wurden in der Abgasleitung vor dem Wärmetauschergebläse drei Zweistoffdüsen installiert, über die Wasser zur Kühlung des Abgases vor dem Eintritt in den SCR-Reaktor eingedüst werden kann. Dieses System wurde mit einer temperaturgeregelten Wasserdosierung ausgestattet, um auf diesem Weg die Betriebstemperatur des Katalysators automatisch auf maximal 380 °C zu limitieren.

Durch diese Maßnahme sollte eine deutliche Verlangsamung der Katalysator-Deaktivierung erreicht werden. Nach den bis zum Frühjahr 2014 vorliegenden Betriebserfahrungen haben sich die mit dieser Maßnahme verbundenen Erwartungen bestätigt.

5.6 Standzeit der Katalysatoren und Aktivitätsverlust

Ein wesentliches Ziel des durchgeführten Demonstrationsprojektes bestand darin, durch die mehrjährige Erprobung des Katalysators eine Aussage über die Standzeit der verwendeten keramischen Katalysatorelemente zu ermöglichen, da deren Austauschzyklen einen wesentlichen Parameter der Betriebskosten darstellen (siehe **Kap. 8**).

Bereits in der Planungsphase wurden regelmäßige Laboruntersuchungen der Aktivität einzelner Elemente vorgesehen, da davon auszugehen war, dass die Standzeit der Katalysatoren im wesentlichen durch die im Laufe der Betriebsstunden verminderte katalytische Aktivität limitiert sei. Daher sollte bei jedem Stillstand der Anlage je Lage mindestens eines der austauschbaren "Probelemente" entnommen werden, von denen eines je Modul installiert ist (s.a. **Kap. 4.3**).

Die Aktivitätskonstante K eines Katalysators lässt sich nach [VDI 12] berechnen zu

$$K = -AV \cdot \ln(1 - \eta_{\text{NO}_x}) \quad (1)$$

Dabei steht AV für die Flächenbelastung des Katalysators, die sich als Quotient des Gasvolumenstroms zu der tatsächlichen Katalysatoroberfläche errechnet.

$$AV = \dot{V} / F$$

Der sog. Entstickungsgrad η_{NO_x} berechnet sich aus den Stickoxidkonzentrationen am Ein- und Austritt des Reaktors nach

$$\eta_{\text{NO}_x} = (\text{NO}_{x,\text{Eintritt}} - \text{NO}_{x,\text{Austritt}}) / \text{NO}_{x,\text{Eintritt}} \quad (2)$$

Bei dieser Berechnung wird vorausgesetzt, dass Ammoniak in einem für einen vollständigen NO_x -Abbau ausreichendem Verhältnis für die Reaktion zur Verfügung gestellt wird. Außerdem müssen bei den Laboruntersuchungen ähnliche Temperaturen wie im Betrieb der technischen Anlage gewählt werden, um übertragbare Werte zu ermitteln. Dies wurde bei den durchgeführten Laboruntersuchungen sichergestellt, sodass sich die aktuelle Reaktionskonstante K der beprobten Katalysatorelemente nach obiger Gleichung ermitteln lässt. Bezieht man diese aktuelle Aktivität zu der an ungebrauchten Katalysatorelementen ermittelten Ausgangsaktivität K_0 , so erhält man die aktuelle Aktivitätsrate des beprobten Elements.

Wie in **Bild 5-4** dargestellt, wurde bereits nach ca. 1.700 Betriebsstunden im Juli 2010 der ursprünglich oberhalb der Katalysatorlagen installierte "Dummy-Layer" gegen eine aktive Katalysatorlage ausgetauscht. Bei diesem Stillstand wurde erstmalig aus den bis dahin installierten drei Lagen jeweils ein Probeelement entnommen und anschließend deren Aktivität im Labor des Katalysatorlieferanten untersucht.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die 1,30 m langen Katalysatorelemente eine über ihre Länge stark variierende Aktivitätsrate aufwiesen. So wurden trotz der mit 1.700 h nur sehr kurzen Betriebszeit im Einströmbereich der Elemente bereits bis zu 30% Aktivitätseinbuße gemessen. Dagegen wiesen die Ausströmbereiche die erwarteten Aktivitätsraten von ca. 94 - 98% der ursprünglichen Aktivität auf. Da im Ein- und Auströmbereich der einzelnen Elemente die gleichen Betriebstemperaturen, Gasbeaufschlagungen und Betriebszeiten zu Grunde lagen, müssen offensichtlich neben der chemischen Deaktivierung mechanische Effekte als maßgeblich für den Aktivitätsabfall betrachtet werden. Dabei sind durch Turbulenzen bei der Einströmung in die einzelnen Wabenkanäle und auch den Einfluss der zyklischen Druckluftabreinigung im Einströmbereich mechanische Einwirkungen plausibel, die neben einer Abrasionswirkung auch zu lokalen Verkrustungen und somit einer mechanischen Deaktivierung der betroffenen Oberfläche führen.

Die mechanischen Deaktivierungen, die im wesentlichen aus der Belegung der Oberfläche oder der Verstopfung von Waben resultieren, sind jedoch durch die Laboruntersuchungen nur eingeschränkt nachzuweisen, da durch die Temperaturwechsel und die Erschütterungen beim Ausbau der Elemente bereits eine teilweise Entfernung der Anbackungen nicht zu vermeiden ist. Daher erwies es sich als sinnvoller, den Aktivitätsverlauf des gesamten Reaktors integral zu betrachten, wobei grundsätzlich wiederum die obige Gleichung (1) anzuwenden ist. Da jedoch im realen Reaktorbetrieb in der Regel ein NH_3/NO -Molverhältnis (MV) deutlich kleiner als 1 eingestellt wird, wird diese Korrektur unter Berücksichtigung des NH_3 -Schlupfes am Reaktoreintritt berechnet zu

$$\eta_{\text{NO}_x,\text{Betrieb}} = \text{MV} - (\text{NH}_{3,\text{Austritt}} / \text{NO}_{x,\text{Eintritt}}) \quad (3)$$

Die NH_3 - und NO -Konzentrationen sind jeweils in Volumeneinheiten (vppm) zu rechnen. Diese integrale Berechnung ließ deutlich erkennen, dass die Reaktivität des gesamten aus vier Lagen bestehenden Katalysators trotz weitgehend konstanter Betriebstemperaturen erhebliche Schwankungen aufwies. Diese waren in der Regel sehr gut mit dem Druckverlust über den Reaktor zu korrelieren, wie auch aus der folgenden Darstellung zu erkennen ist.

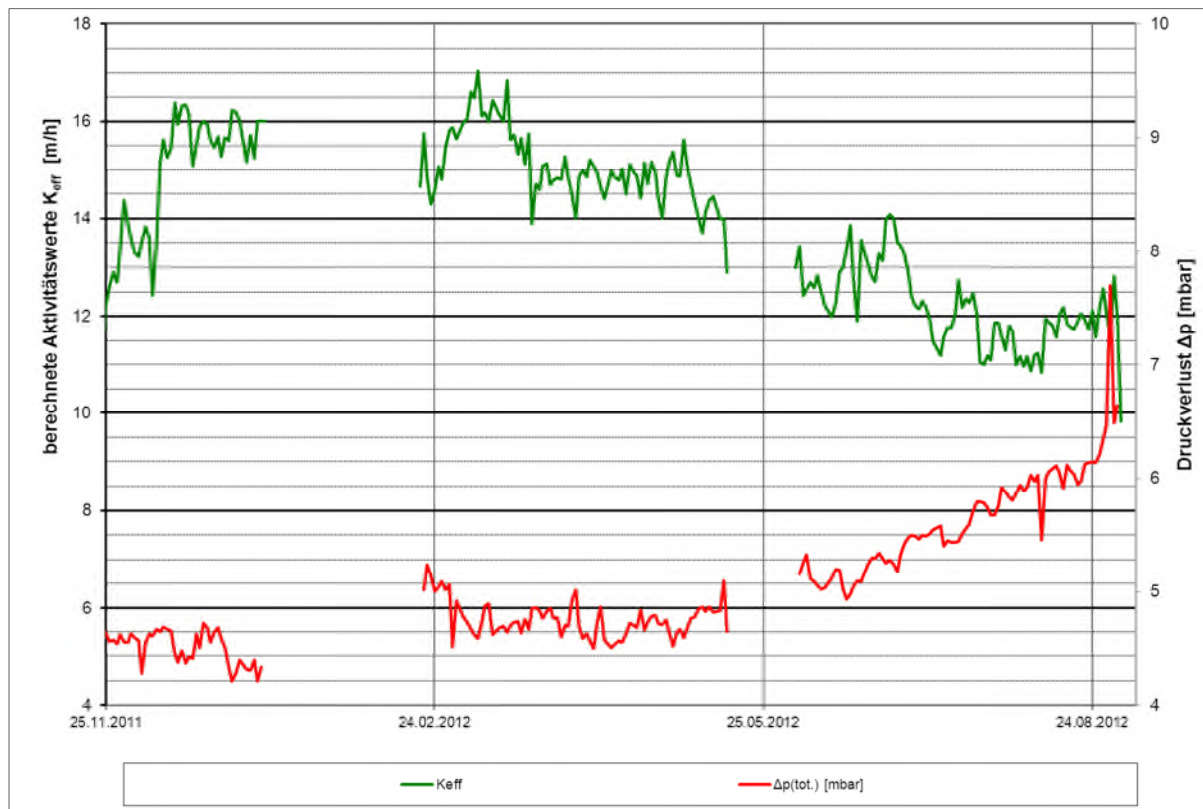


Bild 5-7 Berechnete Aktivitätswerte K_{eff} (obere Kurve) und Druckverlust Δp (untere Kurve) der SCR-Anlage

In **Bild 5-7** stellt die grüne Kurve (obere Kurve) den aus den Tagesmittelwerten der Messwerte berechneten Verlauf der integralen Aktivitätskonstante dar. Der Trend dieses Verlaufs zeigt für den ausgewählten Zeitraum 2011/2012 einen erheblichen Abfall der errechneten Aktivität um ca. 30%, die in diesem Ausmass nur durch einen erheblichen Anteil an "mechanischer" Deaktivierung zu erklären ist, also durch die Belegung von aktiver Oberfläche des Katalysators durch Ansätze oder Verstopfungen. Dies wird auch durch den Verlauf des ebenfalls dargestellten Druckverlustes (untere Kurve) des Reaktors bestätigt, der im Jahr 2011 einen schleichenden, aber stetigen Anstieg aufwies, was ebenfalls auf zunehmende Ansätze innerhalb der Katalysatorelemente schließen lässt.

Die mechanischen Deaktivierungseffekte dominierten die Aktivitätsentwicklung des Reaktors. Wesentliches Ziel der durchgeführten Optimierungen war es daher, einer mechanischen Deaktivierung durch eine optimierte Druckluftabreinigung und auch durch eine Absenkung der Betriebstemperatur auf unter 380 °C entgegenzuwirken, da oberhalb dieser Temperatur auch bei optimierter Abreinigung die Bildung dünner Beläge beobachtet wurde. Diese führten zwar nicht zu einer Verstopfung, wohl aber zu einer Abschirmung und damit Deaktivierung der betroffenen Oberflächen.

Aufgrund der relativ kurzen Betriebszeit seit Inbetriebnahme der Wassereindüsung kann der Effekt der Absenkung der Betriebstemperatur noch nicht abschließend beurteilt werden, zumal in der Folgezeit weitere Deaktivierungen durch die mechanische Schwächung der regenerierten Katalysatorlagen den Aktivitätsverlauf überlagerten (s.a. **Kap. 5.5.4**). Die

bisherigen Erfahrungen lassen jedoch erwarten, dass mit den durchgeführten betrieblichen Optimierungen zukünftig Standzeiten von ca. vier Betriebsjahren je Lage zu erwarten sind, sodass bei einer vierlagigen Bestückung des Katalysators jährlich eine Lage ausgetauscht werden muss. Das entspricht auch den aktuell geltenden Betriebsanweisungen für das Katalysatormanagement.

6 Ergebnisse aus dem projektbegleitenden Messprogramm (6 ein- bis zweiwöchige Messkampagnen)

Im Zeitraum von 09/2010 bis 03/2013 wurden insgesamt sechs projektbegleitende Messkampagnen durch die Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) GmbH durchgeführt. Jede der Messkampagnen beinhaltete besondere Untersuchungsschwerpunkte, um gezielt einzelne Aspekte des Betriebs der SCR-Anlage näher zu beleuchten und die grundsätzliche Wirksamkeit der SCR-Anlage zu bestätigen.

6.1 Zeitliche Abfolge und Untersuchungsschwerpunkte

Eine Übersicht über die zeitliche Abfolge der Messkampagnen sowie die jeweiligen Haupt-Untersuchungsschwerpunkte kann **Tabelle 6-1** entnommen werden.

Tabelle 6-1 Übersicht über die SCR-Messkampagnen und die inhaltliche Schwerpunkte

Zeitraum	Messkampagne	Schwerpunkt
27.09. - 08.10.2010	SCR I	Untersuchungen zur allgemeinen Verfügbarkeit, Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage bei hohem Einsatz von Ersatzbrennstoffen; Untersuchungen zur Beeinflussung der Bindungsform von Quecksilber
09. - 20.05.2011	SCR II	Untersuchungen zur Kombination der SCR- mit der SNCR-Technologie; Untersuchungen zur Beeinflussung der Bindungsform von Quecksilber
10. - 20.10.2011	SCR III	Untersuchungen zur Kombination der SCR- mit der SNCR-Technologie - Teil 2
05. - 09.12.2011	SCR III - Ergänzung	Ergänzende Untersuchungen zur Kombination der SCR- mit der SNCR-Technologie nach Austausch zweier Katalysatorlagen
19. - 24.03.2012	SCR IV	Untersuchungen zur Kombination der SCR- mit der SNCR-Technologie - Teil 3
12. - 21.09.2012	SCR V	Untersuchungen zum Einfluss des SCR-Katalysators auf organische Abgaskomponenten
18. - 22.03.2013	SCR VI	Untersuchungen zum Einfluss des SCR-Katalysators auf organische Abgaskomponenten - Teil 2

In der nachfolgenden **Tabelle 6-2** ist dargestellt, welche Parameter und Kenngrößen Bestandteil der einzelnen Messkampagnen waren. Dabei wurden ausgewählte Kenngrößen regelmäßig bei jeder Messkampagne bestimmt, um den Einfluss der SCR-Technologie über einen längeren Zeitraum zu evaluieren und gegebenenfalls stattfindende Veränderungen zu dokumentieren. Einige der Parameter werden werksseitig im Dauerbetrieb kontinuierlich erfasst; die entsprechenden Daten wurden dem FIZ nach Versuchsende zur Verfügung gestellt.

Tabelle 6-2 Übersicht über die untersuchten Parameter und Kenngrößen bei den Messkampagnen im Rohgas vor und nach SCR-Katalysator

Abgaskomponenten	Messkampagne	
NO _x , CO, CO ₂ , O ₂	SCR I - VI	kontinuierliche Messung
NH ₃	SCR I - VI	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
ΣC	SCR I - III, V + VI	kontinuierliche Messung
C ₁ /C ₂ -Verbindungen	SCR V + VI	kontinuierliche Messung
SO ₂	SCR I	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
Hg und Hg-Speziierung	SCR I + II	diskontinuierliche Messung
HCl	SCR II	diskontinuierliche Messung
N ₂ O	SCR VI	kontinuierliche Messung
PCCD/F	SCR V + VI	diskontinuierliche Messung
PAH	SCR V + VI	diskontinuierliche Messung
PCB	SCR V + VI	diskontinuierliche Messung
Benzol	SCR V + VI	diskontinuierliche Messung
Rohgasstaubgehalt	SCR I - V	diskontinuierliche Messung
Abgastechnische Randbedingungen		
Volumenstrom SCR-Anlage	SCR I - VI	diskontinuierliche Messung
Abgastemperaturen	SCR I - VI	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
Abgasfeuchte	SCR I - VI	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
Sonstiges		
Reduktionsmittelverbrauch SCR-Anlage	SCR I - VI	kontinuierliche Messung
Reduktionsmittelverbrauch SNCR-Anlage	SCR I - VI	kontinuierliche Messung
Brennstoffeinsatz	SCR I - VI	kontinuierliche Messung
Ofenmehlaufgabe	SCR I - VI	kontinuierliche Messung
Druckdifferenz SCR-Reaktor	SCR I - VI	kontinuierliche Messung
Elektrischer Strombedarf (SCR)	SCR I - VI	kontinuierliche Messung

Um die ermittelten Abgaskonzentrationen und Kenngrößen der verschiedenen Versuchsreihen vergleichen zu können, ist die Beurteilung der zum jeweiligen Messzeitraum vorliegenden betrieblichen und technischen Abgasrandbedingungen erforderlich. Der Klinkerbrennprozess in Drehofenanlagen der Zementindustrie ist ein dynamischer Prozess, der natürlichen Schwankungen unterworfen ist. So kann beispielsweise das NO_x-Ausgangsniveau aufgrund des Ofenbetriebs (Rohmaterial, Brennstoffzufuhr, Flammentemperatur, etc.) innerhalb kurzer Zeit stark schwanken. Auch die Auslastung und Tagesleistung der Anlage sowie der Einsatz alternativer Brennstoffe kann je nach Ofenbetrieb, Absatz und Verfügbarkeit im Regelbetrieb schwanken. Im Vordergrund steht dabei stets die sichere und wirtschaftliche Herstellung eines Produktes bei gleichzeitig strenger Einhaltung der Qualitätsstandards und der geltenden Emissionsgrenzwerte. Aus diesem Grund wurden die geplanten Messungen, falls erforderlich, den aktuellen Gegebenheiten vor Ort angepasst und auftretende Abweichungen entsprechend dokumentiert.

Darüber hinaus muss bei einem Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Messkampagnen untereinander berücksichtigt werden, dass die SCR-Anlage zwischen den Messreihen regelmäßig technisch optimiert wurde (z. B. Austausch von Katalysatorlagen, Optimierung der Abreinigung etc.). Bei einzelnen Messkampagnen gab es außerdem kleinere technische Betriebsstörungen (z. B. Leckage eines Druckluftschlauches) oder die Katalysatoraktivität einzelner Katalysatorlagen war im Vorfeld gesunken. Dies hatte zwar keinen signifikanten Einfluss auf die NO_x -Minderungsleistung bzw. die sichere Einhaltung der NO_x - und NH_3 -Emissionsgrenzwerte, wirkte sich jedoch z. B. auf den Reduktionsmittelverbrauch oder den elektrischen Energiebedarf der SCR-Anlage zum Zeitpunkt der Messungen aus.

In **Tabelle 11-1** bis **Tabelle 11-5** (siehe Anhang) sind die wichtigsten betrieblichen und technischen Randbedingungen während der Messungen aufgeführt, die im Rahmen einer vergleichenden Betrachtung und Bewertung berücksichtigt werden sollten. (Hinweis: Die Kurzbeschreibungen zum Kombinationsbetrieb SCR/SNCR in der jeweils ersten Spalte dienen zur groben Kennzeichnung und werden in **Kapitel 6.2** näher erläutert.)

Die Darstellungen zeigen, dass die produzierte Klinkermenge und auch der Brennstoffmix sowie Umfang und Art der eingesetzten alternativen Brennstoffe bei allen Messkampagnen vergleichbar waren. Größter Unterschied zwischen den Messreihen war der jeweilige Zustand der SCR-Anlage hinsichtlich Katalysatorbestückung und Aktivitätsverlust sowie die Fahrweise der Anlage (separat oder in Kombination mit der SNCR-Anlage). Von 2010 bis 2013 wurden die einzelnen Lagen zu unterschiedlichen Zeitpunkten regeneriert, ausgetauscht und/oder zusätzlich eingefügt (siehe auch **Kap. 5.5.3**).

Ein weiterer Unterschied, der allerdings nicht in den Tabellen aufgeführt ist, war die zeitliche Dauer der einzelnen Versuchsabschnitte. Je nach Ofenbetrieb und Versuchseinstellung schwankte die Dauer zwischen 2 und 24 Stunden. Die Ergebnisse erlauben somit zwar eine gute Abschätzung der Effizienz und Wirksamkeit bestimmter Versuchs- und Regelungseinstellungen, doch zur Ermittlung von aussagekräftigen Zahlenwerten zu NO_x -Minderungsraten, Betriebsmittelverbräuchen und zu den Betriebskosten ist die Kombination der Ergebnisse mit den Erfahrungswerten aus dem Langzeitbetrieb unerlässlich.

Begleitende Feststoffprobenahmen waren ebenfalls Bestandteil jeder Messkampagne. Dabei wurden insbesondere (Tages-)Mischproben der Ofenmehle und Stäube auf ihren Gehalt an Ammonium (NH_4^+) analysiert, um weitere Erkenntnisse über das Kreislaufverhalten von NH_4^+ im Ofensystem bei Betrieb der SCR-Anlage zu erhalten. Darüber hinaus wurden die Schwermetallgehalte der Stäube analysiert (Hg, Cd, Tl und As), die den SCR-Reaktor mit dem Abgasstrom passieren, da diese Komponenten zu einer sogenannten „Vergiftung“ des Katalysators führen können. Weiterhin wurden Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) der Ofenmehle und Filterstäube durchgeführt, um die Gehalte an Phosphat, Sulfat und Alkalien zu bestimmen. Diese Komponenten können ebenfalls zu einer Deaktivierung eines SCR-Katalysators beitragen. Eine Übersicht der beprobten Feststoffe und der durchgeführten Analysen ist in **Tabelle 11-6** im Anhang dargestellt.

6.2 Kombination SCR - SNCR

Ein wesentlicher Schwerpunkt des gesamten Messprogramms beruhte auf der Fragestellung, ob und inwiefern die an der Drehofenanlage bereits vorhandene SNCR-Anlage mit der SCR-Anlage kombiniert werden kann. Dieser Aspekt ist insofern von großer Relevanz, da

fast alle Drehofenanlagen in Deutschland bereits über eine SNCR-Anlage zur NO_x -Minderung verfügen. In einigen Werken wird in den kommenden Jahren über den Bau einer zusätzlichen SCR-Anlage entschieden werden. Durch die Kombination beider Technologien könnte aufgrund der Vorentstickung durch die SNCR-Anlage ein nachgeschalteter SCR-Reaktor gegebenenfalls von vornherein kleiner ausgelegt werden. Hierdurch ließen sich sowohl Investitions- als auch Betriebskosten (Katalysatormaterial, Druckluft etc.) einsparen. Voraussetzung dafür allerdings ist, dass der Mehrverbrauch an Reduktionsmittel für die SNCR-Anlage (in der Regel erfolgt der Umsatz im Vergleich zur SCR-Reaktion nicht stöchiometrisch) wiederum nicht zu wesentlich erhöhten Betriebskosten führt. Die voraussichtlich etwas höheren Betriebsmittelkosten beim Kombinationsbetrieb müssen deshalb den Investitions- und Betriebskosten einer (oder mehrerer) Katalysatorlagen gegenübergestellt werden, um die kostengünstigste Variante zu ermitteln.

Der SCR-Reaktor im Zementwerk Mergelstetten mit bis zu 7 Ebenen und 4 installierten Katalysatorlagen wurde bewusst so dimensioniert, dass ein alleiniger Betrieb der SCR-Anlage - auch bei sehr hohem NO_x -Ausgangsniveau - möglich ist. Aufgrund der zum damaligen Zeitpunkt noch sehr geringen Erfahrungen zum Einsatz der SCR-Technologie in der Zementindustrie sollten genügend Reserven für die gegebenenfalls erforderliche Installation weiterer Katalysatorlagen vorgesehen werden. Der Kombinationsbetrieb mit der SNCR-Anlage war deshalb zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme mit dem vorhandenen Katalysatorvolumen unter technischen bzw. emissionsseitigen Gesichtspunkten prinzipiell nicht erforderlich. Im Sinne der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die gesamte Branche wurden allerdings auch Messreihen durchgeführt, bei denen die SNCR- und die SCR-Anlage gleichzeitig betrieben wurden und bei denen die Regelung der Reduktionsmitteleindüsung so konfiguriert wurde, dass bereits nach der dritten Katalysatorlage ein NO_x -Emissionsniveau von $< 200 \text{ mg/m}^3$ (bez. auf 10 % O_2) erreicht werden sollte.

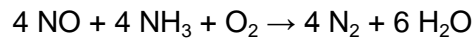
Sowohl mit der SCR- als auch mit der SNCR-Anlage lassen sich verschiedene Regelungsstrategien einstellen. So kann an beiden Anlagen sowohl eine feste Vorgabe bezüglich der zu dosierenden Reduktionsmittelmenge getroffen werden als auch eine dynamische Regelung (d.h. Eindüsung in Abhängigkeit von der aktuellen NO_x -Emission) vorgegeben werden. Die dynamische Regelung der Dosierung über die SCR-Anlage erfolgt dabei in der Regel entsprechend der kontinuierlichen NO_x -Messung im Reingaskamin. Die dynamische Regelung der Dosierung über die SNCR-Anlage kann ebenfalls über die NO_x -Messung im Reingas oder auch die NO -Messung an der Messstelle vor dem SCR-Reaktor erfolgen.

Im Rahmen des Messprogramms konnten somit eine Vielzahl unterschiedlicher Kombinationsmöglichkeiten (siehe auch **Tabelle 6-7**) untersucht und miteinander verglichen werden. In den nachfolgenden Kapiteln werden die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse vorgestellt.

6.2.1 NO_x -Minderung, NH_3 -Umsatz und NH_3 -Schlupf

6.2.1.1 Allgemeines

Die Reduktion des NO mit NH_3 - bzw. Harnstofflösung basiert auf einer selektiven Reaktion, die in Anwesenheit von Sauerstoff abläuft. Sowohl beim SNCR- als auch beim SCR-Verfahren reagieren die NH_3 -Moleküle aus dem eingedüsten Reduktionsmittel mit den NO -Molekülen zu molekularem Stickstoff und Wasser gemäß der folgenden Reaktionsgleichung (s.a. **Kap. 3.3.3.1** und **3.3.4.1**):



Bei Einsatz von NH_3 -Lösung als Reduktionsmittel liegt das optimale Temperaturfenster für die SNCR-Reaktion in der Regel bei etwa 850 - 950 °C; bei Einsatz von Harnstofflösung liegt das optimale Temperaturfenster etwa 50 - 100 °C höher.

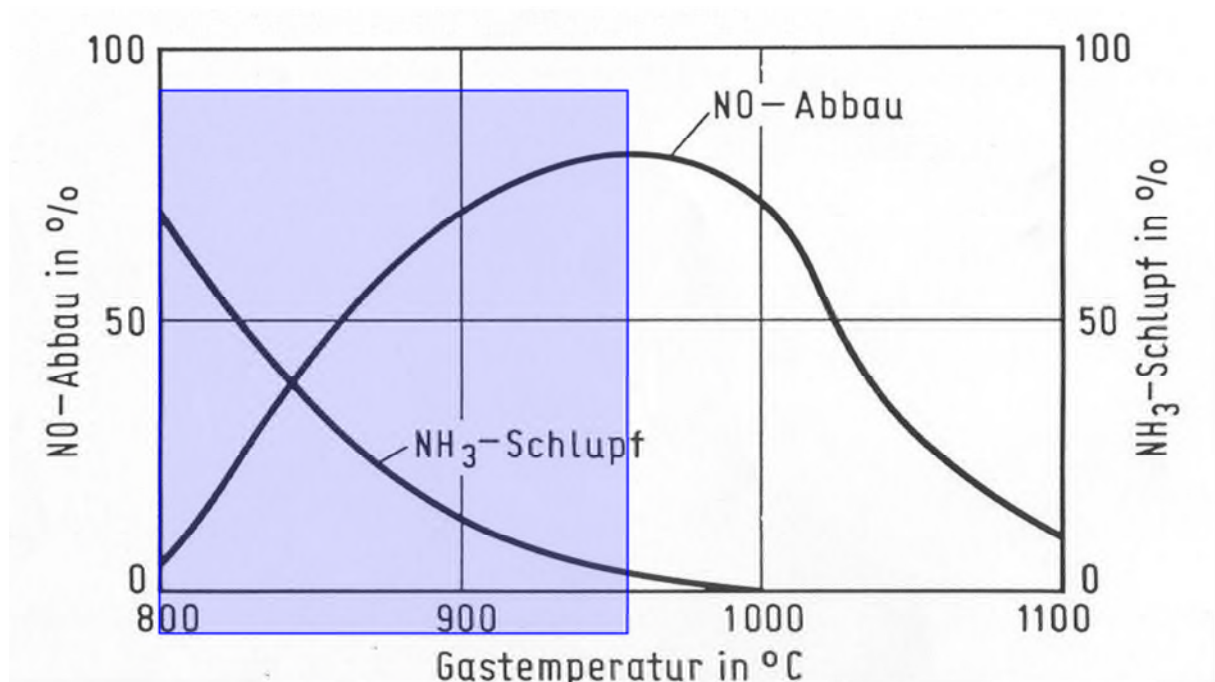


Bild 6-1 Wirkungsgrad der SNCR-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur und Kennzeichnung des optimalen Temperaturfensters für den SCR/SNCR-Kombinationsbetrieb

Beim SCR-Verfahren sinkt die erforderliche Reaktionstemperatur durch den Katalysator auf ein Temperaturfenster von 250 - 400 °C. Auch bei hohem NO_x -Eintrittsniveau und hohen angestrebten NO_x -Minderungsraten erfolgt der Umsatz des Reduktionsmittels stöchiometrisch, sodass kein nennenswerter NH_3 -Schlupf am Austritt des SCR-Reaktors resultiert.

Das optimale Temperaturfenster für den Kombinationsbetrieb SCR/SNCR liegt tendenziell im Bereich < 950 °C (siehe Kennzeichnung/Schattierung in **Bild 6-1**). So wird auf der einen Seite ein Verbrennen von Reduktionsmittel vermieden, auf der anderen Seite kann der mit niedrigen Temperaturen ansteigende NH_3 -Schlupf aus der SNCR-Reaktion anschließend im SCR-Reaktor weiter umgesetzt werden.

6.2.1.2 Begrifflichkeiten und Definitionen, Bilanzräume

Wesentliche Kenngrößen zur Beurteilung der Effizienz der NO -Minderung mittels SNCR bzw. SCR sind der NO -Abbau, die NH_3 -Ausbeute und das NH_3/NO -Molverhältnis [SCH 90]. Sie stellen den Zusammenhang her zwischen dem tatsächlich abgebauten NO -Massenstrom

und dem dafür aufgewendeten Ammoniak. Die nicht für den NO-Abbau genutzte Ammoniakmenge geht entweder als NH₃-Schlupf in die Emission oder trägt zum Aufbau des Ammoniakkreislaufes bei.

Die Berechnung der NO_x-Minderungsrate erfolgt anhand der Formel:

$$\text{NO}_x\text{-Abbau in \%} = 100\% * \frac{\Delta \text{NO (vor - nach Reaktion)}}{\text{NO-Molenstrom bei Reaktionsbeginn}}$$

Die Berechnung des Molverhältnisses erfolgt anhand der Formel:

$$\text{NH}_3/\text{NO-Molverhältnis} = \frac{\text{NH}_3\text{-Molenstrom zu Reaktionsbeginn}}{\text{NO-Molenstrom bei Reaktionsbeginn}}$$

Die Berechnung der NH₃-Ausbeute erfolgt gemäß der Formel:

$$\text{NH}_3\text{-Ausbeute in \%} = 100\% * \frac{\Delta \text{NO (vor - nach Reaktion)}}{\text{NH}_3\text{-Molenstrom bei Reaktionsbeginn}}$$

Die vorgenannten Kenngrößen wurden bei allen Messreihen für die jeweils untersuchten Versuchseinstellungen bestimmt. Im folgenden **Bild 6-2** sind die jeweiligen Bilanzräume dargestellt. Der Bilanzraum „SNCR-Anlage“ umfasst den Bereich von der Messstelle „Gas vor SNCR“ im Vorwärmer bis zur Messstelle „Rohgas vor SCR“ (Bilanzraumgrenze = gestrichpunktete Linie). Der Bilanzraum „SCR-Anlage“ umfasst den Bereich von der Messstelle „Rohgas vor SCR“ bis „Rohgas nach SCR“ (Bilanzraumgrenze = gestrichelte blaue Linie) bzw. „Reduktionsmittelzugabe SCR“ (Bilanzraumgrenze = durchgezogene blaue Linie) bis „Rohgas nach SCR“. Die Gesamtbilanzierung für den Kombinationsbetrieb SCR/SNCR erfolgt für den Bereich „Gas vor SNCR“ bis „Rohgas nach SCR“ (Bilanzraumgrenze = gestrichelte rote Linie).

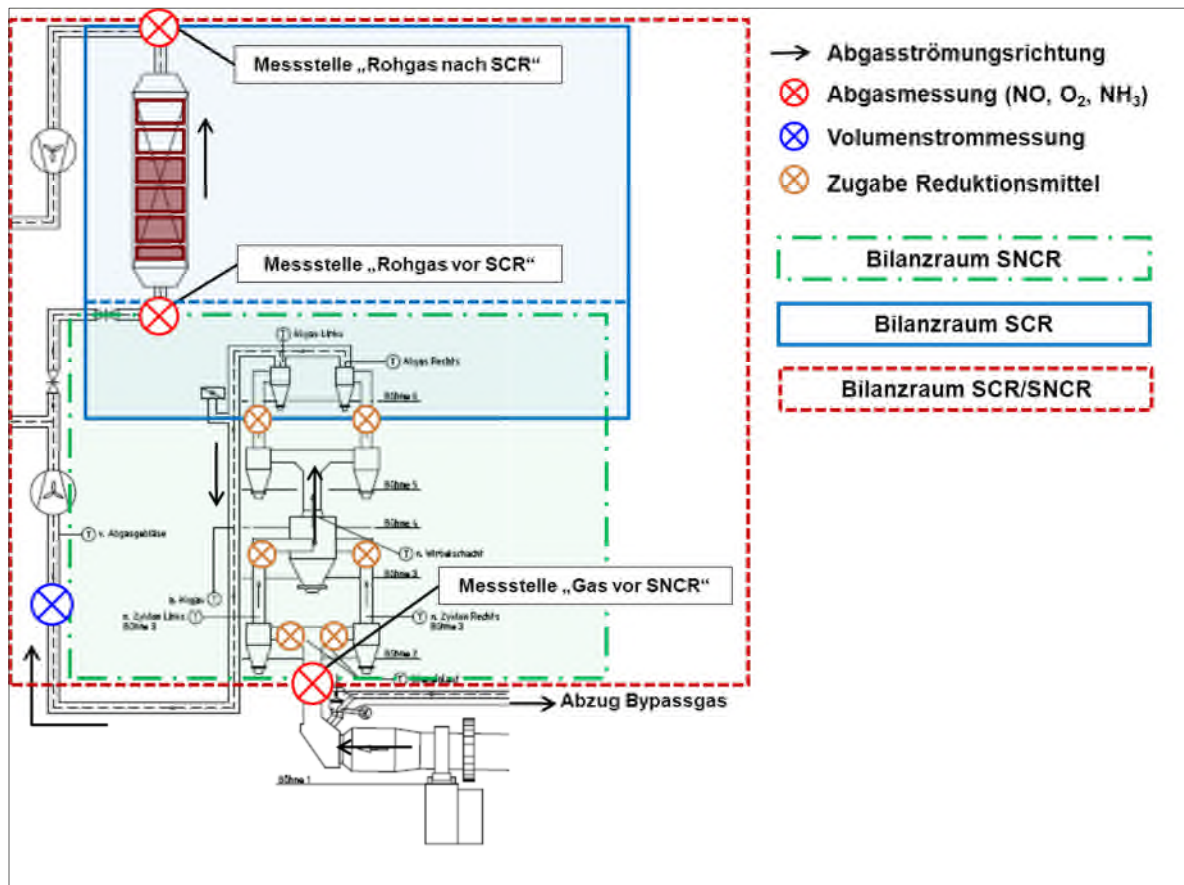


Bild 6-2 Bilanzräume SCR/SNCR zur Bestimmung von Minderungsrate, Molverhältnis und NH_3 -Ausbeute

Die jeweiligen NO -Konzentrationen im Abgas sowie der Sauerstoffgehalt an den Messstellen wurden durch kontinuierliche Messungen ermittelt (siehe auch Anmerkungen in **Kap. 11.1**).

Der für die Berechnungen benötigte Volumenstrom zur Bestimmung der NO -Frachten wurde durch diskontinuierliche Messungen an der Messstelle „Rohgas vor SCR“ ermittelt. Über die jeweiligen Sauerstoffkonzentrationen an den Messstellen erfolgte anschließend die Umrechnung auf die mittlere Abgasmenge an den Messstellen „Rohgas nach SCR“ und „Gas vor SNCR“ (Steigschacht). Da sich im Vorwärmer eine gewisse Gasmenge aus der Vorentsäuerung des Rohmaterials bildet, wurde der Volumenstrom an der Messstelle „Gas vor SNCR“ um diesen Anteil reduziert. Der Einfluss des Bypassgasabzuges im Ofeneinlaufbereich auf den Volumenstrom im Steigschacht wurde im Rahmen dieser Bilanzierungen vernachlässigt.

Der NH_3 -Molenstrom bei Reaktionsbeginn wurde primär über die im Messzeitraum durchschnittlich zugegebene Menge an Reduktionsmittel über die SCR- bzw. SNCR-Anlage abgeleitet. Dabei war zu berücksichtigen, welche Art von Reduktionsmittel an den beiden Eindüsenstellen und im jeweils betrachteten Szenario zugegeben wurde. Der jeweilige NH_3 -Molenstrom berechnete sich dabei wie folgt:

Theoretischer NH₃-Molenstrom aus NH₃-Lösung (25%ig):

$$\text{NH}_3\text{-Molenstrom in mol/h} = \frac{\text{Reduktionsmittel in l/h} \times 0,25 \times \text{Dichte (NH}_3\text{-Lösung)} \times 1.000 \text{ cm}^3/\text{l}}{\text{Molare Masse (NH}_3\text{)}}$$

Theoretischer NH₃-Molenstrom aus Harnstofflösung (40%ig):

$$\text{NH}_3\text{-Molenstrom in mol /h} = \frac{\text{Reduktionsmittel in l/h} \times 0,4 \times \text{Dichte (Harnstofflg.)} \times 1.000 \text{ cm}^3/\text{l} \times 2}{\text{Molare Masse Harnstoff - ((NH}_2\text{)}_2\text{CO)}}$$

Dichte NH₃-Lösung: 0,91 g/cm³

Dichte Harnstofflösung: 1,11 g/cm³

Molmasse NH₃: 17 g/mol

Molmasse (NH₂)₂CO: 60 g/mol

Der Faktor 2 zur Berechnung des NH₃-Molenstromes aus der zugegebenen Menge an Harnstofflösung ergibt sich dadurch, dass aus einem Molekül Harnstoff theoretisch zwei NH₂-Radikale für die Reaktion freigesetzt werden können.

Für den Bilanzraum „SCR-Anlage“ würden bei der Berechnung des NH₃/NO-Molverhältnisses über die eingedüste Menge an Reduktionsmittel die im Rohgas möglicherweise vorhandenen NH₃-Konzentrationen aus der SNCR-Anlage, aus dem Rohmaterial oder durch den Einsatz von Klärschlamm nicht berücksichtigt. Diese können je nach Größenordnung bereits einen Teil zur NO_x-Minderung im SCR-Katalysator beitragen. Die kontinuierliche NH₃-Messung an der Messstelle „Rohgas vor SCR“ berücksichtigt diesen Anteil. Aus diesem Grund wurde das Molverhältnis für die SCR-Reaktion primär über die kontinuierlich ermittelten Messwerte ermittelt.

Das NH₃/NO-Molverhältnis für die SNCR-Reaktion ist in der Regel > 1, da je nach angestrebter NO_x-Minderungsrate und den Randbedingungen an der Messstelle (Temperaturfenster, Verteilung und Verweilzeit des Reduktionsmittels im Abgasstrom) das Reduktionsmittel überstöchiometrisch dosiert werden muss. Je größer die angestrebte Minderung, desto größer ist folglich das erforderliche Molverhältnis. Insbesondere bei hohem NO_x-Ausgangsniveau und Minderung auf ein NO_x-Niveau unterhalb von 200 mg/m³ können Molverhältnis, Reduktionsmittelverbrauch und NH₃-Schlupf mitunter stark ansteigen. Diese Effekte zeigten sich auch bei einem Forschungsprojekt zu den Möglichkeiten und Grenzen des SNCR-Verfahrens in einem süddeutschen Zementwerk [LFU 07].

Das Molverhältnis für die SCR-Reaktion hingegen liegt theoretisch immer bei 1, da der Umsatz am Katalysator stöchiometrisch erfolgt. Mit dem SCR-Verfahren können deshalb hohe Minderungsraten bei gleichzeitig niedrigem NH₃-Schlupf und moderatem Verbrauch an Reduktionsmittel erzielt werden. Ein kontinuierlich ansteigender NH₃-Schlupf am Austritt des SCR-Reaktors deutet daher zumeist auf eine nachlassende Katalysatoraktivität hin.

Das Molverhältnis für den Kombinationsbetrieb SCR/SNCR sollte im optimalen Falle nahe 1 liegen, da der NH₃-Schlupf aus der SNCR-Anlage anschließend im SCR-Reaktor weiter reagieren kann und damit wiederum weniger Reduktionsmittel für die SCR-Reaktion erforderlich ist.

Bei den im Zementwerk Mergelstetten durchgeführten Messreihen an der SCR- und SNCR-Anlage ließen sich die drei nachfolgend genannten wesentlichen Einflussgrößen auf die Effizienz und Effektivität der jeweils untersuchten Versuchseinstellung beobachten:

- Regelungsstrategie
- Art des Reduktionsmittels (insbesondere für die SNCR-Anlage)
- Eindüsetelle der SNCR-Anlage.

Über die Bestimmung der vorgenannten Kenngrößen (Minderungsrate, Molverhältnis und NH_3 -Ausbeute) sowie die Beurteilung der zum Versuchszeitpunkt vorherrschenden betrieblichen und abgastechnischen Randbedingungen (Brennstoffmix und Substitutionsrate, NO_x -Ausgangsniveau, Zustand des Katalysators, etc.; siehe auch **Kapitel 11.4**), verbunden mit den Erfahrungen aus dem Langzeitbetrieb konnten letztendlich wichtige Erkenntnisse für einen ökologisch und ökonomisch optimierten Anlagenbetrieb erzielt werden, die in den folgenden Kapiteln dokumentiert werden.

6.2.2 Vergleich unterschiedlicher Regelungsstrategien

Eine zusammenfassende Übersicht der untersuchten Kombinationen SCR/SNCR und unterschiedlichen Regelungsstrategien ist in **Tabelle 6-3** dargestellt. Bei allen Messkampagnen wurde das Abgas stets über den SCR-Reaktor geführt. Die Beurteilung des reinen SNCR-Betriebs (mit Bypassumfahrung des SCR-Katalysators) war nicht Bestandteil des Untersuchungsprogramms. Bei dem Langzeitbetrieb des SNCR-Verfahrens vor Beginn des SCR-Projektes hatte sich aber gezeigt, dass ein NO_x -Grenzwert von 350 mg/m^3 bei einem gleichzeitig geltenden NH_3 -Grenzwert von 30 mg/m^3 (zumindest im Tagesmittel) einhaltbar war, während ein NO_x -Grenzwert von 200 mg/m^3 mit einem NH_3 -Grenzwert von 30 mg/m^3 nicht erreichbar war.

Tabelle 6-3 Untersuchte Regelungsstrategien

Betriebsweise NO_x -Minderung	SNCR-Anlage; Eindüsung	Regelung nach NO -Signal im:	SCR-Anlage, Eindüsung	Regelung nach NO -Signal im:
Alleiniger SCR-Betrieb	-	-	dynamisch	Reingas
Kombinationsbetrieb I	fest: - 100 l/h - 150 l/h - 250 l/h - 300 l/h	-	dynamisch	Reingas
Kombinationsbetrieb II	fest: - 300 l/h - 400 l/h	-	dynamisch	Rohgas nach Lage 3 (SCR)
Kombinationsbetrieb III	dynamisch	Rohgas vor SCR	dynamisch	Reingas
Kombinationsbetrieb IV	dynamisch	Reingas	fest: - 50 l/h - 100 l/h - 150 l/h - 200 l/h	-
Alleiniger SNCR-Betrieb (SCR nachgeschaltet)	dynamisch	Reingas	-	-

Unabhängig von der gewählten Regelungsstrategie wurde die angestrebte NO_x -Minderung stets erreicht. In allen Fällen war es möglich, den Emissionsgrenzwert für NO_x von 200 mg/m^3 (N.,tr., 10 % O_2) im Tagesmittel einzuhalten. Auch der Emissionsgrenzwert für NH_3 von 30 mg/m^3 (N.,tr., 10 % O_2) wurde sicher eingehalten. Mit Ausnahme der Messkampagne III lagen die NH_3 -Emissionen im Reingas zum Teil deutlich unterhalb von 15 mg/m^3 . Bei der dritten Messkampagne war die Katalysatoraktivität zum Zeitpunkt der Messreihen bereits stark gesunken und der NH_3 -Schlupf am Austritt des SCR-Reaktors stark erhöht. Der Emissionsgrenzwert für NH_3 im Reingas konnte folglich nur eingehalten werden, indem die Ofenanlage während der Versuchsdurchführung kontinuierlich im Verbund mit beiden Mahltrocknungsanlagen gefahren wurde.

Eine Übersicht über die erzielten NO_x -Minderungsraten sowie die jeweiligen Molverhältnisse und die NH_3 -Ausbeuten in Abhängigkeit von der Regelungsstrategie ist in **Tabelle 6-7** dargestellt. Die NO_x -Gesamtminderungsraten schwankten beim alleinigen SCR-Betrieb zwischen 73 und 85 %. Im Mischbetrieb, d.h. bei Anwendung sowohl des SNCR- als auch des SCR-Verfahrens, wurden Minderungsraten zwischen 64 und 81 % erzielt. Bei alleiniger Reduktionsmittelzugabe über die SNCR-Anlage und anschließender Abgasdurchströmung des aktiven SCR-Katalysators wurden 66 bis 82 % NO_x gemindert. Die Minderungsraten der SNCR-Anlage (0 - 45 %) lagen dabei deutlich unter den Minderungsraten der SCR-Anlage. In manchen Fällen wurde sogar trotz Reduktionsmittelzugabe keine Minderung durch das SNCR-Verfahren erzielt. Im SCR-Reaktor hingegen wurden auch im Mischbetrieb stets hohe Umsatzraten erzielt, auch wenn das Reduktionsmittel nur aus dem Schlupf des SNCR-Verfahrens stammt und keine zusätzliche Reduktionsmittelzugabe vor dem SCR-Katalysator erfolgte.

Große Unterschiede wurden hinsichtlich der eingesetzten Menge und des Umsatzes an Reduktionsmittel, gekennzeichnet durch das Molverhältnis und die NH_3 -Ausbeute, festgestellt. Beim alleinigen SCR-Betrieb lag das Molverhältnis in der Regel bei 1 oder darunter; die NH_3 -Ausbeute war entsprechend hoch. Im Mischbetrieb hingegen lag das Molverhältnis in der Regel deutlich höher, insbesondere bei Zugabe des Reduktionsmittels für die SNCR-Anlage auf Bühne 1,5 oder Bühne 2 (siehe auch **Kap. 6.2.4**). Ebenso spielte die Wahl des Reduktionsmittels für die SNCR-Anlage eine große Rolle (siehe auch **Kap. 6.2.3**). Besonders hohe Molverhältnisse (2 - 3) und niedrige NH_3 -Ausbeuten (< 40 %) wurden für die Kombination SNCR/SCR mit Eindüsung von Harnstofflösung auf Bühne 1,5 oder Bühne 2 festgestellt.

Bei den Kombinationsversuchen wurden zum Teil feste Dosiermengen an Reduktionsmittel für die SCR- bzw. SNCR-Anlage vorgegeben (Kombinationsbetrieb I, II und IV). Dies ist allerdings in beiden Fällen nur dann sinnvoll, wenn sichergestellt werden kann, dass im gesamten Zeitraum auch tatsächlich diese Menge für die angestrebte NO_x -Minderung benötigt wird. Anderenfalls besteht das Risiko einer Überdosierung an Reduktionsmittel und eines erhöhten NH_3 -Schlupfs. Insbesondere bei den Versuchsreihen mit fester Vorgabe der Reduktionsmitteldosierung über die SCR-Anlage und dynamischer Dosierung über die SNCR-Anlage war dies unter Umständen nicht immer gewährleistet. So ist die minimale Pumpenleistung der SNCR-Anlage im Zementwerk Mergelstetten auf 260 - 280 l/h ausgelegt. Bei niedrigem NO_x -Ausgangsniveau wurde diese Mindestdosiermenge zeitweise erreicht und damit gegebenenfalls eine Überdosierung verursacht.

Insgesamt erwies sich keine der untersuchten Regelungsstrategien für den Kombinationsbetrieb gegenüber dem alleinigen SCR-Betrieb als besonders vorteilhaft. Dies bestätigte sich auch im Langzeitbetrieb, weshalb die SCR-Anlage seit Ende 2011 in der Regel ohne die SNCR-Anlage betrieben wird. Eine Verfahrensalternative könnte allerdings der Kombinationsbetrieb mit Eindüsung des Reduktionsmittels für die SNCR-Anlage auf Bühne 3 sein, beispielsweise zur NO_x -Vorminderung bei kurzzeitigen Konzentrationsspitzen im Ofenabgas. Hier wurden Molverhältnisse zwischen 0,8 - 1,3 bei gleichzeitig hohen NH_3 -Ausbeuten (64 – 95 %) erzielt, ähnlich der alleinigen SCR-Reaktion. Dies könnte beispielsweise bei nachlassender Katalysatoraktivität von Vorteil sein, um die Standzeit des Katalysatormaterials etwas zu verlängern (siehe auch **Kap. 6.2.5**).

6.2.3 Vergleich unterschiedlicher Betriebsmittel

Eine zusammenfassende Übersicht zum unterschiedlichen Einsatz der beiden Reduktionsmittel ist in **Tabelle 6-4** dargestellt. Vor Inbetriebnahme des SCR-Katalysators im Zementwerk Mergelstetten wurde die SNCR-Anlage in der Regel mit 40%iger Harnstofflösung betrieben. Harnstoff bietet den Vorteil der relativ einfachen und sicheren Handhabung, da es im Gegensatz zur Ammoniaklösung nicht als Gefahrstoff eingestuft ist. Unter jeweils optimierten Bedingungen (richtiges Temperaturfenster, ausreichend lange Verweilzeit und Reaktionsstrecke sowie optimierte Eindüsung und Verteilung im Abgasstrom) sind Harnstoff- und Ammoniaklösung im Hinblick auf Minderungseffizienz und Reaktionsrate in etwa vergleichbar. Beim Betrieb mit Harnstofflösung muss allerdings - abhängig von den Betriebsbedingungen - mit der Entstehung unbedeutender Quantitäten von Nebenprodukten (wie z.B. Isocyanensäure, Lachgas, Kohlenmonoxid) gerechnet werden; dies kann die Minderungseffizienz gegenüber Ammoniaklösung unter Umständen etwas schmälern [KUP 92], [KOEB 92]. Dies wurde bei den durchgeführten Betriebsversuchen aber nicht gezielt untersucht.

Einige wichtige stoffliche und charakteristische Eigenschaften der beiden Reduktionsmittel sind in **Tabelle 6-5** dargestellt.

Tabelle 6-4 Einsatz unterschiedlicher Reduktionsmittel

	SNCR-Anlage		SCR-Anlage	
	Harnstofflsg.	Ammoniaklsg.	Harnstofflsg.	Ammoniaklsg.
Alleiniger SCR-Betrieb	-	-	x	x
Variante 1	x	-	-	x
Variante 2	-	x	x	-
Variante 3		x		x
Variante 4	x		x	
Alleiniger SNCR-Betrieb (aktive SCR nachgeschaltet)	x	x	-	-

Zu Beginn der Messreihen wurde die SNCR-Anlage zunächst weiterhin mit Harnstofflösung betrieben. Im Rahmen des Kombinationsbetriebes (Messkampagnen II/III) wurden sowohl Harnstoff- als auch Ammoniaklösung eingesetzt.

Die SCR-Anlage wurde nach Inbetriebnahme zunächst ausschließlich mit 25%iger Ammoniaklösung betrieben (April 2010 - Ende 2011). Aus den zuvor genannten Gründen der besseren Handhabbarkeit von Harnstofflösung im Praxisbetrieb wurde die SCR-Anlage im Langzeitbetrieb ab 2012 ausschließlich mit Harnstofflösung betrieben. Hinsichtlich NO_x -Minderung und Reduktionsmitteleinsatz waren für die SCR-Reaktion keine signifikanten Unterschiede zwischen Harnstoff- und Ammoniaklösung feststellbar. Mit beiden Reduktionsmitteln wurden im Langzeitbetrieb der SCR-Anlage hohe Minderungsraten bei gleichzeitig geringem NH_3 -Schlupf und annähernd stöchiometrischem Umsatz erzielt (siehe **Tabelle 6-7**).

Tabelle 6-5 Eigenschaften von Harnstoff- und Ammoniaklösung

40%ige Harnstofflösung	25%ige NH_3 -Lösung
Dichte: 1,11 g/cm ³	Dichte: 0,91 g/cm ³
Stöchiometrie: $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2 \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Stöchiometrie: $4 \text{NH}_3 + 4 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
1 l/h entsprechen theoretisch 14,7 mol/h NH_3 , welches für die Reaktion zur Verfügung steht	1 l/h entsprechen theoretisch 13,4 mol/h NH_3 , welches für die Reaktion zur Verfügung steht
Keine Einstufung als Gefahrstoff; einfacher Transport, Lagerung und einfache Handhabung	Gefahrstoff; besondere Sicherheitsvorschriften bei Transport, Lagerung und Handhabung
Wassergefährdungsklasse 1	Wassergefährdungsklasse 2
Reaktionsfähige Radikale müssen erst gebildet werden (über Isocyansäure)	Schnellere Bildung reaktionsfähiger Radikale
Optimales Temperaturfenster: 900 - 1.050 °C	Optimales Temperaturfenster: 850 – 950 °C
Mögliche Entstehung von CO und N_2O (schädliches Klimagas)	Keine Entstehung von CO oder N_2O aus dem eigentlichen Reduktionsmittel
Korrosiv an metallischen heißen Oberflächen	Kein Korrosionsbildner
Bei niedrigen Temperaturen Kristallisationerscheinungen möglich	Keine Kristallisation; Isolierung / Beheizung von Rohrleitungen und Tanks nicht erforderlich
Verunreinigungen können katalytische Wirkung mindern	Hohe Reinheit

Bei der SNCR-Reaktion hingegen waren signifikante Unterschiede feststellbar, insbesondere bei Zugabe des jeweiligen Reduktionsmittels auf Bühne 1,5 und Bühne 2 (siehe **Bild 3-5**) im Wärmetauscher. So war bei Betrieb der SNCR-Anlage mit Harnstofflösung in der Regel eine etwa doppelt so hohe Menge an Reduktionsmittel erforderlich wie bei Betrieb mit Ammoniaklösung. Besonders deutlich war dies in einer Versuchsreihe bei der Messkampagne III erkennbar. An beiden Messtagen waren die Randbedingungen vergleichbar (NO_x -Ausgangsniveau, Ofenleistung, Position der Eindüselanlagen und Dosiermenge des Reduktionsmittels für die SCR-Reaktion). Die Ergebnisse bzw. Verbrauchsmengen sind in **Tabelle 6-6** dargestellt. Offensichtlich waren die zum Zeitpunkt der Versuchsreihen vorherrschenden Randbedingungen (Verweilzeit im Temperaturfenster, Eindüsebedingungen) an der SNCR-Anlage deutlich günstiger für den Betrieb mit Ammoniaklösung als für den Betrieb mit Harnstofflösung, d.h. der Harnstoff wurde schlechter umgesetzt und es resultierten höhere NH_3/NO -Molverhältnisse für die erforderliche NO_x -Minderung.

Bei Eindüsung des Reduktionsmittels für die SNCR-Reaktion auf Bühne 3 (kälterer Abgasbereich) wurde bei den Messkampagnen IV und V ausschließlich Ammoniaklösung eingesetzt, da das optimale Temperaturfenster für den Einsatz von Harnstofflösung im eher heißen Abgasbereich liegt und die zur Verfügung stehende Reaktionsstrecke für Harnstofflösung an dieser Stelle wahrscheinlich zu kurz wäre. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurde bei der letzten Messkampagne VI testweise Harnstofflösung auf Bühne 3 eingesetzt.

Tabelle 6-6 Vergleich der eingesetzten Reduktionsmittelmengen (Harnstoff- und Ammoniaklösung) bei zwei Versuchsreihen während der dritten Messkampagne

		V5 - 17.10.2011				V6 - 18.10.2011			
		SNCR regelt mit Harnstofflösung				SNCR regelt mit NH ₃ -Lösung			
Vorgegebene Eindüsemenge SCR-Anlage	[l/h]	0	50	100	150	0	50	100	150
Bewertungszeitraum		09:00-11:00	11:30-13:30	14:00-15:45	16:15-17:30	09:00-10:45	11:00-13:30	14:00-15:45	16:00-17:15
Δ NO _x (SNCR-SCR)	[mol/h]	3.600	3.056	2.992	2.792	2.750	2.596	2.797	2.755
Klinkermassenstrom	[t/h]	96	96	96	96	97	97	97	97
		Harnstoff-Lösung SNCR				NH ₃ -Lösung SNCR			
Verbrauch	[l/h]	998	808	610	418	383	381	349	367
		NH ₃ -Lösung SCR				NH ₃ -Lösung SCR			
Verbrauch	[l/h]	0	51	101	154	0	51	102	154
NO _x -Minderung SNCR	[%]	62	43	36	17	62	45	32	19
NO _x -Minderung SCR	[%]	53	63	69	78	45	63	65	75
Gesamtmolverhältnis	-	3,4	3,3	2,8	2,4	1,5	1,6	1,3	1,4

6.2.4 Vergleich unterschiedlicher Eindüsestellen der SNCR-Anlage

Bei Inbetriebnahme der SCR-Anlage im April 2010 und zum Zeitpunkt der 1. Messkampagne (Oktober 2010) war die SNCR-Eindüsung noch auf Bühne 1,5 im Wärmetauscher installiert. Temperaturmessungen im Steigschacht zeigten, dass die Gastemperaturen an dieser Stelle allerdings recht hoch sind (> 1.100 °C), weshalb für die nachfolgenden beiden Messkampagnen II und III zum Kombinationsbetrieb SCR/SNCR die Eindüselanzen auf Bühne 2 (Temperatur ca. 900 °C) installiert wurden, um die Gefahr des Verbrennens von Reduktionsmittel zu vermeiden. Nichtsdestotrotz wurde bei fast allen Versuchseinstellungen, trotz deutlich überstöchiometrischer Reduktionsmitteldosierung (Molverhältnis > 1), nach dem SCR-Reaktor kein oder ein nur sehr geringer NH₃-Schlupf aus der SNCR-Reaktion festgestellt. Darüber hinaus wurden zum Teil keine oder nur geringe NO_x-Umsatzraten über die SNCR-Anlage ermittelt, wodurch wiederum hohe Gesamtmolverhältnisse und eine schlechtere NH₃-Ausbeute resultierte (siehe **Tabelle 6-7**). Die Vermutung lag deshalb nahe, dass auch an dieser Eindüsestelle aufgrund zu heißer Gastemperaturen immer noch ein erheblicher Teil des Reduktionsmittels verbrannte oder dort zum Zeitpunkt der Messungen generell ungünstige Randbedingungen für die SNCR-Reaktion gegeben waren. Für einen ökonomischen

misch optimierten Kombinationsbetrieb SCR/SNCR sollte ein Verbrennen des Reduktionsmittels jedoch unbedingt vermieden werden, zumal aufgrund des nachgeschalteten SCR-Katalysators ein hoher NH_3 -Schlupf sogar erwünscht ist. Aus diesem Grund wurden für die Messreihen IV bis VI die SNCR-Eindüselanlagen an einer neuen Position im Wärmetauscher (Bühne 3) im deutlich kälteren Abgasbereich (im Mittel 750 °C) installiert. Die Ergebnisse (siehe **Kapitel 6.2.5**) zeigen, dass hierdurch immer noch eine gewisse Vorentstickung des Ofenabgases möglich war und darüber hinaus jetzt ein deutlicher NH_3 -Schlupf resultierte, der anschließend im SCR-Reaktor weiter umgesetzt wurde. Der Umsatz erfolgte im Vergleich zu den vorhergehenden Kombinationsversuchen (Messkampagnen II und III) nun auch für den Kombinationsbetrieb SCR/SNCR annähernd stöchiometrisch (Gesamt-Molverhältnis 0,8 - 1,1). Diese Verfahrensvariante könnte im Zementwerk Mergelstetten also grundsätzlich eine Alternative zum reinen SCR-Betrieb sein, insbesondere zur „Vorminderung“ von NO_x -Konzentrationsspitzen im Ofenabgas und/oder bei nachlassender Katalysatoraktivität.

6.2.5 Ergebnisse und Zusammenfassung

In der nachfolgenden **Tabelle 6-7** sind die wichtigsten Ergebnisse der untersuchten Versuchsreihen noch einmal zusammenfassend dargestellt. Für eine übergreifende Gesamtbewertung muss berücksichtigt werden, dass, wie bereits in **Kapitel 6.1** ausführlich beschrieben, die betrieblichen und technischen Randbedingungen bei den verschiedenen Messkampagnen sehr unterschiedlich waren. Dies betraf sowohl den Ofenbetrieb, die Dauer der verschiedenen Versuchseinstellungen und das zum Zeitpunkt der Messungen vorherrschende NO_x -Ausgangsniveau als auch insbesondere den jeweiligen Zustand der SCR-Anlage hinsichtlich Katalysatorbestückung und Aktivitätsverlust. Aus diesem Grund sind die ermittelten Kenngrößen zum Teil nur bedingt vergleichbar. Dennoch ließen sich zusammenfassend folgende Erkenntnisse aus den Messreihen gewinnen:

- Unter den spezifischen Voraussetzungen und Randbedingungen an der Ofenanlage im Zementwerk Mergelstetten erweist sich der alleinige Betrieb der SCR-Anlage (ohne zugeschaltete SNCR-Anlage) als ökonomisch vorteilhaft.
- Der Kombinationsbetrieb SCR/SNCR mit Zugabe des Reduktionsmittels im kälteren Temperaturbereich im Wärmetauscher (Bühne 3) kann eine Alternative zum alleinigen Betrieb der SCR-Anlage darstellen; beispielsweise bei nachlassender Katalysatoraktivität oder zur NO_x -Vorentstickung bei hohen Konzentrationsspitzen.
- Die Wahl des Reduktionsmittels für die SCR-Reaktion (Harnstoff- oder Ammoniaklösung) spielt aufgrund vergleichbarer Minderungsraten und Molverhältnisse nur eine untergeordnete Rolle.
- Die Wahl des Reduktionsmittels für die SNCR-Anlage kann entscheidenden Einfluss auf die erforderlichen Verbrauchsmengen (und damit verbundenen Betriebskosten) haben; insbesondere wenn die jeweiligen Randbedingungen (Temperaturfenster, Verweilzeit etc.) ungünstig sind.

Inwieweit diese Sachverhalte auch auf andere Drehofenanlagen der Zementindustrie zutreffen, muss letztendlich allerdings verfahrensbedingt individuell und anlagenspezifisch ermittelt werden, da sich die jeweiligen Ausgangsbedingungen an den verschiedenen Standorten, z.B. im Hinblick auf Temperatur, Verweilzeiten und Abgaszusammensetzung, zum Teil erheblich unterscheiden.

Tabelle 6-7: NO_x-Minderungsraten und Molverhältnisse der verschiedenen Versuchseinstellungen

	100 % SCR-Betrieb SCR: Ammoniak oder Harnstoff	Mischbetrieb SNCR_{Bühne1,5} SNCR: Harnstoff SCR: Ammoniak	Mischbetrieb SNCR_{Bühne 2} SNCR: Harnstoff SCR: Ammoniak	Mischbetrieb SNCR_{Bühne 2} SNCR: Ammoniak SCR: Ammoniak	Mischbetrieb SNCR_{Bühne 3} SNCR: Ammoniak SCR: Harnstoff oder Ammoniak	100 % SNCR- Betrieb (mit an- schließender SCR- Durchströmung) SNCR: Harnstoff oder Ammoniak
NO _x -Gesamt- Minderungsrate	-	64 - 76 %	64 - 86 %	76 - 80 %	79 - 81 %	Harnstoff: 66 - 82 % NH ₃ : 68 - 79 %
NO _x -Minderung SNCR-Anlage	-	< 8 %	0 - 45 %	19 - 45 %	0 - 23 %	Harnstoff: 45 - 62 % NH ₃ : 14 - 62 %
NO _x -Minderung SCR-Reaktor	Harnstoff: 80 - 85 % NH ₃ : 73 - 84 %	63 - 77 %	56 - 80 %	63 - 75 %	Harnstoff (SCR): 76 - 80 % NH ₃ (SCR): 74 - 81 %	Harnstoff: 38 - 53 % NH ₃ : 37 - 68 %
Gesamt- Molverhältnis SNCR/SCR	-	2,0 - 2,7 / (3,4) ¹⁾	2,0 - 3,3 / (3,6) ¹⁾	1,3 - 1,6	Harnstoff (SCR): 0,8 - 1,3 NH ₃ (SCR): 1,0 - 1,1	Harnstoff: 1,5 - 3,4 NH ₃ : 0,9 - 1,7
Molverhältnis SCR	Harnstoff: 0,8 - 1,2 NH ₃ : 0,7 - 1,0	0,6 - 1,1 / (1,6) ¹⁾	0,3 - 0,9 / (1,7) ¹⁾	0,4 - 0,8	Harnstoff (SCR): 0,8 - 1,1 NH ₃ (SCR): 0,7 - 0,9	Harnstoff: 0,2 - 0,3 NH ₃ : < 0,1 - 0,6
NH ₃ -Gesamt- ausbeute	-	(20) ¹⁾ / 26 – 38 %	(19) ¹⁾ / 23 – 38 %	51 - 65 %	Harnstoff (SCR): 64 - 95 % NH ₃ (SCR): 69 - 82 %	Harnstoff: 24 – 44 % NH ₃ : 42 - 74 %

1) Hohes Molverhältnis aufgrund der Regelung nach Katalysatorlage 3 (d.h. der NO_x-Zielwert musste schon nach 3 Katalysatorlagen erreicht werden).

6.3 Reiner SCR-Betrieb

Im Rahmen der durchgeführten Betriebsversuche wurde an einzelnen Messtagen die SNCR-Anlage abgeschaltet und die NO_x -Minderung allein mit der SCR-Anlage durchgeführt. In **Bild 6-3** ist beispielhaft für einen Versuchstag (Messkampagne V) die Abnahme der NO_x -Konzentrationen an den verschiedenen Messstellen dargestellt - ausgehend von der Messstelle „Rohgas vor SCR“ über die Messstellen nach den einzelnen Katalysatorlagen bis zum Reingaskamin. Es ist erkennbar, dass bereits nach der zweiten Katalysatorlage ein NO_x -Niveau unterhalb von 200 mg/m^3 erreicht wird.

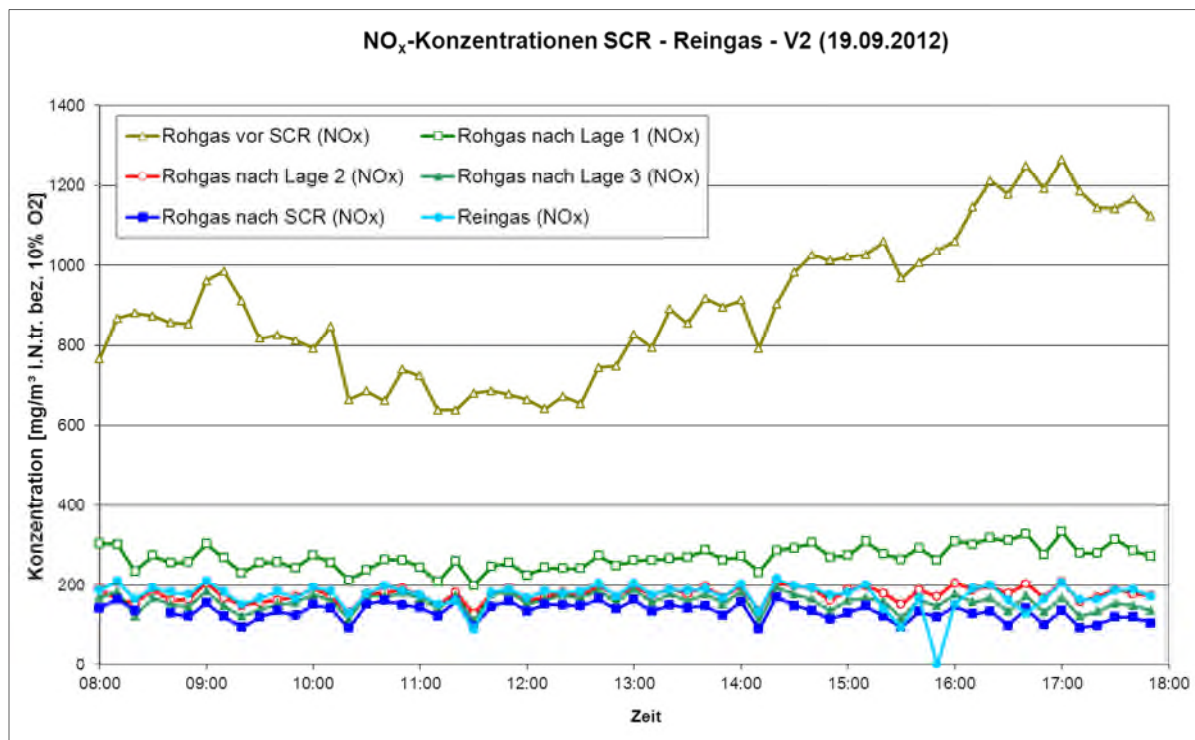


Bild 6-3 Abnahme der NO_x -Konzentration an den Messstellen vor SCR, nach den einzelnen Katalysatorlagen bis zum Reingaskamin bei alleinigem Betrieb der SCR-Anlage

Ergänzend dazu zeigt **Bild 6-4** nicht nur die NO_x -Konzentration vor und nach dem SCR-Reaktor, sondern auch die mit den Betriebsmessgeräten kontinuierlich ermittelte NH_3 -Konzentration vor und nach dem SCR-Reaktor sowie die eingedüste Reduktionsmittelmenge (Harnstofflösung). Dabei zeigen die Kurven der NO_x -Konzentration vor SCR und der eingedüsten Harnstofflösung einen nahezu parallelen Verlauf. Je nach eingedüster Harnstoffmenge bewegt sich die NH_3 -Konzentration im Rohgas vor SCR zwischen 200 und über 400 mg/m^3 und geht anschließend im SCR-Reaktor durch die NO -Abbaureaktionen auf ein Niveau unterhalb von 10 mg/m^3 zurück.

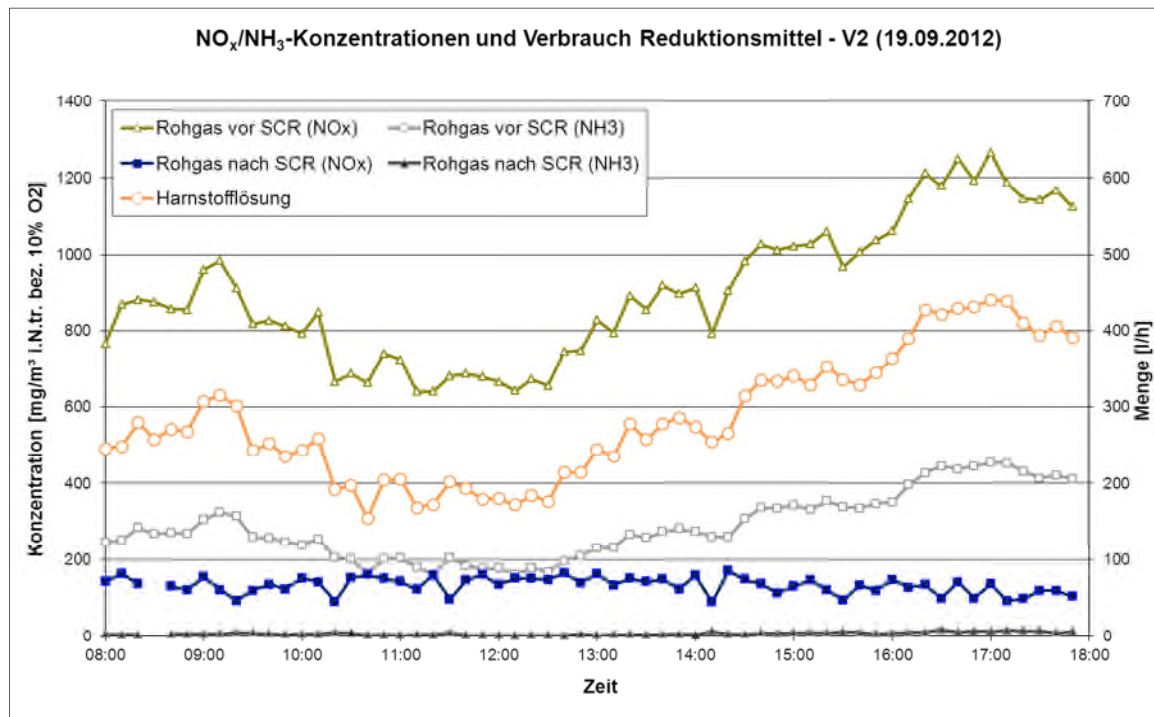


Bild 6-4 Abnahme der NO_x- und NH₃-Konzentration von der Messstelle „vor SCR-Reaktor“ bis zur Messstelle „nach SCR-Reaktor“ und eingedüste Reduktionsmittelmenge bei alleinigem Betrieb der SCR-Anlage

6.4 Einfluss auf weitere Abgaskomponenten

6.4.1 Quecksilber

Bei den durchgeführten Messkampagnen zeigte sich, dass der SCR-Katalysator die Bindungsform (Oxidationsstufe) des im Abgas enthaltenen Quecksilbers beeinflusst. Sogenannte Spezierungsmessungen für die Komponente Hg vor und nach dem SCR-Reaktor zeigten, dass bedingt durch Reaktionen am Katalysator der Anteil des ionisch gebundenen Quecksilbers zunimmt. Dieser Effekt ist bekannt und wurde bereits in der Literatur beschrieben [MAD 11]. Auch ergänzende Messungen im Reingas bestätigten dieses Phänomen und ergaben im Mittel einen Anteil von 90 % ionisch gebundenem Hg und von ca. 10 % elementarem Hg. Bei früheren Messungen (ohne SCR-Reaktor) an dieser Ofenanlage dominierte das elementare Hg bei den Gesamt-Hg-Emissionen (Anteil im Bereich von 80 %). Der Emissionsgrenzwert für Hg von 0,03 (TMW) bzw. 0,05 mg/m³ (HMW) wird sicher eingehalten. Dies ist dadurch möglich, dass im Direktbetrieb im erforderlichen Umfang Filterstaub aus dem Abgasfilter ausgeschleust wird und so der äußere Hg-Kreislauf begrenzt wird.

Eine Folge der Umwandlung von elementarem in ionisches Hg war, dass das anfangs installierte kontinuierlich arbeitende Hg-Messgerät keine plausiblen Messwerte mehr anzeigte (Minderbefunde). In Absprache mit der Genehmigungsbehörde wurde aus diesem Grund die SCR-Anlage zeitweise außer Betrieb genommen und stattdessen die NO_x-Emissionen mit der SNCR-Anlage gemindert (NO_x: 350 mg/m³; NH₃: 30 mg/m³). Nach Einbau eines neuen Hg-Messgerätes mit einem anderen Messprinzip wurde die SCR-Anlage wieder in Betrieb genommen. Mit dem neuen Gerät wird seitdem auch der erhöhte Anteil des ionisch gebundenen Quecksilbers erfasst. Das Gerät erwies sich bei den gegebenen Messbedingungen als kalibrierfähig.

6.4.2 Kohlenmonoxid

Bei allen Messkampagnen wurde die CO-Konzentration an verschiedenen Messstellen kontinuierlich gemessen. Es zeigte sich, dass der SCR-Katalysator die Höhe der CO-Konzentration kaum beeinflusst. Insgesamt liegen die CO-Emissionen (Reingas) dieser Ofenanlage auf einem sehr niedrigen Niveau mit Konzentrationen zwischen 100 und 400 mg/m³.

6.4.3 Schwefeldioxid

Das Niveau der SO₂-Konzentration im Rohgas der Ofenanlage des Zementwerks Mergelstetten ist sehr niedrig und liegt zumeist unter 10 mg/m³. Bei vergleichenden Messungen der SO₂-Konzentration vor und nach dem SCR-Reaktor wurde kein eindeutiger Einfluss des Katalysators auf die Höhe der SO₂-Abgaskonzentration festgestellt.

6.4.4 N₂O-Emissionen

Im Rahmen der letzten Messkampagne (Frühjahr 2013) wurde u.a. untersucht, ob bei der Anwendung der SCR-Technologie durch gegebenenfalls stattfindende (unerwünschte) Nebenreaktionen im Katalysator relevante Mengen an N₂O entstehen können. N₂O zählt aufgrund seines hohen Treibhauspotenzials zu den klimarelevanten Gasen. In der Literatur wird allerdings berichtet, dass das SCR-Verfahren praktisch keine oder allenfalls geringfügige zusätzliche N₂O-Emissionen verursacht [VDI 12], [SVO 06]. Grundsätzlich nimmt die N₂O-Bildung mit ansteigenden Temperaturen zu, d.h. z.B. im Temperaturbereich zwischen 300 und 400°C ist mit einer höheren N₂O-Bildung als bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C zu rechnen. In der Fachliteratur wird berichtet, dass bei einem Vergleich verschiedener Katalysatormaterialien die auch im Werk Mergelstetten verwendete Katalysatorart (V₂O₅ / WO₃ / TiO₂) eher eine geringe Tendenz zur N₂O-Bildung aufweist [SVO 06], die z.B. durch eine unvollständige Reduktionsreaktion ($4 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NO} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ N}_2\text{O} + 6 \text{ H}_2\text{O}$) verursacht werden kann.

Zur Messung der N₂O-Emissionen wurde über drei Messtage ein kontinuierlich arbeitendes FTIR-Messgerät im Reingaskamin installiert. In **Bild 6-5** ist beispielhaft das Ergebnis (als Halbstundenmittelwerte) eines Messtages dargestellt. Im Mittel über den Messzeitraum ist die gemessene Konzentration von ca. 10 mg/m³ gering – einzelne Messwerte erreichten bis zu 16 mg/m³. Die aus dem Zementwerk Mergelstetten vorliegenden N₂O-Messergebnisse liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die wenigen verfügbaren Ergebnisse von N₂O-Messungen an anderen Zementofenanlagen [VDZ 99]. Bei Anwendung des SNCR-Verfahrens mit dem Reduktionsmittel Harnstoff wurden in der Literatur aber auch etwas höhere Konzentrationen gemessen [KUP 92].

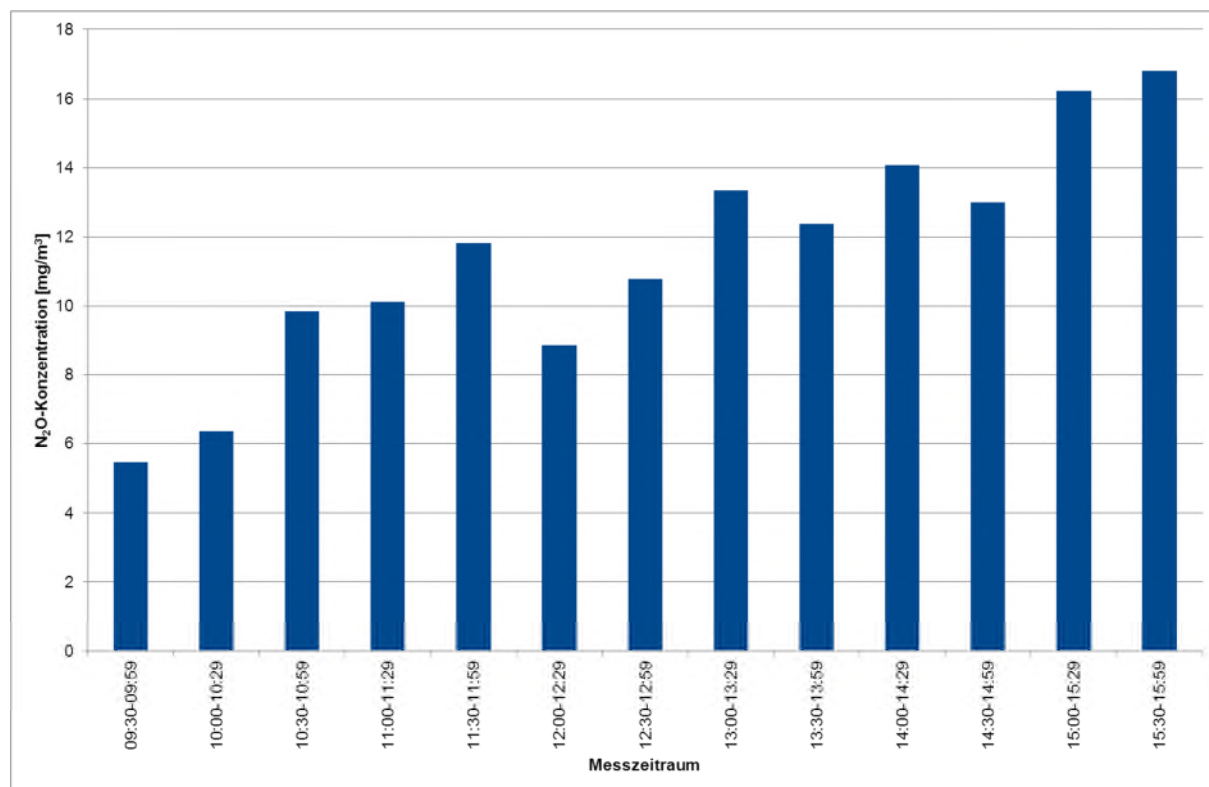


Bild 6-5 kontinuierlich gemessene N₂O-Konzentration (Halbstundenmittelwerte) Reingaskamin während eines Messtages (21.03.13)

6.4.5 Gesamtkohlenstoff

Die Abgaskonzentration von Gesamtkohlenstoff (ΣC) wurde bei der 5. und 6. Messkampagne vor und nach dem SCR-Reaktor sowie ergänzend dazu am Reingaskamin kontinuierlich gemessen. Dabei zeigte sich eine Abnahme der Konzentration der Kohlenwasserstoffe (ausgehend von einem Niveau zwischen 10 und 20 mg/m³) von zumeist über 70 %. Kurzkettenige Verbindungen (C₁/C₂) werden dabei in einem deutlich geringeren Ausmaß abgebaut. Die Ergebnisse sind im Einklang mit Messungen an anderen SCR-Anlagen, bei denen ebenfalls ein Rückgang der Emissionen von organischen Verbindungen von 60 - 75 % festgestellt wurde [LEI 06], [ZUR 13].

6.4.6 Organische Verbindungen bzw. Verbindungsklassen

Bei der 5. und 6. Messkampagne wurde durch Messungen vor und nach dem SCR-Reaktor untersucht, ob der Katalysator zu einem Abbau von organischen Verbindungen (von Verbindungsklassen/Summenparametern und auch Einzelverbindungen) beiträgt. Das Abgas hat an diesen Messstellen die zuvor erwähnten hohen Staubbeladungen. Für diese Messbedingungen gibt es keine Referenzmessverfahren, die in DIN-Normen oder VDI-Richtlinien beschrieben sind. Daher erfolgten die Messungen an den Rohgasmessstellen in Anlehnung an die anerkannten Messverfahren für Reingasmessungen, d.h. bei der Probenahme musste zusätzlich insbesondere eine effektive Abscheidung des Staubs gewährleistet werden.

Je nach Verbindungsklasse wurden unterschiedliche Effekte festgestellt, die folgendermaßen zusammengefasst werden können:

6.4.6.1 Dioxine und Furane

Für die Stoffklasse der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) wurde bei den Messungen vor und nach dem SCR-Reaktor ein ca. 50 - 60%iger Abbau festgestellt, z.B. ausgehend von Konzentrationen um $0,1 \text{ ng/m}^3$ auf $< 0,05 \text{ ng/m}^3$. Die am Reingaskamin gemessenen Konzentrationen lagen nochmals um Größenordnungen niedriger ($< 0,001 \text{ ng/m}^3$). Diese Ergebnisse sind im Einklang mit Messungen an anderen SCR-Anlagen.

6.4.6.2 Polychlorierte Biphenyle

Bei der 5. und 6. Messkampagne wurde die Abgaskonzentration von polychlorierten Biphenylen (PCB) vor und nach dem SCR-Reaktor sowie im Reingaskamin gemessen (Summe PCB nach WHO). Es zeigte sich, dass am Katalysator ein gewisser Abbau (< 10 bis > 30 %) von PCB stattfindet, ausgehend von Konzentrationen vor dem SCR-Reaktor unterhalb von $0,02 \text{ ng/m}^3$. Am Reingaskamin wurde ein deutlich niedrigeres Emissionsniveau gefunden ($< 0,003 \text{ ng/m}^3$).

6.4.6.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Auch für die Verbindungsklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) wurde bei dem 5. und 6. Betriebsversuch ein Abbau von ca. 90 % festgestellt (Summe PAH nach EPA), ausgehend von Konzentrationen vor dem SCR-Reaktor um $70 - 90 \mu\text{g/m}^3$. Am Reingaskamin lagen die PAH-Konzentrationen deutlich niedriger bei $< 5 \mu\text{g/m}^3$.

6.4.6.4 Benzol

In der Verbindungsklasse der BTXE hat die kanzerogene Komponente Benzol eine besonders hohe Umweltrelevanz. Sowohl bei der 5. als auch bei der 6. Messkampagne zeigte sich eine signifikante Verringerung der Benzol-Konzentration von der Messstelle vor SCR-Reaktor zur Messstelle nach dem SCR-Reaktor. Die erreichten Minderungsraten lagen bei der 5. und 6. Kampagne in etwas unterschiedlichen Bereichen, und zwar zwischen 46 und 48 % bei der 5. und zwischen 17 und 43 % bei der 6. Messkampagne, ausgehend von Konzentrationen $< 2 \text{ mg/m}^3$ vor dem SCR-Reaktor. Am Reingaskamin wurden Konzentrationen $< 0,6 \text{ mg/m}^3$ gemessen.

6.5 Begleitende Feststoffanalysen

Bei fünf der sechs durchgeführten Betriebsversuche wurden Staubmessungen an verschiedenen Rohgasmessstellen durchgeführt, und zwar vor und nach dem SCR-Reaktor sowie nach den einzelnen Katalysatorlagen. Die gemessenen Staubkonzentrationen (siehe **Tabelle 6-8**) liegen überwiegend im Bereich zwischen 80 und 85 g/m^3 und zeigen dabei nur relativ geringe Schwankungen.

Tabelle 6-8 Gemessene Rohgasstaubkonzentrationen an verschiedenen Messstellen aus den Messkampagnen I - V

Versuchszeitraum		Staubkonzentration [g/m ³] (N.,tr.)
Oktober 2012	Rohgasstaub vor SCR	Ø 79
	Rohgasstaub nach SCR	Ø 87
	Katalysatorlage 1	92
	Katalysatorlage 2	96
	Katalysatorlage 3	95
März 2012	Rohgasstaub vor SCR	Ø78
Oktober 2011	Rohgasstaub vor SCR	Ø 82
Mai 2011	Rohgasstaub vor SCR	[Ø 53] ¹⁾
	Rohgasstaub nach SCR	Ø 85
Oktober 2010	Rohgasstaub vor SCR	Ø 80
	Rohgasstaub nach SCR	Ø 84

1) Werte zum Teil nicht plausibel

Proben des Rohgasstaubes und z.T. auch des Gesamtfilterstaubes wurden anschließend auf den Gehalt verschiedener Spurenelemente, nämlich Hg, As, Cd und TI, untersucht. Diese Spurenelemente könnten als sogenannte „Katalysatorgifte“ für DeNO_x-Katalysatoren wirken und damit zu einer vorzeitigen Deaktivierung des SCR-Katalysators führen.

Tabelle 6-9 Spurenelementmetallgehalte in den Rohgasstäuben – Ergebnisse aus den Messkampagnen I - V

Versuchszeitraum		Hg [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	TI [mg/kg]
Oktober 2012	Rohgasstaub vor SCR	0,61 / 0,34	4,5 / 3,9	0,90 / 1,1	8,6 / 6,8
	Rohgasstaub nach SCR	0,69 / 1,1	4,5 / 4,0	0,89 / 0,97	5,5 / 6,0
	Gesamtfilterstaub ¹⁾	1,3 - 1,7	4,7 - 4,9	0,81 - 0,97	4,5 - 5,8
März 2012	Rohgasstaub vor SCR	0,52 - 0,71	3,4 - 5,0	0,72 - 1,2	6,7 - 12
	Gesamtfilterstaub ¹⁾	1,0 - 1,9	3,5 - 4,8	0,66 - 1,1	3,5 - 6,6
Oktober 2011	Rohgasstaub vor SCR	0,21 - 0,36	4,2 - 5,4	0,84 - 1,4	3,7 - 6,5
	Gesamtfilterstaub ¹⁾	0,43 - 1,1	3,9 - 6,0	0,50 - 1,4	1,9 - 6,0
Mai 2011	Rohgasstaub vor SCR	0,81 - 1,5	< 1,0 - 5,9	0,46 - 1,1	0,72 - 7,4
	Rohgasstaub nach SCR	0,52 - 0,85	< 1,0	0,05 - 0,09	0,60 - 0,81
Oktober 2010	Rohgasstaub vor SCR	0,89 / 1,0	3,0 / 3,2	1,3 / 1,3	8,6 / 9,5
	Rohgasstaub nach SCR	1,1 / 0,95	3,9 / 3,0	1,5 / 1,4	8,6 / 10

As-, Cd-, TI-Analyse: AAS / ICP-MS

Hg-Analyse: FI-CV-AAS

1) Gesamtfilterstaub: Filterstaub, VDK-Staub und SCR-Staub

Die in den Stäuben festgestellten Gehalte (siehe **Tabelle 6-9**) bewegen sich aber (auch längerfristig gesehen) in einem üblichen Bereich.

Darüber hinaus wurden einzelne Stäube mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auf Alkalien, sowie Phosphat (angeg. als P_2O_5) und Sulfat (angeg. als SO_3) untersucht (siehe **Tabelle 6-10**), die ebenfalls zu einer Deaktivierung von $DeNO_x$ -Katalysatoren führen können.

Tabelle 6-10 (Teil-)Ergebnisse der Rohgasstaubanalysen (RFA) - Messkampagnen I – III

		P_2O_5 [M.-%]	SO_3 [M.-%]	K_2O [M.-%]	Na_2O [M.-%]
Oktober 2011	Rohgasstaub vor SCR Ø	< NWG – 0,08	< NWG – 2,5	< NWG – 0,80	< NWG – 0,12
	GesamtfILTERstaub Ø	< NWG - 0,07	< NWG - 0,53	< NWG - 0,83	< NWG - 0,05
Mai 2011	Rohgasstaub vor SCR Ø	0,06	0,47-0,82	0,84-0,98	0,0-0,06
	Rohgasstaub nach SCR Ø	0,06	0,44-0,66	0,65-0,79	0,04-0,05
Oktober 2010	Rohgasstaub vor SCR Ø	0,07	0,35-0,57	0,94-1,00	0,04-0,07
	Rohgasstaub nach SCR Ø	0,07	0,34-0,49	0,96-1,10	0,03-0,05

In gleicher Art wurden auch die während der Betriebsversuche beprobten Ofenmehle auf die Gehalte der potenziellen Katalysatorgifte untersucht. Auch hier bewegten sich die gefundenen Gehalte der Spurenelemente (siehe **Tabelle 6-11**) bzw. von Phosphat, Sulfat und Alkalien (siehe **Tabelle 6-12**) in einem für Stäube und Mehle aus dem Klinkerbrennprozess üblichen Bereich [LOC 00]. Da bisher noch keine Langzeiterfahrungen über den Einsatz von SCR-Katalysatoren im Klinkerbrennprozess vorlagen, ist eine Bewertung der Gehalte von potenziellen Katalysatorgiften in den beprobten Stäuben und Mehlen schwierig. Durch die im Rahmen des Demonstrationsprojektes gesammelten Analysenwerte wäre es bei einer möglicherweise auftretenden vorschnellen Deaktivierung aber im Nachhinein möglich, gewisse Schadensmechanismen zu identifizieren und dann gezielte Untersuchungen anzustellen.

Tabelle 6-11 Ergebnisse der Ofenmehlanalysen (Spurenelemente) - Messkampagnen I – V

Versuchszeitraum	Hg [mg/kg]	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Tl [mg/kg]
Oktober 2012	0,17 - 0,21	3,4 - 3,8	0,20 - 0,24	0,55 - 0,68
März 2012	0,19 - 0,28	2,7 - 4,3	0,29 - 0,39	0,76 - 1,4
Oktober 2011	0,12 - 0,20	3,7 - 4,4	0,27 - 0,35	0,25 - 0,65
Mai 2011	0,10 - 0,14	5,3 - 6,5	0,23 - 0,37	0,30 - 0,52
Oktober 2010	0,22 / 0,36	3,7 / 3,4	0,41 / 48	0,20 / 0,23

As-, Cd-, Tl-Analyse: AAS / ICP-MS
Hg-Analyse: FI-CV-AAS

Tabelle 6-12 Ergebnisse der Ofenmehlanalysen (RFA) - Messkampagnen I – III

Versuchszeitraum	Ofenmehl nach Silo			
	P ₂ O ₅ [M.-%]	SO ₃ [M.-%]	K ₂ O [M.-%]	Na ₂ O [M.-%]
Oktober 2011 Ø	0,06	0,12-0,15	0,54-0,56	0,03
Mai 2011 Ø	0,05-0,06	0,18-0,24	0,47-0,58	0,02-0,03
Oktober 2010 Ø	0,07	0,1-0,20	0,67-0,69	0,03-0,04

An der Ofenanlage im Zementwerk Mergelstetten werden im Direktbetrieb Filterstäube ausgeschleust. Dies hat wahrscheinlich auch dazu beigetragen, dass im Projektzeitraum keine Deaktivierungseffekte durch Katalysatorgifte festgestellt wurden, da die Kreisläufe flüchtiger Schwermetalle (Quecksilber, Thallium) wirksam begrenzt werden. Bei SCR-Pilotversuchen an anderen Ofenanlagen der Zementindustrie war u.a. eine Deaktivierung durch das Katalysatorgift Thallium festgestellt worden [MAU 12].

Darüber hinaus wurde der Ammoniumgehalt der bei den Betriebsversuchen beprobten Stäube und Mehle bestimmt. Diese Untersuchungen werden in der Regel bei SNCR- und SCR-Versuchen einbezogen, um die Ausbildung eines Ammoniumkreislaufs beurteilen zu können. Werden Ammoniak und Ammoniumverbindungen an den Filterstäuben abgeschieden und die Stäube wieder über das Ofenmehlsilo in den Prozess zurückgeführt, so bildet sich ein sogenannter „äußerer Kreislauf“ aus. Wird dieser Kreislauf nicht ausreichend entlastet (z.B. durch Ausschleusen von Abgasfilterstäuben), kommt es zu einer Anreicherung von Ammoniumverbindungen im äußeren Kreislauf. Dadurch könnte eventuell die Verwertung von ausgeschleusten Stäuben, z.B. in der Zementmahlung, eingeschränkt werden, da die Produktqualität des Zements nicht beeinträchtigt werden darf. Die Ergebnisse der durchgeführten Ammoniumbestimmungen sind in **Tabelle 6-13** zusammengestellt. Bei diesen Analysen wurde nur das leicht freisetzbare bzw. oberflächlich gebundene Ammonium bestimmt (Freisetzung durch NaOH-Zugabe und Wasserdampfdestillation). Erwartungsgemäß zeigten sich bei den Rohgasstäuben vor SCR (bedingt durch die hohen NH₃-Konzentrationen im Rohgas vor SCR) höhere Gehalte als bei den Stäuben nach den Katalysatorlagen bzw. nach dem SCR-Reaktor. Die Gehalte in den Filterstäuben und im Ofenmehl blieben gering, so dass es offensichtlich keine deutlichen Anreicherungen von Ammoniumverbindungen im Prozess gab. Damit sind nachteilige Auswirkungen auf den Produktionsprozess (z.B. durch eine Verschlechterung der Produktqualität) durch die Anwendung des SCR-Verfahrens an dieser Ofenanlage nicht absehbar, weil die Ausbildung von Ammoniumkreisläufen durch den Reaktor unterbrochen wird.

Tabelle 6-13 Ergebnisse der NH_4^+ -Bestimmungen an Stäuben und Ofenmehl (Messkampagne I-VI)

Versuchszeitraum	Probenart	NH_4^+ -Gehalt [mg/kg]
März 2013	Gesamtfilterstaub	13 - 66
Oktober 2012	Rohgasstaub vor SCR	82 / 61
	Rohgasstaub nach SCR	18 / 28
	Gesamtfilterstaub	23 - 25
	Katalysatorlage 1	56
	Katalysatorlage 2	45
	Katalysatorlage 3	37
März 2012	Ofenmehl	15 - 25
	Rohgasstaub vor SCR	19 - 123
	Gesamtfilterstaub	17 - 84
Oktober 2011	Ofenmehl	17 - 24
	Rohgasstaub vor SCR	47 - 95
	Gesamtfilterstaub	26 – 218*
Mai 2011	Ofenmehl	35 – 115 *
	Rohgasstaub vor SCR	15 - 79
	Rohgasstaub nach SCR	13 - 20
Oktober 2010	Ofenmehl	19 - 25
	Rohgasstaub vor SCR	43 / 58
	Rohgasstaub nach SCR	16 / 29
	Ofenmehl	13

* Versuch mit Betrieb von 2 Mahltrocknungsanlagen und erhöhtem NH_3 -Schlupf. Dadurch resultierten höhere Ammoniumanreicherungen in den Filterstäuben und im Ofenmehl.

6.6 Erfassung des Druckverlustes und des elektrischen Energiebedarfs des SCR-Reaktors

Der langfristige Verlauf des Druckverlustes des SCR-Reaktors bzw. an den einzelnen Katalysatorlagen ist in **Kap. 4.4** und **5.3** dargestellt. Die nachfolgende **Tabelle 6-14** zeigt die entsprechenden Werte bei den durchgeführten Betriebsversuchen. Die erhöhten Werte von ca. 4 mbar deuteten bereits bei den einzelnen Versuchen auf die Notwendigkeit der Regenerierung bzw. den Austausch einzelner Katalysatorlagen hin. Generell handelt es sich bei den Daten in Tabelle 6-14 um punktuelle Messungen, die in mehreren Fällen im Anschluss an die Betriebsmessungen durch Austausch einzelner Lagen oder Behebung der Druckluftleckagen korrigiert wurden. Insofern lassen die aufgelisteten Druckverlustdaten die mögliche Schwankungsbreite während des Anlagenbetriebs erkennen, ein zeitlicher Trend kann jedoch aus diesen Daten nicht abgeleitet werden.

Tabelle 6-14 Druckverlust des SCR-Reaktors bei den durchgeführten Messkampagnen

	Δp Lage 1 [mbar]	Δp Lage 2 [mbar]	Δp Lage 3 ¹⁾ [mbar]	Δp Lage 4 [mbar]	Δp gesamt [mbar]
Ø März 2013	1,7	1,4	2,8	1,1	7,1
Ø Oktober 2012	1,2	1,5	4,1	1,1	8,6
Ø Oktober 2011	0,7	1,7	3,9 ¹⁾	0,9	8,0
Ø Mai 2011	0,8	1,7	1,3	0,9	5,9
Ø Oktober 2010	2,2	1,2	1,0	1,5 ²⁾	5,4

1) Starker Druckverlustanstieg im Versuchszeitraum nach dem Offline-Cleaning

2) Leckage am Druckluftschlauch

Ergänzend dazu wurde bei den durchgeführten Betriebsversuchen der Strombedarf der SCR-Anlage erfasst. Den größten Anteil der Betriebskosten bei Einsatz der SCR-Technologie stellen die Stromkosten für das zusätzliche Abgasgebläse sowie für die Erzeugung von Druckluft zur Abreinigung der Katalysatorwaben dar. Unter der Überschrift „SCR E-Station“ sind die sonstigen kleineren Stromverbraucher (kleinere Antriebe, Sperrluftgebläse, etc.) zusammengefasst. Je geringer der Druckverlust über die Katalysatorlagen und je effizienter und optimierter die Abreinigung ist, desto geringer ist der Strombedarf. In der nachfolgenden **Tabelle 6-15** ist der durchschnittliche Strombedarf der SCR-Anlage bzw. der einzelnen Verbraucher an den jeweiligen Messtagen dargestellt. Neben dem Verbrauch an Reduktionsmittel und der Standzeit der Katalysatorlagen geht dieser Wert wesentlich in die Berechnung der Betriebskosten für das SCR-Verfahren ein (siehe **Kap. 8**).

Tabelle 6-15 Elektrischer Strombedarf der SCR-Anlage - Messkampagnen I – VI

		SCR-Gebläse Nr. 151 Ø kW	SCR E-Station Nr. 152 Ø kW	Kompressoren 1 / 2 / 3 Ø kW	Gesamt- verbrauch Ø kW
März 2013					
19./20.03.	08:00 - 08:00	272	21	110 / 0 / 0	404
20./21.03.	08:00 - 08:00	259	21	108 / 0 / 0	387
21./22.03.	08:00 - 08:00	272	21	106 / 0 / 0	399
September 2012					
18.09.	09:00 - 19:00	275	23	85 / 0 / 168	551
19.09.	09:00 - 19:00	303	23	87 / 0 / 177	589
20.09.	09:00 - 19:00	311	23	87 / 0 / 178	598
März 2012					
20./21.03.	08:00 - 08:00	236	20	79 / 0 / 175	508
21./22.03.	08:00 - 08:00	242	20	79 / 0 / 177	518
22./23.03.	08:00 - 08:00	243	20	79 / 0 / 179	522
Oktober 2011					
12.10.	08:00 - 18:00	288	21	149 / 188 / 184	830
13.10.	08:00 - 18:00	305	21	147 / 190 / 186	848
14.10.	08:00 - 18:00	298	20	146 / 190 / 186	840
Mai 2011					
11.05.	08:00 - 18:00	213	18	128 / 195 / 0	554
12.05.	08:00 - 18:00	239	16	128 / 194 / 0	577
17.05.	08:00 - 18:00	193	21	134 / 204 / 0	552
18.05.	08:00 - 18:00	197	20	131 / 199 / 0	547
Oktober 2010					
05.10.	08:00 - 18:00	195	12	137 / 181 / 0	525
06.10.	08:00 - 18:00	225	12	136 / 183 / 0	556

7 Verfügbarkeit der Anlage

Wie bereits in **Kap. 5** dargestellt, musste der Betrieb der SCR-Anlage in den ersten Monaten nach der Inbetriebnahme aus unterschiedlichen Gründen mehrfach unterbrochen werden, sodass in dieser Betriebsphase nur eine sehr unbefriedigende Verfügbarkeit erzielt wurde. Letztlich wurde nach einer umfangreichen Ertüchtigung im November 2011, während der zwei Katalysatorlagen ersetzt wurden, ein weitgehend konstanter Betrieb erreicht.

Die im Anschluss an diese Ertüchtigung erzielten Betriebsergebnisse sind in **Bild 7-1** ausgewiesen, in dem die Tagesmittelwerte der NO_x - und NH_3 -Emissionen aufgetragen sind. Deutlich zu erkennen sind zwei kurze Betriebsphasen im September 2012 sowie eine weitere im Mai 2013, in denen die SCR-Anlage jeweils kurzzeitig außer Betrieb genommen wurde. Ursache des ersten Stillstandes war der Austausch der weitgehend deaktivierten obersten Lage gegen regenerierte Katalysatormodule.

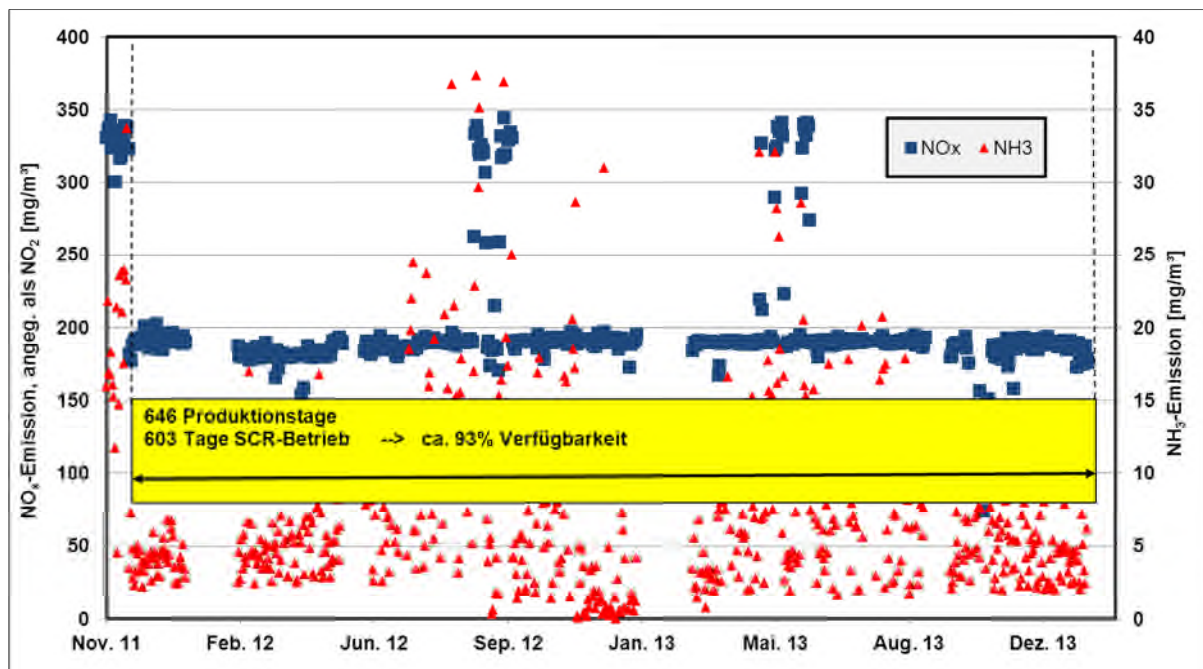


Bild 7-1 Tagesmittelwerte der NO_x - und NH_3 -Emission nach Ertüchtigung der SCR-Anlage im November 2011

Bei diesem Austausch wurden die Heißluftbläser des Abreinigungssystems teilweise unkorrekt ausgerichtet, weshalb bereits nach wenigen Betriebstagen ein erneuter Kurzstillstand notwendig wurde, um diesen Montagefehler zu korrigieren. Obwohl die eigentlichen Korrekturmaßnahmen nur zwei Tage in Anspruch nahmen, musste die SCR-Anlage für ca. eine Woche außer Betrieb genommen werden, da sowohl das Auskühlen als auch das Wiederaufheizen nach erfolgter Reparatur jeweils ca. 2 - 3 Tage in Anspruch nehmen.

Ähnliches gilt auch für den im Mai 2013 zu erkennenden Kurzstillstand der SCR-Anlage, der im Wesentlichen nur einer Begehung zur Klärung der Ursache eines zuvor beobachteten Druckverlustes diente. Durch die notwendige Abkühl- und Wiederaufheizphase kam es jedoch auch hier zu einem fast einwöchigen Ausfall der SCR-Anlage.

Wie in **Bild 7-1** zu erkennen, wurde auf Grund der genannten Betriebsunterbrechungen in den dargestellten ca. eineinhalb Betriebsjahren eine Verfügbarkeit von ca. 93 % erreicht. Verglichen mit den Betriebsergebnissen in unmittelbarem Anschluss an die Inbetriebnahme stellt dies eine erhebliche Steigerung dar - dennoch ist dieses Ergebnis noch verbesserungsbedürftig.

Die Verfügbarkeit der SCR-Anlage über den gesamten Projektzeitraum ist in der nachfolgenden **Tabelle 7-1** dargestellt. Wie bereits erwähnt, wurde im Jahr 2012 bereits ein weitgehend störungsfreier Betrieb der SCR-Anlage erreicht, d.h. die aufgetretenen Stillstände waren bedingt durch die regelmäßig erforderlichen Reinigungs- und Wartungsarbeiten. Im Jahr 2011 wurde die SCR-Anlage für mehrere Wochen abgeschaltet, weil während des Katalysatorbetriebs keine zuverlässige Hg-Emissionsmessung möglich war (siehe **Kap. 6.4.1**). Nach Installation eines neuen Gerätes zur kontinuierlichen Hg-Messung wurde die SCR-Anlage wieder in Betrieb genommen. Ohne diese Abschaltung wäre in diesem Jahr eine Verfügbarkeit von 75-80% erreicht worden.

Tabelle 7-1 Verfügbarkeit der SCR-Anlage im Zeitraum vom 2010-2012

Jahr	Produktionstage der Drehofenanlage	SCR-Betriebstage	Verfügbarkeit der SCR-Anlage
2010	231	139	60 %
2011	259	170	66 % (75 – 80 %*)
2012	306	284	93 %
2013	281	261	93 %

* Diese Verfügbarkeit ergibt sich, wenn man die Stillstandszeit, die auf die mit der Genehmigungsbehörde vereinbarte Abschaltung der SCR-Anlage aufgrund der fehlerhaften Quecksilbermessung zurückgeht, nicht berücksichtigt.

Mit den seit der Inbetriebnahme gesammelten Erfahrungen und einer vorausschauenden Instandhaltungsstrategie sollte es in den kommenden Jahren gelingen, die bisherigen Einschränkungen der Anlagenverfügbarkeit weitgehend zu vermeiden. Dementsprechend sollte auch stets eine Ersatzlage bevorratet werden, um bei einem notwendigen Wechsel einer Katalysatorlage die Stillstandszeiten möglichst kurz zu halten. Dennoch kann auch zukünftig nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass während der Produktionszeit des Drehofens ein Problem an der SCR-Anlage auftritt, dem nur mit Begehung der Anlage begegnet werden kann. In einem solchen Fall wird unabhängig von dem eigentlichen Reparaturaufwand ein mindestens fünf bis sechstägiger Anlagenstillstand unvermeidbar, da die notwendige Abkühl- und Wiederaufheizphase (siehe **Kap. 5.5.5**) im Hinblick auf die Arbeitssicherheit und eine Gefährdung der Katalysatorelemente nicht verkürzt werden kann.

Aus den obigen Daten zur Verfügbarkeit der SCR-Anlage und in Kenntnis der erforderlichen An- und Abfahrzeiten wird erkennbar, dass im Genehmigungsbescheid für die Ofenanlage eine geeignete Regelung über die zulässigen Stillstandszeiten der SCR-Anlage festgelegt werden muss. In diesen Zeiträumen können die Emissionsgrenzwerte der Ofenanlagen, die die SCR-Technik nutzen, nicht eingehalten werden. Im Rahmen der Möglichkeiten der

17. BImSchV ist daher eine Konzeption festzulegen, die ein Abweichen von festgesetzten Emissionsgrenzwerten für den Zeitraum der Stilllegungs- und Anfahrphasen ermöglicht. Für den Zeitraum des Demonstrationsvorhabens wurde daher eine Regelung vereinbart und im Anschluss befristet fortgeschrieben, nach der im Falle eines technisch nicht vermeidbaren Ausfalls der SCR-Anlage vorübergehend auch ein Betrieb der SNCR-Einrichtung möglich war (Rückfallwerte: NO_x : 350 mg/m^3 ; NH_3 : 30 mg/m^3). Für diesen Betriebszeitraum wurde hinsichtlich der NO_x -Emissionen ein Grenzwert von 350 mg/m^3 festgelegt, der an der Mergelstetener Ofenanlage ohne erhöhten NH_3 -Schlupf mit der nicht-katalytischen DeNO_x-Einrichtung bei Einsatz von alternativen Brennstoffen sichergestellt werden kann. Auch in zukünftigen Genehmigungsbescheiden für den Betrieb einer SCR-Anlage wird eine solche praxisnahe Regelung nach § 24 der 17. BImSchV notwendig sein, um Stillstände der SCR-Anlage mit den technischen Erfordernissen hinsichtlich Emissionsgrenzwert und Dauer in Einklang zu bringen.

8 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Da die Verminderung der NO_x- und NH₃-Emissionen nicht unmittelbar kostenmäßig bewertet werden kann und auf mittlere Sicht auch die diesbezüglichen Genehmigungsaufgaben weitgehend entkoppelt von der Einsatzrate an alternativen Brennstoffen gesehen werden, werden unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit im Folgenden nur die Investitions- und Betriebskosten der SCR-Anlage betrachtet.

Die Investitionskosten für die SCR-Anlage im Zementwerk Mergelstetten betragen insgesamt rund 10,7 Mio. €, wobei eine maximale Abgasmenge von 220.000 m³/h (N., tr.) zu Grunde gelegt wurde. Diese Investition ist jedoch nur eingeschränkt auf weitere Projekte übertragbar, da zum einen ursprüngliche Unsicherheiten bei der Reaktorauslegung durch entsprechende Reserven ausgeglichen wurden und zum anderen die Anlage in einen relativ beengten Bestand eingeplant werden musste. Die Aufwendungen für diese Einbindung können einen erheblichen Anteil an der Gesamtinvestition ausmachen und müssen im Einzelfall standortspezifisch ermittelt werden.

Die Betriebskosten lassen sich im Wesentlichen in drei Blöcke unterteilen:

- Aufwendungen für Wartung und Ersatz der Katalysatoren,
- Kosten des elektrischen Energiebedarfs sowie
- Bedarf an Ammoniak- oder Harnstofflösung als Reduktionsmittel.

8.1 Ersatz der Katalysatoren

Der Ersatzbedarf an Katalysatorelementen war in den ersten drei Betriebsjahren relativ hoch (vergl. **Kap. 5.5.3**), wird jedoch aus heutiger Sicht in Zukunft geringer ausfallen. Dabei ist zum einen zu berücksichtigen, dass die bisher vorgenommenen Ersatzmaßnahmen teilweise auch Testcharakter hatten, da sie sowohl der Erprobung unterschiedlicher Katalysatorbauarten als auch verschiedener Regenerationsmöglichkeiten dienten. Außerdem wurde im August 2012 mittels automatischer Wassereindüsung die Betriebstemperatur des Reaktors auf max. 380 °C eingeschränkt, wodurch eine langsamere Deaktivierung der Katalysatoren erreicht wurde. Auf Grund der bisher relativ kurzen Betriebsdauer mit verringerter Betriebstemperatur lassen sich noch keine verbindlichen Aussagen über den Erfolg dieser Maßnahme ableiten, doch die bisherigen Betriebserfahrungen sind durchaus positiv und bestätigen die ursprüngliche Erwartung, dass zukünftig jährlich eine der vier Lagen des Katalysators ersetzt werden muss. Damit ergeben sich unter den Randbedingungen des Werkes Mergelstetten incl. der Aufwendungen für die notwendigen Reinigungs- und Montagearbeiten spezifische Kosten von ca. 0,30 €/t Klinker.

Nach den geschilderten Problemen mit regenerierten Katalysatorlagen (vergl. **Kap. 5.5.4**) werden bis auf weiteres deaktivierte Katalysatoren durch neue Module ersetzt. Es ist aber nicht auszuschließen, dass zukünftig erneut eine Regeneration erwogen wird, sofern eine mechanische Schwächung der keramischen Elemente durch eine veränderte Regenerations-technik ausgeschlossen werden kann. In diesem Fall würde sich gegenüber den o.g. Kosten ein Einsparpotenzial von ca. 30 - 40 % ergeben, zumal nach Erfahrungen aus dem Kraftwerksbereich auch eine mehrmalige Regeneration grundsätzlich möglich sein sollte.

8.2 Elektrischer Energiebedarf

Der Betrieb der SCR-Anlage führt zu einem erheblichen Mehrbedarf an elektrischer Energie für die Klinkerproduktion. Wie in **Kap. 6.6** aufgeführt, ist bei der High-Dust-Schaltung der größte Strombedarfsposten von ca. 260 kW durch die Heißluft-Kompressoren des Druckluft-Abreinigungssystems gegeben. Dieser Wert kann zwar durch eine bedarfsoptimierte Ansteuerung der einzelnen Bläser eventuell noch geringfügig korrigiert werden, doch das qualitative Bild wird sich dadurch nicht ändern.

Der zweite große Stromverbraucher ist das Abgasgebläse der SCR-Anlage, dessen Stromaufnahme bei vier installierten Lagen und einem Gesamtdruckverlust der SCR-Anlage von 6 - 7 mbar ca. 200 kW beträgt. Dies setzt jedoch eine einwandfreie Funktion des Abreinigungssystems voraus, da ein erhöhter Druckverlust auch zu einem entsprechend gesteigerten Strombedarf des Gebläses führen kann. Damit erklären sich auch die bei den Messkampagnen der FIZ GmbH dokumentierten teilweise deutlich höheren Verbrauchswerte in **Tabelle 6-15**, die nicht in jedem Fall den inzwischen erreichten stationären Betriebszustand (siehe **Tabelle 8-1**) widerspiegeln, sondern vielmehr auch den möglichen Mehrbedarf bei unzureichender Funktion des Reinigungssystems erkennen lassen. Umgekehrt sind die gegenüber den stationären Werten deutlich verminderten Verbrauchsdaten des Versuchs im März 2013 auf den versuchsweisen Betrieb mit nur einem aktiven Kompressor zurückzuführen, bei dem jedoch kein langfristig stabiler Betrieb möglich war.

Tabelle 8-1 Elektrischer Energiebedarf für den stationären Betrieb der SCR-Anlage des Zementwerkes Mergelstetten mit vier bestückten Lagen (Auswertung kontinuierlicher Betriebsmessungen)

Aggregat	elektrischer Energiebedarf	
	[kW]	[kWh/t Klinker]
Heißluft-Kompressoren	260	2,6
SCR-Abgasgebläse	200	2,0
andere Verbraucher (Zerstäubungsluft, Staubtransport)	40	0,4
gesamt:	500	5,0

Bei den in obiger **Tabelle 8-1** aufgeführten "anderen Verbrauchern" ist ein etwas höherer Wert als in der entsprechenden Spalte der **Tabelle 6-15** zu finden, weil während den Betriebsmessungen die Druckluftherzeugung für die NH₃-Eindüsung nicht erfasst wurde. In Summe ergibt sich durch den vierlagig bestückten SCR-Reaktor ein zusätzlicher spezifischer Strombedarf von ca. 5 kWh/t Klinker.

Für zukünftige Neuanlagen ist gegenüber den in Mergelstetten ermittelten Strombedarfsdaten ein deutliches Einsparpotenzial zu erwarten, da aus heutiger Sicht zum einen das SCR-Gebläse überdimensioniert wurde und daher nicht in einem optimalen Betriebspunkt betrieben wird und zum anderen auch das Druckluft-Abreinigungssystem Optimierungspotenziale aufweist. So sollten zukünftig durch die Wahl größerer Leitungsdurchmesser die Strömungsverluste in den Zuleitungen minimiert und zudem die Kompressoren so ausgelegt werden, dass jeweils von nur einem optimal ausgelasteten Kompressor die benötigte Heißluftmenge bereitgestellt wird. In Summe ist durch die genannten Maßnahmen ein Einsparpotenzial des spezifischen Energiebedarfs von bis zu 30 % zu erwarten.

8.3 Reduktionsmittelbedarf

Als weiterer Kostenblock ist noch der Reduktionsmittelbedarf der SCR-Anlage zu betrachten. Die in Mergelstetten in Form von 25%iger NH_3 - und 40%iger Harnstofflösung ermittelten Reduktionsmittelverbräuche von ca. 3,5 kg/t Klinker wurden bereits in **Kap. 5.4** dargestellt. Dabei ist neben dem absoluten Reduktionsmittelbedarf insbesondere der Vergleich mit der nicht-katalytischen Entstickung interessant. So ergaben sich in Mergelstetten gegenüber dem Betrieb der SNCR-Anlage trotz annähernd halbiertes Emissionswerte Reduktionsmitteleinsparungen von über 50 %, die sich durch die verminderten Verluste durch Verbrennung und Schlupf erklären lassen.

Generell ist der Reduktionsmittelbedarf abhängig von der anlagenspezifischen NO-Entstehung im Drehofenprozess und kann damit aus der Stöchiometrie der in **Kap. 6.2.1.1** angegebenen Reaktionsgleichung abgeschätzt werden. Bei dem Betrieb der SCR-Anlage sind nur geringe Verluste durch NH_3 -Schlupf zu berücksichtigen. Dagegen können rohmaterialbedingte NH_3 -Einnahmen zu einer deutlichen Verringerung des Reduktionsmittelbedarfs führen.

8.4 Betriebskosten der SCR-Anlage

Die tatsächlichen Kosten für den elektrischen Energie- und den Reduktionsmittelbedarf müssen aus den standortabhängigen Bezugskosten ermittelt und zu den Kosten für den Katalysatorersatz addiert werden.

Tabelle 8-2 Betriebskosten der SCR-Anlage

Betriebsmittel	ermittelter Bedarf	Annahme für Bezugskosten	spez. Betriebskosten	Anmerkung
Katalysator	1 Lage pro Jahr		0,30 €/t Kli.	denkbares Einsparpotenzial: ca. 30-40%
Elektrische Energie	5,0 kWh/t Kli.	80 €/MWh	0,40 €/t Kli.	technisches Einsparpotenzial: bis ca. 30%
Reduktionsmittel	3,5 kg/t Kli.	120 €/t	0,42 €/t Kli.	gegenüber SNCR-Betrieb: > 50% Einsparung
Summe:			1,12 €/t Kli.	

In der obigen **Tabelle 8-2** wurden die in Mergelstetten ermittelten Bedarfswerte mit angenommenen Bezugspreisen bewertet, womit sich in Summe Betriebskosten von 1,12 €/t Kli. errechnen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Mehraufwendungen im Vergleich zum Betrieb einer SNCR-Anlage durch den erheblich verminderten Reduktionsmittelbedarf deutlich geringer ausfallen. Ferner ist bei zukünftigen Neuanlagen, die ohne die Betriebsreserven der Demonstrationsanlage dimensioniert werden, mit etwas geringeren Energiekosten zu rechnen.

9 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Branche

9.1 Generelle Schlussfolgerungen

Das Demonstrationsprojekt im Zementwerk Mergelstetten hat grundsätzlich gezeigt, dass das SCR-Verfahren mit der High-Dust-Variante an Ofenanlagen der Zementindustrie angewendet werden kann. Es ist damit möglich, einen NO_x -Emissionsgrenzwert von 200 mg/m^3 und einen NH_3 -Emissionsgrenzwert von 30 mg/m^3 sicher einzuhalten – und dies auch bei einem hohen Anteil von alternativen Brennstoffen. Die Jahresmittelwerte der NO_x - und NH_3 -Konzentrationen aus dem Projektzeitraum sind in **Tabelle 9-1** dargestellt.

Tabelle 9-1 Jahresmittelwerte der NO_x - und NH_3 -Konzentrationen im Projektzeitraum

Jahr	NO_x -Konzentration (JMW)	NH_3 -Konzentration (JMW)
	[mg/m^3]	[mg/m^3]
2009	328	18
2010	254	9
2011	231	12
2012	196	9
2013	192	8

Vergleicht man die in die Umwelt eingetragenen NO_x - und NH_3 -Frachten zu Beginn und zum Ende des Projektes (siehe **Bild 9-1**), so wird die erreichte Umweltentlastung deutlich erkennbar.

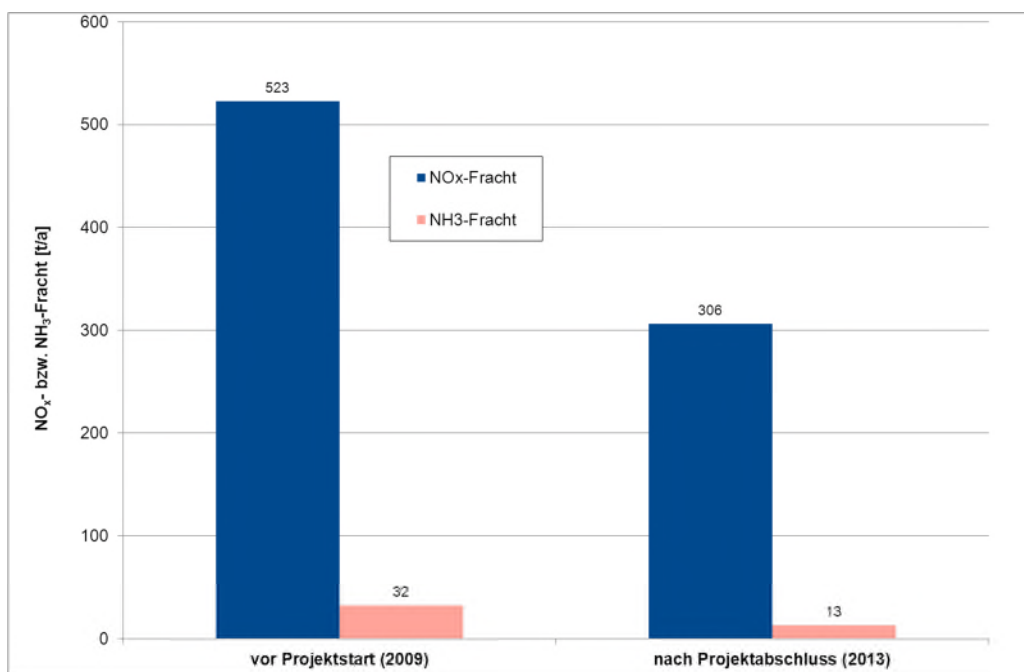


Bild 9-1 NO_x - und NH_3 -Frachten zu Beginn und zum Ende des Projektes (Werte bezogen auf eine angenommene Zahl von 7.000 Betriebsstunden pro Jahr)

Damit wurde im Vergleich zu einem früheren SCR-Projekt an einer deutschen Ofenanlage und zu der High-Dust-Anlage im italienischen Zementwerk Monselice, bei denen in der Regel

ein höherer NO_x -Grenzwert einzuhalten war und auch nur geringe Anteile alternativer Brennstoffe mitverbrannt wurden, eine Weiterentwicklung des Stands der Technik erreicht.

Bei dem Projekt zeigten sich auch Auswirkungen des SCR-Katalysators auf andere Abgasbestandteile, die bereits früher an SCR-Anlagen in anderen industriellen Sektoren festgestellt worden waren. So wurde zum einen eine Auswirkung auf die Verbindungsform des im Abgas enthaltenen Quecksilbers festgestellt, nämlich eine Erhöhung des ionischen Anteils und dementsprechend eine Verringerung des elementaren Quecksilbers. Zum anderen zeigte sich ein deutlicher Abbau von organischen Verbindungen und Verbindungsklassen, wobei dies aber auf kurzkettenartige organische Verbindungen sowie CO kaum zutrifft.

Die beim High-Dust-Verfahren besonders wichtige Abreinigung der Katalysatorlagen ist beherrschbar, so dass ein weitgehend störungsfreier Betrieb möglich ist. Die Betriebserfahrungen zeigen aber auch, dass bei allen Wartungs- und Reparaturarbeiten an der SCR-Anlage längere Stillstandszeiten auftreten. Allein durch das sachgemäße An- und Abfahren der SCR-Anlage sind ca. drei Tage zu veranschlagen und der Zeitaufwand für die eigentlichen Arbeiten am oder im Reaktor kommt noch hinzu. Dieser Aspekt muss bei der Festlegung der zulässigen Stillstandszeiten dieser Abgasreinigungseinrichtung im Genehmigungsbescheid berücksichtigt werden.

Bei der Auslegung einer SCR-Anlage wird zumeist eine gewisse Überdimensionierung vorgenommen, um auch extremen Anforderungen bei Betriebssituationen mit kurzzeitig erhöhter NO_x -Bildung gerecht werden zu können. Die Versuche haben aber gezeigt, dass ein SCR-Reaktor an anderen Standorten wahrscheinlich kleiner ausfallen könnte, d.h. mit weniger Bühnen für eventuell erforderliche Zusatzlagen ausgestattet werden könnte. Durch den Kombinationsbetrieb der SCR-Anlage mit einer zusätzlich vorhandenen SNCR-Anlage lässt sich die NO_x -Konzentration bei Eintritt in den SCR-Reaktor maßgeblich verringern, so dass die zusätzlich erforderliche NO_x -Minderung mit zwei bis drei Katalysatorlagen erreicht werden könnte. Eine solche Vorgehensweise verringert zum einen die erforderliche Investition, führt jedoch andererseits zu höherem Reduktionsmittelbedarf und somit erhöhten Betriebskosten. Die geeignetste Lösung kann daher jeweils nur im Einzelfall definiert werden.

In Stichworten lassen sich einige der wesentlichen betrieblichen Erkenntnisse wie folgt zusammenfassen:

- die High-Dust-Betriebsweise des Katalysators ist sicher beherrschbar. Voraussetzung ist eine gewissenhafte Wartung und Ausrichtung des Bläsesystems (s.a. **Kap. 5.5.2**)
- Kondensationen innerhalb der Anlage müssen in jedem Betriebszustand ausgeschlossen werden, insbesondere durch eine ausreichende Vorheizung vor Inbetriebnahme sowie ein Spülen mit Frischluft vor dem Auskühlen der Anlage (s.a. **Kap. 5.5.5**)
- Betriebstemperaturen über 380 °C sollten ausgeschlossen werden, ggf. durch eine automatische Wasserkühlung, um eine Deaktivierung der Katalysatoren zu vermeiden (s.a. **Kap. 5.5.6**)
- eine zusätzliche SNCR-Anlage sollte vorhanden sein bzw. erhalten bleiben, um im Falle eines kurzzeitigen Ausfalls des SCR-Reaktors als Rückfalloption dienen zu können
- ein Kombinationsbetrieb von SNCR- und SCR-Anlage ist möglich, um bereits vor Eintritt in den SCR-Reaktor eine Vorentstickung der Abgase zu erzielen. Dabei kann es

sinnvoll sein, die SNCR-Anlage bei Temperaturen deutlich $< 800\text{ °C}$ zu betreiben, da bei diesen Bedingungen zwar nur eine relativ geringe Vorentstickung erzielt wird, allerdings auch die Reduktionsmittelverluste minimiert werden (s.a. Kap. 6.2.4).

9.2 Offene Fragestellungen

Die Standzeit der Katalysatorlagen hat eine besondere Bedeutung für die Betriebskosten des SCR-Verfahrens. Während der Projektdauer war es erforderlich, einzelne Katalysatorlagen auszutauschen bzw. zu regenerieren. Offensichtlich ist es aber gelungen, die vorzeitige Deaktivierung des Katalysators durch verschiedene Optimierungsmaßnahmen der SCR-Anlage aufzuhalten. Daher ist momentan von einer vierjährigen Standzeit des Katalysators auszugehen.

Eine wissenschaftlich exakte Beschreibung der Deaktivierungsmechanismen konnte bisher aber noch nicht gefunden werden, doch sind diese Gegenstand weiterer Untersuchungen des Anlagenbauers und des Katalysatorherstellers. Nichtsdestotrotz wird die Auswahl des Katalysators immer auf Basis der Abgasbedingungen am jeweiligen Standort einer SCR-Anlage erfolgen müssen. Die Erfahrungen aus Mergelstetten können dafür wichtige Hinweise geben, aber keinesfalls eine sorgfältige Analyse im jeweiligen Einzelfall ersetzen.

Über die Regenerierung von Katalysatorlagen wurden im Rahmen des Projektes nur erste Erfahrungen gesammelt. Dabei wurde offensichtlich eine gewisse Schwächung der mechanischen Stabilität der Katalysatorelemente verursacht. Es liegen bisher also keine ausreichenden Erfahrungen vor, um die Vor- und Nachteile einer Regenerierung gegenüber einer Neubestückung fundiert abzuwägen. Diese Frage hat aber eine entscheidende Bedeutung für das Katalysatormanagement und damit auch für die Bewertung der Gesamtkosten des Verfahrens.

An der Erstellung des Berichts waren beteiligt:

Schwenk Zement KG



Dr.-Ing. Detlef Edelkott

Dipl.-Ing. Jürgen Thormann

Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH



Dipl.-Ing. Cornelia Seiler

Dr. rer. nat. Helmut Hoppe

Dr.-Ing. Martin Oerter

Dr.-Ing. Volker Hoenig

10 Literaturverzeichnis

- [BIL 96] W. Billhardt, K. Kuhlmann, W. Ruhland, M. Schneider, H. Xeller: Stand der NO_x-Minderung in der Zementindustrie. ZKG International, **49**(10), S. 545-560 (1996)
- [BVT 01] Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. European Commission, December 2001
- [BVT 10] Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, European Commission, Mai 2010
- [BVTS 13] Durchführungsbeschluss der Kommission vom 26. März 2013 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen in Bezug auf die Herstellung von Zement, Kalk und Magnesiumoxid. Amtsblatt der Europäischen Union L 100/1, 9.4.2013
- [CIN 09] G. Cinti, E.-D. Cristea, F. Ferrari, C. Ferrario: Reverse SCR system for NH₃ removal on semidry kiln and its new placement in the dry process. 6th International VDZ Congress 2009, S. 226-230
- [EDE 10] D. Edelkott: Advanced NO_x Removal by SNCR/SCR-Technology at Cement Plant Mergelstetten. ECRA Seminar „Trends in Secondary Abatement Technologies“, Heidenheim, 23.09.2010
- [EDE 13] D. Edelkott: High-Dust SCR Technology – Operational Experience with Catalytic NO_x Abatement. 7th International VDZ Congress, Düsseldorf, 2013
- [ENK 79] T. Enkegaard: NO_x emission from modern dry process kilns. I.C.S. Proceedings (1979), S. 42-47
- [FIZ 06] Technischer Bericht UBt-TB-002/2006: Untersuchungen zum Minderungspotential des SNCR-Verfahrens an der Drehofenanlage 4 im Werk Mergelstetten der Schwenk Zement KG: Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 20.02.2006
- [FIZ 10] Technischer Bericht TB-UBt 169/2010: Untersuchungen zum Einfluss der SCR-Anlage auf die Bindungsform des Quecksilbers im Reingas der Drehofenanlage im Zementwerk Mergelstetten. Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 21.12.2010
- [FIZ 11a] Technischer Bericht UMt-TB 0145/2010/V: 1. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO_x-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie (AZ MB e1 -001599): Untersuchungen zur allgemeinen Verfügbarkeit, Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage bei hohem Einsatz von Ersatzbrennstoffen. Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, Düsseldorf, 09.03.2011
- [FIZ 11b] Technischer Bericht UMt-TB 199/2011: 2. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO_x-Emissionen an

- einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie (AZ MB e1 -001599): Untersuchungen zur Kombination der SCR- mit der SNCR-Technologie. Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, Düsseldorf, 07.12.2011
- [FIZ 12a] Technischer Bericht UMt-TB 174/2012/F: 3. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO_x-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie (AZ MB e1 -001599): Untersuchungen zur Kombination der SCR- mit der SNCR-Technologie - Teil 2. Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, Düsseldorf, 07.11.2012
- [FIZ 12b] Technischer Bericht TB-UBt 0200/2011/V (Ergänzung zu UMt-TB 174/2012/F): Dritter Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Ergänzende Untersuchungen zur Beurteilung der Effizienz der Katalysatoranlage zur Stickoxidminderung nach Austausch von zwei Katalysatorlagen im Werk Mergelstetten der Schwenk Zement KG. Verein Deutscher Zementwerke gGmbH, Düsseldorf, 07.11.2012
- [FIZ 13a] Technischer Bericht UMt-TB 050/2012: 4. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO_x-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie (AZ MB e1 -001599): Schwerpunkt: Untersuchungen zur Kombination der SCR- mit der SNCR-Technologie - Teil 3. Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, Düsseldorf, 18.01.2013
- [FIZ 13b] Technischer Bericht UMt-TB 051/2013/F: 5. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO_x-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie (AZ MB e1 -001599): Untersuchungen zum Einfluss des SCR-Katalysators auf organische Abgaskomponenten. Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, Düsseldorf, 21.05.2013
- [FIZ 13c] Technischer Bericht UMt-TB 024/2013/F: 6. Betriebsversuch im Rahmen des BMU-Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO_x-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie (AZ MB e1 -001599): Weitergehende Untersuchungen zum Abbau organischer Verbindungen bei Anwendung des SCR-Verfahrens. Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, Düsseldorf, 2014
- [GEA 13] GEA Bischoff: First Tail-End SCR exceeds all expectations. World Cement 2013(April), S. 99-102
- [GLAE 13] S. Gläß, D. Edelkott: Operational experiences concerning NO_x abatement with SCR technology in high dust configuration. ECRA-Seminar „Trends in Secondary Abatement Techniques“, Waldegg/Hernstein, 2013
- [HAU 04] N. Haug, G. Sauter, G. Samant, H. Herden: SCR-Betriebsanlage in der Zementindustrie. UmweltMagazin, 2004(Jan.-Feb.), S. 46-48
- [IED 10] Industrial Emissions Directive: Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung)

- [KOEB 92] M. Koebel, M. Elsener: Entstickung von Abgasen nach dem SNCR-Verfahren: Ammoniak oder Harnstoff als Reduktionsmittel? Chem.-Ing.-Tech., **64**(Nr. 10), S. 934-937 (1992)
- [KUP 92] D. Kupper, L. Brentrup: SNCR technology for NO_x reduction in the cement industry. World Cement, 1992(3), S. 4-8
- [LEI 06] U. Leibacher, C. Bellin, A. A. Linero: High dust SCR solutions. International Cement Review, 2006(December), S. 59-64
- [LFU 07] Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.): Abschlussbericht zum Forschungsprojekt "Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Technik bei einer klassischen Drehrohrofenanlage der Zementindustrie". November 2007
- [LOC 00] F.W. Locher: Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2000
- [MAD 11] K. Madsen: Mercury Oxidation over Selective Catalytic Reduction (SCR) Catalysts. PhD Thesis, Haldor Topsøe and Technical University of Denmark, 2011
- [MAU 12] G. Mauschitz, S. Hagn, G. Philipp, A. Secklehner: Pilotversuche zur katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden in Abgasen von österreichischen Zementwerken. Cement International, Vol. **10**(1), S. 40-51 (2012)
- [NECD 01] National Emissions Ceiling Directive: Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmenge für bestimmte Luftschadstoffe
- [SCUR 06] P. Scur, H. Hoppe: Stand der NO_x-Minderung mit dem SNCR-Verfahren. Cement International, Vol. **4**(2), S. 62-74 (2006)
- [SCH 90] A. Scheuer: Nichtkatalytische Reduktion des NO mit NH₃ beim Zementbrennen. Zement-Kalk-Gips, **43**(Nr. 1), S. 1-12 (1990)
- [SVO 06] K. Svoboda, D. Baxter, J. Martinec: Nitrous Oxide Emissions from Waste Incineration. Chem. Pap. **60**(1), S. 78-90 (2006)
- [TAL 02] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002 (GMBI S. 511)
- [UBA 07] Umweltbundesamt (Hrsg.): Maßnahmen zur Einhaltung der Emissionshöchstmenge der NEC-Richtlinie. Teil 1: Maßnahmen zur weiteren Verminderung der Emissionen an NO_x, SO₂ und NMVOC in Deutschland. / Teil 2: Referenzszenario 2000 – 2020 für Emissionen unter der NEC-Richtlinie (SO₂, NO_x, NMVOC und NH₃). Dessau-Roßlau, August 2007
- [VDI 12] VDI 3476, Blatt 3 (Januar 2012): Verfahren der katalytischen Abgasreinigung – Selektive katalytische Reduktion. Beuth Verlag, Berlin, 2012
- [VDZ 99] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Tätigkeitsbericht 1996-99. Düsseldorf, 1999

- [VDZ 02] Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2000, Herausgeber: Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, Mai 2002
- [VDZ 11] Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2010, Herausgeber: Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, August 2011
- [VDZ 13] VDZ-Umweltdaten 2013 - interne Auswertung des VDZ. Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, 2013
- [ZUR 13] F.-J. Zurhove, M.S. Terry: 10 Years Experience with High Dust SCR in Cement Plants. World Cement, 2013(August), S. 51-58
- [17BV 03] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen) - 17. BImSchV in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. August 2003
- [17BV 13] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen) - 17. BImSchV vom 02. Mai 2013
- [39BV 10] Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV) vom 2. August 2010

11 Anhang

11.1 Berechnung und Angabe von Abgaskonzentrationen

11.1.1 Angabe von NO_x-Konzentrationen

Unter dem Begriff NO_x werden die Konzentrationen von Stickstoffoxiden, genauer von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), zusammengefasst. Der Anteil von NO₂ ist im Abgas von Ofenanlagen der Zementindustrie gering und liegt in einer Größenordnung von 5 % (im Reingas). Die Oxidation von NO zu NO₂ gemäß der Reaktionsgleichung



verläuft exotherm, so dass sich das Gleichgewicht mit ansteigenden Temperaturen zur Seite des NO verschiebt. Daher ist im Rohgas mit geringeren NO₂-Anteilen als im Reingas zu rechnen. Im Laufe des Projektes wurde dies durch eine selektive Messung der Komponenten NO und NO₂ an der Messstelle nach dem SCR-Reaktor überprüft. Das SCR-Verfahren bewirkt also keine Erhöhung des NO₂-Anteils im Abgas.

Ob und wie der Anteil des NO₂ bei den Messergebnissen berücksichtigt wurde, hängt von der Messstelle (und den dafür geltenden Anforderungen) und den eingesetzten Messgeräten ab. In den nachfolgenden Kapiteln **11.1.2** und **11.1.3** wird dies für die Reingasmessungen und für die Messungen im Prozess dargestellt.

Grundsätzlich wurden die NO_x-Konzentrationen kontinuierlich ermittelt und (soweit nicht ausdrücklich anders erforderlich) in der Form „NO_x, angegeben als NO₂“ dargestellt. Messwerte für die Komponente NO werden dabei mit dem Faktor 1,533 multipliziert, um auf die Form „NO_x als NO₂“ zu kommen.

11.1.2 Angabe von Abgaskonzentrationen im Reingas

Bei der Emission von Luftschadstoffen sind entsprechend den Regelungen der 17. BImSchV Emissionsgrenzwerte einzuhalten, die auch im Genehmigungsbescheid festgelegt sind. Nach Anlage 3 Nr. 2 der 17. BImSchV sind die Emissionen auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 10 % zu beziehen.

Daher sind die im Bericht angegebenen Ergebnisse der Reingasmessungen stets auf 10 % O₂ bezogen. Für Komponenten, deren Emissionen durch Abgasreinigungseinrichtungen gemindert werden, gilt gemäß § 17 Abs. 1 der 17. BImSchV diesbezüglich noch eine besondere Regelung. Demnach darf die Umrechnung nur für Zeiten erfolgen, in denen der O₂-Gehalt des Reingases oberhalb des Bezugssauerstoffgehaltes liegt. In den einzelnen Tabellen und Diagrammen mit Messergebnissen wird der O₂-Bezug in der Regel angegeben. Bei der Diskussion von Emissionsgrenzwerten und erreichten Emissionsniveaus wird im Textteil dieses Technischen Berichtes bisweilen auf die Angabe des gültigen Bezugssauerstoffgehaltes verzichtet.

Für die kontinuierliche Messung der NO_x-Emissionen im Reingaskamin ist in § 16 Abs. 3 der 17. BImSchV festgelegt, dass auf die Messung der NO₂-Konzentration verzichtet und stattdessen eine Berechnung erfolgen kann, wenn der Anteil von NO₂ an den NO_x-Emissionen geringer als 10% ist. Dies trifft auf das Reingas von Drehofenanlagen der Zementindustrie zu

(siehe **Kap. 11.1.1**). Im konkreten Fall erfolgt dies derart, dass bei der Kalibrierung des kontinuierlichen Emissionsmessgerätes (das nur die Komponente NO misst) ein Referenzmessverfahren eingesetzt wird, das beide Stickstoffoxide erfasst. Somit wird in der ermittelten Kalibrierfunktion auch der NO₂-Anteil berücksichtigt und damit die Anforderung der 17. BImSchV erfüllt.

11.1.3 Angabe von Abgaskonzentrationen im Prozess

Bei den kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messungen von Abgaskomponenten im Prozess (z.B. Ofeneinlauf, vor und nach SCR-Reaktor, nach den einzelnen Katalysatorlagen) gelten die gemessenen Abgaskonzentrationen in der Regel für den aktuell gegebenen O₂-Gehalt. Nur in besonderen Fällen, z.B. bei der Angabe von NO_x-Konzentrationen, wird wegen einer besseren Vergleichbarkeit mit den Reingaskonzentrationen auf einen Sauerstoffbezugswert von 10 % umgerechnet. Dieser Bezug auf 10 % O₂ wird dann aber explizit angegeben.

Bei den NO_x-Messungen im Prozess ist zwischen den Gasanalysegeräten des Werks und des VDZ zu unterscheiden. Bei den Gasanalysetürmen des VDZ wird das entnommene Abgas zunächst durch einen Konverter geleitet, der das vorhandene NO₂ zu NO reduziert. Anschließend wird das Gas durch einen NO-Analysator geleitet und damit ein Messwert für NO_x, angegeben als NO, gemessen. Nach Übertragung der Messdaten in ein Auswertprogramm erfolgt die Umrechnung in die übliche Form „NO_x, angegeben als NO₂“. Bei den Werksmessgeräten im Prozess (vor und nach dem SCR-Reaktor bzw. zwischen den Katalysatorlagen) erfolgt in der Regel nur eine NO-Messung, die anschließend in die Form „NO_x, angegeben als NO₂“ umgerechnet wird. Der sehr geringe NO₂-Anteil in Rohgas wird dabei vernachlässigt.

11.2 Eingesetzte Gasanalysegeräte und verwendete Messverfahren

11.2.1 Werksmessgeräte

Standort	Hersteller	Bezeichnung/Typ	Messkomponente	Anzeigebereich	Messprinzip / Bemerkungen
Rogas vor SCR	Sick	MCS 100E	NO	0 - 3.000 mg/m ³	Anzeige als NO _x
			NH ₃	0 - 1.000 mg/m ³	IR - molekulspezifischen Absorption
			Feuchte	0 - 40 %	
			CO ₂	0 - 35 %	
Rohgas nach SCR	Sick	MCS 100E	NO	0 - 500 mg/m ³	Anzeige als NO _x
			NH ₃	0 - 200 mg/m ³	IR - molekulspezifischen Absorption
			Feuchte	0 - 40%	
			CO ₂	0 - 35%	
Mobile Messung SCR	Siemens	Ultramat 23	NO konvertiert (NO+NO ₂)	0 - 5.000 mg/m ³	Messung vor/nach allen KAT-Elementen
			NO	0 - 2.000 mg/m ³	IR - molekulspezifischen Absorption
			CO ₂	0 - 100%	
			CO	0 - 5 %	
			O ₂	0 - 25 %	Paramagnetisches Wechseldruckverfahren
			SO ₂	0 - 2.500 mg/m ³	
Reingaskamin	Sick	GM31	NO	0 - 1.000 mg/m ³	Gasfilterkorrelation,
			SO ₂	0 - 500 mg/m ³	Interferenzfilterkorrelation
			NH ₃	0 - 300 mg/m ³	
	Sick	FW101	Staub	0 - 30 mg/m ³	Streulichtverfahren
	Sick	MERCEN 300Z	Hg	0 - 0,100 mg/m ³	Zeeman Atomabsorptionsspektroskopie
	Siemens	Fidamat	C _{ges}	0 - 200 mg/m ³	Flammenionisationsdetektion
	Höntzsch	Vortex VA40	Gasgeschwindigkeit	0 - 40 m/s	Wirbelablösefrequenz via Ultraschall
	Bartec	Hygrophil	Feuchte	0 - 30 % absolut	Psychrometrische Gasfeuchtemessung
	Siemens	Ultramat 6E	CO	0 - 1.000 vppm	IR - molekulspezifischen Absorption
Siemens	Oxymat 6E	O ₂	0 - 15 %	Paramagnetisches Wechseldruckverfahren	

11.2.2 Messgeräte FIZ GmbH

Bei den sechs durchgeführten Betriebsversuchen wurden die Gasanalysegeräte des VDZ/FIZ an verschiedenen Rohgasmessstellen eingesetzt, nämlich an den Messstellen „Steigschacht vor SNCR“, „Rohgas vor SCR“, „Rohgas nach SCR“, „nach Lage 1“, „nach „Lage 2“ und nach „Lage 3“. In der Regel waren dabei mehrere Geräte in einzelnen Türmen eingebaut (bis zu sechs solcher Türme waren bei einem Versuch in Einsatz) bzw. mehrere Analysatormodule dabei auch zu einem Mehrkomponentenmesssystem (z.B. „Advance Optima 2020“, „Easyline“), um damit jeweils die Abgaskonzentration der wichtigsten Komponenten ermitteln können. Darüber hinaus wurden bei zwei Betriebsversuchen auch ergänzende Gasanalysen im Reingas mit einem FTIR-Analysator durchgeführt. Die wichtigsten Angaben zu den eingesetzten Geräten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

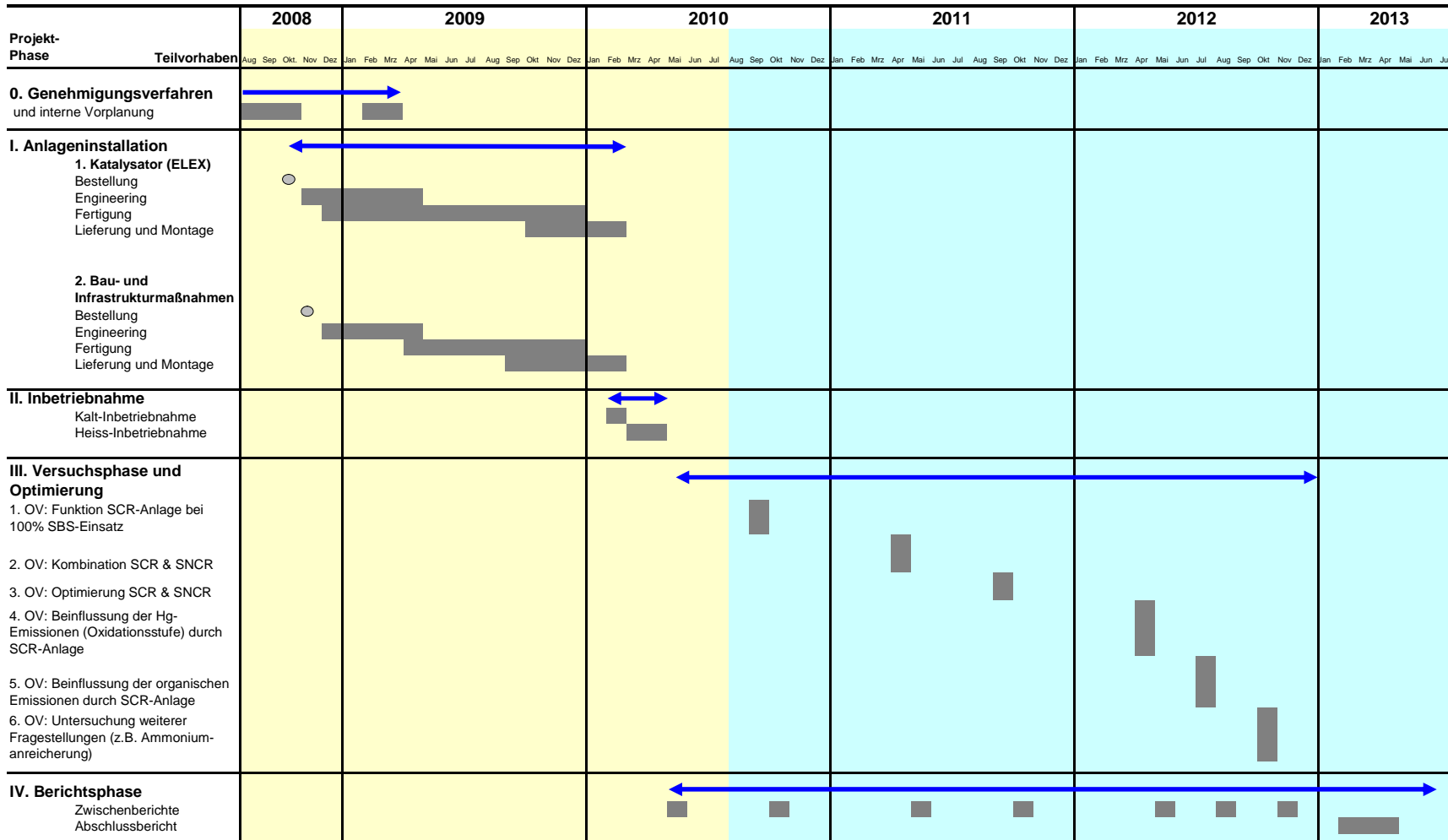
Messort	Hersteller	Bezeichnung/Typ	Messkomponente	Anzeigebereich	Einheit	Messprinzip/Bemerkungen
Rohgas	ABB	URAS 14	CO	0 - 4	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	CO	0 - 0,4	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	CO	0 - 0,5	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	CO	0 - 2.500	mg/m ³ (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	CO ₂	0 - 40	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	NO _x (angeg. als NO)	0 - 4.000	mg/m ³ (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	NO _x (angeg. als NO)	0 - 1.500	mg/m ³ (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	SO ₂	0 - 600	mg/m ³ (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 28	CO	0 - 3.000	ppmv (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 28	NO _x (angeg. als NO)	0 - 1.500	mg/m ³ (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 28	CO ₂	0 - 100	Vol.-%	NDIR
	ABB	LIMAS 11	NO	0 - 1.500	mg/m ³ (N., tr.)	UV-Messung
	ABB	LIMAS 11	NO ₂	0 - 200	mg/m ³ (N., tr.)	UV-Messung
	ABB	LIMAS 11	SO ₂	0 - 600	mg/m ³ (N., tr.)	UV-Messung
	ABB	Magnos 206	O ₂	0 - 25	Vol.-% (N., tr.)	magneto-mechanische Messung
	ABB	EL 3020	O ₂	0 - 25	Vol.-% (N., tr.)	
	ABB	Oxygen Sensor	O ₂	0 - 25	Vol.-% (N., tr.)	elektrochemischer Sensor
	M & A	Thermo-FID PT	Gesamt-C	0 - 100	mg/m ³ (N., tr.)	Flammenionisationsdetektor
	M & A	Thermo-FID PT	C ₁ /C ₂	0 - 100	mg/m ³ (N., tr.)	Flammenionisationsdetektor
	J.U.M. Engineering	Modell 3-200	Gesamt-C	0 - 100	mg/m ³ (N., f.)	Flammenionisationsdetektor
Reingas	Ansyco	Gasmet DX 2000	NH ₃	0 - 300	ppmv (N., f.)	FTIR
			CH ₄	0 - 100	ppmv (N., f.)	FTIR
			N ₂ O	0 - 100	ppmv (N., f.)	FTIR
N:	Normzustand					
tr.:	trockenes Abgas					
f.:	feuchtes Abgas					
ppmv:	Volumen-ppm					

11.2.3 Diskontinuierliche Messverfahren

Messkomponente	Messort	Verfahren	Analyse / Bestimmung
Staub	Rohgas	in Anlehnung an DIN EN 13284-1	gravimetrisch
NH ₃	Rohgas	in Anlehnung an VDI 3878 (in Vorb.)	photometrisch
Hg	Rohgas, Reingas	DIN EN 13211	AAS
Spurenelemente	Rohgas	DIN EN 14385	AAS/ICP
BTXE	Rohgas, Reingas	DIN EN 13649	GC
PCDD/F, PCB	Rohgas, Reingas	DIN EN 1948-4	HRGC/HRMS
PAH	Rohgas, Reingas	VDI 3874	GC/MS

11.3 Zeitplanung SCR-Projekt

Anlage 1.1: Zeitplanung des Gesamtprojektes "SCR-Anlage Zementwerk Mergelstetten"



11.4 Überblick über die Messkampagnen I bis VI

Tabelle 11-1: Übersicht: Betriebliche und technische Randbedingungen SCR-Messkampagnen I + II

	Ofenbetrieb allgemein	SCR-Anlage	SNCR-Anlage	Sonstiges
<p>SCR I: 27.09. - 08.10.2010 4 Messtage 2 Versuchseinstellungen V1: mit Einsatz von mechanisch entwässertem Klärschlamm V2: ohne Einsatz von mechanisch entwässertem Klärschlamm</p>	<p>stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb <u>Klinkerproduktion:</u> 2.400 - 2.550 t/d <u>Alternative Brennstoffe:</u> 78 – 79 % <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, BGS, Tiermehl, Klärschlamm (nur bei der 1. Versuchseinstellung)</p>	<p><u>Bestückung:</u> 4 von 7 Lagen (Hexagonalwabe), oberste ½ Lage 1 im Dummylayer <u>Eindüsung:</u> vor der obersten Zyklonstufe, dynamische Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 24,9%ige NH₃-Lösung <u>Besonderheiten:</u> Pumpenleistung zum Zeitpunkt der Messungen war noch nicht ausreichend dimensioniert, deshalb paralleler Betrieb der SNCR-Anlage auf Bühne 1,5</p>	<p><u>Eindüsung:</u> Bühne 1,5 feste Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 40%ige Harnstofflösung <u>Besonderheiten:</u> kontinuierliche Eindüsung der Mindestdosiermenge von ca. 280 l/h</p>	<p><u>NO_x-Ausgangsniveau:</u> nicht bestimmt <u>NO_x-Niveau vor SCR:</u> 670 - 870 mg/m³ NO_x als NO₂ bez. 10 Vol.-% O₂ <u>Bypassbetrieb:</u> ja</p>
<p>SCR II: 09. - 20.05.2011 4 Messtage 4 Versuchseinstellungen V1: Alleiniger SCR-Betrieb V2: Alleiniger SNCR-Betrieb (mit nachgeschalteter SCR) V3: Kombination SCR/SNCR (SNCR regelt) V4: Kombination SCR/SNCR (SCR regelt)</p>	<p>zum Teil instabiler Ofenbetrieb aufgrund niedriger Sinterzonentemperatur; Messzeiträume mussten zum Teil verkürzt werden <u>Klinkerproduktion:</u> 2.300 - 2.380 t/d <u>Alternative Brennstoffe:</u> 59 – 79 % <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, BGS, Tiermehl, Klärschlamm</p>	<p><u>Bestückung:</u> 4 von 7 Lagen (Hexagonalwabe), neue unterste Lage 4 (Quadratwabe) <u>Eindüsung:</u> vor der obersten Zyklonstufe, dynamische und feste Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 24,9%ige NH₃-Lösung</p>	<p><u>Eindüsung:</u> Bühne 2, dynamische und feste Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 40%ige Harnstofflösung 24,9%ige NH₃-Lösung <u>Besonderheiten:</u> Mindestdosiermenge von ca. 260 l/h (ggf. Überdosierung bei niedrigem NO_x-Ausgangsniveau möglich)</p>	<p><u>NO_x-Ausgangsniveau:</u> im gesamten Messzeitraum relativ niedrig, jedoch mit starken Schwankungen: 630 - 1.800 mg/m³ NO_x als NO₂ bez. 10 Vol.-% O₂ <u>NO_x-Niveau vor SCR:</u> 370 - 900 mg/m³ NO_x als NO₂ bez. 10 Vol.-% O₂ <u>Bypassbetrieb:</u> ja</p>

Tabelle 11-2 Übersicht: Betriebliche und technische Randbedingungen SCR-Messkampagne III mit Ergänzungsmessung

	Ofenbetrieb allgemein	SCR-Anlage	SNCR-Anlage	Sonstiges
SCR III: 10. - 20.10.2011 6 Messtage 6 Versuchseinstellungen V1: Kombination SCR/SNCR (SNCR regelt) V2/V4: Kombination SCR/SNCR (bei beiden regeln) V3: Kombination SCR/SNCR (SCR regelt nach Lage 3) V5/V6: Kombination SCR/SNCR (SNCR regelt mit verschiedenen Reduktionsmitteln)	überwiegend stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb <u>Klinkerproduktion:</u> 2.245 - 2.380 t/d <u>Alternative Brennstoffe:</u> 74 – 83 % <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, BGS, Tiermehl, Klärschlamm	<u>Bestückung:</u> 4 von 7 Lagen (Hexagonalwabe), unterste Lage 4 (Quadratwabe) <u>Eindüsung:</u> vor der obersten Zyklonstufe, dynamische und feste Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 24,9%ige NH ₃ -Lösung <u>Besonderheiten:</u> signifikante Abnahme der Katalysatoraktivität im Zeitraum vor und während der Messungen beobachtet; starker Anstieg des NH ₃ -Schlupfs; alleiniger Betrieb ohne zusätzliche SNCR-Anlage nicht möglich temporäre Leckage am Druckluftschlauch der Lage 3, deshalb hoher Gesamtdruckverlust	<u>Eindüsung:</u> Bühne 1,5 (1. + 2. Messtag) Bühne 2 (3. - 6. Messtag) dynamische und feste Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 40%ige Harnstofflösung 24,9%ige NH ₃ -Lösung <u>Besonderheiten:</u> Minstdosiermenge von ca. 260 l/h durch Überstromregelung vom Leitstandfahrer manuell unterschreitbar	<u>NO_x-Ausgangsniveau:</u> im gesamten Messzeitraum relativ konstant mit üblichen Schwankungen: 690 - 1.020 mg/m ³ NO _x als NO ₂ bez. 10 Vol.-% O ₂ <u>NO_x-Niveau vor SCR:</u> 260 - 850 mg/m ³ NO _x als NO ₂ bez. 10 Vol.-% O ₂ <u>Bypassbetrieb:</u> ja

Tabelle 11-3 Übersicht: Betriebliche und technische Randbedingungen SCR-Messkampagnen III (Ergänzungsmessungen) und IV

	Ofenbetrieb allgemein	SCR-Anlage	SNCR-Anlage	Sonstiges
SCR III - Ergänzungsmessung: 05. - 09.12.2011 3 Messtage 4 Versuchseinstellungen V1/V4: Alleiniger SCR-Betrieb V2: Kombination SCR/SNCR (SCR regelt) V3: Kombination SCR/SNCR (beide regeln)	überwiegend stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb <u>Alternative Brennstoffe:</u> 75 - 80 % <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, BGS, Tiermehl, Klärschlamm	<u>Bestückung:</u> 4 von 7 Lagen (Hexagonalwabe), unterste Lage 4 (Quadratwabe), vor dem Versuch wurden die 2. und 3. Lage gegen eine neue und eine regenerierte Lage ausgetauscht <u>Eindüsung:</u> vor der obersten Zyklonstufe, dynamische Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 24,9%ige NH ₃ -Lösung	<u>Eindüsung:</u> Bühne 2 dynamische und feste Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 40%ige Harnstofflösung 24,9%ige NH ₃ -Lösung	<u>NO_x-Ausgangsniveau:</u> nicht bestimmt <u>NO_x-Niveau vor SCR:</u> 300 - 1.150 mg/m ³ NO _x als NO ₂ bez. 10 Vol.-% O ₂ <u>Bypassbetrieb:</u> ja
SCR IV: 19. - 24.03.2012 4 Messtage 7 Versuchseinstellungen V1/V4/V7: Alleiniger SCR-Betrieb mit verschiedenen Reduktionsmitteln V2/V3: Kombination SCR/SNCR (SCR regelt mit Harnstofflösung) V5/V6: Kombination SCR/SNCR (SCR regelt mit NH ₃ -Lösung)	überwiegend stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb <u>Klinkerproduktion:</u> 2.410 - 2.440 t/d <u>Alternative Brennstoffe:</u> 85 - 92 % <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, BGS, Tiermehl, Klärschlamm	<u>Bestückung:</u> 4 von 7 Lagen (Hexagonalwabe), unterste Lage 4 (Quadratwabe) <u>Eindüsung:</u> vor der obersten Zyklonstufe, dynamische Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 24,9%ige NH ₃ -Lösung 40%ige Harnstofflösung	<u>Eindüsung:</u> Bühne 3 feste Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 24,9%ige NH ₃ -Lösung	<u>NO_x-Ausgangsniveau:</u> im gesamten Messzeitraum relativ konstant mit üblichen Schwankungen: 630 - 1.200 mg/m ³ NO _x als NO ₂ bez. 10 Vol.-% O ₂ <u>NO_x-Niveau vor SCR:</u> 420 - 1.080 mg/m ³ NO _x als NO ₂ bez. 10 Vol.-% O ₂ <u>Bypassbetrieb:</u> ja

Tabelle 11-4 Übersicht: Betriebliche und technische Randbedingungen SCR-Messkampagne V

	Ofenbetrieb allgemein	SCR-Anlage	SNCR-Anlage	Sonstiges
SCR V: 12. - 21.09.2012 3 Messtage 3 Versuchseinstellungen V1/V2: Alleiniger SCR-Betrieb mit Harnstofflösung V3: Alleiniger SCR-Betrieb mit NH ₃ -Lösung V4: Alleiniger SNCR-Betrieb (mit nachgeschalteter SCR)	überwiegend stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb <u>Klinkerproduktion:</u> 2.290 - 2.330 t/d <u>Alternative Brennstoffe:</u> 83 - 86 % <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, BGS, Tiermehl, Klärschlamm	<u>Bestückung:</u> 4 von 7 Lagen (Hexagonalwabe), unterste Lage 4 (Quadratwabe), vor dem Versuch wurde die oberste Lage gegen eine regenerierte Lage ausgetauscht <u>Eindüsung:</u> vor der obersten Zyklonstufe, dynamische Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 24,9%ige NH ₃ -Lösung 40%ige Harnstofflösung <u>Besonderheiten:</u> starker Druckverlustanstieg zum Zeitpunkt der Messungen (ggf. durch temporäre Staubablagerungen)	<u>Eindüsung:</u> Bühne 3 dynamische Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 24,9%ige NH ₃ -Lösung	<u>NO_x-Ausgangsniveau:</u> nicht bestimmt <u>NO_x-Niveau vor SCR:</u> 400 - 920 mg/m ³ NO _x als NO ₂ bez. 10 Vol.-% O ₂ <u>Bypassbetrieb:</u> ja

Tabelle 11-5 Übersicht: Betriebliche und technische Randbedingungen SCR-Messkampagne VI

	Ofenbetrieb allgemein	SCR-Anlage	SNCR-Anlage	Sonstiges
SCR VI: 18. - 22.03.2013 3 Messtage 3 Versuchseinstellungen V1: Alleiniger SCR-Betrieb mit Harnstofflösung (Regelung nach Lage 3) V2: Kombination SCR/SNCR (SCR regelt mit Harnstofflösung nach Lage 3) V3: Kombination SCR/SNCR (SCR regelt mit Harnstofflösung nach Lage 3)	überwiegend stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb <u>Klinkerproduktion:</u> 2.292 – 2.370 t/d <u>Alternative Brennstoffe:</u> 65 – 74 % <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, BGS, Tiermehl, Klärschlamm	<u>Bestückung:</u> 4 von 7 Lagen (Hexagonalwabe), unterste Lage 4 (Quadratwabe) <u>Eindüsung:</u> vor der obersten Zyklonstufe, dynamische Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 40%ige Harnstofflösung	<u>Eindüsung:</u> Bühne 3 feste Regelung <u>Reduktionsmittel:</u> 40%ige Harnstofflösung 24,9%ige NH ₃ -Lösung	<u>NO_x-Ausgangsniveau:</u> übliche Schwankungen 580 - 1.180 mg/m ³ NO _x als NO ₂ bez. 10 Vol.-% O ₂ <u>NO_x-Niveau vor SCR:</u> 470 - 670 mg/m ³ NO _x als NO ₂ bez. 10 Vol.-% O ₂ <u>Bypassbetrieb:</u> ja

11.5 Feststoffuntersuchungen bei den durchgeführten Messkampagnen

Tabelle 11-6 Übersicht über die Feststoffuntersuchungen bei den Messkampagnen

Feststoffanalysen	Messkampagne	
<u>Ofenmehl (Aufgabegut)</u>		
Ammonium (NH ₄ ⁺)	SCR I - V	Tagesmischproben
Schwermetalle (Hg, Cd, TI, As)	SCR I - V	Tagesmischproben
RFA	SCR I - III	Tagesmischproben
<u>Bypassstaub</u>		
Ammonium (NH ₄ ⁺)	SCR I + II	Tagesmischproben
Schwermetalle (Hg, Cd, TI, As)	SCR I	Tagesmischproben
RFA	SCR I	Tagesmischproben
<u>Gesamtfilterstaub</u> ¹⁾		
Ammonium (NH ₄ ⁺)	SCR I - VI	Tagesmischproben
Schwermetalle (Hg, Cd, TI, As)	SCR I + III, IV + V	Tagesmischproben
RFA	SCR I + III	Tagesmischproben
<u>Filterstaub</u>		
Ammonium (NH ₄ ⁺)	SCR I + II	Tagesmischproben
Schwermetalle (Hg, Cd, TI, As)	SCR I	Tagesmischproben
RFA	SCR I	Tagesmischproben
<u>Rohgasstaub</u>		
Ammonium (NH ₄ ⁺)	SCR I - V	Mischprobe aus 3 Beuteln je Probenahme
Schwermetalle (Hg, Cd, TI, As)	SCR I - V	Mischprobe aus 3 Beuteln je Probenahme
RFA	SCR I - III	Mischprobe aus 3 Beuteln je Probenahme
<u>Mühlenmehl</u>		
Ammonium (NH ₄ ⁺)	SCR III	Tagesmischproben

1) Gesamtfilterstaub: Filterstaub + Verdampfungskühlerstaub + SCR-Staub