

**BMU-UMWELTINNOVATIONSPROGRAMM**

**Abschlussbericht**

zum Vorhaben

**Katalytische Low-Dust-Entstickung des Abgases an einer  
Drehofenanlage der Zementindustrie (Reingas – SCR)**

KfW-Aktenzeichen NKa3 – 001706

**Fördernehmer**

Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH

**Umweltbereich**

Luftreinhaltung, integrierter Umweltschutz

**Laufzeit des Vorhabens**

11/2009 – 12/2014

**Autoren**

Dipl.-Ing. Katharina Rechberger,  
Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH

Dr.-Ing. Nils Bodendiek,  
Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH

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

**21. Januar 2015**

## Berichts-Kennblatt

Aktenzeichen: NKa3 – 001706	Vorhaben-Nr.: 20185
Titel des Vorhabens: Katalytische Low-Dust-Entstickung des Abgases an einer Drehofenanlage der Zementindustrie (Reingas-SCR)	
Autor(en): Dipl.-Ing. Katharina Rechberger, Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH	Vorhabensbeginn: 24.11.2009
Dr.-Ing. Nils Bodendiek, Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH	Vorhabenenende (Abschlussdatum): 31.12.2014
Fördernehmer/ -in: Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH Sinning 1 83101 Rohrdorf	Veröffentlichungsdatum: Januar 2015
	Seitenzahl: 90
Gefördert (aus der Klimaschutzinitiative) <sup>1</sup> im Rahmen des Umweltinnovationsprogramms des Bundesumweltministeriums	
Kurzfassung/Summary Im Zementwerk Rohrdorf wird seit März 2011 die in der Zementindustrie weltweit erste großtechnische Low-Dust-SCR-Anlage in der Zementindustrie betrieben. Für den Betrieb der Anlage, die nach dem Schlauchfilter angeordnet ist, ist eine Aufheizung des Ofenabgases erforderlich. Dies wird durch ein Wärmeverschiebesystem, das Abwärme aus der Mitlenluft des Klinkerkühlers nutzt, sowie durch interne Nutzung der Abgas-Restwärme, realisiert. Mit dem Betrieb der Anlage können die NO <sub>x</sub> -Emissionen dauerhaft auf < 200 mg/m <sup>3</sup> (N.tr.) und die NH <sub>3</sub> -Emissionen auf < 30 mg/m <sup>3</sup> (N.tr.) gesenkt werden. Dies entspricht einer Minderung der NO <sub>x</sub> -Frachten um rund 76 % bzw. der NH <sub>3</sub> -Frachten um 90-97 %.	
Schlagwörter Tail-End-SCR-Anlage, NO <sub>x</sub> -Minderung, Wärmeverschiebesystem, Zementindustrie	
Anzahl der gelieferten Berichte Papierform: 5 Elektronischer Datenträger: 1	Veröffentlichung im Internet geplant auf der Homepage: <a href="http://www.umweltinnovationsprogramm.de">www.umweltinnovationsprogramm.de</a>

## Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>7</b>
<b>Summary</b>	<b>10</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>13</b>
1.1 Ausgangssituation und Zielstellung	13
1.2 Das Zementwerk Rohrdorf	14
1.2.1 Allgemeine Informationen zum Unternehmen	14
1.2.2 Beschreibung der Drehofenanlage im Zementwerk Rohrdorf	15
1.2.3 Vor Vorhabensbeginn bestehende Maßnahmen zur Minderung von NO <sub>x</sub> -Emissionen	17
1.3 Das SCR-Verfahren	17
1.4 Stand der SCR-Technologie in der europäischen Zementindustrie	20
1.5 Neubau einer SCR-Anlage zur Minderung der NO <sub>x</sub> -Emissionen im Zementwerk Rohrdorf	21
1.5.1 Vorversuche	21
1.5.2 Einsatz von Oxidationskatalysatoren	21
1.5.3 Rechtliche Rahmenbedingungen, Emissions- und Genehmigungssituation im Zementwerk Rohrdorf	22
1.5.3.1 Rechtliche Rahmenbedingungen bei Vorhabensbeginn	22
1.5.3.2 Historische Entwicklung der Emissions- und Genehmigungssituation bis zum Vorhabensbeginn	23
1.5.3.3 Verschärfung emissionsbegrenzender Anforderungen im Projektzeitraum	24
<b>2 Technische Umsetzung und Inbetriebnahme</b>	<b>26</b>
2.1 Beschreibung des SCR-Anlagenkonzeptes	26
2.1.1 Prinzip und Realisierung der Wärmeverschiebung	27
2.1.2 Beschreibung des Katalysators	29
2.2 Planung und Auslegung	30
2.3 Projektzeitplan	31
2.4 Bau und Montage	32
2.5 Inbetriebnahme	33
<b>3 Ergebnisse aus dem Langzeitbetrieb (gesamte Projektlaufzeit)</b>	<b>34</b>
3.1 Emissionsminderung	34
3.1.1 NO <sub>x</sub> -Minderung und NH <sub>3</sub> -Schlupf	34
3.1.2 Gesamtkohlenstoffverbindungen ( $\Sigma C$ )	36
3.2 Wärmeverschiebeanlage	38
3.3 Reduktionsmittelbedarf	39
3.4 Inspektionen und Staubablagerungen	41
3.5 Aktivitätsverlauf	42
3.6 Katalysatorstandzeit	42
3.7 Strombedarf	43
3.8 Druckverlust des SCR-Reaktors	45
3.9 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen	47

---

<b>4</b>	<b>Ergebnisse aus dem projektbegleitenden Messprogramm (fünf 1-wöchige Messkampagnen)</b>	<b>49</b>
4.1	Überblick Messkampagnen	49
4.2	Betriebliche und technische Randbedingungen bei den Messungen	50
4.3	NO <sub>x</sub> - und NH <sub>3</sub> -Emissionen	51
4.3.1	Allgemeines	51
4.3.2	Begrifflichkeiten und Definitionen, Messstellen	51
4.3.3	NO <sub>x</sub> -Minderung, NH <sub>3</sub> -Umsatz und NH <sub>3</sub> -Schlupf	53
4.3.4	NO <sub>x</sub> -Abbau in der ersten und zweiten Katalysatorlage	56
4.3.5	Verhältnis NO zu NO <sub>2</sub>	58
4.4	N <sub>2</sub> O-Emissionen	58
4.5	Einfluss auf weitere Abgaskomponenten	59
4.5.1	Quecksilber	59
4.5.2	Kohlenstoffmonoxid	60
4.5.3	Schwefeloxide	60
4.5.4	Gesamtkohlenstoff, C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> -Verbindungen	60
4.5.5	Organische Verbindungen bzw. Verbindungsklassen	61
4.5.5.1	Dioxine und Furane	61
4.5.5.2	Polychlorierte Biphenyle	61
4.5.5.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	61
4.5.5.4	Benzol	62
4.5.5.5	Formaldehyd	62
4.6	Begleitende Feststoffanalysen	62
4.7	Erfassung des Druckverlustes und des elektrischen Energiebedarfs des SCR-Reaktors	63
<b>5</b>	<b>An- und Abfahrvorgänge</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>Verfügbarkeit der Anlage</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen</b>	<b>70</b>
<b>8</b>	<b>Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Branche</b>	<b>72</b>
<b>9</b>	<b>Empfehlungen und Optimierungspotential</b>	<b>74</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>76</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>79</b>
11.1	Berechnung und Angabe von Abgaskonzentrationen	79
11.1.1	Angabe von NO <sub>x</sub> -Konzentrationen	79
11.1.2	Angabe von Abgaskonzentrationen im Kamin/nach SCR-Anlage	79
11.1.3	Angabe von Abgaskonzentrationen im Prozess/vor SCR-Anlage	80
11.2	Eingesetzte Gasanalysegeräte und verwendete Messverfahren	81
11.2.1	Werksmessgeräte	81
11.2.2	Messgeräte FIZ GmbH	82
11.2.3	Diskontinuierliche Messverfahren	84
11.3	Untersuchte Parameter und Kenngrößen bei den durchgeführten Messkampagnen	85
11.4	Überblick über die Messkampagnen SCR 0 bis V	88

**Abkürzungsverzeichnis / Glossar**

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
bez.	bezogen
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BPG/Fluff	aufbereitete produktionsspezifische Gewerbeabfälle aus Produktionsprozessen
CPSI	Cells per square inch (Zellen pro Quadratzoll)
DB	Direktbetrieb (ohne Rohmühle)
DeNO <sub>x</sub>	Verfahren zur Minderung von Stickstoffoxiden aus Abgasen
ECO 1	Wärmetauscher zur Speisewasservorwärmung nach SCR-Anlage
ECO 2	Wärmetauscher zur Speisewasservorwärmung im Mittenluftstrom des Klinkerkühlers
ECRA	European Cement Research Academy
EGR	Elektrostaubabscheider
el.	elektrisch
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FIZ	Forschungsinstitut der Zementindustrie
FTIR	Fourier transformierte Infrarotspektrometrie
FWL	Feuerungswärmeleistung
gem.	gemäß
ggf.	gegebenenfalls
HMW	Halbstundenmittelwert
IBN	Inbetriebnahme
IED	Industrial Emissions Directive
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
KfW	Kreditanstalt für Wiederaufbau
LRA	Landratsamt
MPZ	Mittelwert über die Probenahmezeit
N.f.	Normzustand feucht (273,15 K, 1.013 mbar)
N.tr.	Normzustand trocken (273,15 K, 1.013 mbar)
NECD	National Emissions Ceiling Directive
NO <sub>x</sub>	Summe NO und NO <sub>2</sub> , angegeben als NO <sub>2</sub> (soweit im Text nicht anders angegeben; vgl. Kap. 11.1.1)

---

NSHV	Niederspannungshauptverteilung
NWG	Nachweisgrenze
PAH	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	polychlorierte Dibenzodioxine und –furane
RecuGAVO	Gas-Gas-Plattenwärmetauscher zur Aufwärmung des eintretenden Gasstroms in die SCR-Anlage
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
s.o.	siehe oben
SCR	Selective Catalytic Reduction (selektive katalytische Reduktion von NO <sub>x</sub> )
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction (selektive nicht-katalytische Reduktion von NO <sub>x</sub> )
sp.	spezifisch
SPZ	Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH
TMW	Tagesmittelwert
TÖI-WT KK	Wärmetauscher zur Aufheizung des Thermoöls für die SCR-Anlage im Mitlenluftstrom des Klinkerkühlers
TÖI-WT SCR	Wärmetauscher zur Aufheizung des Abgases mit Hilfe von Thermoöl an der SCR-Anlage
TU Wien	Technische Universität Wien
UBA	Umweltbundesamt
VB	Verbundbetrieb (mit Rohmühle)
VDK	Verdampfungskühler
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke
vgl.	vergleiche
Vol-%	Volumenprozent
WHO	World Health Organization
WIR	Winterrevision

## Zusammenfassung

In der Zementindustrie liegen bislang nur wenige Erfahrungen zum großtechnischen Einsatz des SCR-Verfahrens zur Minderung von Stickstoffoxiden, die beim Klinkerbrennprozess entstehen, vor. Im Zementwerk Rohrdorf wurde im Rahmen eines UBA-Demonstrationsprojektes in 2010/11 die weltweit erste großtechnische Low-Dust-SCR-Anlage in der Zementindustrie errichtet und in Betrieb genommen.

Mit der Drehofenanlage im Zementwerk Rohrdorf werden bis zu 3.500 t Klinker pro Tag bei einem Einsatz von bis zu 100 % alternativen Brennstoffen gebrannt. Das Ofenabgas aus dem Klinkerbrennprozess weist nach einer unregelmäßigen Vorentstickung durch den Einsatz von ammoniumhaltigen Roh- und Alternativrohstoffen im Rohgas eine durchschnittliche  $\text{NO}_x$ -Konzentration von  $600 \text{ mg/m}^3$  (N.tr.) auf, die  $\text{NH}_3$ -Konzentration liegt aufgrund dieser Einsatzstoffe im Bereich von  $100\text{-}150 \text{ mg/m}^3$  (N.tr.).

Eine umweltpolitische Zielsetzung besteht darin, die Einträge von reaktiven Stickstoffverbindungen (wie z.B.  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$ ) in die Umwelt zu reduzieren. Dementsprechend wurden nationale Höchstmengen u.a. für die  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Emissionen in einer Europäischen Richtlinie festgelegt [NECD 01] und auch in deutsches Recht umgesetzt [39BV 10]. In diesem Sinne verfolgt das Demonstrationsprojekt einen ganzheitlichen Ansatz zur Verbesserung der Emissionssituation, indem sowohl eine signifikante Minderung der  $\text{NO}_x$ - als auch der  $\text{NH}_3$ -Emissionen erzielt wurde.

Ziel des Projektes war es, Erkenntnisse über den Dauerbetrieb einer SCR-Anlage zu erlangen und dessen grundsätzliche Eignung für die Minderung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei hohem Einsatz von alternativen Brenn- und Rohstoffen unter Berücksichtigung der  $\text{NH}_3$ -Emissionen nachzuweisen. Das Projekt wurde im Rahmen des BMU-Umweltinnovationsprogramms mit Mitteln der Kreditanstalt für Wiederaufbau (KfW) finanziell gefördert.

### Vorhabensumsetzung

Erfahrungen aus vorangegangenen Pilotversuchen und die Betriebsweise der Drehofenanlage im Zementwerk Rohrdorf wie zum Beispiel eine hohe Abgastemperatur haben zur Entscheidung für den Bau der Low-Dust-SCR-Anlage geführt. Die Anlage ist im Ofenabgasstrang nach dem Abhitzeessel, der der Stromerzeugung aus der Abgaswärme dient, der Rohmühle bzw. dem Verdampfungskühler und dem Schlauchfilter als letztes Aggregat der Abgasreinigung angeordnet. Damit ist eine Aufheizung des Ofenabgases auf die notwendige Betriebstemperatur des SCR-Verfahrens  $> 250 \text{ °C}$  erforderlich. Dieser Vorgang wurde durch einen Plattenwärmetauscher, der intern die Wärme von der Aus- auf die Eintrittsseite des SCR-Reaktors verschiebt sowie durch ein Wärmeverschiebesystem, das Wärme aus der Mittenluft des Klinkerkühlers an die SCR-Anlage transferiert, realisiert. Zur Reduktion der Stickstoffoxide wird 24,9 %-iges Ammoniakwasser als Reduktionsmittel eingesetzt. Als Katalysator kommt ein sinusförmiger Wabenkörper aus Titandioxid auf einer Glasfasermatrix zum Einsatz, der mit den aktiven Komponenten  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{WO}_3$  versehen ist. An der Anlage sind zwei Katalysatorlagen mit einem Gesamtvolumen von  $65,9 \text{ m}^3$  verbaut.

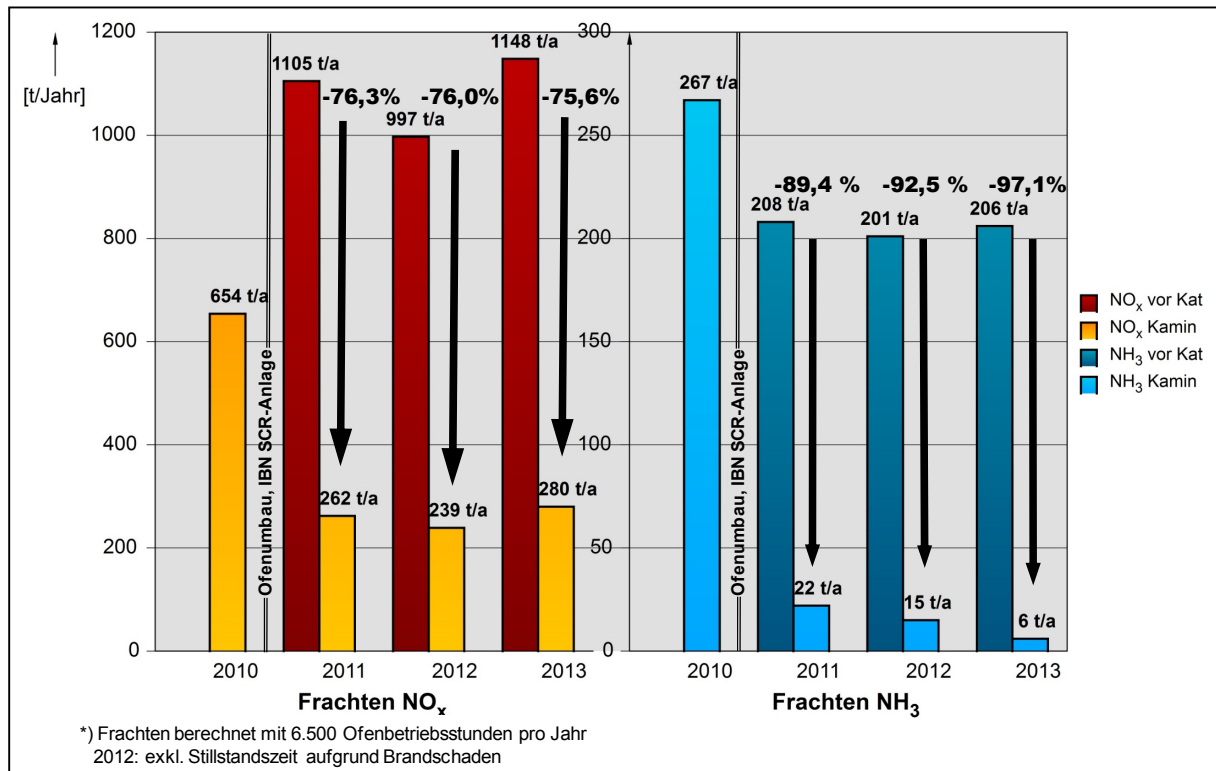
### Wesentliche Ergebnisse

Durch den Betrieb der Anlage können die  $\text{NO}_x$ -Emissionen dauerhaft auf  $< 200 \text{ mg/m}^3$  (N.tr.) im Tagesmittel und die  $\text{NH}_3$ -Emissionen auf  $< 30 \text{ mg/m}^3$  im Tagesmittel gesenkt werden. Dies belegen auch die Messergebnisse der für die kontinuierliche  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$ -Emissionsüberwachung eingesetzten eignungsgeprüften Messeinrichtungen im Abgaskamin. Nur während der Anfahrzeiten und bei Bypass-Betrieb der SCR-Anlage traten höhere Emissionen auf. Die Verfügbarkeit der SCR-Anlage im Verhältnis zum Ofenbetrieb liegt bei rund 97 %. Die durchschnittliche Ofenlaufzeit pro Jahr beträgt rund 6.500 Betriebsstunden. Der  $\text{NH}_3$ -Schlupf ist für dieses Verfahren erwartungsgemäß gering ( $< 10 \text{ mg/m}^3$  (N.tr.)). Nach rund 16.500 Betriebsstunden wurde eine relative Katalysatoraktivität von rund 90 % im Vergleich zur Aktivität des Neumaterials festgestellt. Der Betrieb der SCR-Anlage führt zu einer Erhöhung des spezifischen elektrischen Energiebedarfs um rund 5-6 kWh/t Klinker. Der größte Anteil wird dabei für die Überwindung des Druckverlustes der Anlage durch das zusätzliche Abgasgebläse benötigt. Insgesamt zeichnet sich ab, dass die spezifischen Betriebskosten der Anlage (Strom, Katalysatormaterial, Reduktionsmittel) bei ca. 0,50 €/t Klinker liegen.

Um die speziellen Randbedingungen bei der Anwendung des SCR-Verfahrens im Klinkerbrennprozess zu dokumentieren, wurde an der Ofenanlage in Rohrdorf im Rahmen des Projektes ein begleitendes Messprogramm durch das Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt. Damit sollte die Funktionsfähigkeit und Betriebssicherheit des Verfahrens dokumentiert sowie der Einfluss des SCR-Verfahrens auf weitere Abgaskomponenten untersucht werden. Es zeigte sich, dass durch am Katalysator auftretende Nebenreaktionen eine Umwandlung von elementarem in ionisch gebundenes Quecksilber stattfindet. Je nach Art des installierten Messgerätes kann durch diesen Effekt die kontinuierliche Hg-Messung beeinflusst werden. Auch eine Abnahme der Konzentration von Gesamtkohlenstoffverbindungen im Abgas im Bereich von 40-60 % konnte nachgewiesen werden. Neben den Gesamtkohlenstoffverbindungen wurden auch Einzelkomponenten (z.B. PCDD/F, PCB's, PAH's) bestimmt, bei denen zum Teil höhere Minderungsraten festgestellt wurden.

Insgesamt wurde über die gesamte Betriebsdauer eine Minderung der  $\text{NO}_x$ -Frachten um rund 76 % erzielt. Für  $\text{NH}_3$  lagen die Minderungsraten sogar im Bereich zwischen 90 und 97 % (vgl. nachfolgende Abbildung). Die Anlage hat somit die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt.





**Bild 1:** Prozentuale Minderung der NO<sub>x</sub>- und NH<sub>3</sub>-Frachten

### Ausblick und Empfehlungen

Insgesamt hat das Projekt viele Erkenntnisse auch von allgemeiner Gültigkeit gebracht. Nichtsdestotrotz muss letztendlich individuell und anlagenspezifisch ermittelt werden, inwieweit die zum Teil sehr unterschiedlichen Ausgangsbedingungen an den verschiedenen Standorten, z.B. im Hinblick auf Temperatur und Abgaszusammensetzung, Einfluss auf die Übertragbarkeit des Vorhabens nehmen.

Die Durchführung von Vorversuchen zum Test von Katalysatoren und zur Bestimmung der notwendigen Betriebsparameter ist empfehlenswert. Bei der Auslegung bzw. Projektierung von Neuanlagen ist auf eine Vermeidung von Taupunktunterschreitungen bei An- und Abfahrvorgängen und auf das Abdämpfen von NO<sub>x</sub>-Spitzen bei instabilem Ofenbetrieb zu achten. Auch die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Ofenabgas muss hinsichtlich möglicher Deaktivierungserscheinungen am Katalysator berücksichtigt werden.

Insgesamt gesehen hat das Demonstrationsprojekt wertvolle Erkenntnisse über das SCR-Verfahren geliefert, die in diesem Abschlussbericht dokumentiert werden und bei der Planung anderer Low-Dust-SCR-Anlagen in der Zementindustrie Berücksichtigung finden werden. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die SCR-Anlage für den Dauerbetrieb geeignet ist.

## Summary

So far only little experience is available in the cement industry regarding the large-scale use of the SCR process for reducing nitrogen oxides resulting during the clinker burning process. Within the scope of a UBA demonstration project in 2010/2011 in the cement plant Rohrdorf, the worldwide first large-scale low-dust SCR plant in cement industry has been built and put into operation.

In the rotary kiln in the cement plant Rohrdorf up to 3,500 tons of clinkers per day are burned using up to 100 % alternative fuels. The kiln exhaust gas from the clinker burning process shows after an unregulated pre-denitrification by the use of ammonium-containing raw- and alternative raw materials in the raw gas an average  $\text{NO}_x$  concentration of  $600 \text{ mg/m}^3$  (STP,dry), the  $\text{NH}_3$  concentration is in the range of  $100\text{-}150 \text{ mg/m}^3$  (STP,dry) due to the use of these materials.

The environmental aims are to reduce the input of reactive nitrogen compounds (such as  $\text{NO}_x$  and  $\text{NH}_3$ ) into the environment. Accordingly the national maximum amounts for the  $\text{NO}_x$ - and  $\text{NH}_3$  emissions among others have been fixed in a European Directive [NECD 01] and also incorporated in German law [39BV 10]. To this end the demonstration project follows a holistic approach for improving the emission situation, reaching a significant reduction in  $\text{NO}_x$ - as well as  $\text{NH}_3$  emissions.

The project aimed at gaining insights regarding the permanent operation of an SCR plant and to prove its fundamental suitability for the reduction of  $\text{NO}_x$  emissions when making high use of alternative burning and raw materials, taking into account the  $\text{NH}_3$  emissions. The project had been financially supported within the scope of the BMU (German Federal Ministry for the Environment) Environmental Innovation Program by funds of the Kreditanstalt für Wiederaufbau (KfW).

### Project Implementation

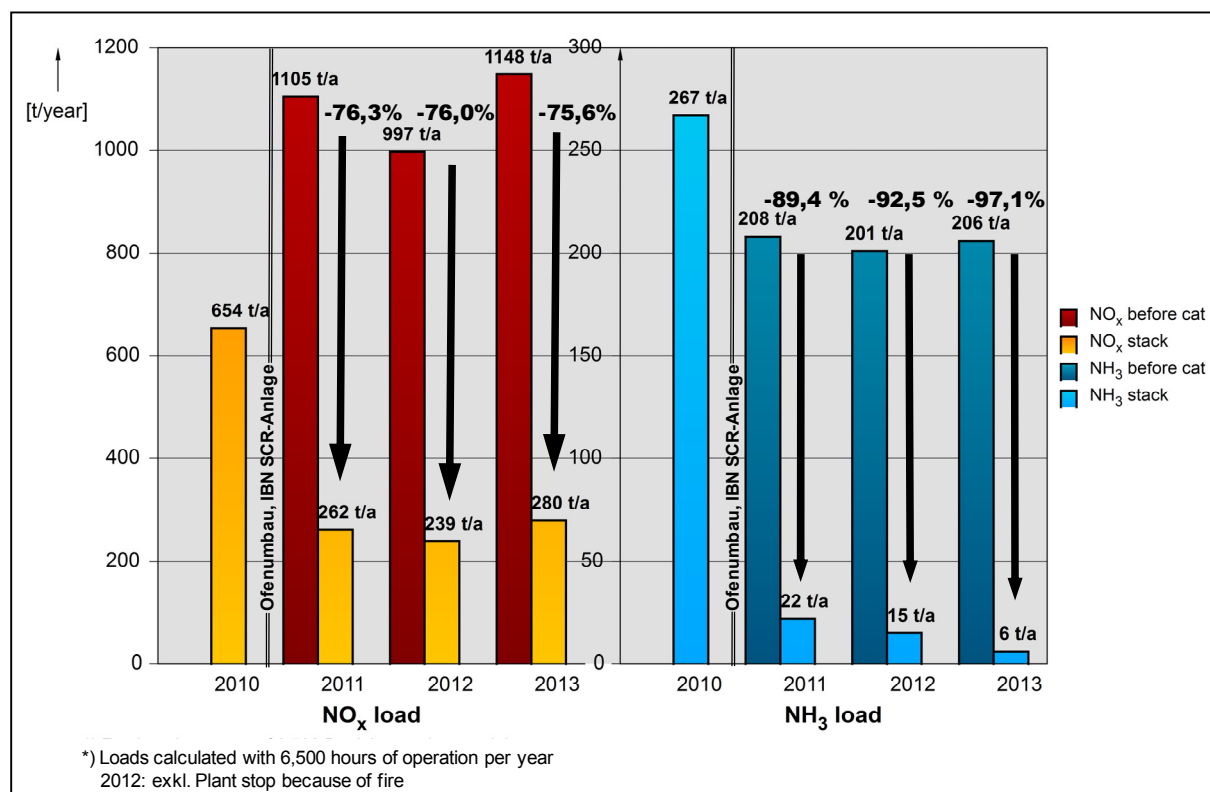
Experience from previous pilot tests and the operating method of the rotary kiln plant in the cement plant Rohrdorf, such as a high exhaust gas temperature led to the decision to build the low-dust SCR plant. In the kiln exhaust track the plant has been placed after the waste heat recovery boiler which serves for electricity generation from exhaust gas heat, the raw mill and/or the evaporation cooler and the baghouse as last unit of the exhaust gas purification. Thus a heating of the kiln exhaust gas to the necessary operating temperature of the SCR process  $> 250 \text{ }^\circ\text{C}$  is required. This procedure has been realized by a plate heat exchanger, shifting internally the heat from the exit to the entry side of the SCR reactor, and by a heat shifting system, transferring the heat from the mid-air of the clinker cooler to the SCR plant. For reducing the nitrogen oxides ammonia water of 24.9 % is used as reducing agent. As catalyst a sinusoidal honeycomb body of titanium dioxide on a glass fiber matrix provided with the active components  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{WO}_3$  is used. Two catalyst layers with an overall volume of  $65.9 \text{ m}^3$  have been installed in the plant.

### Main Results

Due to the operation of the plant the NO<sub>x</sub> emissions can be permanently lowered to < 200 mg/m<sup>3</sup> (STP,dry) in the daily mean and the NH<sub>3</sub> emissions to < 30 mg/m<sup>3</sup> in the daily mean. This is also proven by the measuring results of the measuring systems tested for suitability and used for the continuous NH<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> emission control in the exhaust stack. Only during the start-up times and the bypass operation of the SCR plant did higher emissions occur. The availability of the SCR plant in comparison to the kiln operation is about 97 %. The average kiln operation time per year is approximately 6,500 operating hours. The NH<sub>3</sub> slip for this process is low (<10 mg/m<sup>3</sup> (STP,dry)), as expected. After about 16,500 operating hours a relative catalyst activity of about 90 % in comparison to the activity of the new material has been determined. The operation of the SCR plant results in an increase in the specific electrical energy requirement by about 5-6 kWh/t clinker. The biggest portion here is needed for overcoming the pressure loss of the plant by the additional exhaust fan. Altogether it appears that the specific operating costs of the plant (electricity, catalyst material, reducing agent) are about 0.50 €/t clinker.

To document the special framework conditions when using the SCR process in the clinker burning process, an accompanying measuring program by the research institute of the cement industry (FIZ) had been performed at the kiln plant in Rohrdorf within the scope of the project. In this way the functional capability and the operational safety of the process should be documented and the influence of the SCR procedure on further exhaust components examined. It showed that due to secondary reactions at the catalyst, a transformation of elementary to ionically bound mercury takes place. Depending on the type of the measuring unit installed, the continuous Hg measurement can be influenced by this effect. The reduction in concentration of the total carbon compounds in the exhaust gas in the range of 40-60 % could be proven. Furthermore also single components (e.g. PCDD/F, PCB, PAH) has been measured in which partly higher reduction rates has been determined.

Altogether over the whole operating time a reduction of the NO<sub>x</sub> loads by about 76 % has been reached. For NH<sub>3</sub> the reduction rates were even in the range between 90 and 97 % (see subsequent figure). Thus the plant has fulfilled the expectations placed on it.



**Figure 1:** Percentage reduction of the NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> loads

### Outlook and Recommendations

Altogether the project brought many insights also of general validity. Nonetheless an individual and system-specific analysis has to be made in the end, to what extent the partly very different starting conditions at the various locations, e.g. with regard to temperature and exhaust gas composition, influence the transferability of the project.

It is recommended to perform pre-trials for testing the catalysts and for determining the required operating parameters. For designing and/or planning new plants attention has to be paid that a passing below the dew point during start-up and run-down is prevented and that NO<sub>x</sub> peaks during instable kiln operation are dampened. The SO<sub>2</sub> concentration in the kiln exhaust gas also has to be considered in view of possible deactivation occurrences at the catalyst.

Altogether the demonstration project supplied valuable findings on the SCR procedure which will be documented in this final report and will be considered in the planning of other low-dust SCR plants in cement industry. In addition it was shown that the SCR plant is suited for continuous operation.

## 1 Einleitung

Die Herstellung von Zementklinker ist ein Hochtemperaturprozess, der u. a. mit Emissionen von Stickstoffoxiden verbunden ist. Im Jahr 2013 wurden von deutschen Zementwerken 18,4 kt NO<sub>x</sub> emittiert [VDZ 13]. Die Zementindustrie zählt damit zu den bedeutenden NO<sub>x</sub>-Emittenten im Industriebereich. Bei den sehr hohen Verbrennungstemperaturen im Drehrohrofen (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. Aufgrund ihrer umweltschädigenden Wirkungen sind die Stickstoffoxide auch Gegenstand verschiedener Minderungsaktivitäten, z.B. im Rahmen der NEC-Richtlinie [NECD 01].

### 1.1 Ausgangssituation und Zielstellung

Bedingt durch die erhöhten Umwelanforderungen hat die deutsche Zementindustrie ihre NO<sub>x</sub>-Emissionen an Drehofenanlagen signifikant gemindert. Während im Jahr 2000 die NO<sub>x</sub>-Emissionen im Branchenmittel bei 560 mg/m<sup>3</sup> lagen [VDZ 02], wurden diese auf 350 mg/m<sup>3</sup> im Jahr 2010 gesenkt [VDZ 11]. Vorliegende Prognosen für Deutschland gehen davon aus, dass durch Entwicklung und Implementierung entsprechender Minderungsmaßnahmen die NO<sub>x</sub>-Emissionen der Zementindustrie noch weiter gesenkt werden können [UBA 07].

Fast alle Ofenanlagen liegen mit ihren NO<sub>x</sub>-Emissionen innerhalb des mit den besten verfügbaren Techniken erreichbaren NO<sub>x</sub>-Emissionsniveaus von 200 mg/m<sup>3</sup> - 450 mg/m<sup>3</sup>, welches im europäischen BREF-Dokument für Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer festgelegt wurde [BVT 10]. Als leistungsfähige NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahme wird dabei in Deutschland 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], sodass das Verfahren als Stand der Technik gilt. Mit dem SNCR-Verfahren können prinzipiell niedrige NO<sub>x</sub>-Emissionen bis hinab zu 200 mg/m<sup>3</sup> erreicht werden. Allerdings können aufgrund der überstöchiometrischen Reduktionsmitteldosierung mit zunehmender NO<sub>x</sub>-Minderung die NH<sub>3</sub>-Emissionen ansteigen (sogenannter NH<sub>3</sub>-Schlupf). Für den NH<sub>3</sub>-Schlupf sind im BREF-Dokument assoziierte Emissionswerte zwischen < 30 und 50 mg/m<sup>3</sup> angegeben. Daher ist eine Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen mit Hilfe der SNCR-Technik auf unter 200 mg/m<sup>3</sup> und gleichzeitig niedrigen NH<sub>3</sub>-Emissionen in den meisten Zementwerken in der Regel nicht möglich.

Das SCR-Verfahren bietet als neues Verfahren für die Zementindustrie die Möglichkeit, den erhöhten Ansprüchen an eine weitergehende Minderung von NO<sub>x</sub> unter Berücksichtigung der NH<sub>3</sub>-Emissionen in der Zementindustrie gerecht zu werden.

In Kohlekraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und anderen Industrieanlagen ist es bereits seit längerem Stand der Technik. Da das SCR-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 insbesondere im Hinblick

auf die Mitverbrennung von alternativen Brennstoffen erfolgreich betrieben werden kann. Parallel dazu sollte festgestellt werden, dass die Stickstoffoxidemissionen in Zementwerken unter ein im Dauerbetrieb bisher nicht erreichtes Niveau ( $200 \text{ mg/m}^3$ ) bei gleichzeitig niedrigen Ammoniakemissionen ( $< 30 \text{ mg/m}^3$ ) gesenkt werden können. Das Vorhaben weist somit Demonstrationscharakter für die gesamte deutsche Zementindustrie auf. Im Zementwerk Rohrdorf kommt der Absenkung der Ammoniakemissionen dabei eine besondere Bedeutung zu, da diese aufgrund eines speziellen Rohmaterialeinsatzes (Spezialkalk) erhöht sind.

Zur Erfolgskontrolle wurde ein begleitendes Messprogramm durchgeführt. Das Messprogramm umfasste insgesamt fünf einwöchige 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 Messungen wurden gezielt einzelne Aspekte des Anlagenbetriebs unter Variation verschiedener Prozessparameter untersucht. Ein Schwerpunkt lag dabei auch auf der Fragestellung, inwiefern die Konzentrationen organischer Abgaskomponenten, z.B. Dioxine und Furane, Benzol, durch den Katalysator beeinflusst werden.

Zusammen mit der werksseitigen kontinuierlichen Langzeitdokumentation sowie der regelmäßigen Analysen 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 Ausschusses<sup>1</sup> 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 [LEI 13a, LEI 13b]. Das umfangreiche begleitende Messprogramm diente somit auch dazu, wichtige Informationen im Hinblick auf die Übertragbarkeit zu dokumentieren

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.

## **1.2 Das Zementwerk Rohrdorf**

### **1.2.1 Allgemeine Informationen zum Unternehmen**

Das Zementwerk Rohrdorf wurde im Jahr 1930 vom Unternehmer Georg Wiesböck gegründet. Heute ist die „Südbayerische Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH“ ein Unternehmen der „Rohrdorfer Gruppe“ mit Sitz in Rohrdorf, Oberbayern. Insgesamt werden in der Firmengruppe an mehr als 40 Standorten in Deutschland, Österreich, Ungarn und Italien neben Zement auch Transportbeton, Betonwaren und Betonfertigteile hergestellt sowie Sand und Kies gewonnen.

---

<sup>1</sup> Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses waren:

A. Bartinger (SPZ), R. Behm (Bayerisches Landesamt für Umwelt), M. Bernicke (Umweltbundesamt), N. Bodendiek (VDZ), G. Ebertsch (Bayerisches Landesamt für Umwelt), H. Huber (LRA Rosenheim), V. Hoening (VDZ), H. Leibinger (SPZ), S. Lindner (SPZ), G. Mauschwitz (TU Wien), H. Rodlmayr (SPZ), K. Rechberger (SPZ), M. Scheuerer (SPZ), C. Seiler (VDZ), R. Skroch (GEA), F. Zagler (LRA Rosenheim)

## 1.2.2 Beschreibung der Drehofenanlage im Zementwerk Rohrdorf

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

Die Drehofenanlage im Zementwerk Rohrdorf wird an ca. 270 Tagen im Jahr betrieben und weist eine genehmigte Klinkerkapazität von 3.500 t/d auf. Der Brennstoffenergiebedarf der Drehofenanlage wird neben den Regelbrennstoffen Steinkohle und Petrolkoks durch bis zu 100 % alternative Brennstoffe wie zum Beispiel BPG/Fluff, Papierfangstoffe, Lösemittel, Dachpappe, Altreifen gedeckt.

Die Anlage besteht aus einem Zyklonvorwärmer, einem Drehrohrföfen und einem Klinkerkühler (siehe Bild 1-1). 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. 1.100 °C. Am Ofeneinlauf werden neben den Alternativbrennstoffen Altreifen, Dachpappe und Papierfangstoffe auch alternative Rohstoffe wie Gießereialtsand und ammoniumhaltiger Spezialkalk aufgegeben.

Der Drehföfen hat eine Länge von 83 m, einen Innendurchmesser von 5,2 m und ist mit feuerfestem Material ausgemauert. Durch die Drehbewegung und eine Neigung des Ofens 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 sogenannten Verbundbetrieb mit der Rohmühle wird rund ein Drittel der Energie des Ofenabgases zur Trocknung des Rohmaterials genutzt. Unabhängig davon, ob die Rohmühle in Betrieb ist, wird seit 2012 der restliche Teil des Abgases, der nicht zur Trocknung gebraucht wird, über einen Abhitzekeßel geleitet, um Wärme zur Stromerzeugung zu entnehmen [LEI 13c]. Alternativ kann er mit Hilfe eines Verdampfungskühlers mit Wasser konditioniert und abgekühlt werden. Nach Wärmenutzung in Rohmühle und Abhitzekeßel bzw. Konditionierung werden die Abgase wieder gemischt und anschließend gemeinsam im Schlauchfilter des Drehföfens entstaubt. In der nachfolgenden SCR-Anlage werden sie entstickt und über den Ofenabgaskamin ins Freie geleitet. Die Ofenanlage in Rohrdorf wird zu rund 90 % im Verbundbetrieb gefahren.

Im Direktbetrieb der Drehofenanlage<sup>2</sup> wird das gesamte Drehföfenabgas zum Abhitzekeßel oder alternativ zum Verdampfungskühler geleitet, abgekühlt, zum Schlauchfilter gefördert, gereinigt, entstickt und über den Ofenabgaskamin ins Freie geleitet.

---

<sup>2</sup> Im Direktbetrieb ist die Rohmühle außer Betrieb und es wird keine Ofenabgaswärme zum Trocknen des Rohmeihls herangezogen.

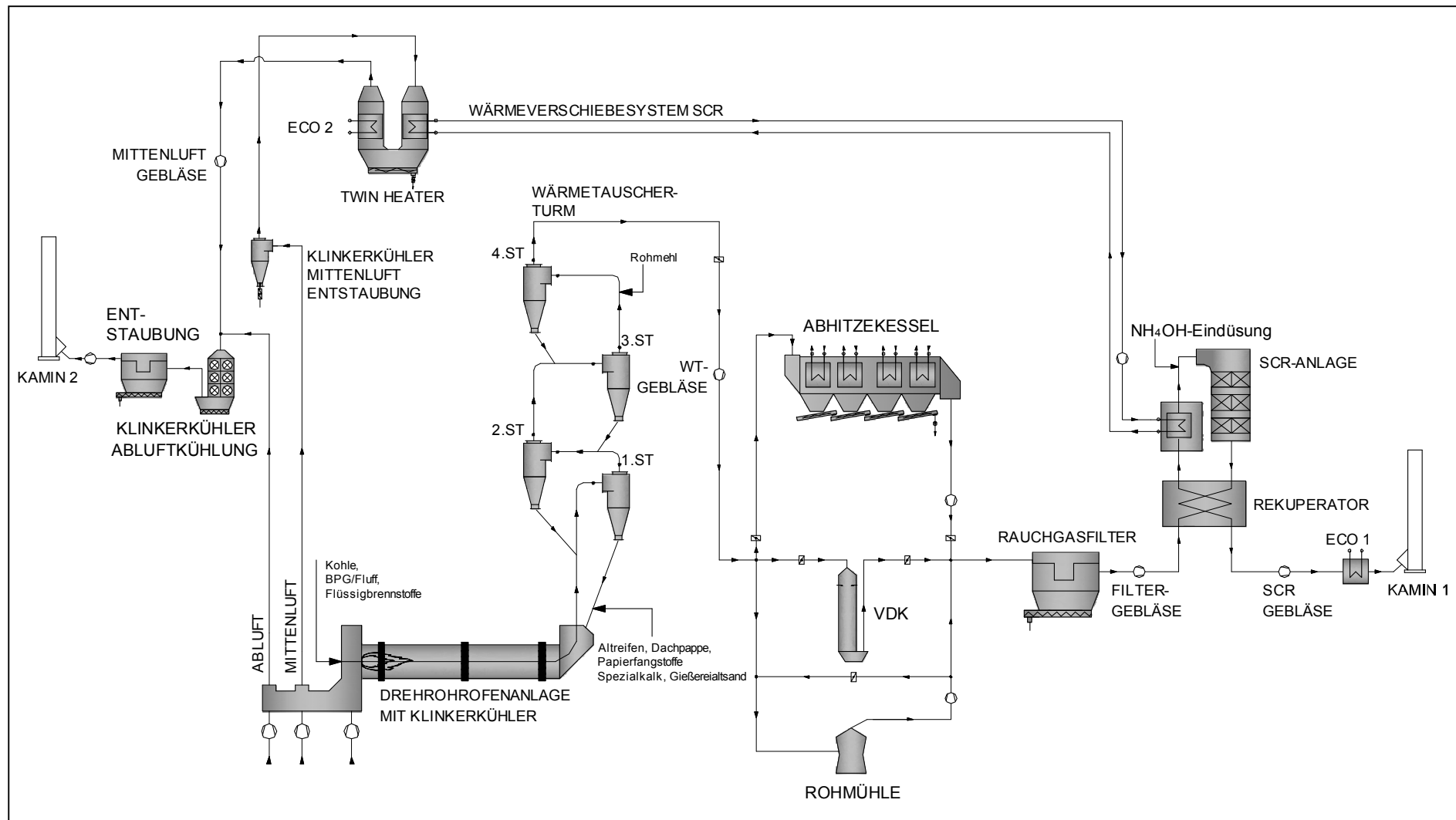


Bild 1-1 Drehofenlinie im Zementwerk Rohrdorf (Fließbild)



### 1.2.3 Vor Vorhabensbeginn bestehende Maßnahmen zur Minderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen

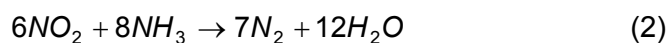
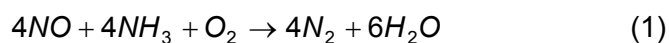
Im Zementwerk Rohrdorf wurde bisher keine spezielle Technik zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen eingesetzt. Stattdessen kommt als Sekundärrohstoff so genannter Spezialkalk zum Einsatz, der im Zuge der Herstellung von Kalkstickstoffdünger als Abfallstoff anfällt und der einen mindernden Effekt auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen hat. Wegen seiner hohen Konzentration an Kalziumcarbonat (ca. 82 Gew-%) kann er im Klinkerbrennprozess sinnvoll verwendet werden. Dieser Spezialkalk wird gemeinsam mit Gießereialsand in die Mehlleitung eines Zyklons der untersten Zyklonstufe aufgegeben. Der im Spezialkalk enthaltene Graphitanteil liefert bei der Verbrennung im Ofeneinlauf einen Teil der für die Entsäuerung notwendigen Wärmemenge. Weitere Inhaltsstoffe sind Ammoniumverbindungen, die eine Reduktion der Stickstoffoxid-Emissionen, ähnlich wie eine SNCR-Anlage, bewirken können.

Eine kontrollierte Entstickung ist dabei nicht möglich, da die Zugabemenge des Spezialkalks in Abhängigkeit der Rohmaterialbeschaffenheit geregelt wird. Die Menge an CaO aus dem Spezialkalk muss dabei etwa das 2,8-fache der Menge an SiO<sub>2</sub> aus dem Gießereialsand beitragen. Üblicherweise werden 8 – 10 t/h an Spezialkalk aufgegeben.

Aufgrund der schwankenden Ammoniumkonzentrationen im Spezialkalk bzw. im Rohmaterial und der Regelung der Aufgabemenge nach der Rohmaterialzusammensetzung kann nicht von einer geregelten SNCR ausgegangen werden. Ein positiver Einfluss auf die Reduktion von NO<sub>x</sub> konnte jedoch festgestellt werden. Durch den Ammoniumanteil des Spezialkalks bzw. des Rohmaterials ist mit NH<sub>3</sub>-Rohgaskonzentrationen im Bereich von 100-150 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) zu rechnen, wobei insgesamt die Konzentrationen im Direktbetrieb höher als im Verbundbetrieb liegen.

### 1.3 Das SCR-Verfahren

Das Prinzip der SCR-Technik beruht auf der Reduktion von Stickstoffoxiden mittels NH<sub>3</sub> in oxidierender Atmosphäre. Die Entstickung verläuft dabei im Wesentlichen nach folgenden Gleichungen [SCH 96, S. 120]:



Die aktiven Komponenten des Katalysators setzen die Aktivierungsenergie der oben genannten Reaktionen (Gl. 1 und 2) herab, vermindert daher die Betriebstemperatur für die Reduktion der Stickstoffoxide und erhöht den Umsatz der Reaktionen bei kürzerer Verweilzeit.

Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen Waben- und Plattenkatalysatoren. Als Trägermaterial kommen Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und als aktive Komponente Divanadiumpentoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und/oder Wolframtrioxid (WO<sub>3</sub>) zum Einsatz. Sowohl bei Waben- als auch bei Platten-

katalysatoren spielt die Kanalweite (bzw. der „Pitch“) eine entscheidende Rolle, um eine optimale Minderungswirkung zu erzielen. Je kleiner der Pitch, desto besser ist zwar die Minderungswirkung, desto größer ist aber wiederum die Gefahr einer schnellen Verstopfung bei hohen Staubgehalten im Ofenabgas. Die einzelnen Katalysatorelemente bilden ein Katalysatormodul, die Module wiederum eine Lage. Der SCR-Reaktor kann mehrere Lagen enthalten. Größe und Anzahl der eingesetzten Lagen sind durch das  $\text{NO}_x$ -Ausgangsniveau, die Gasmenge, den Staubgehalt sowie die erwünschte Minderungsrate bestimmt.

Bedeutende Eigenschaften eines Katalysators sind seine Selektivität und Aktivität. Unter Selektivität versteht man die Eigenschaft eines Katalysators, nur die Aktivierungsenergie bestimmter Reaktionen herabzusetzen. Zur Beurteilung der Aktivität werden häufig die Umsatzgeschwindigkeit oder die Raum-Zeit-Ausbeute herangezogen.

Die Aktivität des Katalysators kann auf unterschiedliche Weise beeinträchtigt werden. Diese sogenannten Deaktivierungserscheinungen können in folgende drei Kategorien zusammengefasst werden:

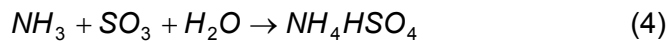
**Mechanische Deaktivierung:** Durch die im Abgas enthaltenen Staubpartikel kommt es zu Abrieb und Verschleiß des Katalysators. Wenn Gaskanäle durch Ablagerungen zuwachsen, führt dies zu höheren Gasgeschwindigkeiten und verstärkter Erosion in den verbleibenden Kanälen sowie zu entsprechend erhöhtem Druckverlust.

**Thermische Deaktivierung:** Nach [HEC 09, S. 316] kommt es bereits bei Betriebstemperaturen  $> 425\text{ °C}$  zu einem Rückgang der Selektivität des Katalysators. Ab  $450\text{ °C}$  kommt es zur irreversiblen Phasenumwandlung der  $\text{TiO}_2$ -Kristalle von der Anatas-Phase (spez. Oberfläche von  $60\text{ m}^2/\text{g}$ ) zur Rutil-Phase mit deutlich geringerer spez. Oberfläche ( $< 10\text{ m}^2/\text{g}$ ). Eine Betriebstemperatur  $> 425\text{ °C}$  ist daher zu vermeiden.

**Chemische Deaktivierung:** Darunter versteht man einen Aktivitätsverlust des Katalysators aufgrund von chemischen Reaktionen zwischen bestimmten Rauchgasbestandteilen („Katalysatorgiften“) und dem Trägermaterial oder der aktiven Komponente des Katalysators. In beiden Fällen kommt es zu einem Aktivitätsverlust, weil nicht mehr alle aktiven Zentren für das Abgas zur Verfügung stehen. Als Katalysatorgifte fungieren u.a. Schwermetalle und Alkalien. Bei SCR-Pilotversuchen an anderen Ofenanlagen der Zementindustrie war u.a. eine Deaktivierung durch das Katalysatorgift Thallium festgestellt worden [MAU 12]. Die Maskierung von Katalysatormaterial durch abgeschiedene Salze (z.B. Ammoniumsalze) kann ebenfalls zu einer Deaktivierung führen. Nicht alle diese Deaktivierungen sind irreversibel.

Als Reduktionsmittel wird vorwiegend verdünntes Ammoniakwasser ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) eingesetzt. Die Eindüsung der Ammoniaklösung erfolgt beispielsweise über Zweistoffdüsen und muss entsprechend der geforderten  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Reingas geregelt werden.

Neben der gewünschten Reduktion von Stickstoffoxiden müssen auch folgende Nebenreaktionen, die am Katalysator auftreten können, berücksichtigt werden:



Diese Nebenreaktionen stellen die Bildung von katalysatorschädigenden Ammoniumsalzen dar. Der Katalysator oxidiert dabei gemäß (Gl. 3) das im Abgas enthaltene  $\text{SO}_2$  zu Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ). Je nach  $\text{SO}_3$ -Konzentration und Überschuss an  $\text{NH}_3$  entstehen Ammoniumhydrogensulfat (Gl. 4) oder Ammoniumsulfat (Gl. 5). Bei einer zu geringen Betriebstemperatur  $< 250 \text{ }^\circ\text{C}$  kommt es zur Kondensation der beiden Ammoniumsalze am Katalysator. Die Salze bilden dann in den Poren des Katalysators eine inerte Sperrschicht, welche die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren verhindert [BAL 05, S. 29]. Um diese Kondensation zu vermeiden und um eine optimale Betriebstemperatur festzulegen, wurden im Zementwerk Rohrdorf im Vorfeld des Projektes an einer Versuchsanlage Tests mit verschiedenen Katalysatormaterialien bei entsprechenden Temperaturen durchgeführt (vgl. Kap. 1.5.1).

### Einbauvarianten im Zementprozess

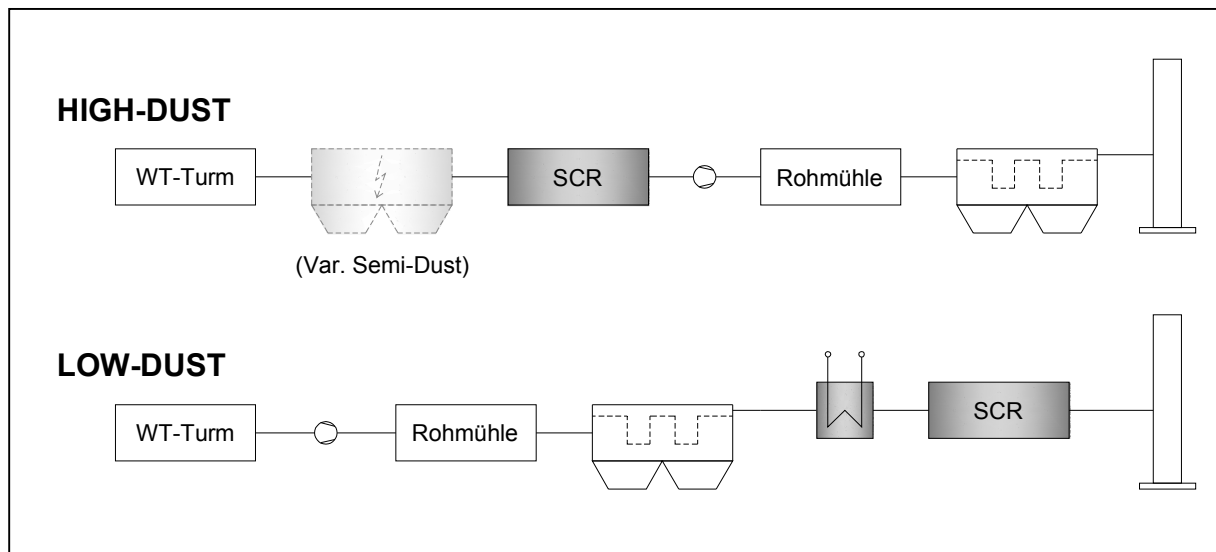
Im Zementprozess lassen sich Katalysatoren grundsätzlich unmittelbar nach dem Wärmetauscher-Turm oder hinter der Entstaubungsanlage anordnen. In **Bild 1-2** sind die Schaltungen graphisch vereinfacht dargestellt. Die jeweiligen Schaltungen können wie folgt charakterisiert werden:

- High-Dust-Schaltung: Bei der High-Dust-Schaltung ist der Katalysator vor jeglicher Entstaubungsanlage positioniert und wird mit staubhaltigem Rohgas (bis zu  $100 \text{ g/m}^3$  Staub) durchströmt. Das Abgas hat in diesem Fall die für die katalytische Reduktion bereits notwendige Temperatur ( $300$  bis  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sodass keine Wiederaufheizung des Abgases notwendig ist. Der Nachteil dieser Schaltung liegt in der Beanspruchung des Katalysators durch die hohe Staubkonzentration und der erhöhten Gefahr von Katalysatorvergiftungen, z.B. durch im Abgas enthaltene Schwermetalle. Staubablagerungen auf den Katalysatorelementen müssen regelmäßig mit Druckluft abgeblasen werden.

Eine Modifikation der High-Dust-Schaltung ist die Semi-Dust-Schaltung. Bei dieser Schaltungsvariante wird nach dem Wärmetauscherturm vor der eigentlichen SCR-Anlage eine Vor-entstaubung des Abgases mittels eines Elektroentstaubers (EGR) vorgenommen.

- Low-Dust-Schaltung: Darunter versteht man den Einbau der SCR-Anlage als letzte Stufe der Abgasreinigung. Die Entstaubung des Abgases auf Staubkonzentrationen  $< 10 \text{ mg/m}^3$  ist bereits stromaufwärts erfolgt. Die Low-Dust-Schaltung ist aufgrund der bereits erfolgten Ausschleusung von Störstoffen an der Entstaubungsanlage (Staub, Katalysatorgifte) die für den Katalysator ungefährlichste Betriebsart mit den längsten Katalysatorstandzeiten. Der wesentliche Nachteil dieser Schaltung ergibt sich aus der geringen Abgastemperatur nach dem Staubfilter (im Bereich um  $100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ), was eine Wiederaufheizung des Abgases durch in-

terne Wärmeverschiebung oder externe Wärmezufuhr vor der SCR-Anlage erforderlich macht. Ein Abreinigen der Katalysatorelemente ist nicht erforderlich.



**Bild 1-2** Schematische Darstellung der verschiedenen Schaltungskonzepte

#### 1.4 Stand der SCR-Technologie in der europäischen Zementindustrie

In der Zementindustrie liegen 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. Eine Anlage wurde von 2001 bis 2006 bei sehr niedrigem Alternativbrennstoffeinsatz und mit geringeren Anforderungen an das  $\text{NO}_x$ -Zielniveau im süddeutschen Werk Solnhofen betrieben [HAU 04]. Sie wurde danach aus betriebsinternen Gründen abgeschaltet. Zwei weitere Anlagen wurden in Italien im Wesentlichen zur Minderung von Ammoniakemissionen und Vermeidung von Geruchsproblemen errichtet [CIN 09], [ZUR 13]. Deshalb erfolgte eine Einstufung als „Beste Verfügbare Technik (BVT)“ im aktuellen europäischen BVT-Merkblatt für die Zementindustrie vorbehaltlich weiterer Entwicklungen und Untersuchungen, vor allem im Hinblick auf die Verfügbarkeit geeigneter Katalysatoren im Einzelfall [BVT 10]. In Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen wird das SCR-Verfahren bereits seit rund 30 Jahren zur  $\text{NO}_x$ -Minderung erfolgreich angewendet. Allerdings lassen sich die dort gewonnenen Betriebserfahrungen nicht unmittelbar auf Ofenanlagen der Zementindustrie übertragen, da sich die Abgasrandbedingungen und auch die Abgaszusammensetzung deutlich unterscheiden.

Um weitere Erkenntnisse über den Dauerbetrieb des SCR-Verfahrens zu erlangen und dessen grundsätzliche Eignung für die Minderung der Stickstoffoxidemissionen bei hohem Einsatz abfallstämmiger Brenn- und Rohstoffe nachzuweisen, wurden in Deutschland in den letzten Jahren zwei SCR-Demonstrationsprojekte gestartet.

Im Winter 2010/2011 wurde im Zementwerk Rohrdorf der Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH die in diesem Bericht beschriebene großtechnische Low-Dust-SCR-Anlage errichtet und im März 2011 in Betrieb genommen. Eine weitere großtechnische SCR-Anlage wurde im Winter 2009/2010 im Zementwerk Mergelstetten der SCHWENK Zement KG als High-Dust-SCR-Variante zur Minderung von Stickstoffoxid ( $\text{NO}_x$ )-

Emissionen installiert und im April 2010 in Betrieb genommen [EDE 2013]. Darüber hinaus wird in den italienischen Zementwerken Monselice und Sarche seit 2006 jeweils eine High-Dust-SCR-Anlage unter anderen Randbedingungen (s.o.) betrieben sowie im österreichischen Zementwerk Mannersdorf seit 2012 die Anwendung der Semi-Dust-Technologie erprobt.

Der Bau der beiden Anlagen in Rohrdorf und Mergelstetten 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  $\text{NO}_x$ -Emissionsgrenzwertes von  $200 \text{ mg/m}^3$  (N.tr., 10 %  $\text{O}_2$ ) im Tages- und  $400 \text{ mg/m}^3$  (N., tr., 10 %  $\text{O}_2$ ) im Halbstundenmittel, bei gleichzeitiger Begrenzung der Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )-Emissionen (Schlupf) auf maximal  $30 \text{ mg/m}^3$  (N., tr., 10 %  $\text{O}_2$ ) 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. Zur Erfolgskontrolle und um Zusatzeffekte der SCR-Technik, z.B. im Hinblick auf die oxidative Wirkung des Katalysators, zu belegen, wurden die beiden aktuellen Projekte in Rohrdorf und Mergelstetten durch ein mehrjähriges Messprogramm (als Bestandteil des Demonstrationsvorhabens) ergänzt, welches jeweils gefördert und durch das UBA (Umweltbundesamt) fachlich begleitet wurde.

## **1.5 Neubau einer SCR-Anlage zur Minderung der $\text{NO}_x$ -Emissionen im Zementwerk Rohrdorf**

### **1.5.1 Vorversuche**

Da in der gesamten Zementindustrie bislang keinerlei Erfahrungen mit der Low-Dust-Schaltung einer SCR-Anlage vorlagen, wurde von Rohrdorfer Zement im Frühjahr 2009 eine Versuchsanlage errichtet. An der Anlage kann das Betriebsverhalten von Katalysatoren unter realen Abgasbedingungen untersucht werden. Dazu wird ein Teilstrom ( $1.500 \text{ m}^3/\text{h}$  (i.N.)), entspricht ca. 0,5 % des Ofenabgases) für die Versuchsanlage nach dem Schlauchfilter abgezogen. Mit dem Betrieb der Versuchsanlage konnten so wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der Auswahl des Katalysatormaterials, Katalysatorstandzeiten, Deaktivierungserscheinungen sowie der erforderlichen Mindesttemperatur gesammelt werden und somit das technische Risiko beim Bau der Demonstrationsanlage minimiert werden.

### **1.5.2 Einsatz von Oxidationskatalysatoren**

Entsprechend dem gestellten Förderantrag war im Jahr 2013 der Einbau eines Oxidationskatalysators zur Minderung der CO-Emissionen im Ofenabgas vorgesehen. Zum Zeitpunkt der Antragsstellung wurde die Funktionsfähigkeit dieser Katalysatoren von unterschiedlichen Katalysatorherstellern zugesagt, da der Einsatz von Oxidationskatalysatoren zur Minderung von CO in anderen Anwendungsbereichen durchaus eine funktionierende Technologie darstellt.

Aufgrund geänderter Rahmenbedingungen im Produktionsprozess, wie die Errichtung eines neuen Rostkühlers und Änderungen in der Brennstoffzusammensetzung, wurde nach Errich-

tung der SCR-Großanlage die Funktionsweise des Oxidationskatalysators an der Bypass-Anlage überprüft. Dadurch sollte kontrolliert werden, wie der Oxidationskatalysator auf die geänderte Abgaszusammensetzung durch oben genannte Änderungen im Ofenprozess reagiert.

Diese Tests ergaben, dass die spezifischen Abgasrandbedingungen in einem Zementwerk, wie z.B. ein hoher Feuchtegehalt oder feinste Staubpartikel, einen stark negativen Einfluss auf das Verhalten des Oxidationskatalysators ausüben. Somit stellte der Einbau des Katalysators zum vorgesehenen Zeitpunkt ein wirtschaftlich und technisch zu hohes Risiko dar. Nichtsdestotrotz wird an der Idee eines Oxidationskatalysators und dessen Einbau in die Reingas-SCR-Anlage weiterhin festgehalten.

### 1.5.3 Rechtliche Rahmenbedingungen, Emissions- und Genehmigungssituation im Zementwerk Rohrdorf

#### 1.5.3.1 Rechtliche Rahmenbedingungen bei Vorhabensbeginn

Die Emissionen am Hauptkamin der Drehofenanlage im Zementwerk Rohrdorf waren zum Zeitpunkt des Vorhabensbeginns gemäß Genehmigungsbescheid Nr. III/2-824-50 vom 02. März 2006 auf folgende Werte begrenzt:

**Tabelle 1-1** Geltende Emissionsbegrenzungen am Hauptkamin der Drehofenanlage zu Vorhabensbeginn

Konzentrationen bezogen auf das Abgasvolumen im Normzustand (273 K, 1013 hPa) und einen O <sub>2</sub> -Gehalt von 10 Vol -%	TMW (Tagesmittelwert)	HMW (Halbstundenmittelwert)	MPZ (Mittelwert über die Probenahmezeit)
	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>
CO	2.500	5000	
Gesamtstaub	10	30	
organische Stoffe <sup>1)</sup>	100	-	
HCl <sup>2)</sup>	10	60	
HF <sup>3)</sup>	1	4	
SO <sub>x</sub> <sup>4)</sup>	200	400	
NO <sub>x</sub> <sup>5)</sup>	350*	700*	
Hg <sup>6)</sup>	0,03	0,05	
∑ Cd, TI <sup>7)</sup>			0,05
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn <sup>8)</sup>			0,3
∑ As, B(a)P, Cd, Co, Cr <sup>9)</sup>			0,05
PCDD/PCDF <sup>10)</sup>			0,1 ng <sub>TE</sub> /m <sup>3</sup>
Benzol		5 (Zielwert: 1)	

\* Aufgrund des Antrages vom 24.10.2007 bzw. 10.06.2010 bei der zuständigen Genehmigungsbehörde galt eine bis zum 31.07.2011 befristete Ausnahme gemäß § 19 der 17. BImSchV bei Einsatz von Sekundärbrennstoffen in Höhen von maximal 85 %

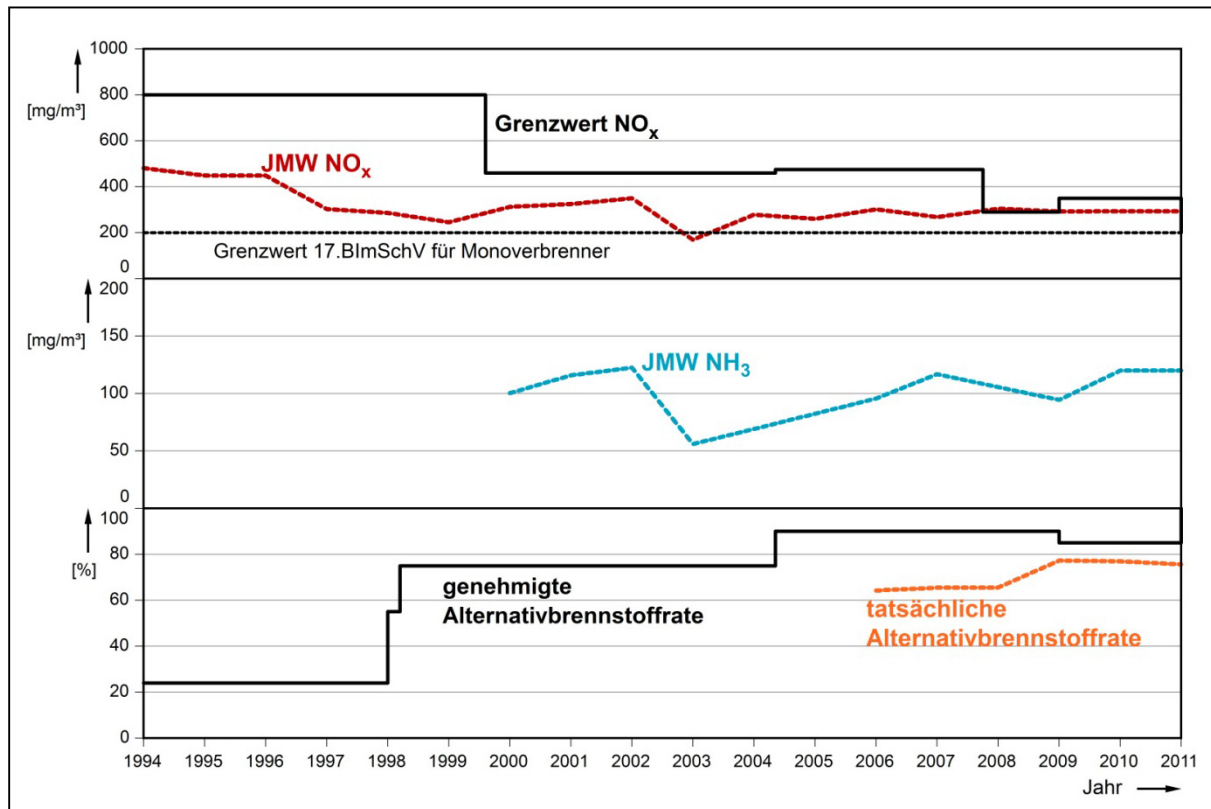
- 1) angegeben als Gesamtkohlenstoff
- 2) gasförmige anorganische Chlorverbindungen, angegeben als Chlorwasserstoff
- 3) gasförmige anorganische Fluorverbindungen, angegeben als Fluorwasserstoff
- 4) Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid, angegeben als Schwefeldioxid
- 5) Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, angegeben als Stickstoffdioxid
- 6) und seine Verbindungen, angegeben als Hg
- 7) und ihre Verbindungen, angegeben als Cd und Tl
- 8) und ihre Verbindungen, angegeben als Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn
- 9) und ihre Verbindungen, angegeben als As, Cd, Co, Cr (gemäß § 5 Abs. 1 Nr. 3c der 17. BImSchV)
- 10) angegeben als Summenwert nach den im Anhang I der 17. BImSchV festgelegten Verfahren

### 1.5.3.2 Historische Entwicklung der Emissions- und Genehmigungssituation bis zum Vorhabensbeginn

Auf Grundlage von archiviertem Datenmaterial der letzten 20 Jahre, lässt sich die Entwicklung der NO<sub>x</sub>-Emissionen lückenlos nachvollziehen (**Bild 1-3**). Im Zeitraum von 1994 bis 1996 stagnierte der Jahresmittelwert bei ca. 480 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) bevor 1997 der Einsatz von ammoniakhaltigem Spezialkalk beschlossen und realisiert wurde. In den darauffolgenden Jahren wurde die Verfahrenstechnik bzw. der Einsatz von Spezialkalk weiter optimiert, was eine weitere Verringerung der NO<sub>x</sub>-Emissionen auf ca. 240 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) im Jahresmittel zur Folge hatte. Von 1999 bis 2003 zeigte der NO<sub>x</sub>-Jahresmittelwert schwankendes Verhalten, was auf Faktoren wie z.B. Brennbarkeit des Rohmaterials, Spezialkalkmenge, Brenner, Sekundärbrennstoffanteil und Brennstoffzusammensetzung zurückzuführen ist. Im Zeitfenster von 2003 bis 2005 kann von normalen produktionsbedingten Schwankungen ausgegangen werden, deren Ursachen in den vorher erwähnten Punkten zu begründen sind. Nach dem Neubau der Anlagenteile Rohmühle, Schlauchfilter und Kühlturm im Jahr 2006 stieg der NO<sub>x</sub>-Wert im Jahresmittel leicht auf 300 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.). Als Grund für den Anstieg kann die Leistungssteigerung der Ofenlinie von 3.000 t/d auf 3.500 t/d und die daraus resultierende höhere Feuerraumbelastung genannt werden. Bis zum Beginn des Vorhabens schwankte der Jahresmittelwert zwischen 270 und 300 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.). Die im Vergleich zu anderen Zementwerken sehr niedrigen NO<sub>x</sub>-Emissionswerte sind einerseits auf den vorerwähnten Einsatz von ammoniumhaltigem Spezialkalk und andererseits auf den zu dieser Zeit noch in Betrieb befindlichen Satellitenkühler, der mittlerweile durch eine Rostkühler ersetzt wurde (s. Kap. 1.2.2), zurückzuführen. Auch der höhere Feuchteeintrag durch den Einsatz von Alternativbrennstoffen führt zu einem geringeren NO<sub>x</sub>-Ausgangsniveau.

Seit dem Jahr 2000 wird am Kamin ebenfalls die NH<sub>3</sub>-Konzentration kontinuierlich gemessen. Die NH<sub>3</sub>-Werte im Ofenabgas lagen im Jahresmittel im Bereich zwischen 55 und 120 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.). Diese hohen Emissionen sind mit der bereits erwähnten Aufgabe des ammoniumhaltigen Spezialkalks zu begründen.

Im Diagramm (**Bild 1-3**) ist neben dem zeitlichen Verlauf der NO<sub>x</sub>-Grenzwerte zur Ergänzung im unteren Bereich der Verlauf der genehmigten Alternativbrennstoffrate im Zementwerk Rohrdorf dargestellt. Seit dem Beginn des Einsatzes von Alternativbrennstoffen im Jahr 1994 stieg der genehmigte Anteil innerhalb der darauffolgenden Jahre von 24 auf bis zu 90 % an. Das Anheben der Alternativbrennstoffrate hat bekanntlich eine Verschärfung der Emissionsgrenzwerte zur Folge, was sich im Verlauf des NO<sub>x</sub>-Grenzwertes widerspiegelt.



**Bild 1-3** Entwicklung der NO<sub>x</sub>- und NH<sub>3</sub>-Emissionen gegenüber dem Einsatz von Alternativbrennstoffen bis zu Vorhabensbeginn (Jahresmittelwerte)

### 1.5.3.3 Verschärfung emissionsbegrenzender Anforderungen im Projektzeitraum

Aufgrund der wesentlichen anlagentechnischen Änderungen im Zementwerk Rohrdorf durch Errichtung und Betrieb eines neuen Klinkerkühlers mit Nebenaggregaten, Errichtung und Betrieb einer Wärmeverschiebesystems, Errichtung und Betrieb einer SCR-Anlage sowie Erhöhung des Sekundärbrennstoffanteiles an der Gesamtfeuerungsleistung an der bestehenden Drehofenanlage auf 100 % wurde am 17.02.2011 ein neuer immissionsschutzrechtlicher Bescheid ausgestellt. Dort wurden folgende Emissionsgrenzwerte festgelegt:



**Tabelle 1-2** Geltende Emissionsbegrenzungen am Hauptkamin der Drehofenanlage

Konzentrationen bezogen auf das Abgasvolumen im Normzustand (273 K, 1013 hPa) und einen O <sub>2</sub> -Gehalt von 10 Vol.-%	TMW (Tagesmittelwert)	HMW (Halbstundenmittelwert)	MPZ (Mittelwert über die Probenahmezeit)
	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>
CO	2.500	5000	
Gesamtstaub	10	30	
organische Stoffe <sup>1)</sup>	100	200	
HCl <sup>2)</sup>	10	60	
HF <sup>3)</sup>	1	4	
SO <sub>x</sub> <sup>4)</sup>	200	400	
NO <sub>x</sub> <sup>5)</sup>	200	400	
	350*	700*	
Hg <sup>6)</sup>	0,03	0,05	
Σ Cd, Tl <sup>7)</sup>			0,05
Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn <sup>8)</sup>			0,3
Σ As, B(a)P, Cd, Co, Cr <sup>9)</sup>			0,05
PCDD/PCDF <sup>10)</sup>			0,1 ng/m <sup>3</sup>
Benzol		5 (Zielwert: 1)	

\* Aufgrund des Antrages vom 18.07.2011 bei der zuständigen Genehmigungsbehörde gilt eine Ausnahme für den Fall eines kurzfristigen Ofenbetriebes ohne SCR-Anlage

- 1) angegeben als Gesamtkohlenstoff
- 2) gasförmige anorganische Chlorverbindungen, angegeben als Chlorwasserstoff
- 3) gasförmige anorganische Fluorverbindungen, angegeben als Fluorwasserstoff
- 4) Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid, angegeben als Schwefeldioxid
- 5) Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, angegeben als Stickstoffdioxid
- 6) und seine Verbindungen, angegeben als Hg
- 7) und ihre Verbindungen, angegeben als Cd und Tl
- 8) und ihre Verbindungen, angegeben als Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn
- 9) und ihre Verbindungen, angegeben als As, Cd, Co, Cr (gemäß § 5 Abs. 1 Nr. 3c der 17. BImSchV)
- 10) angegeben als Summenwert nach den im Anhang I der 17. BImSchV festgelegten Verfahren

Die Festsetzung von Emissionsgrenzwerten für NH<sub>3</sub> erfolgt gem. Bescheid erst nach Vorliegen ausreichender Betriebserfahrungen. Während der Einfahr- und Optimierungsphase ist ein Zielwert von 30 mg/m<sup>3</sup> im Tagesmittel anzustreben.

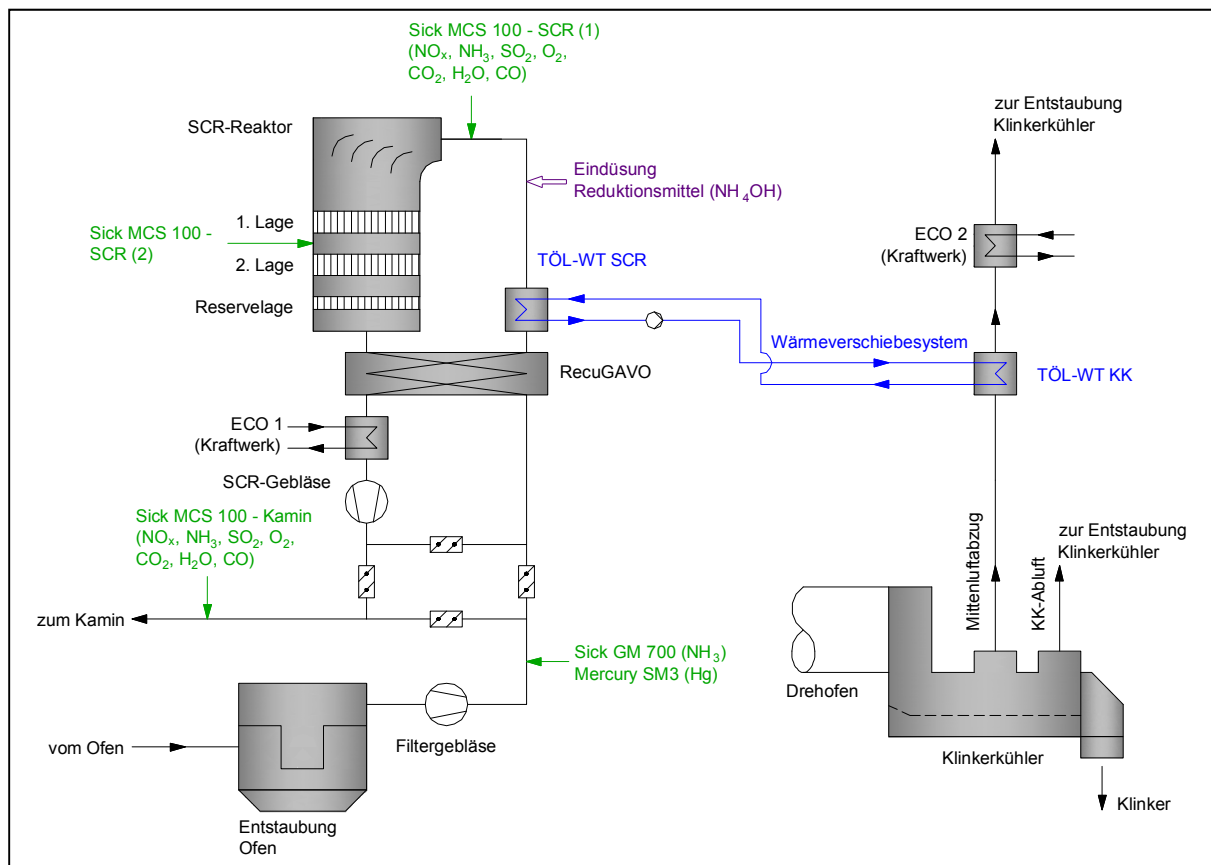
## 2 Technische Umsetzung und Inbetriebnahme

### 2.1 Beschreibung des SCR-Anlagenkonzeptes

Im Zementwerk Rohrdorf wird das Ofenabgas bei einer Temperatur von 130-150 °C in einem Schlauchfilter entstaubt. Die Reingasstaubkonzentrationen liegen dabei deutlich unter 10 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.). Die niedrigen Temperaturen im Ofenfilter (< 150 °C) sorgen für eine wirksame Einbindung der leichtflüchtigen Schwermetalle (z.B. Quecksilber, Thallium). Der Ofenfilter fungiert dabei als „Kältefalle“ für diese Katalysatorgifte.

Da eine Blockierung des Katalysators durch Beläge von Ammoniumsalzen (Kondensation) erst ab einer Gastemperaturen von > 250 °C verhindert wird, muss das Abgas nach dem Schlauchfilter von einer Temperatur von 130-150 °C auf die vorgesehene Betriebstemperatur von > 250 °C erwärmt werden. Dieser Vorgang erfolgt in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Aus wärmetechnischer Sicht ist der erste Schritt eine Wärmerückgewinnung. Das Abgas verlässt den SCR-Reaktor mit einer Temperatur von > 250 °C und wird dazu genutzt, den eintretenden Gasstrom (130-150 °C) über einen Plattenwärmetauscher (RecuGAVO) aufzuwärmen.

Da diese Energierückgewinnung nicht verlustfrei funktionieren kann bzw. die Wärmeverluste des ersten Wärmetauschers kompensiert werden müssen, ist in einem zweiten Schritt die zusätzliche Wärmezufuhr aus einer externen Quelle erforderlich. Dazu wird das Abgas über das nachfolgend beschriebene Wärmeverschiebesystem weiter aufgeheizt (vgl. Kap. 2.1.1) und so die am Katalysator notwendige Mindesttemperatur > 250 °C erreicht.



**Bild 2-1** Verfahrensfließbild der Low-Dust-SCR-Anlage.

Die Eindüsung des Reduktionsmittels erfolgt unmittelbar nach der Gasvorwärmung, um bei ausreichender Verweilzeit den Reaktionspartner für die Reduktion homogen in das Abgas einzumischen. Als Reduktionsmittel wird 24,9 %-iges Ammoniakwasser ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) eingesetzt.

Ausgehend von einer  $\text{NO}_x$ -Rohgaskonzentration, gemessen unmittelbar vor dem SCR-Reaktor, wird nun das Reduktionsmittel auf einen festgelegten  $\text{NO}_x$ -Sollwert im Reingas eingedüst. Da das Abgas bereits von sich aus  $\text{NH}_3$  aus dem Spezialkalk und dem Rohmaterial mitführt, muss diese Grundfracht bei der Errechnung der einzudüsenden Reduktionsmittelmenge berücksichtigt werden. Dazu wird nach der Ofenentstaubung  $\text{NH}_3$  in situ mit dem Sick-Messgerät GM 700 gemessen. Ausgehend vom vorgegebenen  $\text{NO}_x$ -Grenzwert am Kamin und der  $\text{NO}_x$ -Rohgaskonzentration wird unter Berücksichtigung der  $\text{NH}_3$ -Grundfracht durch die Eindüsung ausschließlich die Restmenge an Reduktionsmittel angesteuert. Sowohl die  $\text{NO}_x$ -Rohgaskonzentration vor der SCR-Anlage als auch die  $\text{NO}_x$ -Konzentration am Kamin werden mit den Messgeräten der Type Sick MCS 100 kontinuierlich gemessen (detaillierte Beschreibung der Messgeräte siehe Anhang). Die  $\text{NO}_x$ -Rohgaskonzentrationsmessung ist mit der Option ausgestattet, dass Gas vor der SCR-Anlage als auch zwischen den beiden Lagen abgezogen und gemessen werden kann, um so die Wirksamkeit der einzelnen Lagen zu beurteilen.

### 2.1.1 Prinzip und Realisierung der Wärmeverschiebung

An der SCR-Anlage tritt wie bereits erwähnt das Ofenabgas nach der Entstaubung am Schlauchfilter mit einer Temperatur von  $130\text{ °C}$  in die Anlage ein. Zunächst wird es im ersten Schritt mithilfe eines Plattenwärmetauschers nach dem Rekuperatorprinzip durch die Wärme des aus der SCR-Anlage austretenden Reingases aufgewärmt (RecuGAVO). Bei diesem Wärmetauscher steht auf 12.200 Platten verteilt insgesamt eine Fläche von  $38.500\text{ m}^2$  für die Wärmeübertragung zur Verfügung. Somit kann eine Temperatur von ca.  $240\text{ °C}$  erreicht werden.

Für die weitere Aufheizung auf die am Katalysator geforderte Temperatur  $> 250\text{ °C}$  wird die Abwärme des Klinkerkühlers genutzt. Dieses auf Thermoöl basierte Wärmeverschiebesystem besteht aus einem Wärmetauscher (Erhitzer) im Bereich des Klinkerkühlers (T-Öl WT KK) und einem Wärmetauscher (Verbraucher) im Bereich der SCR-Anlage (T-Öl WT SCR), der zur Aufwärmung des Ofenabgases auf die nötige Betriebstemperatur vor dem Katalysator installiert ist. Als Wärmeträgermedium wird ein Thermoöl auf mineralischer Basis verwendet. Ca.  $44\text{ m}^3$  Thermoöl sind im Umlauf.

Die zur Aufwärmung des Rauchgasstroms erforderliche Wärmeleistung von ca.  $3\text{ MW}_{\text{thermisch}}$  wird der rund  $430\text{ °C}$  heißen Mittenluft des Klinkerkühlers mithilfe eines Rohrbündelwärmetauschers (Erhitzer, T-Öl WT KK) entzogen und auf das Thermoöl übertragen. Dieser Kreuzgegenstrom-Wärmetauscher besteht aus insgesamt drei Bündel mit fluchtend angeordneten Glattrohren. Die für die Wärmeübertragung notwendige Fläche beträgt  $786\text{ m}^2$ .

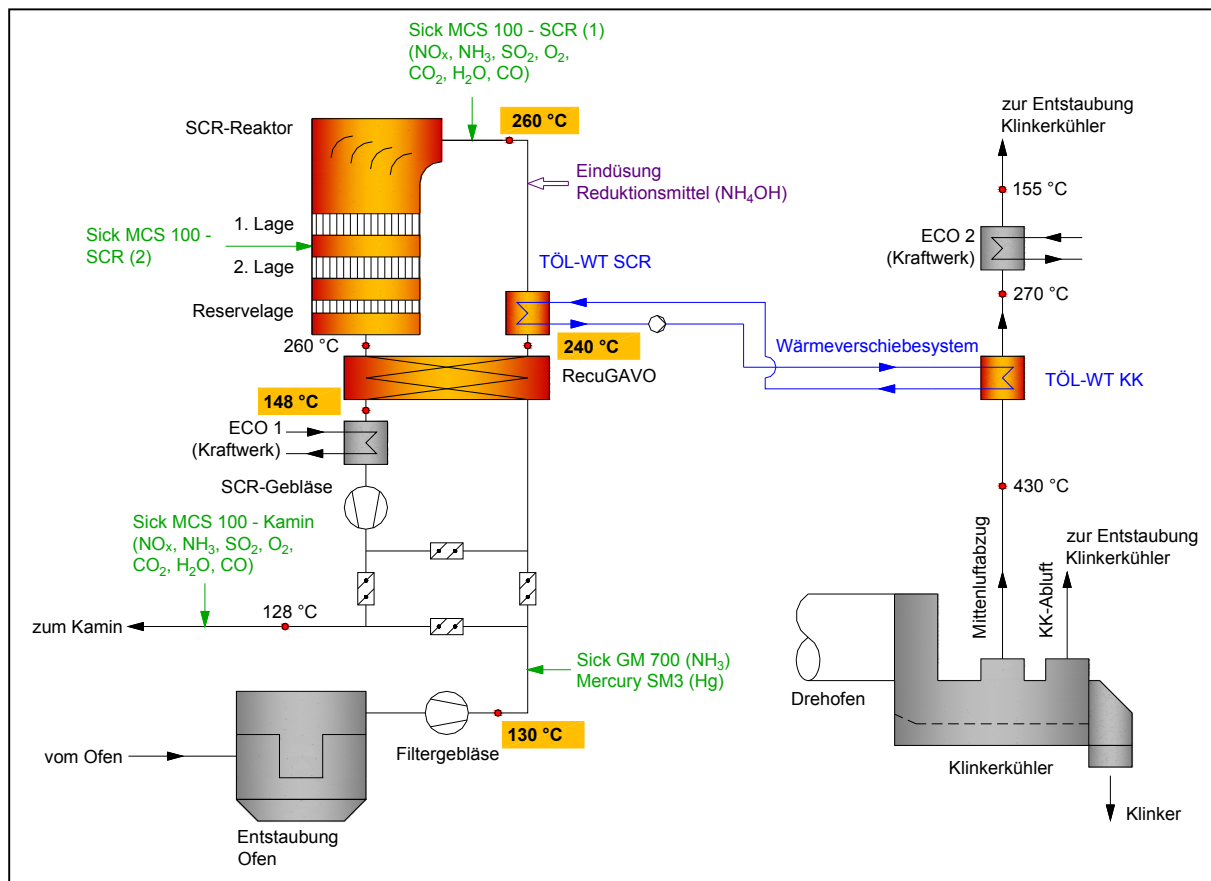
Da die Mittenluft Klinkerstaub enthält, ist dem Wärmetauscher ein Zyklonabscheider vorgeschaltet, um die Staubbelastung zu minimieren. Zur Vermeidung einer Überhitzung des Thermoölkreislaufs ist vor dem Wärmetauscher eine Zwangskühlung für die Klinkerkühlermittenluft installiert.

Das aufgeheizte Thermoöl wird über eine ca. 250 m lange Medienbrücke mittels Umwälzpumpen zur SCR-Anlage transportiert. Über die gesamte Rohrleitungslänge tritt ein Temperaturverlust von ca. 1 °C auf.

An der SCR-Seite wird nun die aus der Mittenluft des Klinkerkühlers ausgekoppelte Wärme über den thermoölbeheizten Wärmetauscher (Verbraucher, T-Öl WT SCR) an das Abgas abgegeben. Dieser Rohrbündelwärmetauscher wird ebenfalls im Kreuzgegenstrom durchströmt und besteht aus versetzt angeordneten, elliptischen Rippenrohren. Die Wärmetauscherfläche liegt hier bei rund 8.800 m<sup>2</sup>.

Nachdem das Ofenabgas durch den Katalysator geströmt ist, gibt es seinen Wärmeinhalt über den Plattenwärmetauscher (RecuGAVO) wieder ab und wird über einen Prozessventilator (SCR-Gebläse) zum Kamin geleitet.

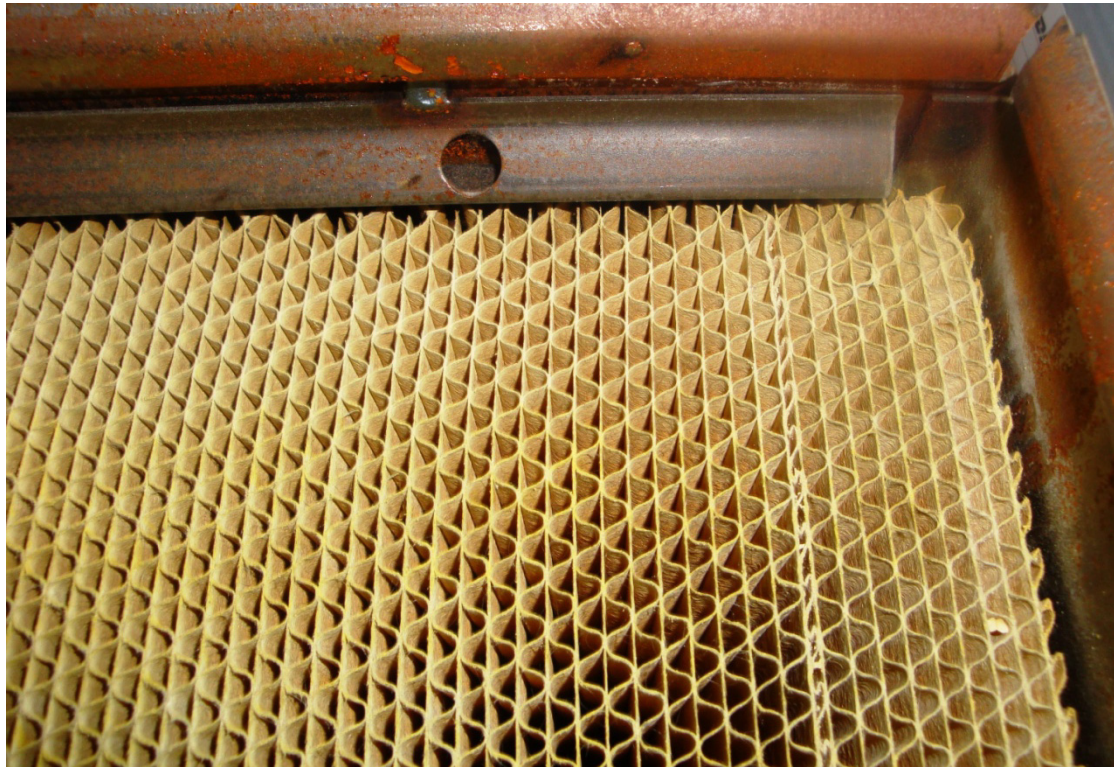
In nachfolgender Abbildung sind die Betriebsbedingungen im beschriebenen Wärmeverschiebesystem dargestellt.



**Bild 2-2** Verfahrensfliessbild der Low-Dust-SCR-Anlage (inkl. Betriebsdaten)

### 2.1.2 Beschreibung des Katalysators

Die in der beschriebenen Anlage eingesetzten Katalysatoren bestehen aus einem sinusförmigen Wabenkörper aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) auf einer Glasfasermatrix (vgl. **Bild 2-3**). Dieser Wabenkörper ist mit der aktiven Substanz Divanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) imprägniert. Der Anteil an  $\text{V}_2\text{O}_5$  am Katalysatormaterial liegt bei rund 3 %. Zusätzlich wurde der Trägermatrix ca. 3 % Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ) beigemischt, um u.a. die  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  Konversionsrate zu mindern.



**Bild 2-3** DeNOx-Katalysator (sinusförmig)

In der Anlage sind zwei von drei vorhandenen Katalysatorlagen mit den katalytischen Elementen bestückt. Die erste Lage setzt sich aus zwei Halblagen mit einer Höhe von jeweils 500 bzw. 540 mm zusammen. In der zweiten Lage kommt eine Halblage mit einer Höhe von 540 mm zum Einsatz. Die Katalysatorelemente sind in Modulen zu je 8 Elementen pro Modul sowie 24 Modulen pro Ebene angeordnet. Insgesamt ist in der Anlage ein Katalysatorvolumen von rund  $65,9 \text{ m}^3$  mit einer aktiven Oberfläche von  $58.300 \text{ m}^2$  verbaut. Weitere spezifische Daten des Katalysators sind in **Tabelle 2-1** zusammengefasst. Es ist typisch für Low-Dust-SCR-Anlagen, dass keine Vorrichtung zum Abreinigen der Katalysatorelemente vorhanden ist.

**Tabelle 2-1** Katalysatorspezifikation

<b>Eigenschaften</b>	
Typ	Sinuswabe
Anzahl bestückte Lagen	2 1. Lage: 2 Halblagen à 540 bzw. 500 mm 2. Lage: 1 Halblage à 540 mm
Abmessungen	12 x 4 m (l x b) (2 x 12 Module pro Ebene)
Installiertes Volumen	65,9 m <sup>3</sup>
Aktive Oberfläche	58.300 m <sup>2</sup>
Zellabstand	4,1 mm
Spezifische Oberfläche	885 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Zelldichte	39 CPSI
Raumgeschwindigkeit	6.300 h <sup>-1</sup>

## 2.2 Planung und Auslegung

Im Zementwerk Rohrdorf fiel aus folgenden Gründen die Entscheidung zum Bau einer Low-Dust-SCR-Anlage:

Wie in Kap. 1.2.3 beschrieben, tritt zwar aufgrund von ammoniumhaltigen Roh- und Sekundärrohstoffen eine Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen ähnlich wie bei dem SNCR-Verfahren auf. Allerdings führen schwankende Ammoniumkonzentrationen dieser Stoffe auch zu erhöhten NH<sub>3</sub>-Emissionen. Somit kann der Einsatz einer SNCR-Anlage zur weitergehenden Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen ausgeschlossen werden, da es bei diesem Verfahren bei der Einhaltung niedriger NO<sub>x</sub>-Werte typischerweise zu einem erhöhtem NH<sub>3</sub>-Schlupf kommt.

Ein Betrieb der SCR-Anlage in Rohgasschaltung vor dem Staubfilter würde grundsätzlich den optimalen Temperaturbereich für die Reduktion von Stickstoffoxiden ohne zusätzlichen Energieaufwand bieten. Allerdings ist im Zementwerk Rohrdorf aufgrund der hohen Abgastemperatur nach dem Wärmetauscherturm (430 - 450 °C) mit einer möglichen thermischen Deaktivierung des Katalysatormaterials durch eine Phasenumwandlung des Trägermaterials TiO<sub>2</sub> zu rechnen.

Die genannten Gründe sowie Erfahrungen aus vorangegangenen Pilotversuchen haben letzten Endes zum Bau der Low-Dust-SCR-Anlage geführt. Die zusätzliche Wärmezufuhr aus einer externen Quelle erfolgt in der Kraftwerksindustrie üblicherweise durch einen Erdgas-Brenner. Dies stellt aus ökologischer und ökonomischer Sicht keine sinnvolle Lösung dar – zur Aufheizung des Abgases würden stündlich rund 250-300 m<sup>3</sup> (entspricht rund 3 MW<sub>th</sub>) Erdgas benötigt werden. Im Zuge der Errichtung eines neuen Rostkühlers wurde die selektive Nutzung des ansonsten ungenutzten Wärmeinhaltes der Kühlerabluft ermöglicht. Diese Wärme wird wie in Kap. 2.1.1 beschrieben zur Aufheizung des Ofenabgases an der SCR-Anlage verwendet.

## 2.3 Projektzeitplan

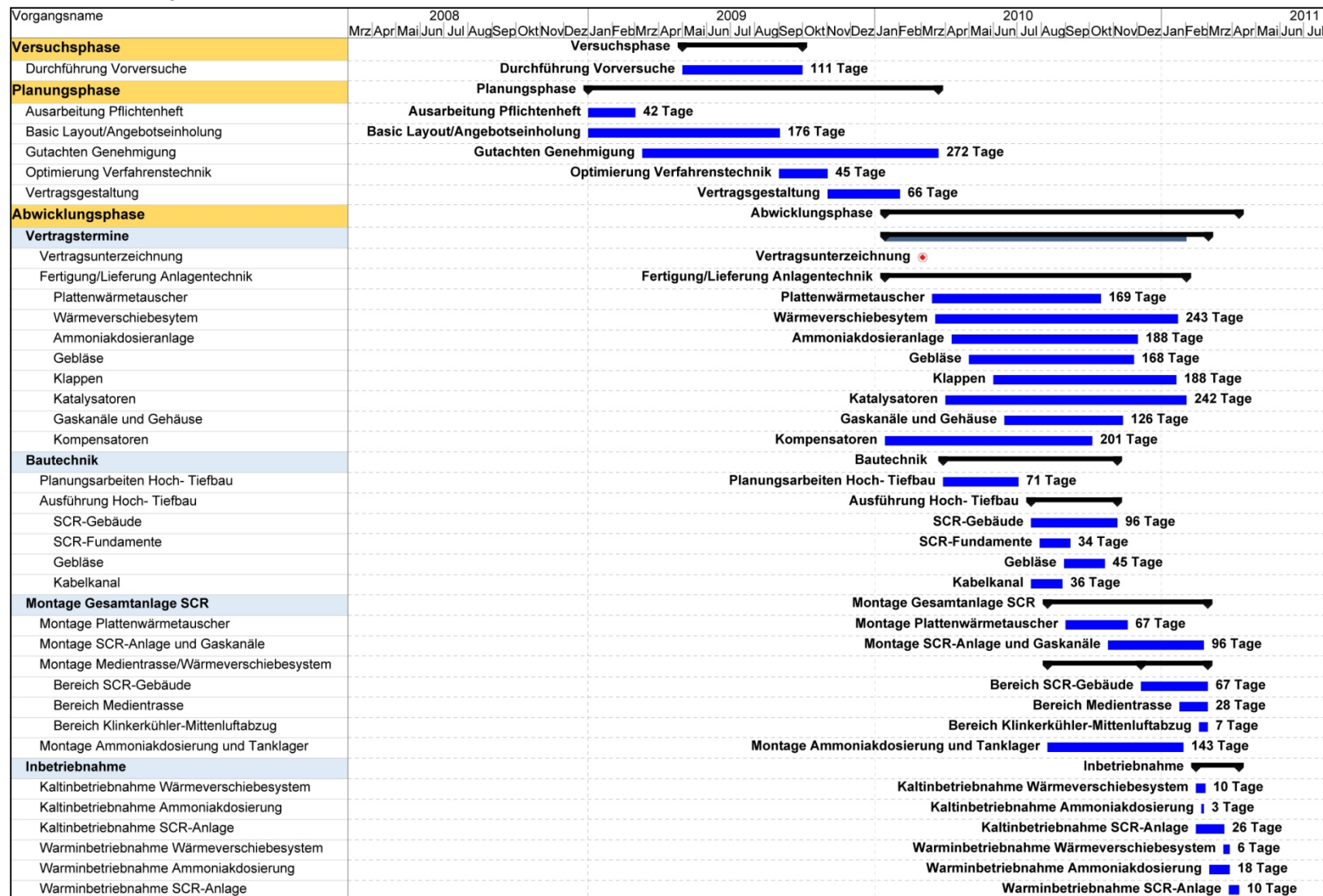


Bild 2-4 Projektterminplan

## 2.4 Bau und Montage

Die Erd- und Felsarbeiten für Betriebsmittelgebäude und Anlagenfundamente wurden im April 2010 begonnen und konnten planmäßig Anfang Juli 2010 fertiggestellt werden.

Im Juli 2010 wurde mit dem Bau des Betriebsmittelgebäudes begonnen. Im Kellergeschoß befindet sich ein Anschluss an den Versorgungskanal sowie die Tankanlagen für Ammoniakwasser ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) und Thermoöl. Die  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Entladestation befindet sich im Erdgeschoß. Ebenso sind die Thermoölpumpen, Notkühler und Ausdehnungsgefäß für die Thermoölanlage im Gebäude angeordnet. Die Schaltschränke nebst Transformatoren und Frequenzumrichter befinden sich ebenso im Betriebsmittelgebäude. Nach einer Bauzeit von ca. 4 Monaten konnte das Gebäude Anfang November fertiggestellt werden.

Parallel zu den Bauarbeiten am Betriebsmittelgebäude wurden Anfang August 2010 die Fundamentierungsarbeiten für den SCR-Reaktor begonnen und nach einmonatiger Bauzeit abgeschlossen. Nach Freigabe des Basic- und Detail Engineering der SCR-Anlage startete Anfang September der eigentliche Anlagenbau.



**Bild 2-5** Montage des SCR-Reaktors

Zu Beginn der Montagearbeiten im September 2010 wurden die untere Eintrittshaube, das Plattenwärmetauscher-Gehäuse zur Aufheizung des Abgases sowie die obere Austrittshaube montiert. Nach der Dichtschweißung des gesamten Plattenwärmetauschers konnten die fehlenden Kanalteile nebst Thermoölpumpen ergänzt werden. Im Winterstillstand 2010/11 wurden die Anschlüsse an Filterventilator und Kamin hergestellt und das Abgasgebläse (SCR-Gebläse) ausgerichtet. Nachdem der Stahl- und Anlagenbau größtenteils montiert war, wurde mit der Instrumentierung von E-Technik, Druckluft, Wasser, Lüftung und Ammoniakwasser-Verrohrung begonnen. Parallel dazu wurde die gesamte SCR-Anlage iso-



liert. Nach einer Bauzeit von ca. 6 Monaten konnte der gesamte Anlagenbau abgeschlossen werden.

Gleichzeitig zum Anlagenbau des SCR-Reaktors wurde die Thermoölanlage installiert, welche die Wärme vom Mittenluftabzug des Pendelrostkühlers für die Aufheizung des Abgases an der SCR-Anlage nutzt. Auf einer neu errichteten Medientrasse wurden die Rohrleitungen auf einer Länge von ca. 250 m vom Klinkerkühler zur SCR-Anlage montiert und verschweißt.

## 2.5 Inbetriebnahme

Als erstes Aggregat wurde Anfang März 2011 die  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Anlage befüllt und die Funktionstests durchgeführt. Am 21.03. erfolgte die Inbetriebnahme der Wärmeverschiebeanlage. Um die erforderliche Qualität des Thermoöls zu erreichen, musste das Thermoöl einige Tage bei ca. 200 °C „ausgekocht“ werden. Parallel zu diesem Vorgang wurde die SCR-Anlage mit dem zirkulierenden Thermoöl im Bypass vorgewärmt. Am 28.03.2011 wurde abschließend der Katalysator erstmals mit Rauchgas beaufschlagt.

Im Zeitraum von 06. bis 09.04.2011 wurde der vertraglich zwischen dem Anlagenlieferanten GEA Bischoff und Rohrdorfer Zement festgelegte Leistungsnachweis (Garantielauf von 72 h) an der SCR-Anlage erfolgreich durchgeführt. Es konnten alle zugesicherten Verfahrenswerte eingehalten werden.



**Bild 2-6** SCR-Anlage

### 3 Ergebnisse aus dem Langzeitbetrieb (gesamte Projektlaufzeit)

#### 3.1 Emissionsminderung

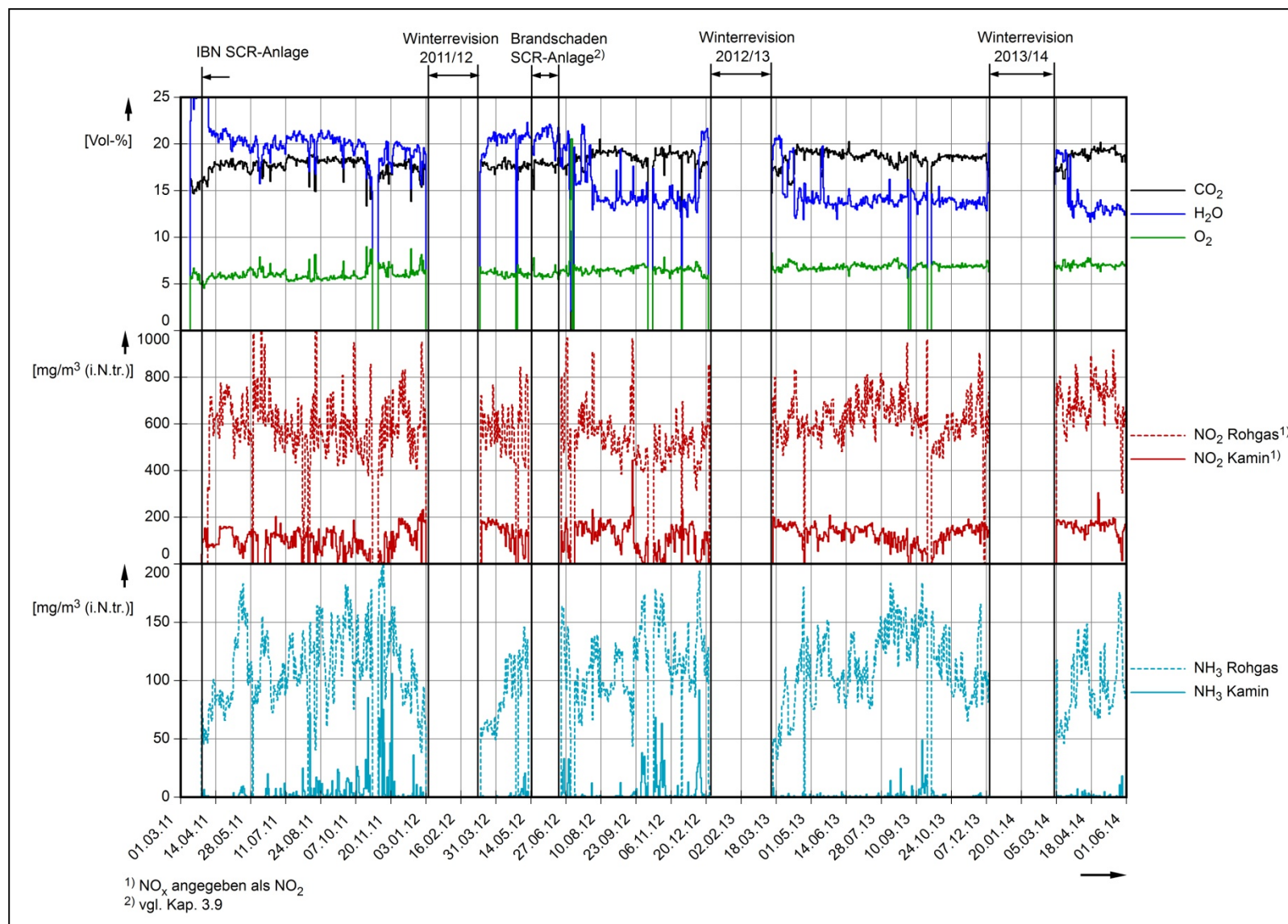
##### 3.1.1 NO<sub>x</sub>-Minderung und NH<sub>3</sub>-Schlupf

In der nachfolgenden Darstellung (**Bild 3-1**) sind die Tagesmittelwerte der jeweiligen Abgas-komponenten seit Inbetriebnahme der SCR-Anlage dargestellt. In Abhängigkeit von der Zeit sind in drei Diagrammen übereinander die Hauptgaskomponenten, die NO<sub>x</sub>-Minderung und die NH<sub>3</sub>-Minderung aufgetragen. Im obersten Diagramm sind zur Übersicht über den Betriebszustand des Ofens die Hauptgaskomponenten CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> dargestellt. Diese liegen bis auf H<sub>2</sub>O relativ konstant im Bereich von 18 – 20 Vol-% für CO<sub>2</sub> und 7 – 8 Vol-% für O<sub>2</sub>. Lediglich bei der Abgasfeuchte ist ein Abfall von 20 auf rund 14 Vol-% feststellbar. Dies ist auf die Inbetriebnahme des Abhitzekraftwerkes im Jahr 2012 und des daraus resultierenden Wegfalls der Wassereindüsung am Verdampfungskühler zurückzuführen [Lei 13c].

Im mittleren Diagramm ergibt sich die NO<sub>x</sub>-Minderung aus den im Rohgas und im Reingas (= Kamin) gemessenen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (Ausgabe des Messwertes als NO<sub>2</sub>; siehe dazu auch Kap. 11.1.2 im Anhang). Bei durchschnittlichen NO<sub>x</sub>-Werten von 600 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) vor der SCR-Anlage kann am Kamin im Tagesmittel nahezu dauerhaft eine NO<sub>x</sub>-Konzentration von < 200 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) eingehalten werden. Die im Gegensatz zum früheren Betrieb des Ofens mit Satellitenkühler hohen NO<sub>x</sub>-Rohgaskonzentrationen ergeben sich aus dem seit 2011 in Betrieb befindlichen, thermisch effizienteren Rostkühler.

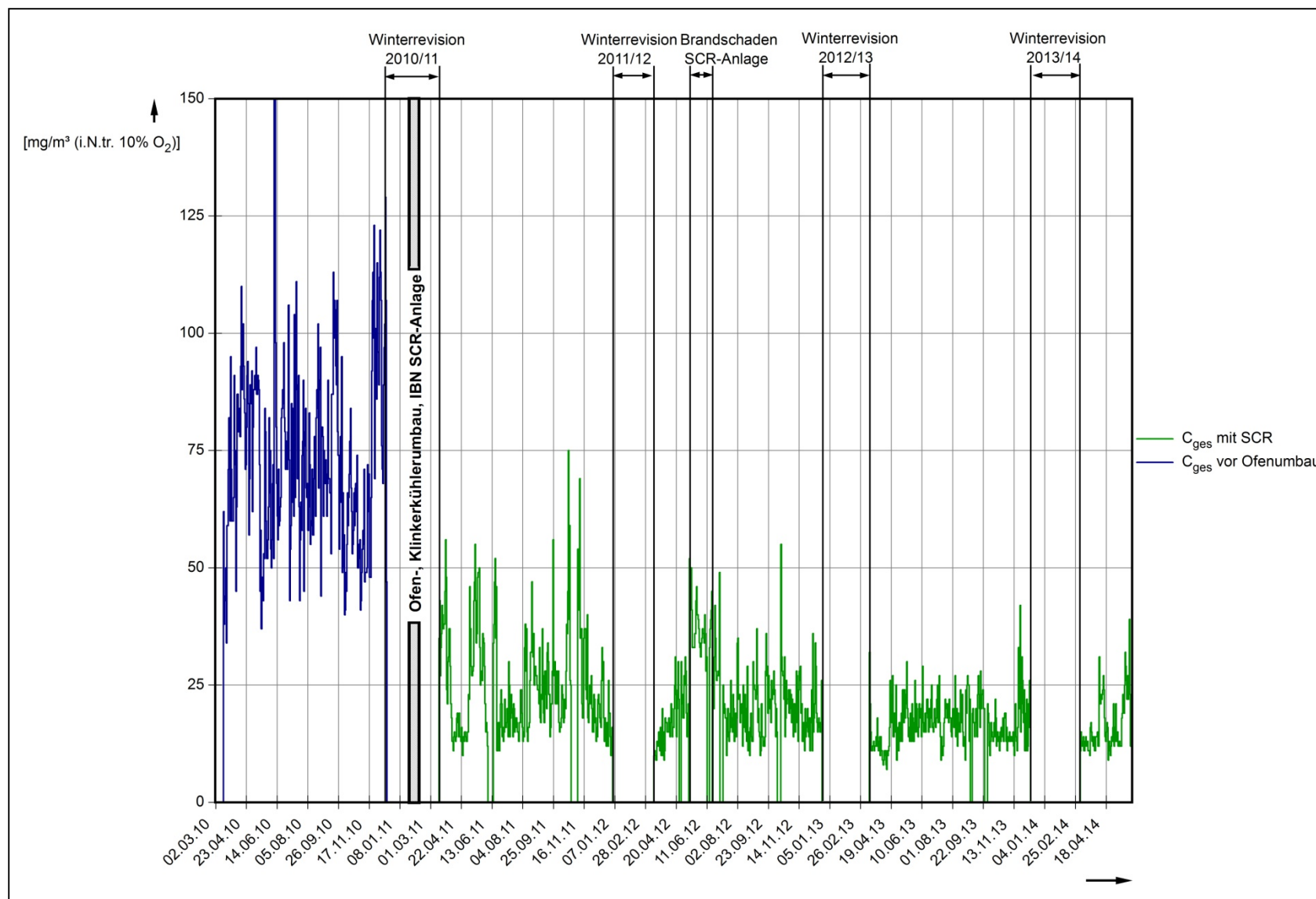
Im unteren Diagramm von (**Bild 3-1**) sind die NH<sub>3</sub>-Konzentrationen sowohl im Rohgas als auch am Kamin dargestellt. Ausgehend von einer NH<sub>3</sub>-Rohgaskonzentration in einem Bereich von 100 bis 150 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) konnte am Kamin zum Teil kaum noch NH<sub>3</sub> gemessen werden. Die dennoch auftretenden NH<sub>3</sub>-Spitzen ergeben sich aus der Tatsache, dass am Katalysator der notwendige Reaktionspartner NO<sub>x</sub> im Vergleich zu dem durch den in Rohrdorf eingesetzten Spezialkalk und das Rohmaterial eingetragenen Ammoniak nicht in der erforderlichen Menge zu Verfügung steht. In solchen Fällen fehlt es in Rohrdorf also an NO<sub>x</sub>. Diese Spitzen konnten jedoch durch Prozessoptimierungen deutlich reduziert werden.

(**Bild 3-1**) zeigt auch deutlich, dass die SCR-Anlage bis auf eine Ausnahme sowie den Winterstillständen kontinuierlich betrieben worden ist. Der Betriebsausfall im Mai/Juni 2012 ist durch einen Brandschaden an der Wärmeverchiebeanlage und der durch den Brandfall bedingten, fehlenden Möglichkeit zur Aufheizung des Ofenabgases bedingt. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass mehrere betriebsbedingte, kurzzeitige Anlagenstillstände aufgetreten sind. Bei diesen Störungen im Ofenbetrieb ging die SCR-Anlage in Bypass-Betrieb (vgl. Kap. 3.9, Kap. 6).

Bild 3-1 NO<sub>x</sub>- und NH<sub>3</sub>-Minderung (Tagesmittelwerte)

### 3.1.2 Gesamtkohlenstoffverbindungen ( $\Sigma C$ )

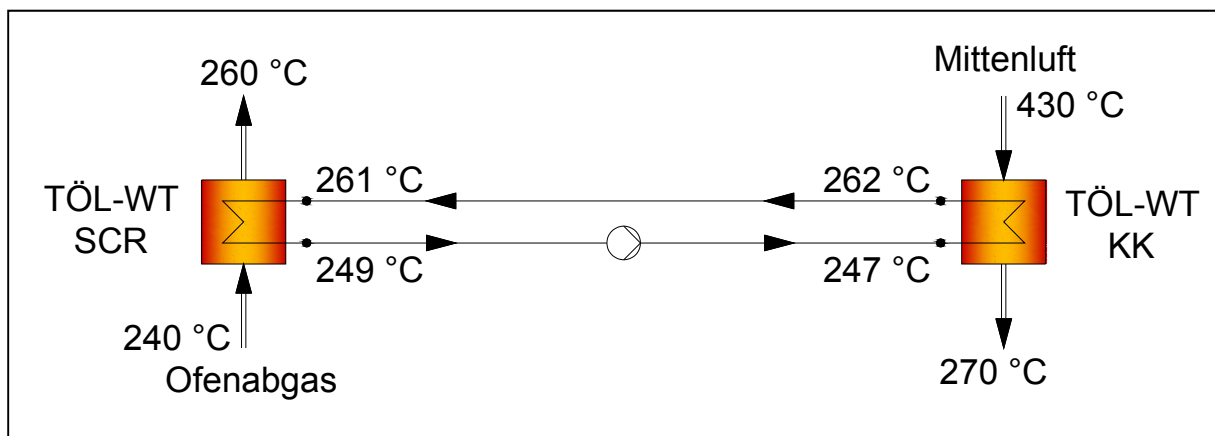
In **Bild 3-2** ist der Verlauf der Abgaskonzentration von Gesamtkohlenstoff ( $\Sigma C$ ) am Kamin als Tagesmittelwerte vor und nach dem Ofenumbau im Winterstillstand 2010/11 angeführt. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass die Konzentration an Gesamtkohlenstoff nach dem Ofen- und Klinkerkühlerumbau und der Inbetriebnahme der SCR-Anlage von ca. 75 auf durchschnittlich 20 mg/m<sup>3</sup> (N.tr. bez. auf 10 % O<sub>2</sub>) abgenommen hat. Allerdings ist die Verringerung nicht nur durch den Betrieb der SCR-Anlage begründet. Auch durch Ofenumbau und den Neubau des Klinkerkühlers kann es aufgrund veränderter Randbedingungen zu einer Veränderung der  $\Sigma C$ -Konzentrationen kommen. Somit ist diese Abnahme als nicht repräsentativ für einen Vergleich zwischen dem Betrieb mit/ohne SCR-Anlage zu betrachten. Das wird auch deutlich während der Zeit nach dem Brandschaden (Mai/Juni 2012), in der die Ofenanlage ohne SCR-Anlage betrieben worden ist. In diesem Zeitraum lagen die Emissionswerte von  $\Sigma C$  im Bereich von 35-40 mg/m<sup>3</sup> (N.tr. bez. auf 10 % O<sub>2</sub>). Verglichen mit den durchschnittlichen Werten von 20 mg/m<sup>3</sup> (N.tr. bez. auf 10 % O<sub>2</sub>) bei Betrieb mit SCR-Anlage ergibt sich hier eine Reduktionsrate von ca. 50 %. Dieses Ergebnis liegt somit im gleichen Bereich wie die im Rahmen des projektbegleitenden Messprogramms festgestellten Minderungsraten (vgl. Kap. 4.5.4).

**Bild 3-2** Gesamtkohlenstoff Emissionen (Tagesmittelwerte)

### 3.2 Wärmerverschiebeanlage

Zur Wiederaufheizung des Ofenabgases an der SCR-Anlage wird wie bereits beschrieben über ein Wärmerverschiebesystem mit Hilfe von Thermoöl Wärme vom Mittenluftabzug am Klinkerkühler zur SCR-Anlage transferiert. In **Bild 3-3** sind die Betriebsdaten des Wärmerverschiebesystems abgebildet. Die über Zyklone vorgereinigte Mittenluft tritt mit einer Temperatur von rund 430 °C in den Wärmetauscher am Klinkerkühler (TÖI-WT KK) ein und wärmt dort das Thermoöl von einer Temperatur von durchschnittlich 247 °C auf rund 262 °C auf. Dieser Aufheizvorgang zeigt in der Regel ein sehr konstantes Verhalten. Auch Schwankungen im Ofenbetrieb und daraus folgenden Schwankungen der Mittenlufttemperatur werden durch das Thermoöl größtenteils ausgeglichen. Nach dem Aufheizvorgang wird das Thermoöl über eine 250 m lange Medientrasse zur SCR-Anlage transportiert. Über die gesamte Wegstrecke tritt ein Temperaturverlust von rund 1 °C an der heißen Seite bzw. rund 2 °C beim Rücktransport an der kalten Seite auf. An der SCR-Anlage wird nun das Abgas über den Wärmetauscher (TÖI-WT SCR) von einer durchschnittlichen Temperatur von 240 °C auf ca. 260 °C aufgeheizt. Aufgrund der Differenz von ca. 10 °C zur erforderlichen Mindesttemperatur am Katalysator können auch hier Schwankungen im Ofenbetrieb weiter abgedämpft werden und somit ein kontinuierlicher Betrieb der SCR-Anlage ermöglicht werden.

Das Thermoöl tritt mit einer Temperatur von 249 °C aus dem Wärmetauscher an der SCR-Anlage aus und wird dann über die Umwälzpumpen wieder zurück an den Klinkerkühler transferiert, womit der Kreislauf geschlossen ist.

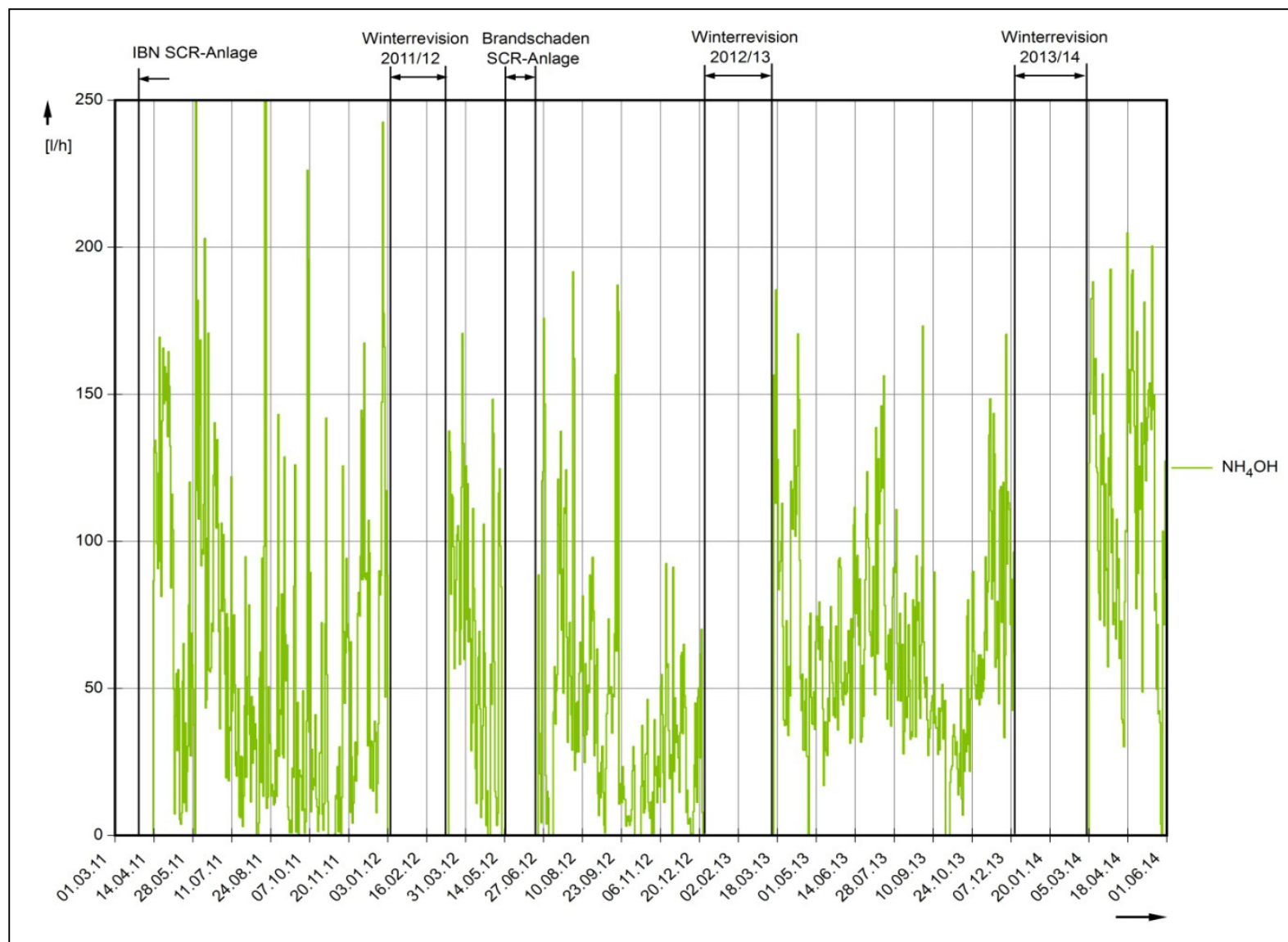


**Bild 3-3** Betriebsdaten Wärmerverschiebesystem

Insgesamt wird durch das Wärmerverschiebesystem ein sehr stabiler Betrieb der SCR-Anlage gewährleistet. Im zweiten bzw. dritten Betriebsjahr wurde allerdings eine Verschlechterung des Wärmeübergangs aufgrund von Staubablagerungen am Wärmetauscher im Bereich Klinkerkühler festgestellt. Diese konnte durch manuelles Abreinigen des Wärmetauschers während des laufenden Betriebsjahres in Grenzen gehalten werden. Folglich wurden während der Winterrevision 2013/14 Staubbläser zur kontinuierlichen Abreinigung des Wärmetauschers installiert (vgl. Kap. 3.9). Durch diese Maßnahme kann ein noch stabilerer Betrieb der SCR-Anlage gewährleistet werden. Der Einfluss auf die Verfügbarkeit ist nach der bisherigen kurzen Betriebszeit noch nicht zuverlässig quantifizierbar.

### 3.3 Reduktionsmittelbedarf

Wie bereits in Kap. 1.2.3 beschrieben, wird im Zementwerk Rohrdorf am Ofeneinlauf ein ammoniumhaltiger Ersatzrohstoff (Spezialkalk) aufgegeben. Dadurch enthält das in die SCR-Anlage eintretende Abgas bereits einen  $\text{NH}_3$ -Gehalt von  $100 - 150 \text{ mg/m}^3$  (N.tr.), was umgerechnet einer Ammoniakwassermenge von  $120 - 180 \text{ l/h}$  entsprechen würde. Somit ist die Zugabe von zusätzlichem Reduktionsmittel nur in Maßen nötig. Die  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Abgas unterliegt aufgrund unterschiedlicher Ammoniumkonzentrationen im Spezialkalk starken Schwankungen. Somit ist bei der Eindüsung des Reduktionsmittels am Katalysator eine Feinausregelung notwendig, um den vorgeschriebenen  $\text{NO}_x$ -Reingaswert von  $200 \text{ mg/m}^3$  zu erreichen. Als Reduktionsmittel kommt 24,9 %-iges Ammoniakwasser ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) zum Einsatz. Zur Regelung der Eindüsmenge werden die Rohgaskonzentrationen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$  gemessen und daraus die notwendige  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Menge zur Erreichung des Sollwertes von  $200 \text{ mg/m}^3$  am Kamin berechnet. In **Bild 3-4** ist der Verbrauch an Reduktionsmittel seit der Inbetriebnahme der SCR-Anlage dargestellt. Die benötigte Menge an  $\text{NH}_4\text{OH}$  schwankt zwischen  $0$  und  $150 \text{ l/h}$ , im Durchschnitt liegt sie bei rund  $60 \text{ l/h}$ . Unter der Annahme, dass kein Ammoniak aus dem Rohmaterial bzw. dem Spezialkalk im Abgas bereits vorhanden wäre, würden insgesamt ca.  $180 \text{ l/h}$  Ammoniakwasser benötigt werden, um von  $600 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$  im Rohgas auf  $200 \text{ mg/m}^3$  im Reingas zu kommen. Da sich die Ammoniumgehalte in den Rohmaterialien von Zementwerken unterscheiden und auch die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen differieren, ist keiner der genannten Werte als repräsentativ für die Zementindustrie anzusehen.

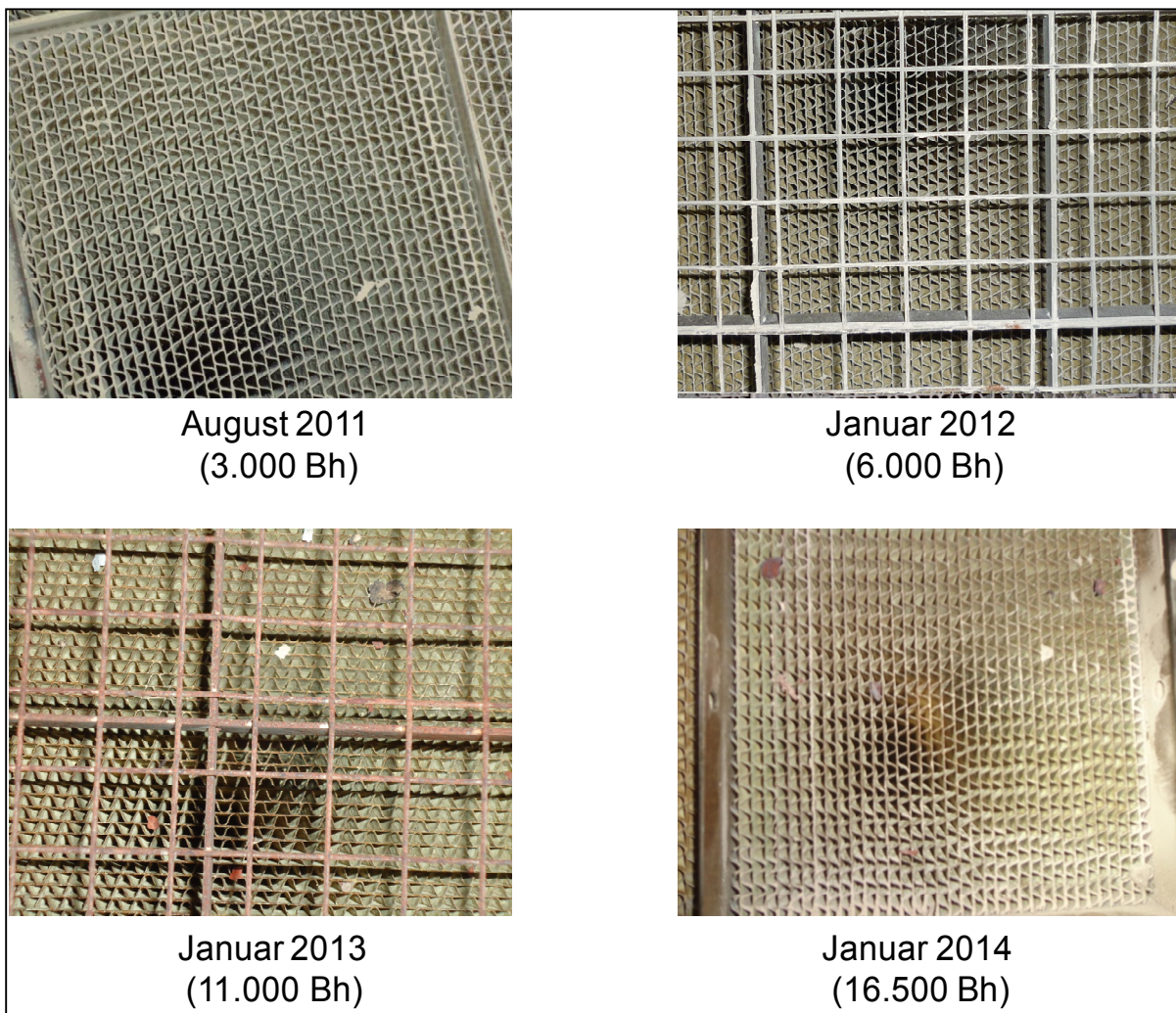


**Bild 3-4**  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Verbrauch (Tagesmittelwerte)



### 3.4 Inspektionen und Staubablagerungen

Im Zuge der Winterrevisionen 2011/12, 2012/13 sowie 2013/14 erfolgte eine Begehung und Inspektion des Katalysators sowie weiterer Anlagenteile. An den Katalysatorwaben konnten optisch keine Beschädigungen oder Veränderungen, die möglicherweise auf eine Teildeaktivierung hindeuten, festgestellt werden. Bei der Inspektion 2012/13 waren an der Anlage jedoch Korrosionserscheinungen erkennbar. Diese sind möglicherweise auf den plötzlichen Stillstand bzw. ein unkontrolliertes Abfahren der Anlage bei dem Brandfall an der Anlage zurückzuführen. Die Inspektion 2013/14 zeigte jedoch keine weitergehenden sichtbaren Veränderungen an der Anlage gegenüber dem Vorjahr.



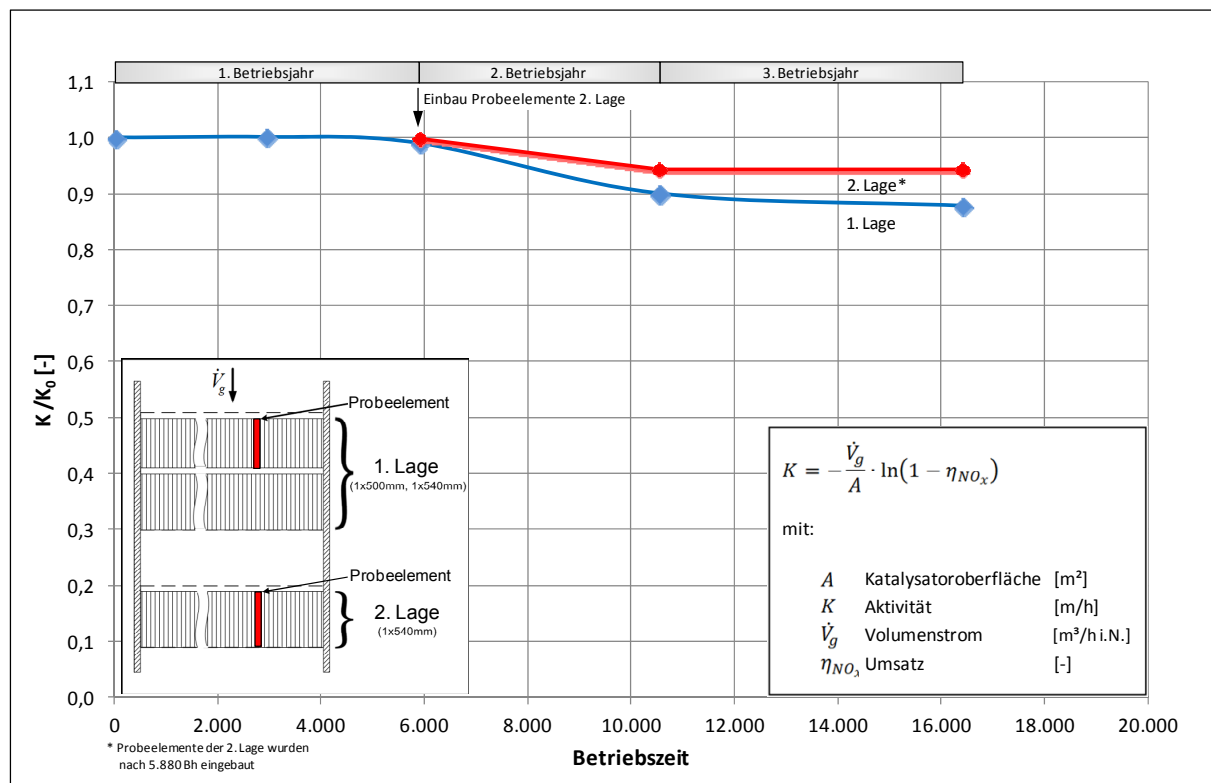
**Bild 3-5** Zustand Katalysatorwaben

Bei den Inspektionen der Wärmetauscher an der SCR-Anlage wurden lediglich an der Reingasseite des Plattenwärmetauschers leichte Verschmutzungen festgestellt. An der Rohgasseite des Plattenwärmetauschers sowie am Thermoölwärmetauscher an der SCR-Anlage waren keine Verschmutzungen erkennbar. Im Gegensatz zu den Wärmetauschern an der SCR-Anlage waren am Thermoölwärmetauscher am Klinkerkühler deutliche Staubablagerungen erkennbar. Aus diesem Grund wurden während der Winterrevision 2013/14 für diesen Wärmetauscher Staubbläser nachgerüstet (siehe auch Kap. 3.9).

### 3.5 Aktivitätsverlauf

Aus der ersten Katalysatorlage wurden jeweils nach rund 3.000, 6.000, 10.500 und 16.500 Betriebsstunden Materialproben entnommen und die relative Katalysatoraktivität ( $K/K_0$ ) im Labor bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, dass das verwendete Katalysatormaterial nach 6.000 Betriebsstunden keine Deaktivierungserscheinungen aufwies (s. **Bild 3-6**). Bei der Entnahme eines weiteren Probeelementes ein Jahr später konnte eine Abnahme der Aktivität von rund 10 % festgestellt werden. Diese Abnahme setzte sich jedoch im folgenden Betriebsjahr nicht im gleichen Ausmaß fort. Nach 16.500 Bh wies der Katalysator eine relative Aktivität von 88 % auf. Aufgrund der Stagnation des Aktivitätsverlustes im dritten Betriebsjahr liegt die Vermutung nahe, dass die Abnahme im zweiten Betriebsjahr auf das bei dem Brandfall aufgetretene unkontrollierte, spontane Abfahren der SCR-Anlage, ohne diese mit Frischluft zu spülen, zurückzuführen ist (s. Kap. 3.9).

Nach einem Betriebsjahr wurden auch an der zweiten Katalysatorlage Probeelemente eingebaut. Der Verlauf der relativen Katalysatoraktivität ist nahezu parallel zu jenem der ersten Lage, tendenziell liegt hier die Aktivität rund 5 % höher als in der ersten Lage.



**Bild 3-6** Aktivitätsverlauf Katalysator

### 3.6 Katalysatorstandzeit

Die parallel zu den Aktivitätsmessungen durchgeführten chemischen Analysen der Katalysatoroberfläche und des Trägermaterials zeigten in den ersten Betriebsjahren keine chemische Vergiftung mit Schwermetallen oder Ammoniumsalzen. Allerdings sind Anreicherungen von Schwefel-, Alkali- und Eisenverbindungen feststellbar. Nach drei Betriebsjahren wurden erstmals auch geringe Anreicherungen des Katalysatorgiftes Thallium im homogenisierten Katalysatormaterial nachgewiesen (vgl. **Tabelle 3-1**).

Insgesamt sind jedoch diese chemischen und auch physikalisch festgestellten Änderungen bzw. Alterungserscheinungen als unkritisch zu bezeichnen. Auch der Umstand, dass bei der Low-Dust-SCR-Anlage ein mechanischer Abtrag des Katalysatormaterials auszuschließen ist, lässt perspektivisch eine deutlich längere Standzeit als die garantierten 3 Jahre erwarten. Bei der derzeitigen Alterungsrate wird in den nächsten Jahren keine Regeneration oder der Austausch einzelner Halblagen notwendig sein [EON 14].

**Tabelle 3-1** Analysenergebnisse Katalysatoruntersuchungen<sup>1)</sup>

Betriebszeit h	TI ppm	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gew-%	SO <sub>3</sub> Gew-%	K <sub>2</sub> O Gew-%	CaO Gew-%	Na <sub>2</sub> O Gew-%
0	<10	0,04	0,4	0,03	2,9	0,03
2.920	<10	0,16	0,86	0,05	3,1	0,09
5.880	16,5	0,06	0,84	0,05	3,2	0,08
10.530	13,5	0,21	1,05	0,04	2,9	0,12
16.420	31,3	0,13	0,92	0,04	2,8	0,16

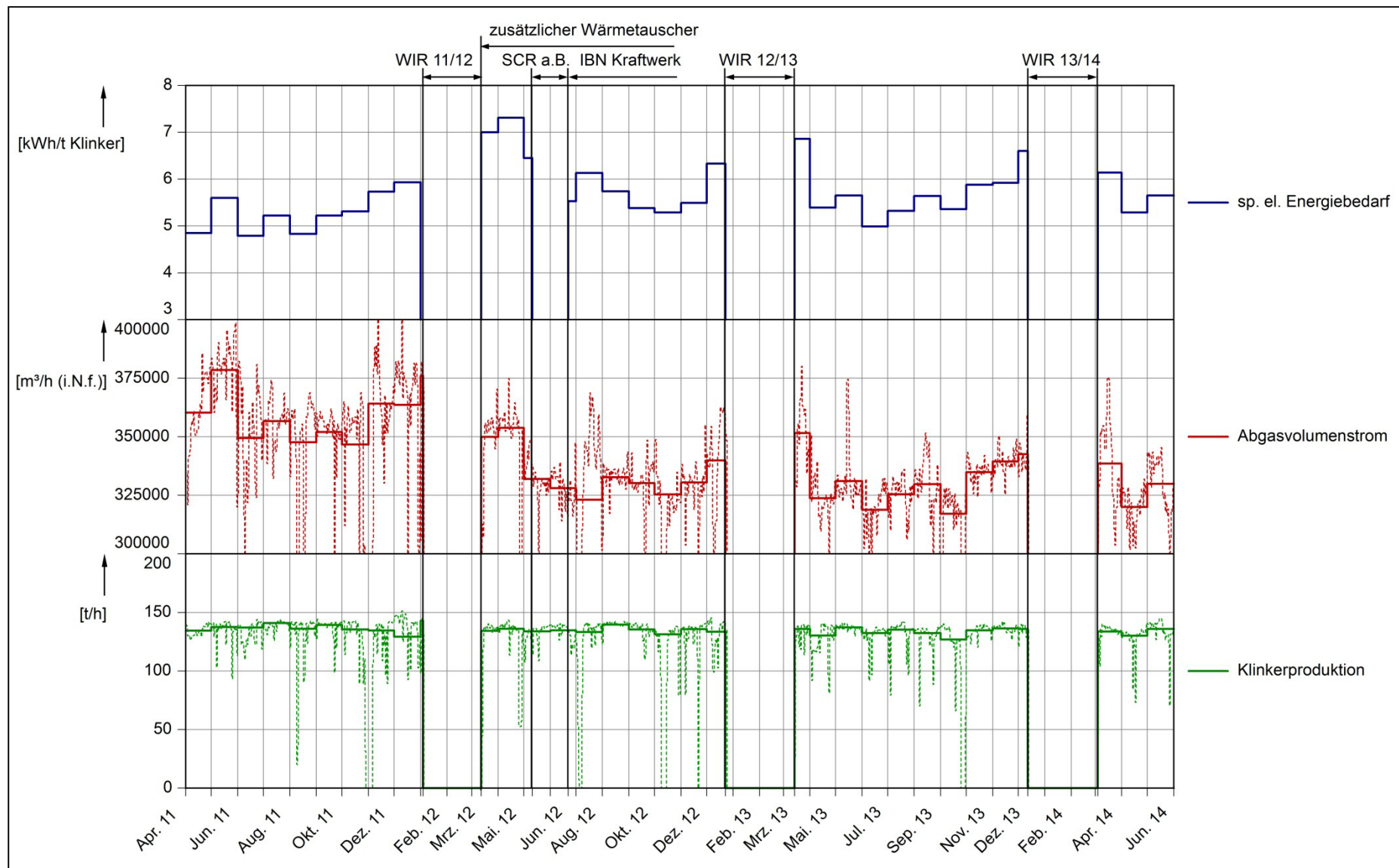
1) Gewichtete Ergebnisse (1/3 Einlassbereich der ersten Lage, 2/3 Auslassbereich der ersten Lage)

### 3.7 Strombedarf

In **Bild 3-7** ist der Verlauf des spezifischen elektrischen Energiebedarfs der SCR-Anlage in kWh/t Klinker dargestellt. Die Stromkosten stellen den größten Anteil der Kosten für den Betrieb der SCR-Anlage dar. Der elektrische Energiebedarf der Anlage wird durch folgende Komponenten verursacht: zusätzliches Abgasgebläse, Thermoölpumpen, Pumpen für Ammoniakwassereindüsung, Sperrluftventilatoren, Notkühler für Thermoöl, Regelantriebe etc. Das Abgasgebläse zur Überwindung des zusätzlichen Druckverlusts macht den größten Anteil (85 - 90 %) am Strombedarf aus.

Insgesamt stehen sowohl der spezifische elektrische Energiebedarf als auch der nachfolgend beschriebene Druckverlust in Abhängigkeit zum Betrieb des Abhitzekraftwerks. Einerseits wurde im Winterstillstand 2011/12 ein weiterer Wärmetauscher, der zur Speisewasservorwärmung für das Abhitzekraftwerk dient (ECO1), in die SCR-Anlage eingebaut. Dieser verursacht einen zusätzlichen Druckverlust, der mit Hilfe des Abgasgebläses überwunden werden muss und der nicht der SCR-Anlage zugerechnet werden kann. Im Gegensatz dazu führt der Betrieb des Kraftwerkes zu einer Verringerung des gesamten Abgasvolumenstroms und somit auch zu einer Abnahme des Anlagendruckverlustes bzw. des Energiebedarfs, da über den Verdampfungskühler kein Wasser mehr zur Kühlung des Abgases eingedüst werden muss [LEI 13c].

Der spezifische elektrische Energiebedarf der SCR-Anlage liegt im Mittel zwischen 5 und 6 kWh/t Klinker. Insgesamt ist über die gesamte Betriebszeit – ausgenommen einer sprunghaften Zunahme nach dem Winterstillstand 2011/12 – keine tendenzielle Steigerung zu verzeichnen. Diese Zunahme ist auf den Einbau des zusätzlichen Wärmetauschers (ECO 1) zurückzuführen.



**Bild 3-7** spezifischer elektrischer Energiebedarf der SCR-Anlage (Monats- bzw. Tagesmittelwerte)

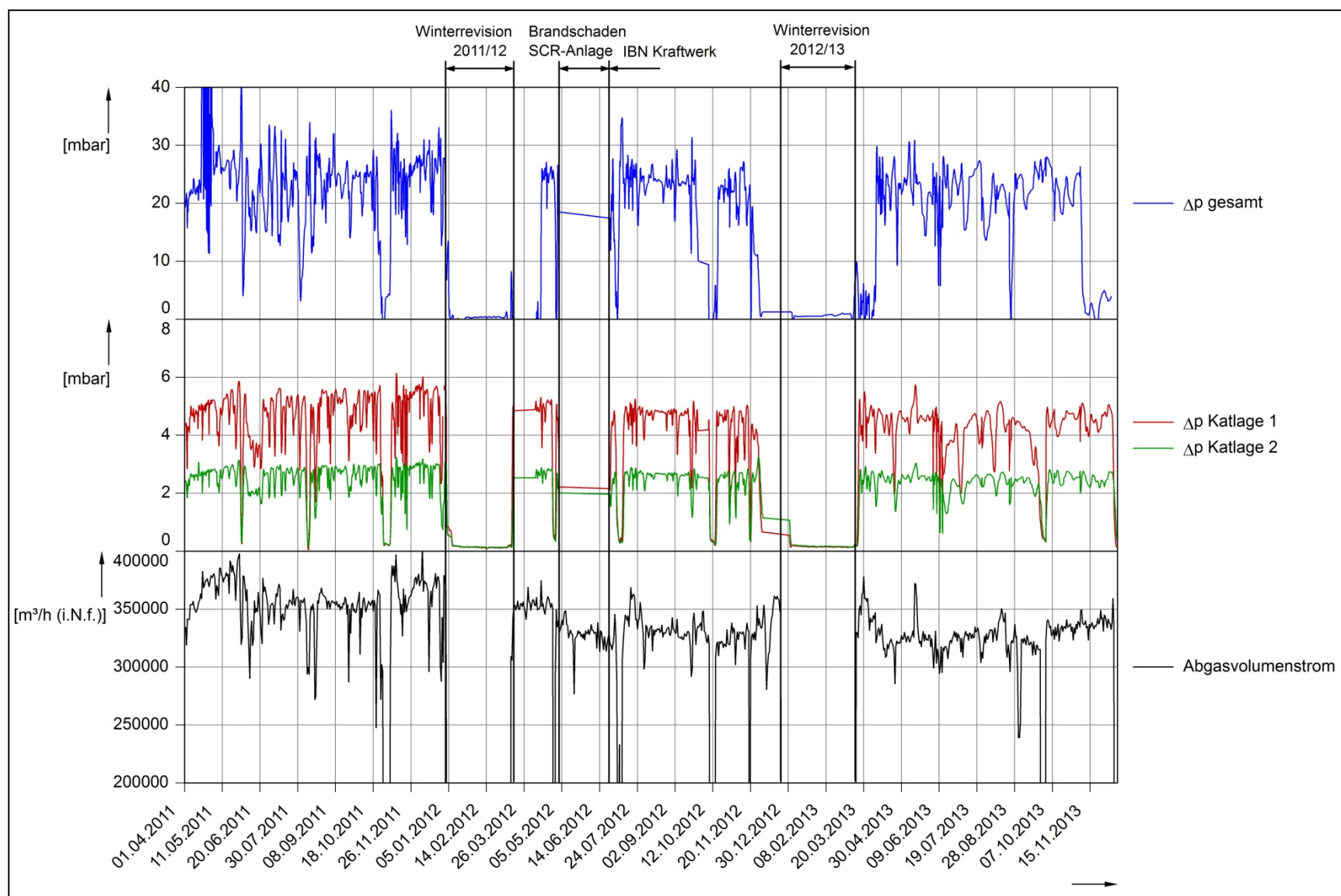
Im mittleren Diagramm von **Bild 3-7** ist der Abgasvolumenstrom am Kamin dargestellt, da der Druckverlust und somit auch die erforderliche Gebläseleistung davon abhängig sind. Dieser Zusammenhang ist in dem nahezu parallelen Verlauf von Volumenstrom und spezifischem elektrischen Energiebedarf auch nachvollziehbar.

Im unteren Diagramm von **Bild 3-7** ist zur Ergänzung die Klinkerproduktionsmenge angeführt. Diese liegt im betrachteten Zeitraum relativ konstant bei rund 135 t/h.

### 3.8 Druckverlust des SCR-Reaktors

**Bild 3-8** zeigt den Verlauf des Druckverlustes der SCR-Anlage bzw. der einzelnen Katalysatorlagen über die ersten drei Betriebsjahre. Aus dem Diagramm lässt sich erkennen, dass seit der Inbetriebnahme keine Zunahme des Druckverlustes, sowohl an der gesamten Anlage als auch an den beiden Katalysatorlagen, stattfand. Im oberen Bereich der Abbildung ist der Gesamtdruckverlust der Anlage dargestellt. Dieser beinhaltet neben dem Druckverlust über die beiden Katalysatorlagen auch den Druckverlust über die Ein- bzw. Austrittsseite des Plattenwärmetauschers (RecuGAVO), den Thermoölwärmetauscher (TÖI-WT SCR) sowie der Gaskanäle und Einbauten. Ab dem Winterstillstand 2011/12 ist, wie auch im spezifischen Energiebedarf bereits erkennbar, der weitere Wärmetauscher zur Speisewasservorwärmung des Kraftwerkes im Gesamtdruckverlust mitberücksichtigt (vgl. Kap. 3.7). Ergänzend dazu ist im unteren Bereich von **Bild 3-8** der Abgasvolumenstrom dargestellt, da dieser eine wesentliche Einflussgröße auf den Anlagendruckverlust ist.

Im ersten Betriebsjahr lag der Druckverlust der gesamten Anlage im Durchschnitt bei 26,5 mbar. Nach der Inbetriebnahme des Kraftwerks im Juni 2012 nahm dieser infolge des verringerten Abgasvolumenstroms aus den bereits erwähnten Gründen auf ca. 24 mbar ab. Auch an den beiden Katalysatorlagen ist diese Abnahme von 5,3 auf 4,8 mbar für die erste Lage bzw. von 2,8 auf 2,6 mbar für die zweite Lage erkennbar. Der geringere Druckverlust an der zweiten Lage ist darauf zurückzuführen, dass in dieser Lage weniger Katalysatormaterial als in der ersten Lage verbaut ist.

**Bild 3-8** Anlagendruckverlust (Einzelwerte aus Leitsystem)

### 3.9 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen

#### Optimierungen am Anlagenkonzept

Erfahrungen aus dem ersten Betriebsjahr haben gezeigt, dass die SCR-Anlage bei einem Stillstand bei laufendem Ofenbetrieb nur unzureichend vor eintretendem Ofenabgas geschützt werden kann. Auch die Möglichkeit zum Evakuieren der Anlage bzw. zum Spülen mit Frischluft im Falle eines längeren Stillstands war nach der ursprünglichen Anlagenkonzeptionierung nicht gegeben. Aufgrund dieser Erfahrungen wurden während der Winterrevision 2011/12 die im Folgenden beschriebenen Optimierungsmaßnahmen umgesetzt.

Um das Katalysatormaterial vor Taupunktunterschreitungen im Abgas zu schützen, wurde an der Anlage eine Frischluftklappe nachgerüstet. Diese ermöglicht es, den Katalysator bei Abfahrvorgängen zu spülen und somit eine Konservierung der Anlage mit Luft zu erreichen. Um diese Konservierung der Anlage bei laufendem Ofenbetrieb aufrechterhalten zu können, war zusätzlich die Beaufschlagung einiger Klappen über ein Sperrgassystem notwendig, um die Dichtheit des Systems zu gewährleisten. Im Rahmen der durchgeführten Optimierungsarbeiten wurde ferner ein Notgebläse installiert, mit Hilfe dessen eine Spülung der SCR-Anlage mit Frischluft bei einem Ausfall des Hauptgebläses ermöglicht werden soll. Diese Maßnahmen machten die Anpassung der Regelvorgänge betreffend den Bypass- bzw. Normalbetrieb sowie An- und Abfahrvorgängen notwendig.

#### Erweiterung des Brandschutzkonzeptes

Der wesentliche Grund für die vergleichsweise niedrige Verfügbarkeit der Demonstrationsanlage im Jahr 2012 war ein Brand in der SCR-Anlage am 11. Mai. Es entzündete sich an einem heiß gelaufenen Lager einer Thermoölpumpe das Thermoöl. Der dabei entfachte Brand zerstörte den kompletten Pumpenraum mit allen Armaturen, Messinstrumenten, der Verkabelung und die Stand-By Pumpe. Somit waren das Wärmeverschiebesystem und die komplette SCR-Anlage außer Betrieb gesetzt. Um die Ausfallzeit der Anlage möglichst zu minimieren, wurde bei der Wiederherstellung der Thermoölanlage nahezu rund um die Uhr gearbeitet. Nach nur 6 Wochen Stillstandszeit konnte am 22.06.2012 die Demonstrationsanlage erfreulicherweise wieder in Betrieb genommen werden.

Rohrdorfer Zement war von Anfang an bewusst, dass eine Wärmeverschiebeanlage, bei der typischerweise Mineralöl als Trägermedium verwendet wird, erhöhte Sorgfalt und Aufmerksamkeit beim Brandschutz in der Planung und im Betrieb benötigt. Schon in der Vorprojektphase des Demonstrationsvorhabens wurde ein Brandschutzsachverständiger zur Beratung herangezogen und ein entsprechendes Brandschutzkonzept erstellt. Dieses Brandschutzkonzept wurde dann beim Bau umgesetzt und behördlich abgenommen. Trotz dieser höchsten Sorgfalt und Vorsorge konnte der Brand an der SCR-Anlage nicht verhindert werden.

Die Ursache des Brandschadens und der weitere Hergang waren unter anderem von Brand-sachverständigen genau untersucht und analysiert worden. Rohrdorfer Zement beschränkte sich dann nach Rücksprache mit dem Brandschutzgutachter und der Genehmigungsbehörde bei der Sanierung nicht bloß auf eine Wiederherstellung der ursprünglichen Situation, sondern war auf eine deutliche Verbesserung der Anlage und deren Verfügbarkeit bedacht. Dadurch sollen auch zukünftig in Situationen wie dieser der Personenschutz und ein genehmigungskonformer Betrieb sichergestellt werden können.

Die beiden redundant geschalteten Pumpen wurden nun in zwei baulich voneinander getrennten Räumen aufgestellt. Die messtechnische Überwachung der Pumpen wurde deutlich erweitert. In den beiden Räumen wurde außerdem eine CO<sub>2</sub>-Löschanlage installiert, die jeglichen Brand von Beginn an unterdrückt. Absperr- und Regelarmaturen wurden in einen eigenen, geschützten Bereich ausgegliedert, sodass die Pumpen im Brandfall sicher außer Betrieb genommen werden können. All diese Maßnahmen haben die Anlagensicherheit der Demonstrationsanlage deutlich erhöht.

### Installation Staubbläser

Im Laufe der ersten drei Betriebsjahre der SCR-Anlage wurden nach und nach vermehrt Staubablagerungen auf dem Thermoölwärmetauscher im Mittenluftabzug des Klinkerkühlers festgestellt. Diese führten zu einer schlechteren Übertragung der Wärme von der Klinkerkühlermittenluft auf das Thermoöl. Demnach konnte die Thermoölanlage hauptsächlich bei schwachem Ofenbetrieb nicht genug Wärme zur SCR-Anlage transportieren, sodass die für den Betrieb der SCR-Anlage erforderliche Mindesttemperatur nicht immer eingehalten werden konnte. Um für diese Fälle Abhilfe zu schaffen und somit eine weitere Steigerung der Verfügbarkeit zu erreichen, wurden während der Winterrevision 2013/14 am Wärmetauscher Staubbläser installiert. Damit wird durch ein kontinuierliches Abblasen des Wärmetauschers mit Druckluft Abhilfe gegen das Verschmutzen des Wärmetauschers geschaffen. Der Einfluss auf die Verfügbarkeit ist nach der bisherigen kurzen Betriebszeit allerdings noch nicht zuverlässig quantifizierbar.



#### 4 Ergebnisse aus dem projektbegleitenden Messprogramm (fünf 1-wöchige Messkampagnen)

Vor dem Bau der SCR-Anlage wurde im September 2010 eine Referenzmesskampagne und nach dem Bau zwischen September 2011 und Oktober 2013 insgesamt fünf projektbegleitende Messkampagnen durch die Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) GmbH durchgeführt [FIZ 11, FIZ 12a, FIZ 12b, FIZ 13a, FIZ 13b, FIZ 14]. Jede der Messkampagnen beinhaltete besondere Untersuchungsschwerpunkte, um gezielt einzelne Aspekte des Betriebs der SCR-Anlage näher zu beleuchten.

##### 4.1 Überblick Messkampagnen

Eine Übersicht über die zeitliche Abfolge der Messkampagnen sowie die jeweiligen Haupt-Untersuchungsschwerpunkte kann **Tabelle 4-1** entnommen werden.

**Tabelle 4-1** Übersicht über die SCR-Messkampagnen und die inhaltlichen Schwerpunkte

Zeitraum	Messkampagne	Schwerpunkt
13. - 19.09.2010	SCR 0	Untersuchung des Referenzzustandes vor Bau der SCR-Anlage
26.09 - 01.10.2011	SCR I	Untersuchungen zur Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage. Einfluss des SCR-Katalysators auf andere Abgaskomponenten (z.B. Quecksilber, Schwefeldioxidkonversion)
07. - 12.05.2012	SCR II	Untersuchungen zur Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage. Einfluss des SCR-Katalysators auf andere Abgaskomponenten(z.B. Quecksilber, organische Verbindungen)
15. - 19.10.2012	SCR III	Untersuchungen zur Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage. Einfluss des SCR-Katalysators auf organische Abgaskomponenten
13. - 17.05.2013	SCR IV	Untersuchungen zur Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage. Einfluss des SCR-Katalysators auf organische Abgaskomponenten - Teil 2
07. - 12.10.2013	SCR V	Untersuchungen zur Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage. Einfluss des SCR-Katalysators auf organische Abgaskomponenten - Teil 3

In **Tabelle 11-1** und **Tabelle 11-2** im Anhang 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. Sie wurden anschließend vom FIZ mit ausgewertet.

Begleitende Feststoffprobenahmen waren ebenfalls Bestandteil jeder Messkampagne. Dabei wurden insbesondere (Tages-)Mischproben der Ofenmehle und Stäube auf ihren Gehalt an Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) analysiert, um weitere Erkenntnisse über das Kreislaufverhalten von  $\text{NH}_4^+$  im Ofensystem bei Betrieb der SCR-Anlage zu erhalten. Darüber hinaus wurden die Schwermetallgehalte der im Abgas enthaltenen Stäube analysiert (Hg, Cd, Tl und As), da diese Komponenten zu einer bleibenden Deaktivierung des Katalysators führen können. Eine Übersicht der beprobten Feststoffe und der durchgeführten Analysen ist in **Tabelle 11-3** im Anhang dargestellt.

#### 4.2 Betriebliche und technische Randbedingungen bei den Messungen

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  $\text{NO}_x$ -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 zwischen den Messkampagnen zusätzliche Komponenten in die Abgaswege der Ofenanlage eingebaut (z. B. Abhitzeessel zur Abwärmenutzung im Kraftwerk, zusätzlicher Wärmetauscher nach SCR-Anlage zur Speisewasservorwärmung etc.) und die SCR-Anlage technisch optimiert wurde. Bei einzelnen Messkampagnen gab es außerdem kleinere technische Betriebsstörungen (z. B. Zyklonverstopfung, Falschlufteinbruch auf Grund von Reparaturarbeiten). Dies hatte keinen signifikanten Einfluss auf die  $\text{NO}_x$ -Minderungsleistung bzw. die sichere Einhaltung der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Emissionsgrenzwerte. Sie wirkten sich jedoch zum Zeitpunkt der Messungen auf bestimmte Betriebsparameter aus. Der Falschlufteinbruch beispielsweise führte kurzzeitig zu einem höheren Abgasvolumenstrom und damit zu höherem Stromverbrauch. Die Zyklonverstopfung hatte kurzzeitige Betriebsschwankungen und dabei höhere  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen vor SCR-Anlage zur Folge.

In **Tabelle 11-4** bis **Tabelle 11-6** (siehe Anhang) sind die wichtigsten betrieblichen und technischen Randbedingungen während der Messungen aufgeführt, die im Rahmen einer vergleichenden Betrachtung und Bewertung berücksichtigt werden sollten.

Die Darstellungen zeigen, dass die produzierte Klinkermenge bei allen Messkampagnen vergleichbar war. Auch der Brennstoffmix sowie der Einsatz alternativer Brennstoffe blieben – bis auf wenige Versuchseinstellungen – nahezu unverändert. Spezielle Versuchseinstellungen wurden lediglich an 2 Messtagen gewählt, um das Verhalten des SCR-Reaktors bei

hoher Alternativbrennstoffrate bzw. hoher  $\text{NO}_x$ -Ausgangskonzentration (kein Spezialkalk Einsatz) zu untersuchen.

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 1,5 und 10 Stunden. Die Ergebnisse erlauben somit zwar eine gute Abschätzung der Effizienz und Wirksamkeit bestimmter Versuchs- und Regelungseinstellungen, doch zur Ermittlung von aussagekräftigen Zahlenwerten zu  $\text{NO}_x$ -Minderungsraten, Betriebsmittelverbräuchen und zu den Betriebskosten ist die Kombination der Ergebnisse mit den Erfahrungswerten aus dem Langzeitbetrieb unerlässlich.

## 4.3 $\text{NO}_x$ - und $\text{NH}_3$ -Emissionen

### 4.3.1 Allgemeines

Die Reduktion des  $\text{NO}$  mit  $\text{NH}_3$  basiert auf einer selektiven Reaktion, die in Anwesenheit von Sauerstoff abläuft. Dabei reagieren die  $\text{NH}_3$ -Moleküle aus dem eingedüsten Ammoniakwasser mit den  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Molekülen zu molekularem Stickstoff und Wasser (gemäß Glg. 1 & 2, Kap. 1.3)

Beim SCR-Verfahren liegt die erforderliche Reaktionstemperatur auf relativ niedrigem Niveau in einem Temperaturfenster von 250 - 400 °C. Auch bei hohem  $\text{NO}_x$ -Eintrittsniveau und hohen angestrebten  $\text{NO}_x$ -Minderungsraten erfolgt im Vergleich zum SNCR-Verfahren der Umsatz des Reduktionsmittels annähernd äquimolar, sodass ein vergleichsweise geringerer  $\text{NH}_3$ -Schlupf am Austritt des SCR-Reaktors resultiert. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist allerdings eine gleichförmige Zugabe bzw. Verteilung des Reduktionsmittels durch statische Mischer.

Tritt in bestimmten Fällen, wie z.B. in Rohrdorf durch den Einsatz eines ammoniumhaltigen Spezialkalks, rohmaterialbedingt bereits ein Überangebot an  $\text{NH}_3$  in den Katalysator ein (und es muss kein Ammoniakwasser zugegeben werden) wird das  $\text{NH}_3$  nicht vollständig abgebaut (siehe hierzu Kapitel 4.3.3).

### 4.3.2 Begrifflichkeiten und Definitionen, Messstellen

Wesentliche Kenngrößen zur Beurteilung der Effizienz der  $\text{NO}$ -Minderung mittels SCR sind der  $\text{NO}_x$ -Abbau, die  $\text{NH}_3$ -Ausbeute und das  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ -Molverhältnis (analog zum SNCR-Verfahren [SCH 90]). Sie stellen den Zusammenhang her zwischen dem tatsächlich abgebauten  $\text{NO}_x$  und dem dafür aufgewendeten Ammoniak. Die nicht für den  $\text{NO}_x$ -Abbau genutzte Ammoniakmenge geht als  $\text{NH}_3$ -Schlupf in die Emission (oder kann eventuell auch andere Reaktionspfade einschlagen).

Die Berechnung der  $\text{NO}_x$ -Minderungsrate erfolgt anhand der Formel:

$$\text{NO}_x \text{ - Minderungsrate} = \frac{\dot{n}_{\text{NO}+\text{NO}_2, \text{vor Reaktion}} - \dot{n}_{\text{NO}+\text{NO}_2, \text{nach Reaktion}}}{\dot{n}_{\text{NO}+\text{NO}_2, \text{vor Reaktion}}} \quad (6)$$

$\dot{n}$  ... Molenstrom

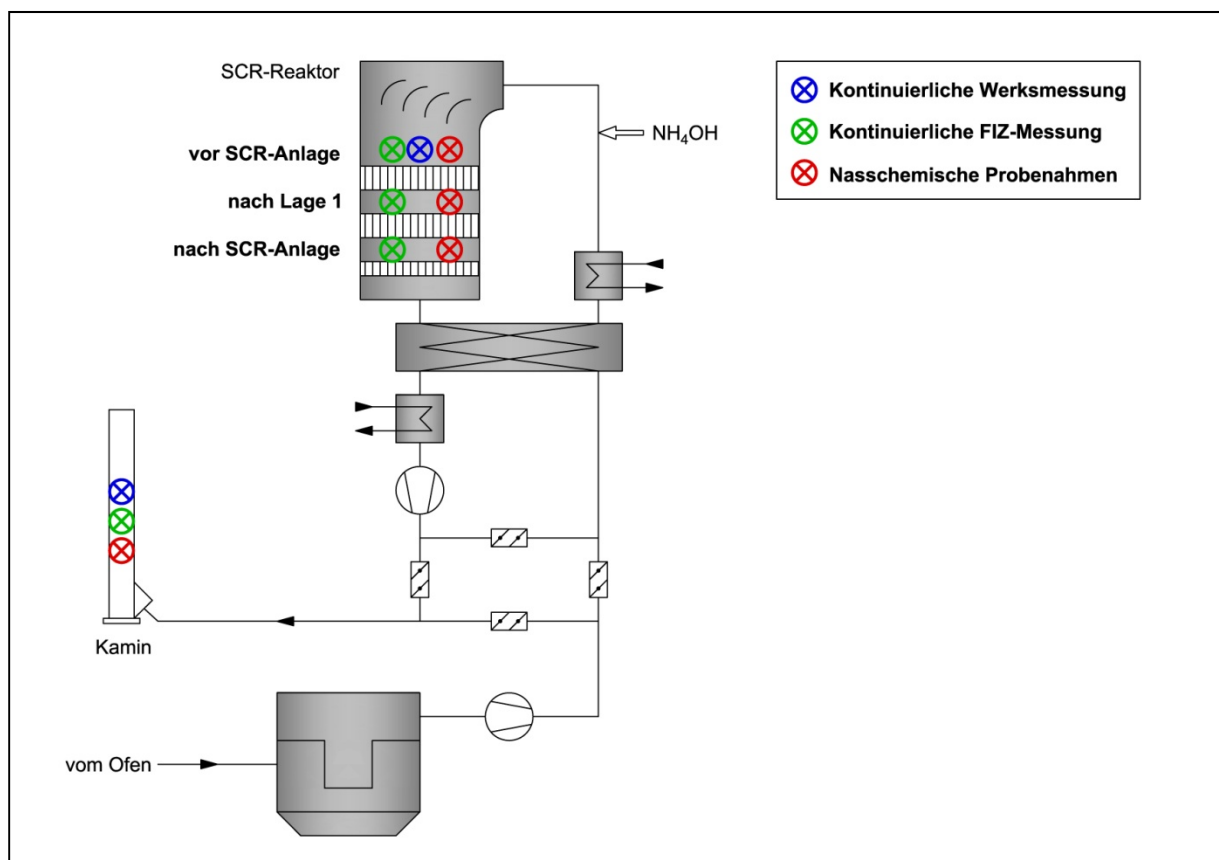
Die Berechnung des Molverhältnisses erfolgt anhand der Formel:

$$NH_3 / NO_x - \text{Molverhältnis} = \frac{\dot{n}_{NH_3, \text{vor Reaktion}}}{\dot{n}_{NO+NO_2, \text{vor Reaktion}}} \quad (7)$$

Die Berechnung der  $NH_3$ -Ausbeute erfolgt gemäß der Formel:

$$NH_3 - \text{Ausbeute} = \frac{\dot{n}_{NO+NO_2, \text{vor Reaktion}} - \dot{n}_{NO+NO_2, \text{nach Reaktion}}}{\dot{n}_{NH_3, \text{vor Reaktion}}} \quad (8)$$

Die vorgenannten Kenngrößen wurden bei allen Messreihen für die jeweils untersuchten Versuchseinstellungen bestimmt. Im folgenden **Bild 4-1** sind die jeweiligen Messstellen an der SCR-Anlage dargestellt. Zusätzlich zu den Messungen vor und nach der SCR-Anlage wurden auch zwischen den zwei Katalysatorlagen Messungen durchgeführt, um den Minderungsbeitrag der einzelnen Lagen bewerten zu können.



**Bild 4-1** Messstellen der Abgaskomponenten zur Bestimmung von Minderungsraten, Molverhältnis und  $NH_3$ -Ausbeute

Die jeweiligen  $NO_x$ -Konzentrationen im Abgas sowie der Sauerstoffgehalt an den Messstellen wurden durch kontinuierliche Messungen ermittelt (siehe auch Anmerkungen in Kap. 11.1).

Zur Berechnung des NO<sub>x</sub>-Molenstroms bei Reaktionsbeginn bzw. -ende wurden die Messwerte (Mittelwerte der Konzentration über den jeweiligen Messzeitraum) der kontinuierlichen NO<sub>x</sub>-Messungen im Reingas vor Katalysator (nach Reduktionsmitteleindüsung), nach der ersten Katalysatorlage sowie am Austritt bzw. an der Reingasmessstelle im Kamin in der Form NO<sub>x</sub> als NO<sub>2</sub> (ohne Sauerstoffbezug) verwendet. Messwerte, die in mg/m<sup>3</sup> NO oder mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> vorlagen, wurden in molare Werte umgerechnet. Der für die Berechnung des Molenstroms benötigte Volumenstrom in den jeweiligen Messzeiträumen und an den jeweiligen Messstellen wurde über die mittlere Abgasmenge im Kamin (aus kontinuierlicher Messung) über die Sauerstoffbezugrechnung bestimmt.

Der NH<sub>3</sub>-Molenstrom bei Reaktionsbeginn wurde über die kontinuierliche NH<sub>3</sub>-Messung (Mittelwerte der Konzentration über den jeweiligen Messzeitraum) im Reingas vor Katalysator nach Reduktionsmittelzugabe ermittelt (Werksmessung). Dadurch wurden sowohl die im Rohgas vorhandenen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen aus dem Rohmaterial (insbesondere Spezialkalk) als auch die eingedüste NH<sub>3</sub>-Menge berücksichtigt. Zusätzlich wurde eine kontinuierliche NH<sub>3</sub>-Messung vor Reduktionsmitteleindüsung (Werksmessung) durchgeführt und die aufgegebene Reduktionsmittelmenge erfasst, um beide NH<sub>3</sub>-Einträge auch getrennt zu bestimmen und so eine Kontrolle der Messwerte zu ermöglichen. Der Molenstrom aus der Reduktionsmitteleindüsung berechnet sich wie folgt:

Berechneter NH<sub>3</sub>-Molenstrom aus NH<sub>3</sub>-Lösung (24,9 %):

$$NH_3 - \text{Molenstrom [mol/h]} = \frac{\dot{V}_{NH_4OH} [l/h] * 0,249 * \rho_{NH_4OH}}{M_{NH_3}} \quad (9)$$

$\dot{V}_{NH_4OH}$ : Volumenstrom NH<sub>3</sub>-Lösung  
Dichte ( $\rho$ ) NH<sub>4</sub>OH: 910 g/l  
molare Masse (M) NH<sub>3</sub>: 17 g/mol

Der NH<sub>3</sub>-Molenstrom nach der ersten Katalysatorlage wurde über die kontinuierliche NH<sub>3</sub>-Messung mittels FTIR bestimmt.

Mit dem SCR-Verfahren kann erfahrungsgemäß ein vollständiger NH<sub>3</sub>-Umsatz erreicht werden. Es können deshalb hohe Minderungsraten bei gleichzeitig niedrigem NH<sub>3</sub>-Schlupf und moderatem Verbrauch an Reduktionsmittel erzielt werden.

Über die Bestimmung der vorgenannten Kenngrößen (Minderungsrate, Molverhältnis und NH<sub>3</sub>-Ausbeute) sowie die Beurteilung der zum Versuchszeitpunkt vorherrschenden betrieblichen und abgastechnischen Randbedingungen (siehe auch Kap. 11.3), verbunden mit den Erfahrungen aus dem Langzeitbetrieb konnten letztendlich Erkenntnisse für einen ökologisch und ökonomisch optimierten Anlagenbetrieb erzielt werden.

#### 4.3.3 NO<sub>x</sub>-Minderung, NH<sub>3</sub>-Umsatz und NH<sub>3</sub>-Schlupf

In der nachfolgenden **Tabelle 4-2** sind die berechneten Werte für NO<sub>x</sub>-Minderung, NH<sub>3</sub>-Umsatz und NH<sub>3</sub>-Schlupf für die untersuchten Versuchseinstellungen zusammenfassend dargestellt. Für eine übergreifende Gesamtbewertung muss berücksichtigt werden, dass, wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben, die betrieblichen und technischen Randbedingungen bei

den verschiedenen Messkampagnen leicht unterschiedlich waren. Dies betraf sowohl den Ofenbetrieb, die Dauer der verschiedenen Versuchseinstellungen und die zum Zeitpunkt der Messungen vorherrschenden  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Ausgangsniveaus als auch den jeweiligen Zustand der SCR-Anlage hinsichtlich des Aktivitätsverlustes. Aus diesem Grund sind die ermittelten Kenngrößen nicht zu 100 % vergleichbar.

Dennoch ließen sich zusammenfassend folgende Erkenntnisse aus den Messreihen gewinnen:

- Bei unter- bis nahstöchiometrischem  $\text{NH}_3/\text{NO}$ -Molverhältnis betrug die  $\text{NO}_x$ -Minderungsrate in der SCR-Anlage zwischen ca. 70 und 95 %. Es trat kaum  $\text{NH}_3$ -Schlupf auf.
- Ein deutliches Überangebot an Reduktionsmittel aus dem Spezialkalk ( $\text{NH}_3/\text{NO}$ -Molverhältnis von 1,9) hatte bei einer Versuchseinstellung eine  $\text{NH}_3$ -Emission von ca.  $100 \text{ mg/m}^3$  (N.tr. bez. auf 10%  $\text{O}_2$ ) zur Folge (bei nahezu vollständigem  $\text{NO}_x$ -Umsatz). Das Reduktionsmittel-Überangebot resultierte aus der Spezialkalkzugabe bei ungewöhnlich niedriger  $\text{NO}$ -Bildung in der Hauptfeuerung der Ofenanlage. Die Dosierung von Ammoniak über die SCR-Anlage war zu diesem Zeitpunkt auf Null.

Inwieweit diese Sachverhalte auch auf andere Drehofenanlagen der Zementindustrie zutreffen, muss letztendlich individuell und anlagenspezifisch ermittelt werden, da sich die jeweiligen Ausgangsbedingungen an den verschiedenen Standorten, z.B. im Hinblick auf Temperatur, Profil und Abgaszusammensetzung, zum Teil erheblich unterscheiden. Das Zementwerk Rohrdorf nimmt allein deswegen schon eine Sonderstellung ein, da das  $\text{NO}_x$ -Ausgangsniveau vor der SCR-Anlage auf Grund der Spezialkalkaufgabe ungewöhnlich niedrig liegt bei gleichzeitig angehobenem Ammoniakniveau.

**Tabelle 4-2** NO<sub>x</sub>-Minderungsrate, NH<sub>3</sub>-Umsatz, NH<sub>3</sub>-Schlupf und NO<sub>x</sub>-Ausgangskonzentration bei allen Versuchseinstellungen der Messkampagnen

Messkampagne	SCR 0		SCR I					SCR II					SCR III			SCR IV			SCR V			
	Sept. 2010 <sup>6</sup>		Sept. 2011					Mai 2012					Okt. 2012			Mai 2013			Okt. 2013			
Datum	15.09.2010	16./17.09.2010	27.09.2011	28.09.2011	29.09.2011	30.09.2011	30.09.2011	08.05.2012	09.05.2012	10.05.2012	11.05.2012	11.05.2012	16.10.2012	17.10.2012	18.10.2012	14.05.2013	15.05.2013	16.05.2013	08.10.2013	09.10.2013	10.10.2013	11.10.2013
Messzeitraum	08:00 - 18:00	08:00 - 18:00	08:30 - 18:30	09:00 - 18:00	08:00 - 17:00	09:00 - 14:00	15:30 - 17:00	10:00 - 18:00	09:30 - 17:30	08:30 - 16:00	08:30 - 11:30	12:30 - 16:00	11:00 - 18:00	08:00 - 18:00	08:00 - 16:00	08:00 - 18:00	08:00 - 16:30	08:00 - 16:15	08:30 - 18:00	08:30 - 16:00	08:30 - 17:00	08:30 - 16:30
Verbund-/Direktbetrieb	DB	VB	VB	VB	DB	VB <sup>1)</sup>	VB <sup>2)</sup>	VB	VB	DB	VB <sup>1)</sup>	VB <sup>2)</sup>	VB	VB	DB	VB	DB	VB	VB	DB	VB	VB
Versuchs-ID	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
NO <sub>x</sub> -Konz. vor SCR [mg NO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ] N.tr. bez. 10% O <sub>2</sub>	341	346	542	528	485	430	903	671	654	568	491	867	- <sup>4)</sup>	441	355	473	586	539	446	464	366	406
NO <sub>x</sub> -Minderungsrate SCR gesamt [%]	-	-	91	88	86	87	90	86	78	90	73	82	- <sup>4)</sup>	96	99	75	81	78	72	80	71	70
NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> - Molverhältnis SCR gesamt [-]	-	-	0,89	0,85	0,92	0,79	1,10	0,97	0,89	1,04	0,76	1,00	- <sup>4)</sup>	1	1,91	0,70	0,75	0,73	0,69	0,76	0,68	0,67
NH <sub>3</sub> -Ausbeute SCR gesamt [%] <sup>5)</sup>	-	-	103	104	101	110	82	90	88	84	96	82	- <sup>4)</sup>	88	53	108	108	107	105	105	104	105
NH <sub>3</sub> -Konz. nach SCR [mg/m <sup>3</sup> ] N.tr. bez. 10% O <sub>2</sub>	236 <sup>3)</sup>	123 <sup>3)</sup>	4	0	18	0	0	1	1	10	0	0	7	8	102	1	0	0	0	0	1	0

1) 100% Einsatz alternativer Brennstoffe 2) ohne Spezialkalk Einsatz 3) nasschemisch bestimmt

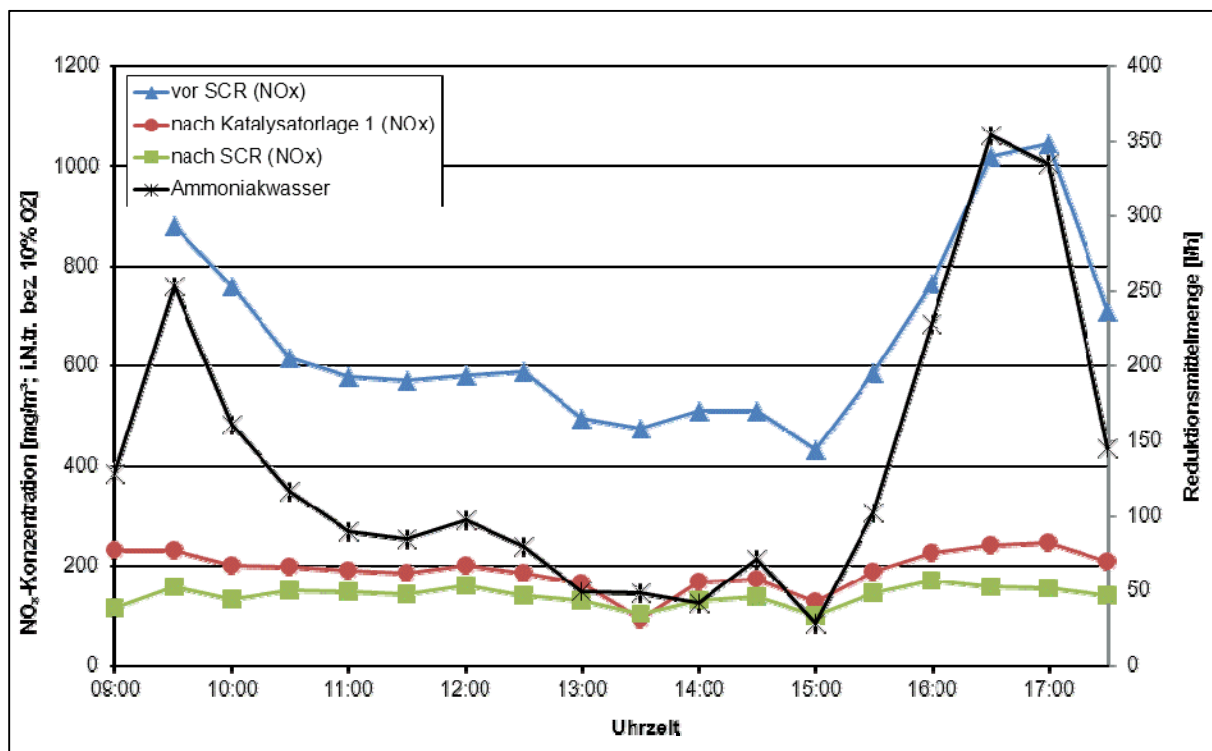
4) Verzögerter Messbeginn aufgrund einer Ofenstörung; Geräte nicht in Betrieb

5) Dass Rechenwerte über dem theoretisch möglichen Wert von 100% liegen, ist auf Ungenauigkeiten insbesondere bei der NH<sub>3</sub>- Messung zurückzuführen.

6) Untersuchung des Referenzzustandes vor Bau der SCR-Anlage

#### 4.3.4 NO<sub>x</sub>-Abbau in der ersten und zweiten Katalysatorlage

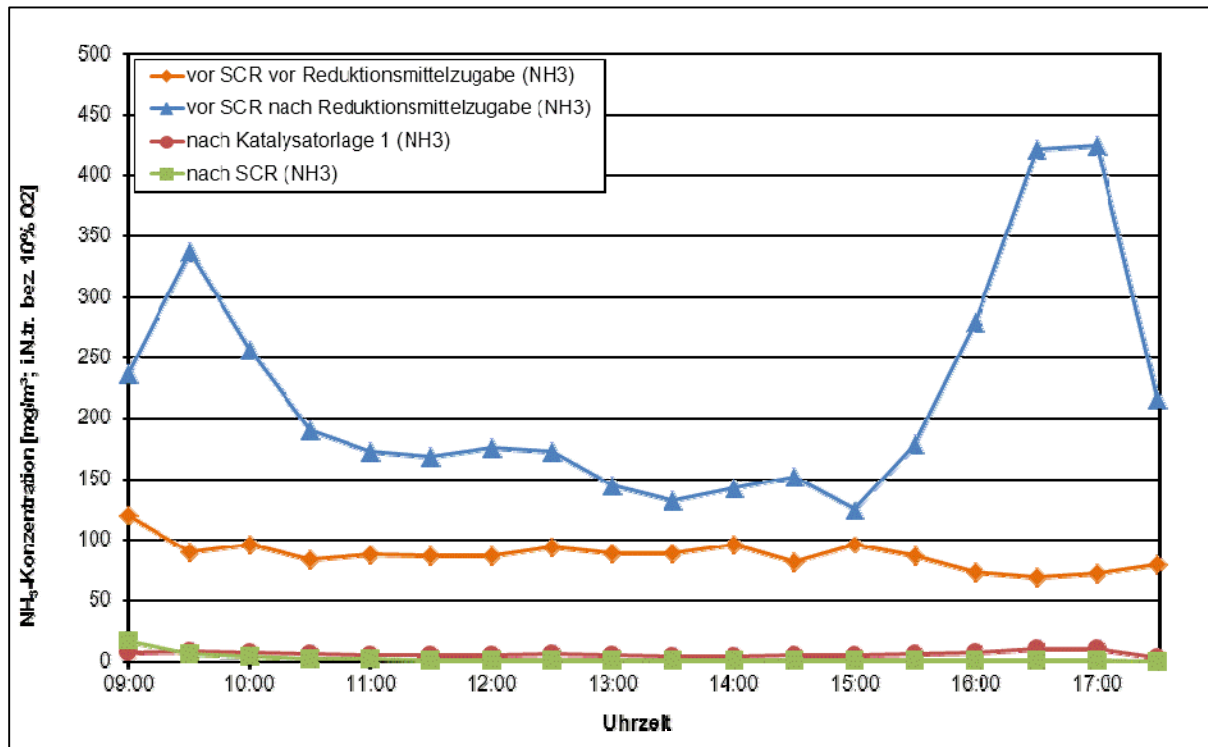
In **Bild 4-2** ist beispielhaft für einen Versuchstag die Abnahme der NO<sub>x</sub>-Konzentrationen an den verschiedenen Messstellen dargestellt - ausgehend von der Messstelle „vor SCR“ über die Messstelle nach der ersten Katalysatorlage bis zum Reingaskamin. Zusätzlich ist die eingedüστε Reduktionsmittelmenge angegeben. Es ist erkennbar, dass bereits nach der ersten Katalysatorlage ein NO<sub>x</sub>-Niveau von ca. 200 mg/m<sup>3</sup> erreicht wurde. Schwankungen im NO<sub>x</sub>-Ausgangsniveau konnten durch die Reduktionsmitteleindüsung zuverlässig ausgegletgt werden.



**Bild 4-2** Typischer Verlauf der NO<sub>x</sub>-Konzentration an den Messstellen Reingas vor SCR, nach Katalysatorlage 1 sowie im Kamin und Verlauf der eingedüsten Reduktionsmittelmenge (09.05.2012)

Ergänzend dazu zeigt **Bild 4-3** die kontinuierlich ermittelte NH<sub>3</sub>-Konzentration vor und nach der Reduktionsmittelzugabe vor SCR-Anlage, nach der ersten Katalysatorlage und nach SCR-Reaktor. Vor Reduktionsmittelzugabe lag die NH<sub>3</sub>-Konzentration im Abgas auf einem Niveau von 100 mg/m<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>. Dieses NH<sub>3</sub> stammte aus der Spezialkalkzugabe und den rohmaterialbedingten Beiträgen. Je nach aufgegebenen Ammoniakwassermenge (vergleiche **Bild 4-2**) bewegte sich die NH<sub>3</sub>-Konzentration nach Reduktionsmittelzugabe zwischen 150 und über 400 mg/m<sup>3</sup> und ging anschließend im SCR-Reaktor durch die NO-Abbaureaktionen auf ein Niveau unterhalb von 10 mg/m<sup>3</sup> zurück. Bereits nach der ersten Katalysatorlage waren diese Reaktionen weitgehend abgeschlossen.

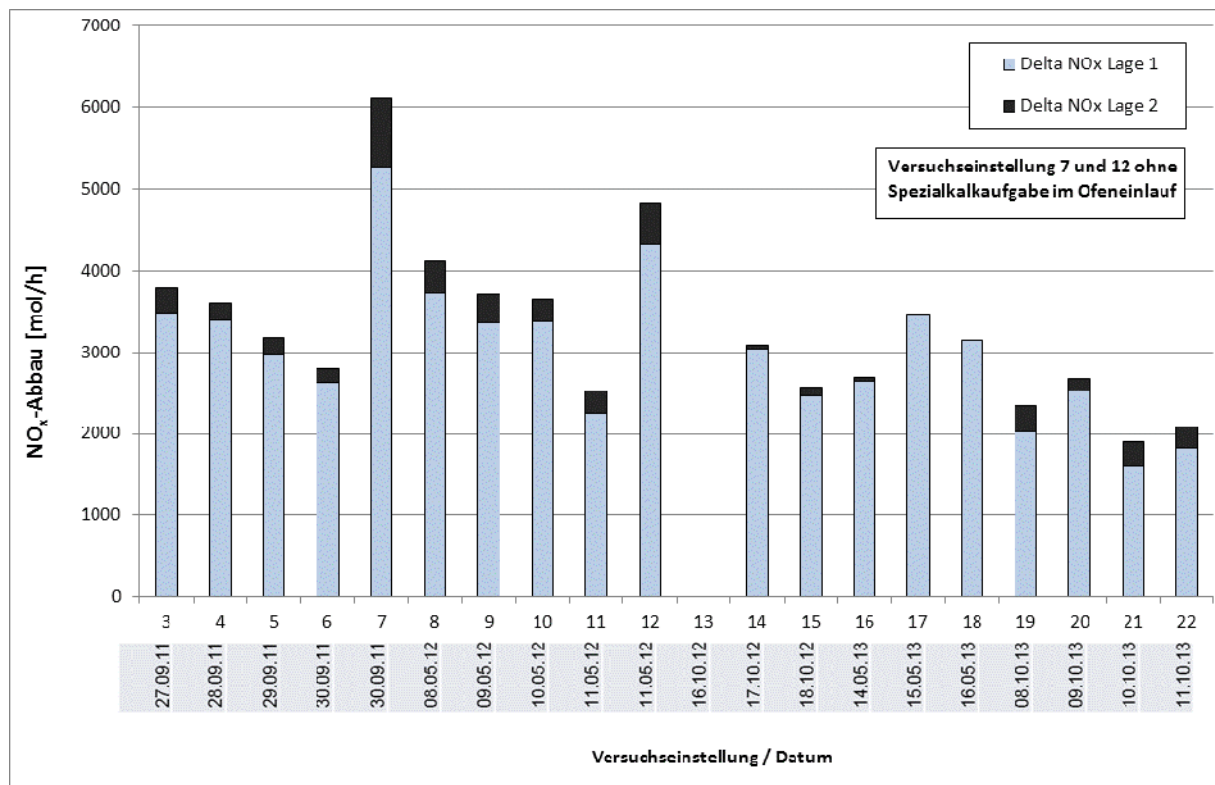




**Bild 4-3** Typischer Verlauf der  $\text{NH}_3$ -Konzentration an den Messstellen Reingas vor SCR (vor und nach Reduktionsmitteleindüsung), nach Katalysatorlage 1 sowie im Kamin (09.05.2012)

In **Bild 4-4** ist der  $\text{NO}_x$ -Abbau in den Katalysatorlagen 1 und 2 für alle Versuchseinstellungen der Messkampagnen SCR I bis V dargestellt. Der Beitrag der zweiten Katalysatorlage lag an allen Messtagen deutlich niedriger als der der ersten Lage. Selbst bei den Versuchseinstellungen mit hoher  $\text{NO}_x$ -Ausgangsbelastung (ohne Spezialkalkzugabe) war der  $\text{NO}_x$ -Abbau bereits nach Katalysatorlage 1 sehr weit fortgeschritten (Versuchseinstellungen 7 und 12), allerdings wurde in diesen Fällen auch die zweite Katalysatorlage mehr gefordert.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass es für den Normalbetrieb der Ofenanlage – also mit Spezialkalkzugabe – zum jetzigen Zeitpunkt ausreichen würde, nur die erste Katalysatorlage zu betreiben, um ausreichende  $\text{NO}_x$ -Minderungsraten zu erreichen. Für den Fall dass die Spezialkalkzugabe nicht betrieben werden kann (z.B. bei einer Betriebsstörung), bietet die zweite Lage allerdings eine zusätzliche Sicherheit, insbesondere dann, wenn nach einigen Jahren die Katalysatoraktivität deutlich nachlassen sollte. Der Betrieb der zweiten Lage ist allerdings mit einem zusätzlichen Druckverlust verbunden (vgl. Kap. 3.8 und 4.7).



**Bild 4-4** NO<sub>x</sub>-Abbau in der ersten und zweiten Katalysatorlage (alle Versuchseinstellungen der Messkampagnen)

#### 4.3.5 Verhältnis NO zu NO<sub>2</sub>

Das Verhältnis von NO zu NO<sub>2</sub> im Abgas von Drehofenanlagen der Zementindustrie beträgt üblicherweise ca. 95 zu 5. Messungen vor Installation der SCR-Anlage (Referenzversuch) und Messungen vor der SCR-Anlage haben dies bestätigt.

Messungen bei den beiden letzten Messkampagnen haben allerdings gezeigt, dass das NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis nach der SCR-Anlage bei 99 zu 1 lag, Stickstoffdioxid im Katalysator also verstärkt reduziert wurde.

#### 4.4 N<sub>2</sub>O-Emissionen

Im Rahmen der letzten beiden Messkampagnen wurde u.a. untersucht, ob bei der Anwendung der SCR-Technologie durch gegebenenfalls stattfindende (unerwünschte) Nebenreaktionen im Katalysator relevante Mengen an N<sub>2</sub>O entstehen können. N<sub>2</sub>O zählt aufgrund seines hohen Treibhauspotenzials zu den stark klimarelevanten Gasen. In der Literatur wird allerdings berichtet, dass das SCR-Verfahren praktisch keine zusätzlichen N<sub>2</sub>O-Emissionen verursacht [VDI 12].

Hierzu wurde bei den beiden Messkampagnen jeweils über zwei bzw. drei Messtage ein kontinuierlich arbeitendes FTIR-Messgerät nach SCR (Reingaskamin) installiert. Um zusätzlich Messwerte aus dem Reingas vor der SCR-Anlage zu erhalten, wurden entsprechende Messungen für einen weiteren Messtag vorgenommen. Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>O-Konzentrationsmessung wurden anschließend ausgewertet.

Im Allgemeinen lagen die N<sub>2</sub>O-Konzentrationen so niedrig, dass kein auswertbares Messsignal vorlag (< 2 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.); NWG). Auswertungsprobleme traten auf Grund von Querempfindlichkeiten insbesondere an der Messstelle vor SCR-Anlage auf. Lediglich an einem der Messtage wurde nach der SCR-Anlage eine N<sub>2</sub>O-Konzentration von durchschnittlich 4 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) gemessen.

Die aus dem Zementwerk Rohrdorf vorliegenden N<sub>2</sub>O-Messergebnisse liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die wenigen verfügbaren Ergebnisse von N<sub>2</sub>O-Messungen an anderen Zementofenanlagen [VDZ 99].

## 4.5 Einfluss auf weitere Abgaskomponenten

### 4.5.1 Quecksilber

Bei den durchgeführten Messkampagnen<sup>3</sup> zeigte sich, dass der SCR-Katalysator die Bindungsform (Oxidationsstufe) des im Abgas enthaltenen Quecksilbers, das in das Ofensystem zum Großteil über das Rohmaterial eingetragen wird, beeinflusst. Sogenannte Speziierungsmessungen für die gasförmige Komponente Hg vor und nach dem SCR-Reaktor zeigten, dass bedingt durch Reaktionen am Katalysator der Anteil des ionisch gebundenen Quecksilbers zunimmt (siehe **Tabelle 4-3**). Dieser Effekt ist bekannt und wurde bereits in der Literatur beschrieben [MAD 11].

Im Verbundbetrieb stieg der Anteil ionisch gebundenen Quecksilbers von ca. 50 % vor auf ca. 90 % nach SCR-Anlage an. Im Direktbetrieb ergaben sich insgesamt geringere Werte (ca. 10% vor bzw. 70% nach SCR) bei einer jedoch deutlich höheren Konversionsrate. Im Direktbetrieb fand in der zweiten Katalysatorlage keine Umwandlung mehr statt.

**Tabelle 4-3** Anteil elementaren und ionisch gebundenen Quecksilbers an der Gesamtkonzentration vor und nach SCR-Anlage und nach der ersten Katalysatorlage

Versuchszeitraum	Messort	Anteil ionischer Quecksilber-Verbindungen <sup>1)</sup> [%]	Anteil elementaren Quecksilbers <sup>1)</sup> [%]
Verbundbetrieb	vor SCR	<b>44%</b>	56%
	nach Kat.-Lage 1	76%	24%
	nach SCR	<b>93%</b>	7%
Direktbetrieb	vor SCR	<b>8%</b>	92%
	nach Kat.-Lage 1	69%	31%
	nach SCR	<b>69%</b>	31%

1) Mittelwerte über alle Messkampagnen (bezogen auf die gemessenen Konzentrationen und auf 10% O<sub>2</sub>)

Der Emissionsgrenzwert für Hg von 0,03 (TMW) bzw. 0,05 mg/m<sup>3</sup> (HMW) wurde sicher eingehalten, die Werte lagen durchschnittlich auf einem Niveau von 0,02 mg/m<sup>3</sup> (N.tr. bez. auf 10% O<sub>2</sub>). Dies ist dadurch möglich, dass die im Abgasfilter, Verdampfungskühler und Kraft-

<sup>3</sup> Sowohl gasförmiges als auch an Staub gebundenes Quecksilber wurde erfasst.

werkskessel anfallenden Stäube im Direktbetrieb komplett ausgeschleust und so der äußere Hg-Kreislauf begrenzt wird.

Eine Folge der Umwandlung von elementarem in ionisches Hg war, dass das anfangs nach der SCR-Anlage installierte kontinuierlich arbeitende Hg-Messgerät keine plausiblen Messwerte mehr anzeigte (Minderbefunde). Um wieder aussagekräftige Messwerte zu erzielen, wurde daher in Absprache mit der Genehmigungsbehörde eine Verlegung des Hg-Messgerätes an eine geeignete Messstelle vor der SCR-Anlage vorgenommen (vgl. **Bild 2-1**).

#### **4.5.2 Kohlenstoffmonoxid**

Bei allen Messkampagnen wurde die CO-Konzentration an verschiedenen Messstellen kontinuierlich gemessen und eine leichte Zunahme an Kohlenstoffmonoxid nach dem Katalysator festgestellt. Die Zunahme der CO-Konzentration betrug im Mittel ca. 15 %, sodass das mittlere Emissionsniveau nach der SCR-Anlage bei  $480 \text{ mg/m}^3$  (N. tr. bez. auf 10 %  $\text{O}_2$ ) lag. Im Vergleich dazu war am Katalysator ein Abbau der organischen Verbindungen von ca.  $20 \text{ mg/m}^3$  nachweisbar (siehe Kap. 4.5.4). Unter der Annahme vollständiger Umsetzung zu CO entspricht dies umgerechnet  $43 \text{ mg/m}^3$  CO. Die Größenordnung dieser Zunahme stimmt mit der tatsächlich festgestellten Zunahme an Kohlenstoffmonoxid im Katalysator überein. Es ist daher zu vermuten, dass die CO-Zunahme unter anderem durch die Oxidation organischer Verbindungen hervorgerufen wurde.

#### **4.5.3 Schwefeloxide**

Messungen der  $\text{SO}_3$ -Konzentration vor und nach SCR-Anlage ergaben keine Hinweise darauf, dass im Katalysator in relevantem Maß eine Oxidation des  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  auftritt. Eine solche Konversion könnte zur Bildung von Ammonium(hydrogen)sulfat führen und dadurch das Risiko der Belagbildung auf der Katalysatoroberfläche und der Korrosion erhöhen (vgl. Kapitel 1.2.4.2).

Das Niveau der  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Reingas der Ofenanlage des Zementwerks Rohrdorf ist niedrig und liegt zumeist zwischen  $20$  und  $50 \text{ mg/m}^3$  (N. tr. bez. auf 10%  $\text{O}_2$ ), wobei die höheren Werte im Direktbetrieb auftreten. Bei vergleichenden kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messungen der  $\text{SO}_2$ -Konzentration vor und nach dem SCR-Reaktor wurde kein eindeutiger Einfluss des Katalysators auf die Höhe der  $\text{SO}_2$ -Abgaskonzentration festgestellt.

#### **4.5.4 Gesamtkohlenstoff, $\text{C}_1/\text{C}_2$ -Verbindungen**

Die Abgaskonzentration von Gesamtkohlenstoff ( $\Sigma\text{C}$ ) wurde vor und nach dem SCR-Reaktor sowie ergänzend dazu nach der ersten Katalysatorlage kontinuierlich gemessen. Dabei zeigte sich eine Abnahme der Konzentration der Kohlenwasserstoffe von zumeist 40 bis 60 % auf ein mittleres Emissionsniveau von  $16 \text{ mg/m}^3$  (N. tr. bez. auf 10%  $\text{O}_2$ ). Zu über 80 % fand dieser Abbau bereits in der ersten Katalysatorlage statt. Kurzkettige  $\text{C}_1/\text{C}_2$ -Verbindungen (Methan, Ethan, Ethen und Ethin) werden zumeist nur zu 10 bis 30 % abgebaut. Speziell bei Methan wurde keine signifikante Abnahme festgestellt.

Die Ergebnisse sind im Einklang mit Messungen an anderen SCR-Anlagen, bei denen ebenfalls ein signifikanter Rückgang der Emissionen von organischen Verbindungen von 60 - 75 % festgestellt wurde [LEI 06], [ZUR 13].

#### **4.5.5 Organische Verbindungen bzw. Verbindungsklassen**

Durch Messungen vor und nach dem SCR-Reaktor und nach der ersten Katalysatorlage wurde untersucht, ob der Katalysator zu einem Abbau von organischen Verbindungen (von Verbindungsklassen/Summenparametern und auch Einzelverbindungen) beiträgt. Die Messungen erfolgten entsprechend den anerkannten Messverfahren für Reingasmessungen. Teilweise lagen die gemessenen Werte nach dem Katalysator unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze des verwendeten Messverfahrens. In diesen Fällen wurde zur Berechnung der Abbaurate als Konzentrationswert die Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Je nach Verbindungsklasse wurden unterschiedliche Effekte festgestellt, die nachfolgend zusammengefasst werden.

##### **4.5.5.1 Dioxine und Furane**

Für die Stoffklasse der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) wurde ein ca. 80 bis 95 %-iger Abbau auf ein mittleres Emissionsniveau von 0,003 ng TE/m<sup>3</sup> (N. tr. bez. auf 10% O<sub>2</sub>; gemäß 17. BImSchV.) festgestellt. Diese hohen Minderungsraten traten sowohl im Verbund- als auch im Direktbetrieb, d.h. bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen auf. Der Abbau fand zu ca. 85 % bereits in der ersten Katalysatorlage statt.

Die Ergebnisse sind im Einklang mit Messungen an anderen SCR-Anlagen aus verschiedenen Industriebereichen.

##### **4.5.5.2 Polychlorierte Biphenyle**

Es zeigte sich, dass am Katalysator zwischen 75 und 95 % der PCB abgebaut werden, wobei im Mittel ca. 75 % bereits in der ersten Katalysatorlage reduziert wurden (mittleres Emissionsniveau: 0,0008 ng TE/m<sup>3</sup> (N. tr. bez. auf 10% O<sub>2</sub>; nach WHO 2005)). Es ließ sich kein Zusammenhang zwischen Abbaurate und Betriebsweise der Anlage (Verbund- bzw. Direktbetrieb) bzw. der Ausgangskonzentration feststellen.

##### **4.5.5.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe**

Auch für die Verbindungsklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) wurde im Mittel ein Abbau von ca. 95 % festgestellt, der nach der ersten Katalysatorlage bereits zu ca. 85 % abgeschlossen war (mittleres Emissionsniveau: 2,5 µg/m<sup>3</sup> (N. tr. bez. auf 10% O<sub>2</sub>); inklusive Naphtalin). Die Werte für Benzo(a)pyren lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

#### 4.5.5.4 Benzol

In der Verbindungsklasse der BTXE hat die kanzerogene Komponente Benzol eine besonders hohe Umweltrelevanz. Die erreichte Minderungsrate in der SCR-Anlage schwankte zwischen 10 und 70 %. Im Mittel lag sie bei ca. 40% (mittleres Emissionsniveau:  $1,4 \text{ mg/m}^3$  (N. tr. bez. auf 10%  $\text{O}_2$ )). Eine Korrelation mit den Betriebsbedingungen war nicht möglich.

#### 4.5.5.5 Formaldehyd

Messungen vor und nach SCR-Anlage und nach der ersten Katalysatorlage haben gezeigt, dass weder eine Bildung noch ein Abbau von Formaldehyd im Katalysator stattfand. Alle Messwerte lagen unter  $1 \text{ mg/m}^3$  (N. tr. bez. auf 10%  $\text{O}_2$ ).

### 4.6 Begleitende Feststoffanalysen

Bei allen durchgeführten Betriebsversuchen wurden Staubmessungen im Reingas (Kamin) durchgeführt. Der Staubgehalt lag deutlich unterhalb  $10 \text{ mg/m}^3$  (N.tr.). Aufgrund dieser niedrigen Staubkonzentration ließen sich bei Staubprobenahmen nur sehr geringe Mengen sammeln. Sie wurden auf ihren Gehalt an verschiedenen Spurenelementen, nämlich Hg, As, Cd und Tl, untersucht. Diese Spurenelemente können als sogenannte „Katalysatorgifte“ für DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren wirken und damit zu einer vorzeitigen Deaktivierung des SCR-Katalysators führen. Aufgrund der geringen Probenmenge ließen sich die Schwermetallgehalte im Reingasstaub jedoch nicht zuverlässig ermitteln.

Neben den staubgebundenen Spurenelementen wurden auch eine nasschemische Beprobung und Analyse der gasförmig vorliegenden Spurenelemente Arsen, Cadmium und Thallium durchgeführt. Die Gehalte lagen allerdings alle unterhalb der Nachweisgrenze.

Darüber hinaus wurde der Ammoniumgehalt der bei den Betriebsversuchen beprobten Stäube und Mehle bestimmt, um den äußeren Ammoniumkreislauf zu untersuchen.

Dieser äußere Kreislauf wird beispielsweise durch Freisetzung von zusätzlichem Ammoniak durch die Spezialkalkzugabe in das Rohgas – ähnlich wie beim SNCR-Verfahren - beeinflusst. In der Rohmühle wird das gasförmige Ammoniak teilweise wieder am Rohmehl adsorbiert. Mit dem Rohmehl gelangt es in das Rohmehlsilo und wird anschließend wieder mit dem Ofenmehl dem Ofen aufgegeben. Bei der Aufheizung des Ofenmehls im Vorwärmer werden die Ammoniumverbindungen wieder desorbiert und gasförmiges Ammoniak wird über das Rohgas ausgetragen. Auf diese Art kann sich ein externer Ammoniumkreislauf zwischen Vorwärmer und Rohmühle/Filteranlagen aufbauen. Wird dieser Ammoniumkreislauf nicht ausreichend entlastet (z.B. durch Ausschleusen von Abgasfilterstäuben), kommt es zu einer Anreicherung von Ammoniumverbindungen. 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 4-4** zusammengestellt. Bei diesen Analysen wurde nur das leicht freisetzbare bzw. oberflächlich gebundene Ammonium bestimmt (Freisetzung durch NaOH-Zugabe und Wasserdampfdestillation).

**Tabelle 4-4** Ergebnisse der  $\text{NH}_4^+$ -Bestimmungen an Stäuben, Ofenmehl und Spezialkalk (Messkampagne I-V)

Versuchszeitraum	$\text{NH}_4^+$ -Gehalt Ofenmehl [mg/kg]	$\text{NH}_4^+$ -Gehalt VDK-Staub [mg/kg]	$\text{NH}_4^+$ -Gehalt Kesselstaub [mg/kg]	$\text{NH}_4^+$ -Gehalt Schlauch- filterstaub [mg/kg]	$\text{NH}_4^+$ -Gehalt Spezialkalk [%] <sup>1)</sup>
September 2011 Ø	108,5	52,0	-	65,3	0,7
Mai 2012 Ø	96,5	56,5	-	52,0	0,6
Oktober 2012 Ø	84,0	-	11,3	67,0	0,5
Mai 2013 Ø	83,3	84,7	-	75,0	0,5
Oktober 2013 Ø	76,3	-	6,8	75,0	0,5

1) volumetrisch; bezogen auf die zuvor getrocknete Probe

Die Spezialkalkaufgabemenge blieb bei allen Messkampagnen auf etwa gleichem Niveau. Der  $\text{NH}_4^+$ -Gehalt des Spezialkalks, und damit der Ammoniumeintrag, allerdings lag bei den drei letzten Messkampagnen etwas niedriger als bei den vorangegangenen. Entsprechend sanken auch die Ammoniumgehalte im Ofenmehl leicht, da sich weniger Ammonium im äußeren Kreislauf anreicherte. Die gemessenen Ammoniumgehalte im Ofenmehl lagen zwischen ca. 75 und 110 mg/kg und wiesen insgesamt auf einen relativ stark ausgeprägten äußeren Ammonium-Kreislauf hin.

Die  $\text{NH}_4^+$ -Gehalte im Schlauchfilterstaub und im VDK-Staub lagen auf etwas niedrigerem Niveau als im Ofenmehl. Die Stäube, die im Abhitzeessel des Kraftwerkes anfallen, weisen nur einen geringen Ammoniumgehalt auf, da die relativ hohen Temperaturen im Kessel zu einer geringeren Abscheidung von Ammoniak und Ammoniumverbindungen führen.

Nachteilige Auswirkungen auf den Produktionsprozess (z.B. durch eine Verschlechterung der Produktqualität) durch den Einsatz der SCR-Technik sind an dieser Ofenanlage allerdings nicht absehbar, da die gezielte Reduktionsmittelzugabe nach dem Abgasfilter erfolgt und daher nicht zur Ausbildung von Ammoniumkreisläufen beiträgt.

#### 4.7 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. 0 dargestellt. Die nachfolgende **Tabelle 4-5** zeigt die entsprechenden Werte und den auf das Abgasvolumen bezogenen spezifischen Druckverlust bei den durchgeführten Betriebsversuchen.

**Tabelle 4-5** Druckverlust des SCR-Reaktors - Messkampagnen I – V

	Randbedingungen		$\Delta p$ Lage 1	$\Delta p$ Lage 2	Abgasvolumenstrom	sp. Druckverlust (Lagen 1+2)
	Kraftwerk in Betrieb	WT nach Kat installiert	[mbar]	[mbar]	[m <sup>3</sup> /h] (N.f.)	[mbar/m <sup>3</sup> *h]
September 2011 Ø	nein	nein	5,3	2,8	365.213	2,20*10 <sup>-5</sup>
Mai 2012 Ø	nein	ja	4,8	2,7	340.015	2,20*10 <sup>-5</sup>
Oktober 2012 Ø	ja	ja	4,6	2,5	312.223	2,27*10 <sup>-5</sup>
Mai 2013 Ø <sup>1)</sup>	nein	ja	5,4	2,9	372.620	2,23*10 <sup>-5</sup>
Oktober 2013 Ø	ja	ja	4,6	2,6	321.875	2,24*10 <sup>-5</sup>

1) Erhöhtes Abgasvolumen auf Grund von Falschluffeinbruch bei Reparaturarbeiten

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 dar. Je geringer der Druckverlust über die Katalysatorlagen desto geringer ist der Strombedarf (s. auch Kap. 3.7). In der nachfolgenden **Tabelle 4-6** ist der durchschnittliche Strombedarf der SCR-Anlage bzw. der einzelnen Verbraucher an den jeweiligen Messtagen dargestellt.

Bezogen auf eine Klinkerleistung von rund 132 t/h zeichnet sich im Betrieb mit laufendem Abhitze-Kraftwerk (Okt. 2012 und Okt. 2013) ein zusätzlicher elektrischer Energiebedarf von ca. 5,6 kWh/t Klinker ab. 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. 7).

Ohne Betrieb des Kraftwerkes lag der Stromverbrauch für das Gebläse bei ca. 7,6 kWh/t Klinker, da in diesem Fall der Verdampfungskühler betrieben wurde und die Abgasmenge durch die Wassereindüsung zunahm (Mai 2012 und Mai 2013).



**Tabelle 4-6** Elektrischer Energiebedarf der SCR-Anlage - Messkampagnen I – V

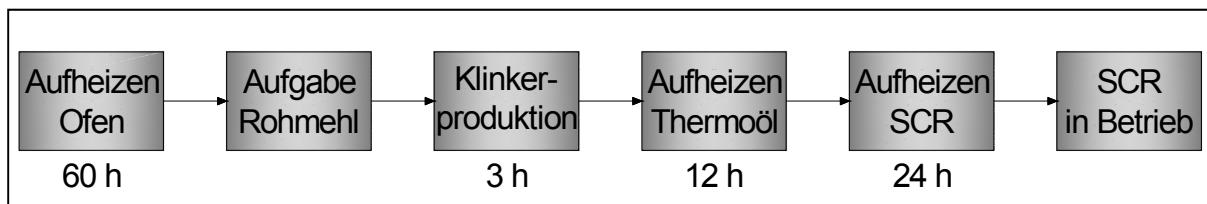
	Randbedingungen		Klinker	Gebälse	NSHV <sup>2)</sup>	Leistungsbedarf ges.	el. Energiebedarf spez.
	Kraftwerk in Betrieb	WT nach Kat installiert	t/h	kW	kW	kW	kWh/t Kli.
September 2011 Ø	nein	nein	139	654	59	714	5,1
Mai 2012 Ø	nein	ja	131	893	67	960	7,3
Oktober 2012 Ø	ja	ja	130	634	80	714	5,5
Mai 2013 Ø <sup>1)</sup>	nein	ja	137	1.022	66	1.087	7,9
Oktober 2013 Ø	ja	ja	134	701	87	788	5,9

1) Erhöhtes Abgasvolumen auf Grund von Falschlufteinbruch bei Reparaturarbeiten, daher erhöhter el. Energiebedarf

2) NSHV = Niederspannungshauptverteilung: Versorgt die in Kapitel 3.7 aufgeführten kleineren Verbraucher an der SCR-Anlage (andere Verbraucher wie z.B. Klima/Lüftung wurden abgezogen)

## 5 An- und Abfahrvorgänge

Bei einem Kaltstart der Ofenanlage (z.B. nach einem Winterstillstand) kann die SCR-Anlage nicht gleichzeitig mit dem Ofen hochgefahren werden, da diese erst über das Wärmeverschiebesystem aufgeheizt werden muss. Dieser Prozess erfolgt in mehreren Schritten, die im Folgenden beschrieben werden. Im ersten Schritt wird über mehrere Tage der Drehrohfen angeheizt, dann Rohmehl aufgegeben und damit Klinker produziert. Erst danach kann im zweiten Schritt über den Mittenluftabzug am Klinkerkühler Wärme abgezogen werden, da diese davor zum Aufheizen des Ofensystems benötigt wird. Steht an der Mittenluft Wärme zur Verfügung, wird mit dem Aufheizen des Wärmeverschiebesystems durch das Zirkulieren von Thermoöl begonnen. Zeitgleich zu diesem Vorgang wird mit der Vorwärmung der SCR-Anlage begonnen. Dazu wird Frischluft im Kreis gefahren und über den Thermoölmwärmetauscher aufgeheizt. Erst bei Erreichen der notwendigen Mindest-Betriebstemperatur am Katalysator von 248 °C – darunter ist die Gefahr einer Deaktivierung des Katalysators zu hoch – wird die Anlage mit Ofenabgas beaufschlagt und die Ammoniakwassereindüsung in Betrieb gesetzt. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt auch die Klassierung der Emissionswerte gemäß den entsprechenden Grenzwerten. Der gesamte Aufheizvorgang dauert üblicherweise rund 100 Stunden, entscheidend für die Dauer ist die an der Klinkerkühlermittenluft zur Verfügung stehende Wärme bzw. Temperatur.



**Bild 5-1** Charakteristische Anfahrzeiten an der Drehofen- bzw. SCR-Anlage im Zementwerk Rohrdorf

Auch während des Betriebes der Ofenanlage gibt es Wechselwirkungen zwischen dem Ofen und der SCR-Anlage. Steht im Bereich der Mittenluft am Klinkerkühler zu wenig Energie zur Verfügung, kann über das Thermoölsystem nicht genug Wärme zur SCR-Anlage transportiert und somit die notwendige Mindesttemperatur am Katalysator nicht erreicht werden. Die SCR-Anlage geht folglich in den Bypassbetrieb (vgl. Kap. 6). Um dem entgegen zu wirken, muss die Ofenanlage mit erhöhtem Brennstoffeinsatz betrieben werden. Damit kann die notwendige Wärme von der Mittenluft über das Wärmeverschiebesystem der SCR-Anlage zur Verfügung gestellt werden und die SCR-Anlage wieder in den Normalbetrieb übergehen. Während dieses Zeitraums erfolgt die Klassierung der Komponenten  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$  in einer Sonderklasse, da für diese in dieser Zeit keine Abgasreinigungsanlage vorhanden ist. Für  $\text{NO}_x$  ist in dieser Phase ein Grenzwert von 350 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) im Tagesmittel bzw. 700 mg/m<sup>3</sup> (N.tr.) im Halbstundenmittel bezogen auf 10 Vol-% Sauerstoff gültig (s. Kap. 1.5.3.3).

Wird die SCR-Anlage für einen längeren Zeitraum außer Betrieb genommen, ist diese mit Frischluft zu spülen, um so eine Deaktivierung des Katalysators oder Korrosionsschäden an der Anlage zu vermeiden. Der Abfahrvorgang gliedert sich in folgende Schritte: Zuerst wird die Eindüsung von Ammoniakwasser gestoppt sowie die Wärmezufuhr über das Wärmeverschiebesystem unterbrochen. Bei Erreichen einer Temperatur < 160 °C wird die Anlage für

30 min mit Frischluft gespült, die das System gemeinsam mit dem restlichen Abgas über den Kamin verlässt. Erst nach diesem Vorgang befindet sich die SCR-Anlage in einem gegenüber dem Ofenbetrieb isolierten Zustand. Um diesen aufrecht zu erhalten bzw. um das Eindringen von Ofenabgas in die Anlage im Falle eines Weiterbetriebs des Ofens zu vermeiden, werden die entsprechenden Klappen am Ein- und Austritt der Anlage mit Sperrluft beaufschlagt. Bei einem Defekt am Abgasgebläse der SCR-Anlage kann die Anlage über ein zusätzliches Notgebläse evakuiert werden.

## 6 Verfügbarkeit der Anlage

In **Tabelle 6-1** ist die Verfügbarkeit der SCR-Anlage in den jeweiligen Betriebsjahren angeführt. Die Verfügbarkeit ist ein wesentliches Merkmal zur Beurteilung des Betriebsverhaltens der Anlage und ist folgendermaßen definiert:

$$\text{Verfügbarkeit SCR} = \frac{\text{Betriebszeit SCR}}{\text{Betriebszeit Ofen} - \text{Anfahrzeit}} \quad (10)$$

Betriebszeit SCR: ab Zeitpunkt der Gasbeaufschlagung, d.h. Ein- und Austrittsklappe offen

Betriebszeit Ofen: Rohmehlaufgabe > 150 t/h

Anfahrzeit: Zeit nach Ofenstopp bis SCR-Anlage wieder in Betrieb ist (vgl. Kap. 5)

Die Verfügbarkeit der SCR-Anlage bezogen auf die Laufzeit des Drehrohrofens liegt, ausgenommen des ersten Betriebsjahres, zwischen 96,5 und 97 %. 2011 lag diese bei 92,0 %, allerdings ist hier zu beachten, dass die Anfahrzeiten nach einem Ofenstillstand und der daraus verbundene Bypassbetrieb der SCR-Anlage noch nicht berücksichtigt sind.

Im Wesentlichen gibt es drei Kriterien, die zu einem Bypassbetrieb der SCR-Anlage führen:

- 1) Unterschreiten der erforderlichen Mindesttemperatur von 248 °C am Katalysatoraustritt
- 2) Überschreiten der maximal erlaubten SO<sub>2</sub>-Konzentration des Abgases von 75 mg/m<sup>3</sup> (N.tr., 10 % O<sub>2</sub>) am Kamin
- 3) Überschreiten des maximal erlaubten Staubgehaltes des Abgases von 10 mg/m<sup>3</sup> (N.tr., 10 % O<sub>2</sub>) am Kamin

Die Hauptursache für einen Bypassbetrieb, beim dem das Ofenabgas an der SCR-Anlage vorbei direkt in den Kamin geleitet wird, lag im Zeitraum 2011 - 2014 in der Unterschreitung der Mindesttemperatur nach dem Katalysator. Zwischen 93,8 und 97,5 % der Ausfälle pro Jahr sind dadurch zu begründen. Die Ausfälle aufgrund der Temperaturunterschreitung treten zum Großteil dann auf, wenn am Klinkerkühler aufgrund eines schwachen Ofenbetriebs zu wenig Energie zur Verfügung steht. Um diesen Ausfällen entgegenzuwirken, wurde die Mittenlufttemperatur von 410 auf 430 °C angehoben. Dadurch wird eine Anhebung der Thermoöltemperatur und folglich auch der Betriebstemperatur der SCR-Anlage erreicht. Somit steht im Falle eines schwachen Ofengangs mehr Zeit zur Bereitstellung von Wärme zur Verfügung und ein Ausfall der SCR-Anlage kann vermieden werden. Eine weitere Anhebung der Mittenlufttemperatur ist aus materialtechnischen Gründen nicht möglich. Eine weitere Maßnahme zur Vermeidung der Ausfälle aufgrund von Temperaturunterschreitung war der Einbau von Staubbläsern (vgl. Kap. 3.9). Mit Hilfe der Staubbläser kann am Thermoölwärmetauscher im Mittenluftabzug ein besserer Wärmeübergang und somit ein stabilerer Betrieb des Wärmeverschiebesystems gewährleistet werden. Allerdings kann nach der bisherigen kurzen Betriebsdauer noch keine quantitative Aussage über eine Steigerung der Verfügbarkeit getroffen werden.

Die restlichen Ausfälle sind auf eine Überschreitung der SO<sub>2</sub>-Konzentration zurückzuführen. Diese treten hauptsächlich im Direktbetrieb auf, da hier keine Einbindung der rohmaterialbedingten Schwefelfrachten über die Rohmühle ins Rohmehl stattfinden kann. Sie konnten nach einem Betriebsjahr von 6,2 auf rund 2,5 % minimiert werden, da der Abschaltwert bei Erreichen der maximalen SO<sub>2</sub>-Konzentration von 65 auf 75 mg/m<sup>3</sup> erhöht wurde. Dies erfolgte nach Rücksprache mit dem Anlagenbauer und aufgrund anfangs eingerechneter Unsicherheiten. Eine weitere Erhöhung dieses Wertes ist wegen einer möglichen Deaktivierung des Katalysators nicht möglich.

Ausfälle aufgrund von Überschreitungen des maximal erlaubten Staubgehaltes traten bisher noch nicht auf (vgl. **Tabelle 6-1**).

**Tabelle 6-1** Verfügbarkeit SCR-Anlage, Ursachen für Bypassbetrieb

Jahr	Verfügbarkeit SCR-Anlage	Ursachen für Bypassbetrieb		
		Gastemperatur	SO <sub>2</sub> -Konzentration	Reingasstaubgehalt
2011	92,0 % <sup>1)</sup>	93,8 %	6,2 %	0 %
2012	96,5 % <sup>2)</sup> 85,0 % <sup>3)</sup>	97,5 %	2,5 %	0 %
2013	97,0 %	97,5 %	2,5 %	0 %
2014	96,6 % <sup>4)</sup>	97,4 %	2,6 %	0 %

1) Anfahrzeiten sind nicht berücksichtigt

2) exkl. Ausfallzeit aufgrund des Brandschadens

3) inkl. Ausfallzeit aufgrund des Brandschadens

4) bis 31.05.2014

## 7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Da die Verminderung der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Emissionen nicht unmittelbar wirtschaftlich 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 Rohrdorf betragen insgesamt rund 15,4 Mio. Euro, wobei eine maximale Abgasmenge von 414.850  $\text{m}^3/\text{h}$  (i.N.) bzw. eine maximale Klinkerproduktion von 4.000 t/d zu Grunde gelegt wurde. Diese Investition ist jedoch nur eingeschränkt auf weitere, nachfolgende Projekte übertragbar, da ursprüngliche Unsicherheiten bei der Reaktorauslegung durch entsprechende Reserven ausgeglichen wurden. Auch ein weiterer Wärmetauscher zur Vorwärmung von Speisewasser für das Abhitzekraftwerk wurde in die Anlage integriert. Ein weiterer Punkt, der nur eingeschränkt auf weitere Projekte übertragen werden kann, ist die Dimensionierung der Anlage für die Eindüsung von Ammoniakwasser. Diese ist im vorliegenden Projekt kleiner ausgeführt, da im Abgas bereits eine Grundfracht an Ammoniak zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  aus dem Spezialkalk vorhanden ist.

Die Betriebskosten lassen sich im Wesentlichen in drei Blöcke unterteilen:

- Aufwendungen für Wartung und Ersatz der Katalysatoren,
- Kosten des elektrischen Energiebedarf sowie
- Bedarf an Ammoniak- oder Harnstofflösung als Reduktionsmittel bzw. Druckluft für die Eindüsung (dieser Anteil ist jedoch für weitere Betrachtungen vernachlässigbar).

Die Betriebserfahrungen aus den Jahren 2011 - 2014 haben gezeigt, dass bei der Low-Dust-SCR-Anlage mit Katalysatorstandzeiten von deutlich über 3 Jahren zu rechnen ist, da bisher nur eine relativ geringe Alterung auftrat (vgl. Kap. 3.6).

Unter der Voraussetzung einer fiktiven Lebensdauer des Katalysators von 10 Jahren können unter den Randbedingungen des Werkes Rohrdorf die Aufwendungen für den Katalysator mit ca. 0,05 €/t Klinker abgeschätzt werden. Für eine Regenerierung des gesamten Materials ist ungefähr mit 0,03 €/t Klinker zu rechnen. Allerdings ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass in Rohrdorf aufgrund entsprechender Reserven bei der Auslegung mehr Katalysatormaterial eingesetzt wird als tatsächlich benötigt.

Der Betrieb der SCR-Anlage führt zu einem erheblichen Mehrbedarf an elektrischer Energie für die Klinkerproduktion (vgl. Kap. 3.7). Das Abgasgebläse der SCR-Anlage stellt den größten Stromverbraucher dar, dessen Stromaufnahme bei zwei installierten Lagen und einem Gesamtdruckverlust der SCR-Anlage von rund 24 mbar (inkl. dem Wärmetauscher zur Speisewasservorwärmung für das Kraftwerk) durchschnittlich 5,6 kWh/t Klinker beträgt. Dies entspricht ca. 5 - 6 % des gesamten Stromverbrauchs des Zementwerkes Rohrdorf. Hier ist anzumerken, dass der sp. elektrische Energiebedarf der SCR-Anlage durch den Betrieb des Kraftwerks sowohl positiv (geringerer Volumenstrom aufgrund der niedrigeren Abgasfeuchte) als auch negativ (höherer Druckverlust aufgrund des zusätzlichen Wärmetauschers) beeinflusst wird (vgl. Kap. 3.7).

Als weiterer Kostenblock ist noch der Reduktionsmittelbedarf der SCR-Anlage zu betrachten. Die in Rohrdorf in Form von 24,9%-iger Ammoniaklösung ermittelten Reduktionsmittelverbräuche von ca. 0,4 l/t Klinker wurden bereits in Kap. 3.3 dargestellt. Der Verbrauch von Ammoniakwasser führt zu Kosten von 0,06 €/t Klinker.

An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass durch die Zugabe des Spezialkalkes im Zementwerk Rohrdorf vor der SCR-Anlage einerseits bereits eine deutliche NO<sub>x</sub>-Minderung erreicht und andererseits zusätzliches Reduktionsmittel bereitgestellt wird (vgl. Kap. 1.2.3). Der genannte Reduktionsmittelverbrauch ist somit nicht auf andere Zementwerke übertragbar. Dort ist mit einem höheren Verbrauch zu rechnen. Unter der Annahme dass das Rohgas kein NH<sub>3</sub> enthält, können rund 0,21 €/t Klinker angesetzt werden. Auch rohmaterialbedingte NH<sub>3</sub>-Einnahmen können im Einzelfall zu einer deutlichen Verringerung des Reduktionsmittelbedarfs führen.

Generell ist der Reduktionsmittelbedarf abhängig von der anlagenspezifischen NO-Entstehung im Drehofenprozess und kann damit aus der Stöchiometrie der in Kap. 1.3 angegebenen Reaktionsgleichung abgeschätzt werden. Bei dem Betrieb der SCR-Anlage sind nur sehr geringe Verluste durch NH<sub>3</sub>-Schlupf zu berücksichtigen.

**Tabelle 7-1** Betriebskosten Tail-End-SCR-Anlage Rohrdorf

	<b>Verbrauch/ Standzeit</b>	<b>Kosten</b>	<b>spezifische Kosten</b>
Katalysatormaterial	10 Jahre	49.000 €/Jahr	0,05 €/t Klinker
el. Energiebedarf	5,6 kWh/t Klinker	0,07 €/kWh	0,39 €/t Klinker
Ammoniakwasser	0,4 l/t Klinker	0,16 €/l	0,06 €/t Klinker
<b>Gesamt:</b>			<b>0,50 €/t Klinker</b>

Die tatsächlichen Kosten für elektrischen Energie- und Reduktionsmittelbedarf müssen aus den standortabhängigen Bezugskosten ermittelt und zu den Kosten für den Katalysatorersatz addiert werden. In **Tabelle 7-1** sind die für die Betriebskosten relevanten Kenndaten zusammengefasst. Insgesamt zeichnet sich ab, dass die spezifischen Betriebskosten der SCR-Anlage (Strom, Katalysator, Reduktionsmittel) im Zementwerk Rohrdorf im Bereich von 0,50 €/ t Klinker liegen (bei einem Austausch des gesamten Katalysatormaterials alle 10 Jahre). Unter Berücksichtigung des Wegfalls von NH<sub>3</sub> aus dem Rohgas sind ca. 0,65 €/t Klinker zu erwarten.

## 8 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Branche

Das Demonstrationsprojekt im Zementwerk Rohrdorf hat gezeigt, dass das SCR-Verfahren mit der Low-Dust-Variante grundsätzlich an Ofenanlagen der Zementindustrie dauerhaft und sicher angewendet werden kann. Es ist möglich, einen  $\text{NO}_x$ -Emissionsgrenzwert von  $200 \text{ mg/m}^3$  (angegeben als Tagesmittelwert) und einen  $\text{NH}_3$ -Wert als Tagesmittelwert von  $30 \text{ mg/m}^3$  einzuhalten – unabhängig von einem hohen Anteil von alternativen Brennstoffen. Dies belegen auch die Messergebnisse der für die kontinuierliche  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}_x$ -Emissionsüberwachung eingesetzten eignungsgeprüften Messeinrichtungen im Abgaskamin. Damit wurde im Vergleich zu den früheren SCR-Projekten in Solnhofen (D) und Monselice (I), bei denen in der Regel ein höherer  $\text{NO}_x$ -Grenzwert einzuhalten war und auch geringere Anteile alternativer Brennstoffe mitverbrannt wurden, eine Weiterentwicklung des Standes 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 Bindungsform des im Abgas enthaltenen Quecksilbers festgestellt, nämlich eine Erhöhung des ionisch gebundenen Anteils und dementsprechend eine Verringerung des elementaren Quecksilbers. Zum anderen wurde ein Abbau von organischen Verbindungen und Verbindungsklassen wie z.B. Dioxine, Furane, PCB, PAH, Benzol, etc. festgestellt. Dieser Abbau trifft jedoch kaum auf kurzkettige organische Verbindungen sowie CO zu.

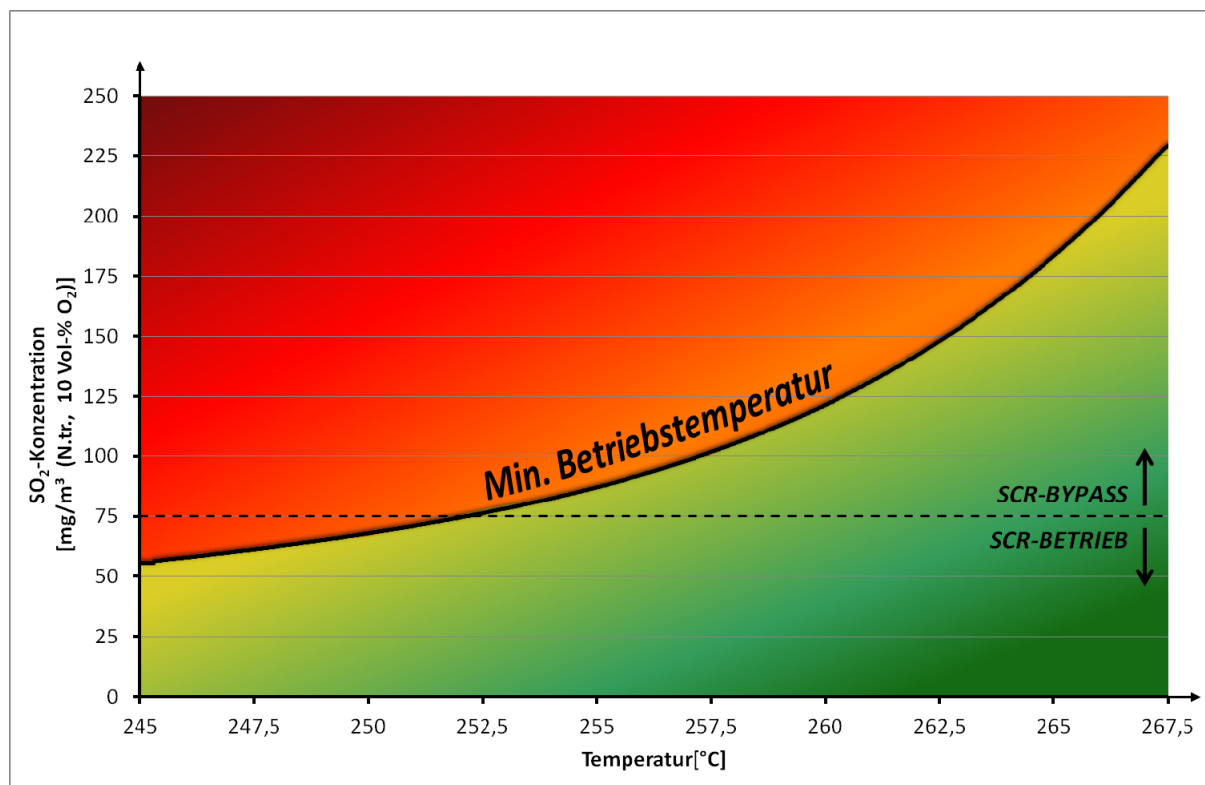
Ein Sonderfall in Rohrdorf, der bei der Übertragbarkeit auf die Branche berücksichtigt werden muss, ist die Aufgabe von ammoniumhaltigem Spezialkalk als Ersatzrohstoff. Dadurch ist wie in Kap. 1.2.3 bzw. 3.3 beschrieben eine gewisse Grundfracht an  $\text{NH}_3$  im Abgas enthalten. Somit ist einerseits eine geringere Menge an Ammoniakwasser zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  notwendig. Andererseits wurde festgestellt, dass es zum Teil bei sehr hohen  $\text{NH}_3$ -Frachten zu einem Durchbruch von  $\text{NH}_3$  am Kamin kommen kann, wenn in solchen Fällen der Reaktionspartner  $\text{NO}_x$  fehlt.

An dieser Stelle sei noch anzumerken, dass bei der Auslegung der Anlage Reserven eingezeichnet worden sind, um auch bei hohen  $\text{NO}_x$ -Eintrittskonzentrationen den Grenzwertanforderungen gerecht zu werden und eine eventuelle Abnahme der Katalysatoraktivität ausgleichen zu können. Nach den heutigen Erkenntnissen liegt das installierte Katalysatorvolumen über dem für die erforderliche  $\text{NO}_x$ -Minderung tatsächlich benötigten Volumen. Auch die Auswahl des Katalysators muss immer auf Basis der Abgasbedingungen am jeweiligen Standort einer SCR-Anlage erfolgen. Die Erfahrungen aus Rohrdorf können dafür wichtige Hinweise geben, aber keinesfalls eine sorgfältige Analyse im jeweiligen Einzelfall ersetzen.

Auch die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Ofenabgas ist ein wichtiges Kriterium, das bei der Auslegung einer SCR-Anlage zu beachten ist.  $\text{SO}_2$  kann am Katalysatormaterial zu  $\text{SO}_3$  oxidiert werden, welches wiederum temperaturabhängig zur Bildung von Ammoniumsulfaten und somit zu einer Deaktivierung des Katalysators führen kann (s. Kap. 1.3). In Rohrdorf ist für den Betrieb der SCR-Anlage deshalb die  $\text{SO}_2$ -Konzentration auf maximal  $75 \text{ mg/m}^3$  (N.tr.) beschränkt. Verglichen mit den für Zementwerke typischen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen, liegt dieser Wert im deutlich niedrigen Bereich. Bei höheren  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen ist eine höhere Betriebstemperatur bzw. eine andere Zusammensetzung des Katalysatormaterials erforderlich, um eine



Maskierung des Katalysators durch Bildung von Ammonsulfaten zu vermeiden (vgl. **Bild 8-1**). Dies ist im Einzelfall zu prüfen. Auch eine Minderungsmaßnahme für SO<sub>2</sub> vor dem Katalysator ist möglicherweise vorzusehen.



**Bild 8-1** Abhängigkeit SO<sub>2</sub>-Konzentration – Mindestbetriebstemperatur SCR-Anlage [GEA 12]

Die Standzeit des Katalysators hat eine besondere Bedeutung für die Bewertung der Betriebskosten einer SCR-Anlage. Nach den derzeit vorliegenden Analyseergebnissen bzw. Alterungsraten des Katalysators wird bei der Low-Dust-SCR-Anlage in Rohrdorf in den nächsten Jahren noch keine Regeneration oder kein Austausch von Katalysatormaterial notwendig sein.

Ein weiterer Aspekt, der bereits im Vorfeld mit der Genehmigungsbehörde abzustimmen ist, ist die Festlegung von zulässigen Stillstandszeiten und Regelungen für den An- und Abfahrbetrieb der Anlage, da es über das Wärmeverschiebesystem immer zu Wechselwirkungen zwischen dem Ofenbetrieb und dem Betrieb der SCR-Anlage kommt (vgl. Kap. 5).

Die in diesem Bericht gezogenen Schlussfolgerungen basieren auf Erkenntnissen, die an der SCR-Anlage im Zementwerk Rohrdorf während eines Beobachtungszeitraumes von ca. 16.500 Betriebsstunden gewonnen wurden.

## 9 Empfehlungen und Optimierungspotential

Nach rund 3,5 Jahren Betriebserfahrung mit der Low-Dust-SCR-Anlage im Zementwerk Rohrdorf konnten bis zum heutigen Zeitpunkt folgende Problemstellungen bzw. Optimierungspotentiale aufgezeigt und daraus nachstehende Empfehlungen abgeleitet werden.

### Durchführung von Vorversuchen

Wie in Kap. 1.5.1 beschrieben, wurden im Zementwerk Rohrdorf vor dem Bau der SCR-Anlage an einer Versuchsanlage umfangreiche Vorversuche durchgeführt. Dies ist auch für andere Projekte empfehlenswert, um so den Einfluss der spezifischen Abgasrandbedingungen eines Zementwerks auf das Verhalten des Katalysators überprüfen zu können. Mithilfe der Versuche können u.a. mögliche Katalysatorgifte identifiziert werden sowie die erforderliche Mindesttemperatur zur Vermeidung von Ammonsulfatbildung aus dem im Abgas vorhandenen SO<sub>2</sub> bestimmt werden.

### Vermeidung von Taupunktunterschreitungen bei An- und Abfahrvorgängen

Bei An- und Abfahrvorgängen bzw. während eines Stillstands der SCR-Anlage bei laufendem Ofenbetrieb ist es essentiell, die Anlage vor Taupunktunterschreitungen und der damit verbundenen Korrosion zu schützen. Darüber hinaus können bei Taupunktunterschreitungen im Kondensat gelöste Abgasbestandteile das Katalysatormaterial nachhaltig schädigen. Demzufolge muss für eine entsprechende Dichtheit der Absperrklappen durch Sperrluftbeaufschlagung gesorgt werden. Auch die Möglichkeit zum Spülen der Anlage mit Frischluft vor dem Abfahren oder bei Betriebsstörungen soll vorgesehen werden (s. Kap. 3.9).

### Brandschutz Wärmeverschiebesystem

Um Vorfälle wie den im Jahr 2012 aufgetretenen Brandschaden zu vermeiden (vgl. Kap. 3.9), ist bereits bei der Planung eines auf Thermoöl basierenden Wärmeverschiebesystems auf einen entsprechenden Brandschutz zu achten. Ein sicheres Abfahren und Entleeren der Anlage muss in jedem Fall gewährleistet sein. An den Pumpen und Regeleinrichtungen sollen Überwachungseinrichtungen vorgesehen werden, um instabile Betriebszustände ehestmöglich lokalisieren zu können.

### Abdämpfen von NO<sub>x</sub>-Spitzen

Bei der Auslegung der Anlage ist darauf zu achten, dass auch NO<sub>x</sub>-Spitzen (z.B. bei einem instabilen Ofenbetrieb oder bei Änderung der Brennstoffzusammensetzung) abgedämpft werden können und so eine Einhaltung der geforderten Grenzwerte, in diesem Fall besonders der Halbstundenmittelwerte, gewährleistet ist. Dazu sind vor allem die Anzahl der Katalysatorlagen mit ihren jeweiligen Katalysatorvolumina, die Aufenthaltszeit des Abgases im SCR-Reaktor sowie die Kapazität bzw. eine entsprechende Regelung der Reduktionsmitteleindüsung ausschlaggebend.

An der Erstellung des Berichts waren beteiligt:

**Südbayerisches Portland-Zementwerk**

**Gebr. Wiesböck & Co. GmbH**



Dipl.-Ing. Katharina Rechberger

Dipl.-Ing. Anton Bartinger

Dr. Helmut Leibinger

**Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH**

**vdz.**

Dr.-Ing. Nils Bodendiek

Dr.-Ing. Martin Oerter

Dr.-Ing. Volker Hoenig

**10 Literaturverzeichnis**

- [BAL 05] G. Baltin: Bildung und Verhalten von Sulfaten auf  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ -Katalysatoren während des SCR-DeNO<sub>x</sub>-Prozesses im Niedertemperaturbereich. Shaker Verlag, Aachen, 2005.
- [BVT 10] Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, European Commission, Mai 2010
- [CIN 09] G. Cinti, E.-D. Cristea, F. Ferrari, C. Ferrario: Reverse SCR system for NH<sub>3</sub> removal on semidry kiln and its new placement in the dry process. 6<sup>th</sup> International VDZ Congress 2009, S. 226-230
- [EDE 13] D. Edelkott: High-Dust SCR Technology – Operational Experience with Catalytic NO<sub>x</sub> Abatement. 7<sup>th</sup> International VDZ Congress, Düsseldorf, 2013
- [EON 14] E.ON New Build & Technology GmbH: Untersuchung von Haldor Topsøe Katalysatoren aus der Tail-End DeNO<sub>x</sub>-Anlage. Gelsenkirchen, Jan. 2014
- [FIZ 11] Technischer Bericht UMt-TB-111/2011: Energie- und Stoffbilanzierungen, Beurteilung von Stoffkreisläufen sowie weitergehende Gasmessungen an der Ofenanlage im Werk Rohrdorf der Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH. Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, Okt. 2011
- [FIZ 12a] Technischer Bericht UMt-TB 0013/2012/M: 1. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie. Untersuchungen zur allgemeinen Verfügbarkeit, Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage bei hohem Einsatz von Ersatzbrennstoffen. Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 24.04.2012
- [FIZ 12b] Technischer Bericht UMt-TB 189/2012/F: 2. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie. Untersuchungen zur allgemeinen Verfügbarkeit, Effizienz und Betriebssicherheit der SCR-Anlage bei hohem Einsatz von Ersatzbrennstoffen. Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 20.11.2012
- [FIZ 13a] Technischer Bericht UMt-TB 010/2013/F: 3. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie. Weitergehende Untersuchungen zum Abbau organischer Abgaskomponenten bei Einsatz der SCR-Technologie. Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, Düsseldorf, 12.04.2013

- [FIZ 13b] Technischer Bericht UMt-TB 078/2013: 4. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie. Weitergehende Untersuchungen zum Abbau organischer Abgaskomponenten bei Einsatz der SCR-Technologie (Schwerpunkt Organik, Kampagne II). Verein Deutscher Zementwerke gGmbH, Düsseldorf, 15.11.2013
- [FIZ 14] Technischer Bericht UMt-TB 151/2013: 5. Betriebsversuch im Rahmen des BMU Umweltinnovationsprogramms: Minderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen an einer Drehofenanlage mittels SCR-Technologie. Weitergehende Untersuchungen zum Abbau organischer Abgaskomponenten bei Einsatz der SCR-Technologie (Schwerpunkt Organik, Kampagne III). Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, Düsseldorf, 24.02.2014
- [GEA 12] GEA Bischoff GmbH: Zulässige SO<sub>2</sub>-Konzentration über Temperatur, 2012
- [HAU 04] N. Haug, G. Sauter, G. Samant, H. Herden: SCR-Betriebsanlage in der Zementindustrie. UmweltMagazin, Jan.-Feb. 2004, S. 46-48
- [HEC 09] R. M. Heck, R.J. Farrauto, S. T. Gulati: Catalytic Air Pollution Control – Commercial Technology. 3. Auflage, Wiley, New Jersey, 2009
- [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)
- [LEI 06] U. Leibacher, C. Bellin, A. A. Linero: High dust SCR solutions. International Cement Review, Dezember 2006, S. 59-64
- [LEI 13a] H. Leibinger: Operational experiences concerning NO<sub>x</sub> abatement with SCR technology in Tail-End configuration. ECRA-Seminar „Trends in Secondary Abatement Techniques“, Waldegg/Hernstein, 2013
- [LEI 13b] H. Leibinger: Tail-End SCR Technology for the Mitigation of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> - Operational Experience at Rohrdorfer Zement. 7<sup>th</sup> International VDZ Congress, Düsseldorf, 2013
- [LEI 13c] H. Leibinger, K. Rechberger: Stromerzeugung aus der Abgaswärme der Drehofenanlage im Zementwerk Rohrdorf. Abschlussbericht BMU-Umweltinnovationsprogramm, KfW-Aktenzeichen KII b1 – 001516, 2013
- [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 Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe

- [SCUR 06] P. Scur, H. Hoppe: Stand der NO<sub>x</sub>-Minderung mit dem SNCR-Verfahren. Cement International, Vol. 4(2), S. 62-74 , 2006
- [SCH 90] A. Scheuer: Nichtkatalytische Reduktion des NO mit NH<sub>3</sub> beim Zementbrennen. Zement-Kalk-Gips, 43(Nr. 1), S. 1-12, 1990
- [SCH 96] M. Schultes: Abgasreinigung – Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Vergleichsverfahren; Springer, Berlin, 1996
- [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 Emissionshöchstmengen der NEC-Richtlinie. Teil 1: Maßnahmen zur weiteren Verminderung der Emissionen an NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> und NMVOC in Deutschland. / Teil 2: Referenzszenario 2000 – 2020 für Emissionen unter der NEC-Richtlinie (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC und NH<sub>3</sub>). 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, August 2013, 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 02. August 2010

## 11 Anhang

### 11.1 Berechnung und Angabe von Abgaskonzentrationen

#### 11.1.1 Angabe von NO<sub>x</sub>-Konzentrationen

Unter dem Begriff NO<sub>x</sub> werden die Konzentrationen von Stickstoffoxiden, genauer von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), zusammengefasst. Die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> verläuft gemäß der Reaktionsgleichung



Wie der Anteil des NO<sub>2</sub> bei den Messergebnissen berücksichtigt wurde, hängt von den eingesetzten Messgeräten bzw. Messverfahren ab. In den nachfolgenden Kapiteln 11.1.2 und 11.1.3 wird dies für die Messungen vor und nach SCR-Anlage dargestellt.

Grundsätzlich wurden die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen kontinuierlich ermittelt und in der Form „NO und NO<sub>2</sub>, angegeben als NO<sub>2</sub>“ dargestellt. Messwerte für die Komponente NO werden dabei mit dem Faktor 1,533 multipliziert, um auf die Form „NO<sub>x</sub> als NO<sub>2</sub>“ zu kommen.

#### 11.1.2 Angabe von Abgaskonzentrationen im Kamin/nach SCR-Anlage

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 im Kamin stets auf 10 % O<sub>2</sub> 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 gemessene O<sub>2</sub>-Gehalt des Reingases oberhalb des Bezugssauerstoffgehaltes liegt. In den einzelnen Tabellen und Diagrammen mit Messergebnissen wird der O<sub>2</sub>-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 Bezugssauerstoffgehalts verzichtet.

Für die kontinuierliche Messung der NO<sub>x</sub>-Emissionen im Reingaskamin ist in § 16 Abs. 3 der 17. BImSchV festgelegt, dass auf die Messung der NO<sub>2</sub>-Konzentration verzichtet und stattdessen eine Berechnung erfolgen kann, wenn der Anteil von NO<sub>2</sub> an den NO<sub>x</sub>-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 NO<sub>2</sub>-Anteil berücksichtigt und damit die Anforderung der 17. BImSchV erfüllt.

### 11.1.3 Angabe von Abgaskonzentrationen im Prozess/vor SCR-Anlage

Bei den kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messungen von Abgaskomponenten im Prozess (z.B. vor SCR-Reaktor, zwischen den Katalysatorlagen) werden die gemessenen Abgaskonzentrationen in der Regel auf einen Sauerstoffbezugswert von 10 % bezogen um sie mit den Emissionswerten im Kamin vergleichbar zu machen.

Bei den  $\text{NO}_x$ -Messungen im Prozess ist zwischen den Gasanalysegeräten des Werks und des FIZ zu unterscheiden. Bei einigen Gasanalysetürmen des FIZ (vgl. Kap. 11.2.2) wird das entnommene Abgas zunächst durch einen Konverter geleitet, der das vorhandene  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  reduziert. Anschließend wird das Gas durch einen  $\text{NO}$ -Analysator geleitet und damit ein Messwert als  $\text{NO}$  gemessen. Nach Übertragung der Messdaten in ein Auswerteprogramm erfolgt die Umrechnung in die übliche Form „ $\text{NO}_x$ , angegeben als  $\text{NO}_2$ “. Bei einigen Gasanalysetürmen des FIZ werden die Komponenten  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  getrennt gefasst. In diesen Fällen werden zur Berechnung der  $\text{NO}_x$ -Konzentration zunächst die  $\text{NO}$ -Werte in die Form „angegeben als  $\text{NO}_2$ “ umgerechnet und anschließend zu den gemessenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen hinzuaddiert.

Bei den Werksmessgeräten im Prozess (vor und nach Reduktionsmitteleindüsung vor dem SCR-Reaktor) erfolgt in der Regel nur eine  $\text{NO}$ -Messung, die anschließend in die Form „ $\text{NO}_x$ , angegeben als  $\text{NO}_2$ “ umgerechnet wird. Der  $\text{NO}_2$ -Anteil wird rechnerisch in den Parametern der Kalibrierfunktion berücksichtigt.



## 11.2 Eingesetzte Gasanalysegeräte und verwendete Messverfahren

### 11.2.1 Werksmessgeräte

Im Zementwerk Rohrdorf werden folgende kontinuierliche Gasanalysegeräte zur Bestimmung der Ofenabgaskomponenten sowie zur Regelung der SCR-Anlage eingesetzt:

Messort	Hersteller	Bezeichnung/Typ	Messkomponente	Anzeigebereich	Einheit	Messprinzip/Bemerkung
Reingas nach Filtergebläse	Sick	GM 700	NH <sub>3</sub>		mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	Laserspektroskopie
	Mercury Instruments	SM3	Hg	0-100	µg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	therm.-katal. Reduktion, AAS
Reingas vor SCR / nach Lage 1 <sup>1)</sup>	Sick	MCS 100E HW	NH <sub>3</sub>	0 - 600	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	IR
			CO	0 - 5000	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	IR
			NO <sub>x</sub>	0 - 1800	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	IR
			SO <sub>2</sub>	0 - 400	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	IR
			CO <sub>2</sub>	0 - 50	Vol-% (N.tr.)	IR
			H <sub>2</sub> O	0 - 40	Vol-%	IR
			O <sub>2</sub>	0 - 25	Vol-% (N.tr.)	ZrO <sub>2</sub> -Sensor
Reingas Kamin	Sick	MCS 100E HW	NH <sub>3</sub>	0 - 500	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	IR
			CO	0 - 5000	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	IR
			NO <sub>x</sub>	0 - 1800	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	IR
			SO <sub>2</sub>	0 - 300	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	IR
			CO <sub>2</sub>	0 - 50	Vol-% (N.tr.)	IR
			H <sub>2</sub> O	0 - 30	Vol-%	IR
			O <sub>2</sub>	0 - 25	Vol-% (N.tr.)	ZrO <sub>2</sub> -Sensor
	M&A Analysetechnik		Gesamt-C	0 - 300	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	FID
	Sick	RM 210	Staub	0 - 100	mg/m <sup>3</sup> (N.tr.)	Streulichtmessung

1) Messstellen können alternativ betrieben werden

### **11.2.2 Messgeräte FIZ GmbH**

Bei den sechs durchgeführten Betriebsversuchen wurden die Gasanalysegeräte des VDZ/FIZ an verschiedenen Messstellen eingesetzt, nämlich an den Messstellen, „Reingas vor SCR“, „Reingas nach SCR“, „Reingas nach Katalysatorlage 1“. In der Regel waren dabei mehrere Geräte in einzelnen Türmen eingebaut bzw. mehrere Analysatormodule dabei auch zu einem Mehrkomponentenmesssystem zusammengefasst, um damit jeweils die Abgaskonzentration der wichtigsten Komponenten ermitteln können. Darüber hinaus wurden bei fünf Messkampagnen auch ergänzende Gasanalysen nach Katalysatorlage 1 und bei zwei Messkampagnen im Reingas vor und nach SCR-Reaktor 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/Bemerkung
Reingas	ABB	AO2020 URAS 14	CO	0 - 0,5	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	CO	0 - 0,4	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	CO	0 - 4	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	CO	0 - 2500	mg/m <sup>3</sup> (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 28	CO	0 - 3000	ppm (N., tr.)	NDIR
	ABB	AO2020 URAS 14	CO <sub>2</sub>	0 - 40	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	CO <sub>2</sub>	0 - 40	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 28	CO <sub>2</sub>	0 - 100	Vol.-% (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 28	NO <sub>x</sub>	0 - 1500	mg/m <sup>3</sup> (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	NO <sub>x</sub>	0 - 1500	mg/m <sup>3</sup> (N., tr.)	NDIR
	ABB	URAS 14	NO <sub>x</sub>	0 - 4000	mg/m <sup>3</sup> (N., tr.)	NDIR
	ABB	AO2020 Limas 11	NO	1500	mg/m <sup>3</sup> (N., tr.)	UV-Messung
	ABB	AO2020 Limas 11	NO <sub>2</sub>	200	mg/m <sup>3</sup> (N., tr.)	UV-Messung
	ABB	EL 3020	O <sub>2</sub>	0 - 25	Vol.-% (N., tr.)	elektrochemischer Sensor
	ABB	AO	O <sub>2</sub>	0 - 25	Vol.-% (N., tr.)	elektrochemischer Sensor
	ABB	AO2020 Magnos 206	O <sub>2</sub>	0 - 25	Vol.-% (N., tr.)	magneto-mechanische Messung
	J.U.M Engineering	3-200	ges. C	0 - 100	mg/m <sup>3</sup> (N., f.)	Flammenionisationsdetektor
	Analysentechnik Leverkusen	Thermo-FiD PT	ges. C	0 - 100	mg/m <sup>3</sup> (N., tr.)	Flammenionisationsdetektor
	Analysentechnik Leverkusen	Thermo-FiD PT	C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub>	0 - 100	mg/m <sup>3</sup> (N., tr.)	Flammenionisationsdetektor
	Ansyco	Gasmeter DX 2000	NH <sub>3</sub>	0 - 300	ppmv (N., f.)	FTIR
CH <sub>4</sub>			0 - 100	ppmv (N., f.)	FTIR	
Ansyco	Gasmeter CX 4000	NH <sub>3</sub>	0 - 500	ppmv (N., f.)	FTIR	
Ansyco		CH <sub>4</sub>	0 - 100	ppmv (N., f.)	FTIR	
Ansyco		N <sub>2</sub> O	0 - 50	ppmv (N., f.)	FTIR	

N: Normzustand

tr.: trockener Zustand

f.: feuchter Zustand

ppmv: Volumen ppm

### 11.2.3 Diskontinuierliche Messverfahren

Messkomponente	Messort	Verfahren	Analyse / Bestimmung
Staub	Reingas	DIN EN 13284-1	gravimetrisch
NH <sub>3</sub>	Reingas	VDI 3878 (in Vorb.)	photometrisch
Hg	Reingas	DIN EN 13211	AAS
BTXE	Reingas	DIN EN 13649	GC
PCDD/F, PCB	Reingas	DIN EN 1948-1/2/3/4	HRGC/HRMS
PAH	Reingas	VDI 3874	GC/MS
Formaldehyd	Reingas	in Anlehnung an VDI 3862-2	HPLC
SO <sub>2</sub>	Reingas	DIN EN 14792	IC
SO <sub>3</sub>	Reingas	VDI 2462 – 2 (Shell-Verfahren)	IC

### 11.3 Untersuchte Parameter und Kenngrößen bei den durchgeführten Messkampagnen

**Tabelle 11-1** Übersicht über die untersuchten Parameter und Kenngrößen bei der Referenzmessung (SCR 0, ohne SCR-Anlage) im Reingas (Kamin)

<b>Abgaskomponenten</b>	
NO <sub>x</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	kontinuierliche Messung
NH <sub>3</sub>	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
NO <sub>2</sub>	kontinuierliche Messung
ΣC	kontinuierliche Messung
SO <sub>2</sub>	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
Hg	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
HCl	diskontinuierliche Messung
PCCD/F	diskontinuierliche Messung
PAH	diskontinuierliche Messung
PCB	diskontinuierliche Messung
Staubemission	diskontinuierliche Messung
<b>Abgastechnische Randbedingungen</b>	
Volumenstrom Kamin	diskontinuierliche Messung
Abgastemperaturen	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
Abgasfeuchte	diskontinuierliche Messung
<b>Sonstiges</b>	
Brennstoffeinsatz	kontinuierliche Messung
Ofenmehlaufgabe	kontinuierliche Messung

**Tabelle 11-2** Übersicht über die untersuchten Parameter und Kenngrößen bei den Messkampagnen SCR I bis SCR V im Reingas vor und nach SCR-Katalysator

Abgaskomponenten	Messkampagne	
NO <sub>x</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	SCR I - V	kontinuierliche Messung
NH <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	SCR I - V	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
N <sub>2</sub> O	SCR VI + V	kontinuierliche Messung <sup>2)</sup>
NO <sub>2</sub>	SCR I+II+VI+V	kontinuierliche Messung <sup>3)</sup>
ΣC	SCR I - V	kontinuierliche Messung
C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> -Verbindungen	SCR III - V	kontinuierliche Messung
SO <sub>2</sub>	SCR I - V	kontinuierliche Messung <sup>4)</sup>
Hg und Hg-Spezifizierung	SCR I - V	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung <sup>5)</sup>
HCl	SCR II	diskontinuierliche Messung
PCCD/F	SCR I - V	diskontinuierliche Messung
PAH	SCR I - V	diskontinuierliche Messung
PCB	SCR I - V	diskontinuierliche Messung
Benzol	SCR I - V	diskontinuierliche Messung
Formaldehyd	SCR IV - V	diskontinuierliche Messung
Staubemission (nach SCR)	SCR I - V	diskontinuierliche Messung
As, Cd, Tl gasförmig	SCR I	diskontinuierliche Messung
<b>Abgastechnische Randbedingungen</b>		
Volumenstrom Kamin	SCR I - V	diskontinuierliche Messung
Abgastemperaturen	SCR I - V	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
Abgasfeuchte	SCR I - V	kontinuierliche und diskontinuierliche Messung
<b>Sonstiges</b>		
Reduktionsmittelverbrauch	SCR I - V	kontinuierliche Messung
Brennstoffeinsatz	SCR I - V	kontinuierliche Messung
Ofenmehlaufgabe	SCR I - V	kontinuierliche Messung
Druckdifferenz SCR-Reaktor	SCR I - V	kontinuierliche Messung
Elektrischer Strombedarf (SCR)	SCR I - V	kontinuierliche Messung

1) Messungen sowohl vor als auch nach Reduktionsmitteleindüsung

2) Die Messung erfolgte jeweils an einem Messtag vor und an zwei Messtagen nach SCR

3) Bei SCR IV und SCR V erfolgte eine parallele Messung sowohl vor als auch nach SCR-Anlage. Bei SCR I und SCR II erfolgen die Messungen vor bzw. nach SCR-Anlage im Wechsel

4) Bei SCR I und II erfolgte eine diskontinuierliche Vergleichsmessung

5) Bei SCR I, II und III erfolgte die kontinuierliche Messung nach, bei SCR IV und V vor der SCR-Anlage

**Tabelle 11-3** Übersicht über die Feststoffuntersuchungen bei den Messkampagnen

<b>Feststoffanalysen</b>	<b>Messkampagne</b>	
<u>Ofenmehl (Aufgabegut)</u> Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	SCR I - V	Tagesmischproben
<u>VDK –Staub</u> Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	SCR I + II + IV + V	Tagesmischproben
<u>Kraftwerksstaub</u> Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	SCR III + IV + V	Tagesmischproben <sup>1)</sup>
<u>Schlauchfilterstaub</u> Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	SCR I - V	Tagesmischproben
<u>Reingasstaub</u> Schwermetalle (Hg, Cd, Tl, As)	SCR 0 + I + II + IV + V	Einzelproben
<u>Spezialkalk</u> Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	SCR I - V	Tagesmischproben

1) bei SCR IV nur Einzelprobe

## 11.4 Überblick über die Messkampagnen SCR 0 bis V

**Tabelle 11-4:** Übersicht: Betriebliche und technische Randbedingungen SCR-Messkampagnen 0 + I

	Ofenbetrieb allgemein	SCR-Anlage	Sonstiges
<b>SCR 0: 13. - 19.09.2010</b> (Referenzmessung ohne SCR) <b>4 Messtage</b> <b>2 Versuchseinstellungen</b> <b>V1:</b> Direktbetrieb <b>V2:</b> Verbundbetrieb	Stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb  <u>Klinkerproduktion:</u> 3.200-3.250 t/d  <u>Alternative Brennstoffe:</u> 75 – 78 %  <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, Fluff, Lösemittel, Altreifen, Dachpappe, Papierfangstoffe	noch nicht installiert	<u>NO<sub>x</sub>-Niveau im Reingas</u> ca. 330 - 360 mg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> bez. 10 Vol.-% O <sub>2</sub> (MW über Messzeiträume)  <u>Abwärmenutzung</u> noch nicht installiert
<b>SCR I: 26.09 - 01.10.2011</b> <b>4 Messtage</b> <b>5 Versuchseinstellungen</b> <b>V1/V2:</b> Verbundbetrieb <b>V3:</b> Direktbetrieb <b>V4:</b> Verbundbetrieb mit 100% Alternativ-Brennstoffeinsatz <b>V5:</b> Verbundbetrieb ohne Spezialkalk Einsatz	Weitgehend stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb. Kurzer Ofenstillstand wegen Stromausfall am ersten Messtag  <u>Klinkerproduktion:</u> 3.310 – 3.390 t/d  <u>Alternative Brennstoffe:</u> 71 – 100 %  <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, Fluff, Lösemittel, Altreifen, Dachpappe, Papierfangstoffe, Heavy Fuel <sup>1)</sup>	Zweimal 1-stündiger Bypassbetrieb der SCR-Anlage am 29.9.2011 auf Grund von SO <sub>2</sub> -Spitzen	<u>NO<sub>x</sub>-Niveau vor SCR:</u> 430 - 540 mg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> bez. 10 Vol.-% O <sub>2</sub> (bei V5 ohne Spezialkalk: 900 mg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> bez. 10 Vol.-% O <sub>2</sub> ) (MW über Messzeiträume)  <u>Abwärmenutzung</u> noch nicht installiert

1) nur bei Versuchseinstellung mit 100 % Alternativbrennstoffeinsatz



**Tabelle 11-5** Übersicht: Betriebliche und technische Randbedingungen SCR-Messkampagnen II + III

	<b>Ofenbetrieb all-gemein</b>	<b>SCR-Anlage</b>	<b>Sonstiges</b>
<b>SCR II: 07. - 12.05.2012</b> <b>4 Messtage</b> <b>5 Versuchseinstellungen</b> <b>V1 /V2:</b> Verbundbetrieb <b>V3:</b> Direktbetrieb <b>V4:</b> Verbundbetrieb mit 100% Alternativ-Brennstoffeinsatz <b>V5:</b> Verbundbetrieb ohne Spezialkalk Einsatz	Stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb  <u>Klinkerproduktion:</u> 3.000 – 3.230 t/d  <u>Alternative Brennstoffe:</u> 79 – 100 %  <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, Fluff, Lösemittel, Altreifen, Dachpappe, Papierfangstoffe, Heavy Fuel <sup>1)</sup>	1-stündiger Bypassbetrieb der SCR-Anlage am 8.05.2012 auf Grund einer Temperaturspitze	<u>NO<sub>x</sub>-Niveau vor SCR:</u> 490 - 670 mg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> bez. 10 Vol.-% O <sub>2</sub> (bei V5 ohne Spezialkalk: 870 mg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> bez. 10 Vol.-% O <sub>2</sub> ) (MW über Messzeiträume)  <u>Abwärmennutzung</u> Wärmetauscher nach SCR zur Speisewasservorwärmung bereits installiert (->Druckverlust gestiegen)
<b>SCR III: 15. - 19.10.2012</b> <b>3 Messtage</b> <b>3 Versuchseinstellungen</b> <b>V1/V2:</b> Verbundbetrieb <b>V3:</b> Direktbetrieb	Weitgehend stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb. Verzögerung des Messbeginns am 16.10.2012 auf Grund eines Ofenstillstandes. Unterbrechung der Messungen am 17.10.2012 für zwei Stunden auf Grund einer Zyklonverstopfung.  <u>Klinkerproduktion:</u> 3.200 – 3.200 t/d <u>Alternative Brennstoffe:</u> 70 – 80 % <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, Fluff, Lösemittel, Altreifen, Dachpappe, Papierfangstoffe	Bypassbetrieb der SCR-Anlage während der Zyklonverstopfung	<u>NO<sub>x</sub>-Niveau vor SCR:</u> 350 - 440 mg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> bez. 10 Vol.-% O <sub>2</sub> (MW über Messzeiträume)  <u>Abwärmennutzung</u> Kraftwerk in Betrieb

**Tabelle 11-6** Übersicht: Betriebliche und technische Randbedingungen  
SCR-Messkampagnen IV + V

	<b>Ofenbetrieb allgemein</b>	<b>SCR-Anlage</b>	<b>Sonstiges</b>
<b>SCR IV: 13. - 17.05.2013</b> <b>3 Messtage</b> <b>3 Versuchseinstellungen</b> <b>V1/V3:</b> Verbundbetrieb <b>V2:</b> Direktbetrieb	Stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb  <u>Klinkerproduktion:</u> 3.140 – 3.360 t/d  <u>Alternative Brennstoffe:</u> ca. 80 %  <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, Fluff, Lösemittel, Altreifen, Dachpappe, Papierfangstoffe	Störungsfreier Betrieb	<u>NO<sub>x</sub>-Niveau vor SCR:</u> 470 - 590 mg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> bez. 10 Vol.-% O <sub>2</sub> (MW über Messzeiträume)  <u>Abwärmenutzung</u> Kraftwerk außer Betrieb auf Grund von Reparaturarbeiten am Abhitzekeessel. Am 14. und 15.5.2013 Falschlufteinbruch im Abhitzekeessel
<b>SCR V: 07. - 12.10.2013</b> <b>4 Messtage</b> <b>4 Versuchseinstellungen</b> <b>V1/V3/V4:</b> Verbundbetrieb <b>V2:</b> Direktbetrieb	Weitgehend stabiler und störungsfreier Ofenbetrieb. Kurzzeitig Störungen an den Brennstoffdosiersystemen für Fluff  <u>Klinkerproduktion:</u> 3.220 – 3.290 t/d  <u>Alternative Brennstoffe:</u> 75 – 80 %  <u>Brennstoffmix:</u> Kohle, Fluff, Lösemittel, Altreifen, Dachpappe <sup>1)</sup> , Papierfangstoffe	1-stündiger Bypassbetrieb der SCR-Anlage am 10.10.2012 auf Grund einer Temperaturspitze	<u>NO<sub>x</sub>-Niveau vor SCR:</u> 370 - 460 mg/m <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> bez. 10 Vol.-% O <sub>2</sub> (MW über Messzeiträume)  <u>Abwärmenutzung</u> Kraftwerk in Betrieb

1) Bei Versuchseinstellung V4 wurde eine höher teerhaltige Dachpappe eingesetzt