BMUV-UMWELTINNOVATIONSPROGRAMM

Abschlussbericht

zum Vorhaben

Verfahrenskombination von katalytischer Entstickung, thermischer Abgasnachverbrennung und der energetisch-stofflichen Verwertung von biologischen Abfallschlämmen zur Minderung der Emissionen bei gleichzeitiger energetischer Optimierung der Klinkerproduktion in einem Zementwerk

Projekt-Nr.: 3174

Zuwendungsempfänger/-in

Schwenk Zement GmbH & Co. KG

Umweltbereich

Abfall, Ressourcen, Luft

Laufzeit des Vorhabens

15.06.2016 – 31.12.2022

Autor/-en

Althammer, Jan (Schwenk Zement GmbH & Co. KG)
Hoffmann, Hanno (Schwenk Zement GmbH & Co. KG)
Viola, Sonja (Schwenk Zement GmbH & Co. KG)
Pirker, Manfred (Schwenk Zement GmbH & Co. KG)
Hoppe, Helmut (VDZ Technology gGmbH)

Gefördert mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Datum der Erstellung

28.11.2022

Berichts-Kennblatt

Aktenzeichen UBA:	Projekt-Nr.: 3174
Titel des Vorhabens: Verfahrenskombination von katalytischer Entstickung, thermischer Abgasnachverbrennung und der energetisch-stofflichen Verwertung von biologischen Abfallschlämmen zur Minderung der Emissionen bei gleichzeitiger energetischer Optimierung der Klinkerproduktion in einem Zementwerk	
Autor/-en (Name, Vorname): Althammer, Jan (Schwenk Zement GmbH & Co. KG) Hoffmann, Hanno (Schwenk Zement GmbH & Co. KG) Viola, Sonja (Schwenk Zement GmbH & Co. KG) Pirker, Manfred (Schwenk Zement GmbH & Co. KG) Hoppe, Helmut (VDZ Technology gGmbH)	Vorhabenbeginn: 15.06.2016 Vorhabenende (Abschlussdatum): 31.12.2022
Zuwendungsempfänger/-in (Name, Anschrift): Schwenk Zement GmbH & Co. KG Werk Allmendingen Fabrikstraße 62 89604 Allmendingen	Veröffentlichungsdatum: Seitenzahl:
Gefördert im BMUV-Umweltinnovationsprogramm des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz	

Kurzfassung (max. 1.500 Zeichen):

Im Zementwerk Allmendingen der Schwenk Zement GmbH & Co. KG wurde ein Demonstrationsprojekt zu einer kombinierten Anwendung einer katalytischen NO_x-Minderung und thermischer Nachverbrennung, einer Maßnahme zur Quecksilber-Entfrachtung des Produktionsprozesses und der energetisch-stofflichen Verwertung von Bio-/Klärschlamm durchgeführt. Während der Projektdauer wurden im Rahmen der Erfolgskontrolle fünf umfangreiche Betriebsversuche durchgeführt, bei denen die Leistungsfähigkeit der Teilprojekte und zum Ende auch die Verfahrenskombination sowie die Auswirkungen auf den Gesamtprozess untersucht wurden. Darüber hinaus wurden werksinterne Messungen durchgeführt, um den Langzeitbetrieb der neuen Anlagenteile beurteilen zu können und technische Kenndaten zu den Anlagen zu gewinnen.

Es zeigte sich, dass durch den Betrieb der DeCONOx-Anlage eine wesentliche Reduzierung aller relevanten Emissionsparameter möglich war. Für die Komponente CO konnte ein Emissionsniveau unter 100 mg/m^3 erreicht werden. Durch die Anwendung des XMercury -Verfahrens wurde eine merkliche Quecksilber-Entfrachtung des Produktionsprozesses erreicht, die auch zu einem etwas niedrigeren Emissionsniveau als zu Beginn des Projektes führte. Das bei der Trocknung des Klärschlamms freigesetzte NH_3 wurde als Reduktionsmittel bei der NO_x-Minderung verwertet und die ebenfalls freigesetzten organischen Verbindungen wurden in der DeCONOx-Anlage nahezu vollständig abgebaut.

Schlagwörter:

Ammoniak, DeCONOx, Emissionsminderung, Gesamtkohlenstoff, Klärschlammtrocknung, Kohlenmonoxid, Quecksilber, Stickstoffoxide, XMercury, Zementklinker, Zement, Zementklinkerproduktion

Anzahl der gelieferten Berichte Papierform: Elektronischer Datenträger:	Sonstige Medien: Veröffentlichung im Internet geplant auf der Webseite:

Report Coversheet

Reference-No. Federal Environment Agency:	Project–No.: 3174
Report Title: Process combination of catalytic NO_x reduction, thermal oxidation and energetic-material utilization of biological waste sludges for emission abatement with simultaneous energetic optimization of the clinker production in a cement plant	
Author/Authors (Family Name, First Name): Althammer, Jan (Schwenk Zement GmbH & Co. KG) Hoffmann, Hanno (Schwenk Zement GmbH & Co. KG) Viola, Sonja (Schwenk Zement GmbH & Co. KG) Pirker, Manfred (Schwenk Zement GmbH & Co. KG) Hoppe, Helmut (VDZ Technology gGmbH)	Start of project: 15.06.2016 End of project: 31.12.2022
Performing Organisation (Name, Address): Schwenk Zement GmbH & Co. KG Werk Allmendingen Fabrikstraße 62 89604 Allmendingen	Publication Date: No. of Pages:

Funded in the Environmental Innovation Programme of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation, Nuclear Safety and Consumer Protection.

Summary (max. 1.500 characters):

A demonstration project on the combined application of a catalytic NO_x reduction and thermal oxidation, a process-integrated measure to remove mercury from the production process and the energetic-material utilization of sewage sludge was conducted in the Allmendingen cement plant of Schwenk Zement GmbH & Co. KG. Within the framework of the project five extensive operational trials were carried out which had the objective to identify the operational performance of the sub-projects and their impact on the entire process. Furthermore, internal measurements were carried out in order to be able to assess the long-term operation of the new plant components and their technical characteristics.

The obtained results show that by operating the DeCONOx plant, a significant reduction of all relevant emission parameters could be achieved. For CO, an emission level below 100 mg/m^3 was achievable. The application of the XMercury process resulted in a substantial reduction of the mercury loads in the production process which entailed also a lower emission level compared to the situation at the start of the project. Ammonia, which was released during the drying of the sewage sludge, was utilized as reducing agent in the catalytic NO_x reduction process. Organic compounds, which were released as well, were almost completely decomposed in the DeCONOx plant.

Keywords:

Ammonia, Cement, Cement Clinker, Clinker Production Process, DeCONOx Process, Emission Abatement, TOC Emissions, Sewage Sludge Drying, Carbon Monoxide, Mercury, Nitrogen Oxides, XMercury Process

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung 7
1.1 Das Unternehmen Schwenk Zement 7
1.2 Das Zementwerk Allmendingen 7
1.2.1 Beschreibung der Drehofenanlage im Zementwerk Allmendingen 7
1.2.2 Vor Vorhabenbeginn bestehende Anlagen zur Emissionsminderung 7
1.2.3 Rechtliche Rahmenbedingungen bei Vorhabenbeginn 8
1.3 Ziel- und Aufgabenstellung des Vorhabens 10
1.4 Projektbeschreibung 11
1.4.1 Vorversuche 11
1.4.2 Beschreibung des Gesamtprojektes 11
1.5 DeCONOx-Verfahren 14
1.5.1 Funktion der regenerativen thermischen Nachverbrennung 14
1.5.2 Integration der SCR-Technik in die thermische Nachverbrennung 15
1.5.3 Autothermer Betrieb einer DeCONOx-Anlage 16
1.6 XMercury-Anlage 17
1.7 Schlammverwertung 20
1.7.1 Vorkonditionierung der Schlämme für die energetische Verwertung 20
1.7.2 Quantitative Bewertung der Ressourcenschonung durch die Verwertung von Schlämmen 23
1.7.3 Stoffliche Verwertung von Schlämmen 24
1.7.4 Energetische Verwertung von Schlämmen 24
1.7.5 Verminderung der CO_2-Emission 25
1.8 Projektbegleitende Messkampagnen 25
2 DeCONOx-Anlage 27
2.1 Zeitplanung 27
2.2 Bau und Montage 27
2.3 Aufbau, Funktion und Auslegung 29
2.4 Inbetriebnahme 34
2.5 Erfahrungen aus dem Langzeitbetrieb 34
2.5.1 Emissionsminderung 34
2.5.1.1 NO_x 34
2.5.1.2 NH_3 35
2.5.1.3 CO 36
2.5.1.4 TOC 37

2.5.2 Wärmeverschub 38
2.5.3 Druckverluste 39
2.5.4 Strombedarf 41
2.5.5 Reduktionsmittelbedarf 42
2.5.6 Spezifischer Erdgasverbrauch der DeCONOx-Anlage 43
2.5.7 Autothermer Betrieb 44
2.5.8 Roh- und Reingasklappen 46
2.5.9 Standzeiten von Katalysatoren und Regeneratoren 47
2.5.10 Verfügbarkeit 49
2.6 Ergebnisse der Messkampagnen 50
2.6.1 NO_x-Minderung 50
2.6.2 Ergebnisse von SO_2-Messungen 52
2.6.3 Minderung von organischen Abgaskomponenten und von CO 52
2.7 An- und Abfahrvorgänge 57
2.8 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen 58
2.8.1 Umbau Reingaswärmetauscher 58
3 XMercury 62
3.1 Zeitplanung 62
3.2 Bau und Montage 62
3.3 Aufbau, Funktion und Auslegung der XMercury-Anlage 64
3.4 Inbetriebnahme 66
3.5 Erfahrungen aus dem Langzeitbetrieb 67
3.5.1 Emissionsminderung von Hg 67
3.5.2 Aktivkohlebedarf 68
3.5.3 Druckverlust 70
3.5.4 Spezifischer elektrischer Energiebedarf der XMercury-Anlage 70
3.5.5 Verfügbarkeit 71
3.6 Ergebnisse der Messkampagnen 73
3.6.1 Äußere und innere Bilanzen 73
3.6.2 Referenzmessung vor Inbetriebnahme der XMercury-Anlage 77
3.6.2.1 Äußere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente 77
3.6.2.2 Innere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente 78
3.6.3 Messungen bei Betrieb der XMercury-Anlage 78
3.6.3.1 Äußere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente 79
3.6.3.2 Innere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente 80

3.6.4 Bewertung der Bilanzmessungen 81
3.6.5 Ergebnisse aus den weiteren Betriebsversuchen 81
3.6.6 Messungen von PCDD/F und anderen hochtoxischen Verbindungen an der XMercury-Anlage 83
3.7 An- und Abfahrvorgänge 84
3.8 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen an der XMercury-Anlage 85
3.8.1 Austausch der Reaktorleitung 85
3.8.2 Stilllegung der Rezirkulation 86
4 Schlammverwertung 87
4.1 Zeitplanung 87
4.2 Bau und Montage 87
4.3 Aufbau, Funktion und Auslegung 89
4.4 Inbetriebnahme 91
4.5 Erfahrungen aus dem Langzeitbetrieb 91
4.5.1 Druckverlust 91
4.5.2 Strombedarf 92
4.5.3 Verfügbarkeit 92
4.6 Ergebnisse der Messkampagnen 93
4.7 An- und Abfahrvorgänge 94
4.8 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen an der Klärschlammtrocknungsanlage 95
4.8.1 Getrennte Ausschleusung des Filterstaubs 95
4.8.2 Aufgabe auf den Drehofen 95
4.8.3 Austausch Systemventilator und Strömungsoptimierung 95
5 Betriebserfahrung der Verfahrenskombination (DeCONOx, XMercury, Schlammtrocknung) 97
5.1 Ergebnisse der Messkampagnen 97
5.2 An- und Abfahrvorgänge 99
5.3 Synergien 100
5.4 Wirtschaftlichkeitsgesamtbetrachtung 101
6 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Branche 105
7 Zusammenfassung / Summary 108
8 Literaturverzeichnis 115
9 Anhang 117
9.1 Liste der verwendeten Abkürzungen 117
9.2 Eingesetzte Gasanalysegeräte und verwendete Messverfahren 118
9.2.1 Eingesetzte Gasanalysegeräte des VDZ 118

9.2.2 Angewendete Normen aus dem Bereich der Emissionsmesstechnik 119
9.3 Vergrößerte Abbildungen..... 120

1 Einleitung

1.1 Das Unternehmen Schwenk Zement

Das Unternehmen SCHWENK wurde 1847 in Ulm gegründet und ist eines der ältesten Familienunternehmen der deutschen Baustoffindustrie. Über mehrere Generationen erfolgte der Ausbau des Unternehmens zu einer Unternehmensgruppe mit einer Vielzahl an Tochtergesellschaften und Beteiligungen. Heute ist SCHWENK ein multinationales Unternehmen mit Standorten in 13 Ländern.

Das Kerngeschäft von Schwenk gliedert sich in die vier Geschäftsbereiche Zement, Sand & Kies, Beton und Betonpumpen. Das Stammhaus der SCHWENK Baustoffgruppe ist die SCHWENK Zement GmbH & Co. KG, die an vier deutschen Standorten ein breites Portfolio hochwertiger Zemente und Spezialbaustoffe produziert.

1.2 Das Zementwerk Allmendingen

Das Werk Allmendingen liegt im baden-württembergischen Alb-Donau-Kreis und ist bereits seit 1889 Produktionsstandort. Um eine nachhaltige Produktion sicherzustellen, wird an diesem Standort kontinuierlich in modernste Produktionsanlagen, konsequente Forschungsarbeit und umfangreiche Qualitätskontrollen investiert.

1.2.1 Beschreibung der Drehofenanlage im Zementwerk Allmendingen

Die SCHWENK Zement GmbH & Co. KG betreibt in Ihrem Zementwerk in Allmendingen eine Drehofenanlage zum Herstellen von Zementklinker. Die Drehofenanlage ist mit einem zweisträngigen, vierstufigen Zyklonvorwärmer (ohne Kalzinator) und einem Rostkühler ausgerüstet. Sie wird an ca. 320 Tagen pro Jahr betrieben. Die Klinkerkapazität der Zyklonvorwärmeranlage beträgt ca. 4.000 t/d. Der Brennstoffenergiebedarf dieser Drehofenanlage wird zu maximal 100 % durch alternative Brennstoffe abgedeckt.

Ein Fließschema der Drehofenanlage ist in **Bild 1-2** dargestellt.

1.2.2 Vor Vorhabenbeginn bestehende Anlagen zur Emissionsminderung

Um einen umweltverträglichen Produktionsbetrieb zu gewährleisten, werden seit langer Zeit leistungsfähige Maßnahmen zur Minderung der Emissionen von Luftschadstoffen angewendet und immer wieder ertüchtigt. Vor Vorhabenbeginn wurden folgende sekundäre Emissionsminderungseinrichtungen betrieben:

- eine SNCR-Anlage zur Minderung von Stickstoffoxiden (seit 2004)
- ein filternder Staubabscheider als Ersatz für den zuvor bestehenden elektrischen Staubabscheider (seit 2008).

Zur Begrenzung von Anreicherungen der Spurenelemente Quecksilber und Thallium im Prozess wurde 2008 die Staubausschleusung zum Abbau von Quecksilber- und Thallium-Kreisläufen auf die Direktbetriebsphasen umgestellt. Der ausgeschleuste Filterstaub wurde seitdem den Zementmühlen zugeführt.

Mit dem nachfolgend beschriebenen Demonstrationsprojekt stellt sich das Werk Allmendingen den Herausforderungen der Zukunft, um für verschiedene Abgaskomponenten ein niedriges Emissionsniveau zu erreichen Darüber hinaus bietet die Verfahrenskombination ggf. eine gewisse Flexibilität beim Einsatz verschiedener Roh- und Brennstoffe.

1.2.3 Rechtliche Rahmenbedingungen bei Vorhabenbeginn

Ofenanlagen zur Herstellung von Zementklinker sind im Sinne des Bundes-Immissionsschutzgesetzes [BIM, 2022] genehmigungsbedürftige Anlagen, bei deren Betrieb bestimmte Emissionsgrenzwerte einzuhalten sind. Dabei gelten zunächst die Anforderungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft [TAL, 2021]. Werden an einer Zementofenanlage Abfälle mitverbrannt, so gelten die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV [17B, 2013]. In Anlage 3 dieser Verordnung sind Emissionsgrenzwerte für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen bei der Mitverbrennung von Abfällen festgelegt. Für verschiedene Abgaskomponenten besteht dabei die Möglichkeit, Ausnahmen zu beantragen, wenn die Emissionen überwiegend rohmaterialbedingt sind.

Entsprechend den Regelungen im deutschen Umweltrecht sind dabei Tagesmittelwerte und Halbstundenmittelwerte einzuhalten; für manche Abgaskomponenten wurden zusätzlich auch Jahresgrenzwerte festgelegt. Für Abgaskomponenten, deren Abgaskonzentrationen nur diskontinuierlich ermittelt werden können, sind Mittelwerte über die jeweiligen Probenahmezeiten einzuhalten.

Bei verschiedenen Novellierungsprozessen wurden im Laufe der Jahre die Emissionsgrenzwerte einzelner Abgaskomponenten immer weiter verschärft. Insbesondere für die Komponente NO_x wurde der Grenzwert in mehreren Schritten abgesenkt.

Bei dem durchgeführten Demonstrationsprojekt wurden verschiedene innovative Verfahren miteinander kombiniert und untersucht, die Auswirkungen auf die Emissionen einzelner Abgaskomponenten haben. Das DeCONOx-Verfahren ist ein Emissionsminderungsverfahren am Ende der Prozesskette, bei dem eine Low-Dust-SCR-Anlage mit einer thermischen Nachverbrennung kombiniert ist. Damit lassen sich die Emissionen der Abgaskomponenten NO_x, NH_3, Gesamtkohlenstoff und CO signifikant vermindern. Durch den Betrieb einer XMercury-Anlage wird der Produktionsprozess bezüglich der Komponente Quecksilber entfrachtet.

Die Emissionsgrenzwerte dieser Komponenten, die bereits vor Beginn des Projektes galten, sind in der nachfolgenden **Tabelle 1-1** zusammengestellt. Grenzwerte für die Komponenten CO und C_{ges} waren vor Projektbeginn nicht einzuhalten.

Tabelle 1-1 Darstellung der Emissionsgrenzwerte vor Projektumsetzung

Luftschadstoff	Emissionsgrenzwert in [mg/m³]	
	TMW	HMW
Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (angeg. als NO_2)	350 (200) a)	700 (400) a)
Ammoniak (NH_3)	90	180
Quecksilber und seine Verbindungen (angeg. als Hg)	0,03	0,05
Kohlenmonoxid (CO)	/	/
organische Stoffe (angeg. als C_{ges})	/	/

a) ab 01.01.2016

Im April 2018 [RPT, 2018], d.h. während der Laufzeit des Projektes, wurden Grenzwerte für CO und organische Komponenten festgelegt (siehe **Tabelle 1-2**).

Tabelle 1-2 Ausgewählte Emissionsgrenzwerte nach Projektumsetzung gemäß Genehmigungsbescheid des RP Tübingen vom 03.04.2018 (TMW: Tagesmittelwert; HMW: Halbstundenmittelwert)

Komponente		Emissionsgrenzwert in [mg/m³]		
		TMW	HMW	MW über die Probenahmezeit
NO_x		200	400	
NH_3		30	60	
Hg	Grenzwert: Zielwert:	0,03 0,01	0,05	
C_{ges}		10	20	
CO	bis 28.02.2023 ab 01.03.2023	100 50	200 100	
Benzol	Grenzwert: Zielwert:			5 1
Formaldehyd				5

Bei der Optimierung von Emissionsminderungseinrichtungen kann es dazu kommen, dass die Emissionsgrenzwerte der für diese Anlage relevanten Abgaskomponenten zeitweise nicht eingehalten werden können. Dementsprechend wurden in dem Genehmigungsbescheid vom April 2018 [RPT, 2018] zusätzliche Grenzwerte für die Komponenten C_{ges}, NH_3 und CO festgelegt, die bei Ausfall der DeCONOx-Anlage einzuhalten sind (siehe **Tabelle 1-3**). Dabei wurde auch festgelegt, dass die technisch unvermeidbaren Ausfälle einen Anteil von 8 % der Ofenlaufzeit nicht überschreiten dürfen. An- und Abfahrvorgänge sind dabei inkludiert.

Tabelle 1-3 Emissionsgrenzwerte bei Ausfall der DeCONOx-Anlage gemäß Genehmigungsbescheid des RP Tübingen vom 03.04.2018 (TMW: Tagesmittelwert; HMW: Halbstundenmittelwert)

Komponente	Emissionsgrenzwert in [mg/m³]	
	TMW	HMW
C_{ges}	100	200
NH_3	90	180
CO	1.500	3.000

1.3 Ziel- und Aufgabenstellung des Vorhabens

Zur nachhaltigen Minderung der Emissionen des Klinkerbrennprozesses und zur optimierten Abwärmenutzung im Zementwerk Allmendingen der Schwenk Zement GmbH & Co. KG wurde in dem durchgeführten Demonstrationsprojekt erstmalig in der deutschen Zementindustrie eine Verfahrenskombination aus katalytischer Stickstoffoxid-Reduktion und thermischer Nachverbrennung installiert und erprobt. In dieser unter der Bezeichnung „DeCONOx-Verfahren“ entwickelten Anlage werden die NO_x- und NH_3-Emissionen gemindert und gleichzeitig die Emissionen von Kohlenmonoxid sowie von organischen Verbindungen deutlich reduziert. Diese Maßnahme ermöglicht durch die Nachverbrennung von geruchsbelasteten organischen Abgasbestandteilen auch den Betrieb einer Schlammtrocknungs- und Schlammverwertungsanlage, in der mit überschüssiger Abwärme des Klinkerbrennprozesses getrockneter Klärschlamm gewonnen wird. Die Synergien dieser Verfahrenskombination ermöglichen sowohl unter technischen als auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten neben der energetischen Optimierung des Produktionsprozesses eine deutlich über die aktuellen Anforderungen hinausgehende nachhaltige Minderung der Abgasemissionen und schont Ressourcen.

Das entwickelte Konzept hat insbesondere zum Ziel, die Emissionen von NO_x und NH_3 sowie von CO und C_{ges} zu mindern sowie eine Entfrachtung von Quecksilber im Wertstoffkreislauf durch innovative Kombination mehrerer Verfahren im Klinkerbrennprozess herbeizuführen. Die ressourcenschonende Produktion von Klinker bei weitgehender Vermeidung des Einsatzes von fossilen Brennstoffen ist ein wesentlicher Baustein bei der Zusammenführung dieser Prozesse. Durch die Verwertung der in dieser Kombination entstehenden prozessspezifischen Stoffströme, die ansonsten zu Emissionen führen würden, wird einerseits eine erhebliche Reduzierung des Einsatzes von Entstickungsmitteln bewirkt - deren Produktion mit hohem Energieaufwand und CO_2-Emissionen verbunden ist - und andererseits eine Nachverbrennung der im Abgas vorhandenen CO-Anteile und organischen Substanzen; letztere stellen für sich betrachtet einen Teil des Brennstoffes für die Nachverbrennung dar und werden dennoch durch die Nachverbrennung selbst weitestgehend emissionsmindernd eliminiert. Die Verbrennung der CO- und C_{ges}-Bestandteile aus dem Abgas in der Nachverbrennung soll die Nachverbrennung im autothermen Betrieb ermöglichen und würde nochmals eine Reduzierung des fossilen Primärbrennstoffbedarfs von Erdgas nach sich ziehen.

Teilmengen aus Bioschlamm und Klärschlamm sollen durch Direktaufgabe in das Ofensystem verwendet werden, um hier die verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen für den Stickstoffoxidabbau als vorgeschalteten Prozess bereits im Ofen zu schaffen. Weitere Teilmengen von Bio- und Klärschlamm sollen im Direktkontakt mit vorhandener Abwärme vorkonditioniert und

als Brennstoff dem Drehofen sowohl über den Hauptbrenner als auch über den Vorwärmer zugeführt werden. Auf diese Weise erfolgt eine umweltschonende stoffliche und thermische Verwertung biogener Brennstoffe bei gleichzeitiger Verwendung der daraus generierten prozessspezifischen gasförmigen Stoffströme für die Emissionsminderung der vier Komponenten NO_x, NH_3, CO und C_{ges}. Darüber hinaus wird wiederum durch Anwendung des XMercury-Verfahrens unter Verwendung von Prozesswärme eine deutliche Minderung der Hg-Frachten erreicht. Die Filterstäube aus dem Ofenprozess werden in einem eigens im Zyklonwärmetauscherturm installierten separaten Wärmetauscher unter Beaufschlagung mit einem Teilgasstrom aus dem dort vorhandenen Ofenabgas auf ca. 350 – 400 °C erwärmt. Dabei wird das Quecksilber in die gasförmige Phase übergeleitet, das Gas wird in einem Heißgasfilter entstaubt. Die so erfolgte Entfrachtung des Filterstaubes lässt die Wiederaufgabe des Staubes in das Ofensystem zu; das in der Gasphase angereicherte Hg wird abgekühlt auf ca. 120 °C und an Aktivkohle adsorbiert. Die mit Hg angereicherte Aktivkohle ist separat zu entsorgen. Der von Hg entlastete Gasstrom wird dem Hauptabgasstrom zugeführt.

1.4 Projektbeschreibung

1.4.1 Vorversuche

Der bereits in den Jahren 2014/15 im Zementwerk Allmendingen durchgeführte Versuchsbetrieb einer Technikumsanlage hat gezeigt, dass das Abgas vor Eintritt in die DeCONOx-Anlage erwärmt werden muss, um kurzzeitige NH_3-Emissionsspitzen beim Umschalten der Strömungsrichtungen in den Regeneratortürmen sicher vermeiden zu können. Aus diesem Grund wurde die DeCONOx-Anlage mit einer Thermalöl-basierten Wärmeverschiebung (Verwertung von Wärme aus dem Reingas nach der DeCONOx-Anlage) ausgestattet, die mit einem Erdgas befeuerten Kessel unterstützt wird. Die bei Betrieb dieses Kessels anfallenden Kondensate werden über eine Neutralisationsanlage dem Schmutzwasser zugeführt.

1.4.2 Beschreibung des Gesamtprojektes

Das zentrale Teilprojekt des geplanten Vorhabens stellt die Installation und Inbetriebnahme einer neuartigen Abgasreinigungsanlage dar, die eine katalytische Entstickungsanlage in einer thermischen Nachverbrennung der Drehofenabgase integriert. In diesem Verfahren werden sowohl die Stickstoffoxide mit Ammoniaklösung als Reduktionsmittel katalytisch abgebaut als auch brennbare Abgasinhaltsstoffe wie Kohlenmonoxid und organische Verbindungen nachverbrannt, so dass die Emissionen dieser Abgasbestandteile weitestgehend gemindert werden.

Die Attraktivität des geplanten Gesamtvorhabens ergibt sich durch die in **Bild 1-1** illustrierten Synergien der Kombination dieses Abgasreinigungsverfahrens mit einer zusätzlichen Verwertung von Klärschlamm und Schlämmen aus industriellen Abwasseraufbereitungsanlagen. Diese Schlämme werden in einer Trockentrommel zunächst mit der Abwärme des Drehofens vorkonditioniert und anschließend wird der erhaltene Trockenrückstand als alternativer Brennstoff dem Drehofen zugeführt. Die thermische Nachverbrennung stellt dabei sicher, dass Geruchsstoffe und organische Abgasbestandteile der Vorkonditionierung sicher nachverbrannt werden und somit nicht in die Emission gelangen.

Die geplante Abgasbehandlungsanlage ermöglicht durch die integrierte thermische Nachverbrennung somit neben einem gesetzeskonformen Produktionsbetrieb auch den weitestgehend emissionsfreien Betrieb einer Schlammkonditionierung und -verwertung. Bei der Schlammverwertung ist als möglicher Einsatzstoff neben industriellem Klärschlamm und biologischen Abfällen der Altpapieraufbereitung insbesondere mechanisch entwässerter kommunaler Klärschlamm zu sehen.

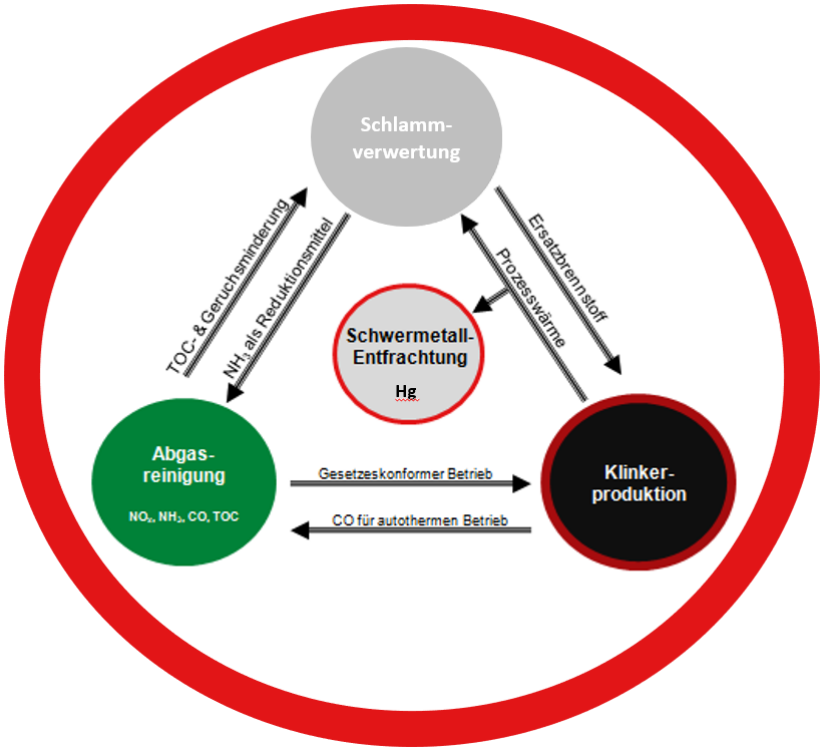


Bild 1-1 Synergien der Verfahrenskombination von DeCONOx-Abgasreinigung sowie Schlammverwertung und Hg-Entfrachtung im Verbund mit dem Drehofenbetrieb

Auf absehbare Zeit wird kommunaler Klärschlamm den Haupteinsatzstoff der Schlammverwertung darstellen. Dies hat für die nachgeschaltete katalytische Entstickung den zusätzlichen Vorteil, dass bei der Klärschlammtrocknung gasförmiges Ammoniak freigesetzt wird, das am Katalysator als Reduktionsmittel dient und somit den Bedarf an zusätzlich einzudüsender Ammoniaklösung erheblich vermindert.

Durch die Installation eines ebenfalls neuartigen und erstmals in Deutschland installierten Hg-Ausschleuseverfahrens wird eine Minderung von Hg vorgenommen und gleichzeitig sichergestellt, dass es zu keiner Anreicherung von Hg im Wertstoffkreislauf kommt.

Insgesamt wirkt sich die Verfahrenskombination vorteilhaft auf den gesamten Klinkerbrennprozess der Ofenanlage des Werks Allmendingen aus, z.B. aufgrund folgender Aspekte:

- Es ist eine hohe NO_x-Minderung erreichbar, bei gleichzeitiger Einsparung von Reduktionsmittel
- Unter Nutzung von Abwärme wird Trockenklärschlamm gewonnen, der als alternativer Brennstoff in der Ofenanlage eingesetzt wird.
- Die im Trockner freigesetzten organischen Stoffe werden in der autotherm betriebenen thermischen Nachverbrennung weitestgehend abgebaut.
- Die Hg-Kreisläufe werden entlastet und es erfolgt eine Hg-Entfrachtung des Prozesses. Die Freisetzung von Hg aus den Filterstäuben erfolgt dabei unter Verwendung von Prozesswärme.

Das Gesamtprojekt lässt sich sowohl verfahrenstechnisch als auch baulich in mehrere Einzelverfahren unterteilen, deren Einbindung in die Klinkerproduktion des Zementwerkes Allmendingen in dem vereinfachten und nicht maßstabsgerechten Verfahrensschema in **Bild 1-2** veranschaulicht ist.

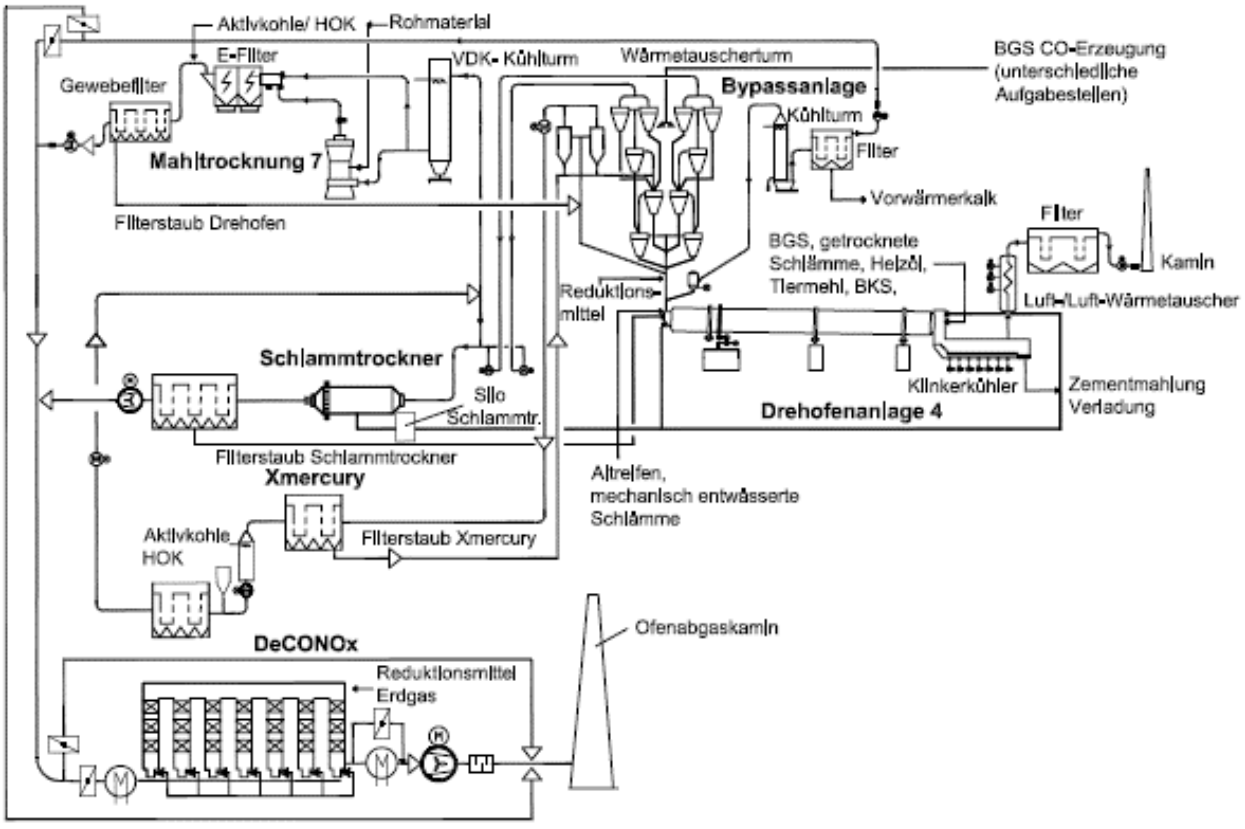


Bild 1-2 Einbindung der Verfahrenskombination aus DeCONOx-Anlage mit Wärmeverschiebung, XMercury- Verfahren sowie der Bio- und Klärschlammverwertung in das Drehofensystem des Zementwerkes Allmendingen (vergrößerte Darstellung in **Bild** 9-1 im Anhang)

Im Folgenden wird die technische Funktionsweise der genannten Teilvorhaben beschrieben.

1.5 DeCONOx-Verfahren

Das DeCONOx-Verfahren ist eine Neuentwicklung des Anlagenbau-Unternehmens Scheuch. Es wurde erstmals im österreichischen Zementwerk Kirchdorf installiert [MAU, 2018], [HER, 2016]. Das DeCONOx-Verfahren ist als Tail-End-Anlage zwischen dem Staubfilter und dem Reingaskamin der Drehofenanlage angeordnet und kombiniert eine Anlage zur katalytischen NO_x-Minderung mit einer thermischen Nachverbrennung. Damit ist eine gemeinsame Minderung von NO_x, von organischen Abgaskomponenten und von CO möglich.

1.5.1 Funktion der regenerativen thermischen Nachverbrennung

Bei kleineren Anlagen besteht eine regenerative thermische Nachverbrennung aus drei Regeneratortürmen, daher wird in **Bild 1-3** an einer solchen 3-Turm-Ausführung das Verfahrensprinzip erläutert. In diesen Türmen befinden sich keramische Wabenkörper als Wärmespeichermedium. Oberhalb dieser Regeneratoren sind die Türme durch eine gemeinsame Brennkammer verbunden, die mit einem oder mehreren Gasbrennern befeuert wird. Mit diesen Gasbrennern wird in der Brennkammer eine Temperatur von 850 bis 950 °C eingestellt, um eine möglichst vollständige Oxidation brennbarer Abgasbestandteile zu bewirken.

Während des Betriebs der DeCONOx-Anlage wird die Abgasführung zyklisch umgeschaltet, sodass das Rohgas jeweils in einem keramischen Regenerator als aufströmendes Gas von der heißen Keramik erwärmt wird. Anschließend wird das zu reinigende Abgas in der Brennkammer durch die Verbrennung von zugefeuertem Erdgas und/oder durch die Oxidation der brennbaren Abgasbestandteile (sogenannter autothermer Betrieb) auf ca. 850 °C erwärmt, wobei die oxidierbaren Abgasbestandteile annähernd vollständig abgebaut werden. Mit dieser Brennkammertemperatur tritt das Gas anschließend in einen zweiten Regeneratorturm ein, der von oben nach unten durchströmt wird, wobei das zuvor erwärmte Abgas seine Wärme weitgehend an die Wärmespeicherkeramik abgibt. Der verbleibende dritte Regeneratorturm wird während dieser Phase mit rückgeführtem Reingas gespült (siehe Phase 1).

Nach Erreichen des erforderlichen Temperaturniveaus erfolgt durch die unterhalb der Regeneratortürme angebrachten Gasverteilerklappen die zyklische Umschaltung der Strömungsführung, wobei jeweils der im vorangegangenen Zyklus mit Reingas erwärmte Turm mit Rohgas beaufschlagt wird, während der zuvor gespülte Turm zum Reingasturm geschaltet und der zuvor mit Rohgas beaufschlagte Turm gespült wird (siehe Phase 2 und 3). Für die Umschaltung kann ein Zeitfenster zwischen 10 und 180 Sekunden gewählt werden, um die Katalysatorlagen im idealen Temperaturbereich betreiben zu können.

Durch die kurzen Zykluszeiten stellt sich in allen Regeneratortürmen ein annähernd konstantes Temperaturprofil ein, das an der untersten Stelle am Gaseintritt die Temperatur des Rohgases und am oberen Ende annähernd die Brennkammertemperatur aufweist. Die Temperaturen von Roh- und Reingas unterscheiden sich um mehrere Kelvin, da diese Temperaturdifferenz als Triebkraft der Wärmeübertragung im gesamten System benötigt wird. Durch diese Erwärmung des Abgases um mehrere Kelvin ergibt sich auch der Feuerungswärmebedarf der regenerativen thermischen Nachverbrennung, wobei diese Wärme sowohl durch Zufeuerung von Erdgas als auch durch die brennbaren Abgasbestandteile freigesetzt wird.

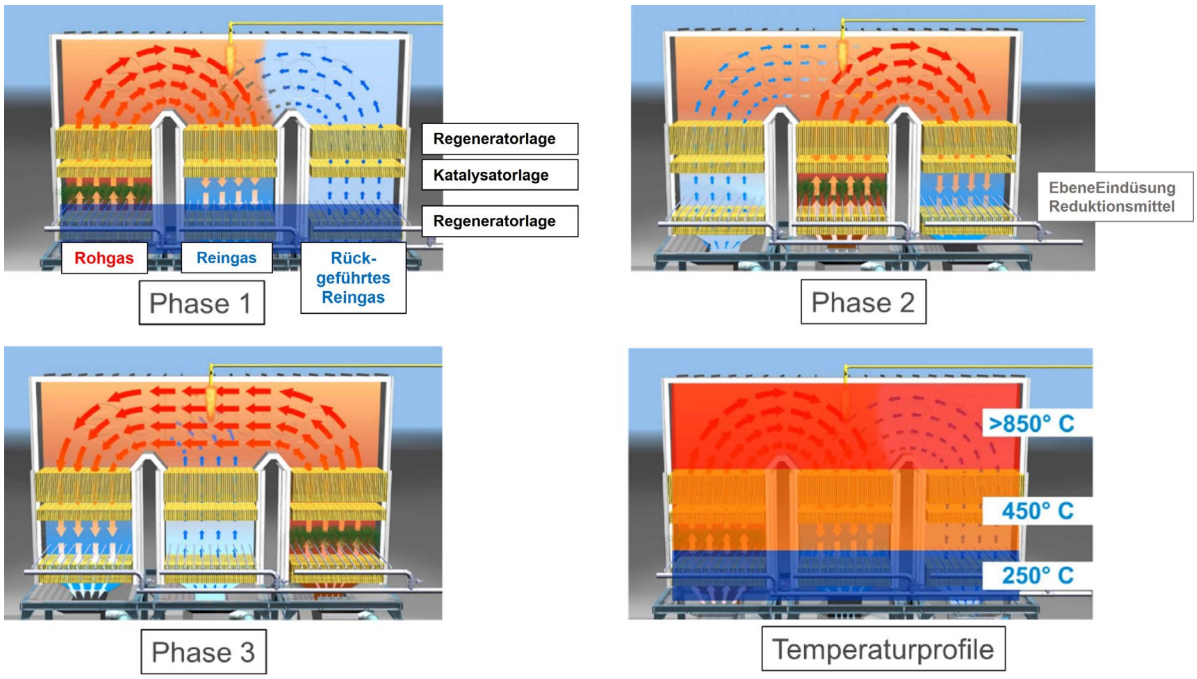


Bild 1-3 Funktion der DeCONOx-Abgasreinigung

1.5.2 Integration der SCR-Technik in die thermische Nachverbrennung

Bei dem oben beschriebenen Betrieb einer regenerativen thermischen Nachverbrennung lässt sich im stationären Betrieb somit ein Einbaubereich der keramischen Wabenkörper festlegen, in dem die Temperatur einerseits nicht unterhalb der zum Betrieb einer selektiven katalytischen NO_x-Reduktion notwendigen Mindesttemperatur abfällt und andererseits auch eine maximale Temperatur von ca. 450 °C (maximale Betriebstemperatur des eingesetzten Katalysatormaterials) nicht überschritten wird. Die notwendige Mindesttemperatur ist auch abhängig von der jeweiligen SO_2-Konzentration der Rohgase und liegt bei der DeCONOx-Anlage des Werks Allmendingen bei ca. 250 °C.

Daher wurden bei dem DeCONOx-Verfahren die Regeneratortürme jeweils in drei Bereiche unterteilt (s.a. Teilbild "Temperaturprofile" in **Bild 1-3**): eine untere Regeneratorlage, in der das Rohgas auf die notwendige Katalysatoreintrittstemperatur von ca. 250 °C erwärmt wird, eine obere Regeneratorlage, in der die Gastemperatur von ca. 450 °C (nach Katalysator) auf knapp 850 °C angehoben wird, sowie einen mittleren Regeneratorbereich zwischen 250 – 450 °C, dessen keramische Wabenkörper mit Wolfram- und Vanadiumoxid (TiO_2 / V_2O_5 / WO_3) dotiert sind und daher als DeNOx-Katalysatoren zum NO-Abbau nach

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$$

und

$$2\ NO_2 + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 3\ N_2 + 6\ H_2O$$

wirken. Das für diese Abbaureaktionen benötigte Ammoniak wird unterhalb der Katalysatorlagen über Flächendüsen dem hier zugeführten Gasstrom zugegeben.

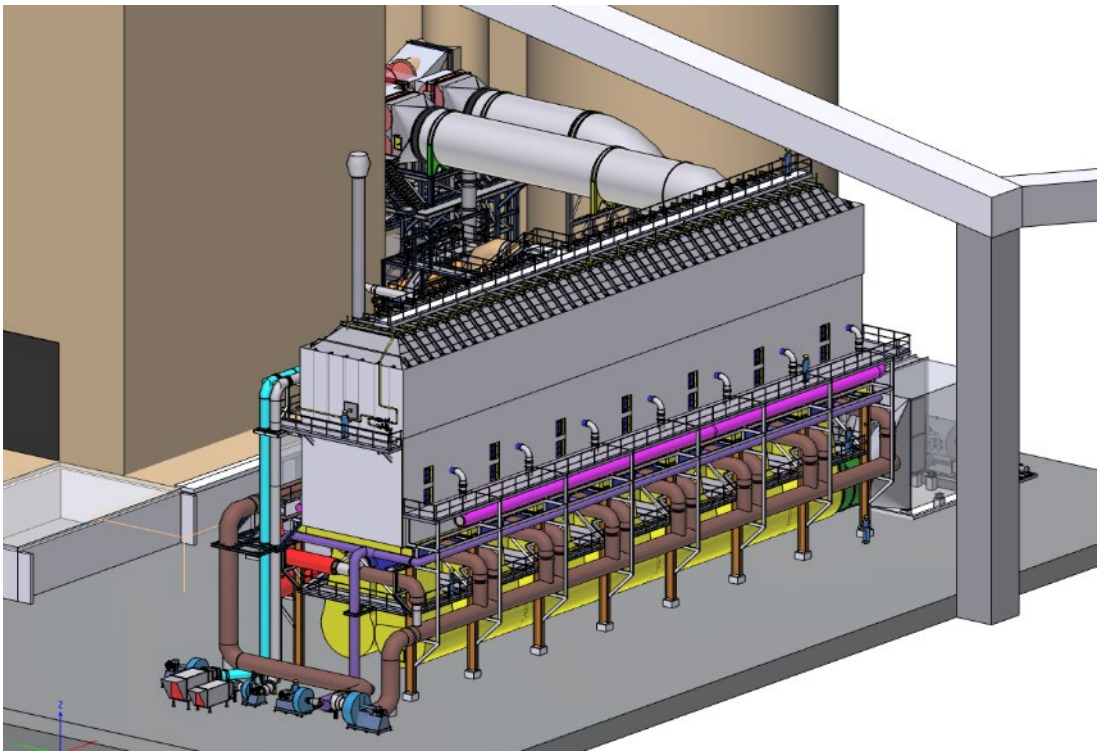


Bild 1-4 Planungszeichnung der großtechnischen DeCONOx-Anlage

Der beschriebene Aufbau und die Funktion sind in **Bild 1-3** illustriert. Vor Beginn des Demonstrationsprojekts wurde das Verfahren mit einer Pilotanlage im Werk Allmendingen getestet, die mit einem geringen Teilgasstrom des Drehofenabgases beaufschlagt und daher wie beschrieben mit nur drei Türmen betrieben wurde. Bei der Umsetzung dieses Konzeptes auf die großtechnische Anwendung wurde die Anlage mit sieben Türmen ausgelegt, von denen jeweils drei mit Rohgas beaufschlagt werden und entsprechend drei als Reingastürme fungieren, während der verbleibende siebte Turm jeweils gespült wird. Eine Seitanansicht der Anlage ist in **Bild 1-4** dargestellt. Dabei wird für die Gesamtanlage eine Fläche von ca. 2.400 m² benötigt.

1.5.3 Autothermer Betrieb einer DeCONOx-Anlage

Das Reingas einer regenerativen thermischen Nachverbrennung wird gegenüber dem zuströmenden Rohgas um ca. 30 °C erwärmt. Sofern die brennbaren Bestandteile der zu reinigenden Abgase keinen nennenswerten Energieeintrag darstellen, muss diese Energie in Form von Erdgas oder einem anderen aschefreien Brennstoff bereitgestellt werden.

Durch eine Konzentrationserhöhung von unvollständig verbrannten Abgasbestandteilen lässt sich ein teilweiser autothermer Betrieb darstellen. Damit reduziert sich der Einsatz an Primärbrennstoff für die Nachverbrennung und es wird somit eine Ressourcen- und ggf. auch Kosteneinsparung erzielt. Eine vollständig autotherme Betriebsweise der thermischen Nachverbrennung und damit auch der DeCONOx-Anlage wäre laut Anlagenlieferant bei einer CO-Abgaskonzentration von über 5.500 mg/m^3 möglich. Damit lassen sich die Betriebskosten der Abgasnachverbrennung reduzieren.

Im Projekt sollte die notwendige CO-Fracht der Drehofenabgase durch eine kontrolliert unterstöchiometrische Verbrennung eines geringen Teilstromes der Brennstoffe außerhalb des Drehofens im Bereich des Zyklonvorwärmers erzeugt werden, indem gemäß der ursprünglichen Planung Schlämme in getrockneter und mechanisch entwässerter Form im Ofeneinlauf bzw. im Vorwärmer aufgegeben werden sollten.

Die Dosierung der benötigten Menge an getrocknetem Brennstoff in den Vorwärmerturm sollte in Abhängigkeit des CO-Wertes im Abgas so geregelt werden, dass das Abgas mit einer CO-Konzentration von bis zu ca. 12.500 mg/m^3 (≡ 1 Vol.-%) in die thermische Nachverbrennung gelangt. Der geeignete Zugabeort dieses Brennstoffstromes sollte während der Inbetriebnahmephase der DeCONOx-Anlage in entsprechenden Versuchsphasen ermittelt werden. Nach Inbetriebnahme der neu zu errichtenden Bio-/Klärschlammtrocknung war es vorgesehen, die für die CO-Bildung erforderliche Brennstoffmenge direkt aus der Trocknungsanlage abzuziehen und pneumatisch in den Vorwärmerturm zu fördern (s.a. Verfahrensschema in **Bild 1-2**). Für die Übergangszeit zwischen den Inbetriebnahmen der DeCONOx-Anlage und des neuen Bio/Klärschlammtrockners sowie auch später während möglicher Stillstandszeiten der Trocknungsanlage sollte diese Brennstoffzufuhr dagegen aus einem neuen Brennstoffsilo erfolgen. Getrockneter Schlamm wurde dazu über zwei neu zu errichtenden pneumatische Förderleitungen von diesem Silo zum Ofenbrenner und zum Vorwärmerturm gefördert.

1.6 XMercury-Anlage

Das XMercury-Verfahren ist eine Neuentwicklung der Anlagenbau-Firmen A-TEC und Scheuch. Eine erstmalige Installation dieses Verfahrens erfolgte im österreichischen Werk Wietersdorf der W&P Zement GmbH [KER, 2015], [REI, 2017]. Mit diesem Verfahren ist eine Hg-Entfrachtung des Filterstaubes möglich.

Im Produktionsbetrieb reichert sich Hg aus Roh- und Brennstoffen in den Filterstäuben an. Bisher werden diese Filterstäube zeitweise ausgeschleust, um eine Anreicherung von Quecksilber im Ofensystem zu verhindern. Die ausgeschleusten Filterstäube werden an der Zementmahlung als Zumahlstoff zu den Zementen dosiert. Durch das XMercury-Verfahren zur Nachbehandlung dieser Filterstäube soll erreicht werden, dass die Stoffströme bezüglich der Hg-Gehalte abgereichert werden. Damit wird die Anreicherung im Wertstoffkreislauf vermieden und die Begrenzung der Emission sichergestellt. Das aus den Filterstäuben mit Prozesswärme ausgetriebene Hg wird an Aktivkohle adsorptiv gebunden. Nach Erreichen einer Grenzbeladung wird die mit Hg kontaminierte Aktivkohle einer kontrollierten Entsorgung zugeführt. Mit Hilfe der XMercury-Anlage soll ein Hg-Emissionszielwert von 10 µg Hg/m³ (N., tr., bez. auf 10 % O_2) im Reingas sicher eingehalten werden. Dieser Wert kann allerdings mit dem XMercury-Verfahren nicht direkt angesteuert werden, sondern seine Einhaltung wird indirekt über die Entfrachtung des Filterstaubes sichergestellt.

Im Einzelnen ist die Funktion des XMercury-Verfahrens aus der Verfahrensskizze in **Bild 1-5** zu erkennen. Diese Verfahrensskizze ist nicht maßstäblich, sondern die Komponenten der neuen Anlage sind gegenüber dem bestehenden Drehofen und dem Abgasfilter überzeichnet. Tatsächlich handelt es sich bei dem über die Filter der XMercury-Anlage abgezogenen Gas um einen Teilstrom von ca. 3 – 5 % der gesamten Abgasmenge des Drehofens, und entsprechend

ist auch die Größe des Heißgas- und des zusätzlichen Schlauchfilters nur ein Bruchteil des Ofenabgasfilters.

Die mit Hg angereicherten Filterstäube des Ofenfilters werden nicht direkt wieder dem Drehofen zugeführt, sondern vorher auf ca. 350 – 400 °C erwärmt und dadurch das am Filterstaub gebundene leichtflüchtige Hg ausgetrieben. Zu diesem Zweck wird ein kleiner Teilgasstrom aus dem Wärmetauscher des Drehofens abgezogen und mit dem Filterstaub in Kontakt gebracht. Die Gasmenge ist dabei so bemessen, dass sich als Mischtemperatur von Gas und Filterstaub die oben genannte Temperatur einstellt. Nach der Desorption des Hg wird das staubhaltige Mischgas zunächst über Zyklone vorentstaubt und anschließend in einem aus keramischen Filterkerzen aufgebauten Filter vollständig entstaubt. Der Hg-Gehalt von den in Zyklon und Heißgasfilter abgeschiedenen Stäuben wird laut Anlagenbauer um mindestens 85 % verringert. Der Hg-Eintrag der abgereicherten Stäube in das Ofensystem ist im Vergleich zum Status Quo damit deutlich geringer. Die Hg-Kreisläufe des Ofens werden damit signifikant entlastet.

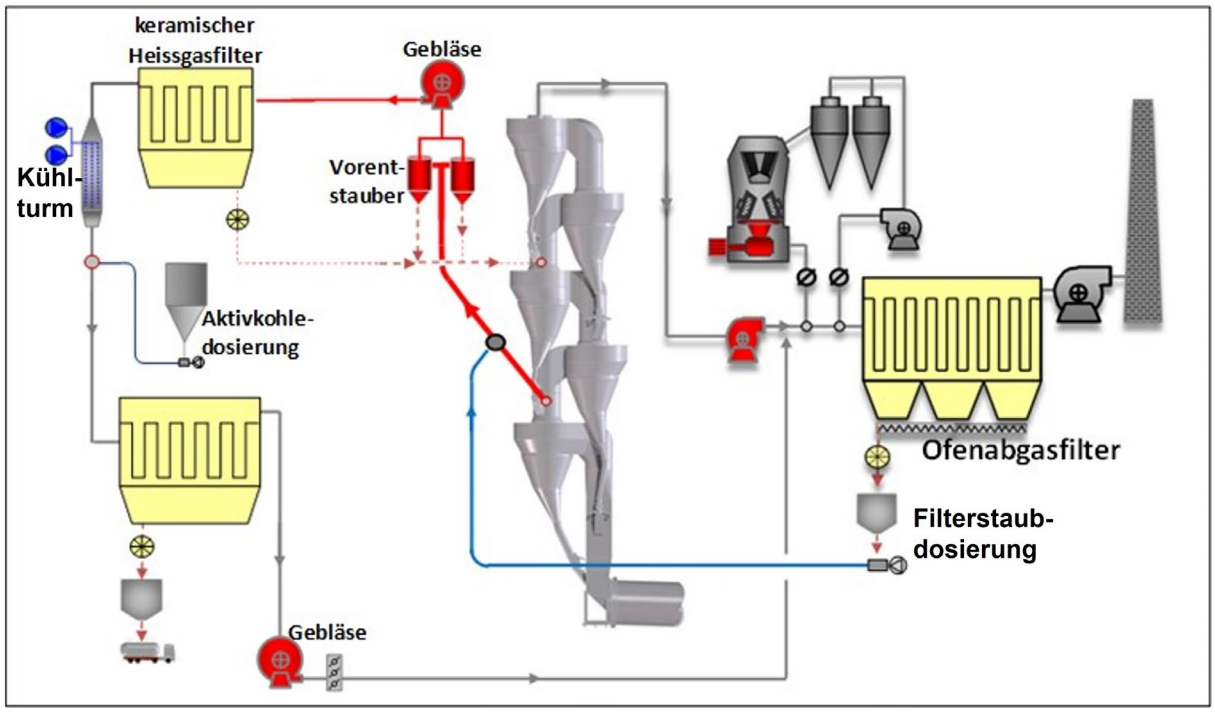


Bild 1-5 Verfahrensschema der XMercury-Anlage

Das im Heißgasfilter entstaubte und mit Hg angereicherte Gas wird nun zunächst auf ca. 120 °C gekühlt. Diese Abkühlung erfolgt abweichend von dem in **Bild 1-5** dargestellten Grundschema nicht nur durch die Eindüsung von Wasser, sondern auch über einen dem Kühlturm vorgeschalteten Wärmetauscher, der eine thermische Leistung von ca. 500 kW zur Stabilisierung des Wärmeverschiebesystems der DeCONOx-Anlage liefert (s.a. **Bild 1-2**). Das gekühlte Gas wird anschließend mit Aktivkohlestaub beaufschlagt. Bei dieser niedrigen Temperatur wird das Hg annähernd vollständig von der Aktivkohle adsorbiert. Die Aktivkohle wird anschließend in einem weiteren Filter, der als einfacher Schlauchfilter ausgeführt ist, wieder abgeschieden, während der entstaubte und vom Hg entlastete Gasstrom mit dem Ofenabgas über den gemeinsamen Hauptkamin abgeführt wird.

Für die Anlieferung und Lagerung von Aktivkohle wird ein bereits vorhandenes Additivsilo verwendet. Aus diesem Silo wird auch die Aktivkohle entnommen, die bei Bedarf zusätzlich in den Abgasstrom vor dem Ofenfilter eingeblasen wird, um die Bindung des Quecksilbers an den Filterstaub zu verbessern. Von diesem Silo ausgehend wurde die pneumatische Aktivkohleförderung so umgebaut, dass alternativ die Beschickung des Aktivkohle-Vorbehälters der XMercury-Anlage oder andererseits die bereits bewährte Einblasung von Aktivkohle in das Abgas vor Gewebefilter zur weiteren Hg-Minderung möglich ist.

Die nach mehrfachem Durchlaufen des Adsorbers mit Quecksilber beladene Aktivkohle wird in einem Pufferbehälter gesammelt und über eine Fassabfüllung aus dem Prozess ausgeschleust. Nach den Betriebserfahrungen des ersten XMercury-Projekts, das in einem österreichischen Zementwerk durchgeführt wurde, war mit einer stündlichen Aktivkohle-Einsatzmenge von 5 – 20 kg zu rechnen.

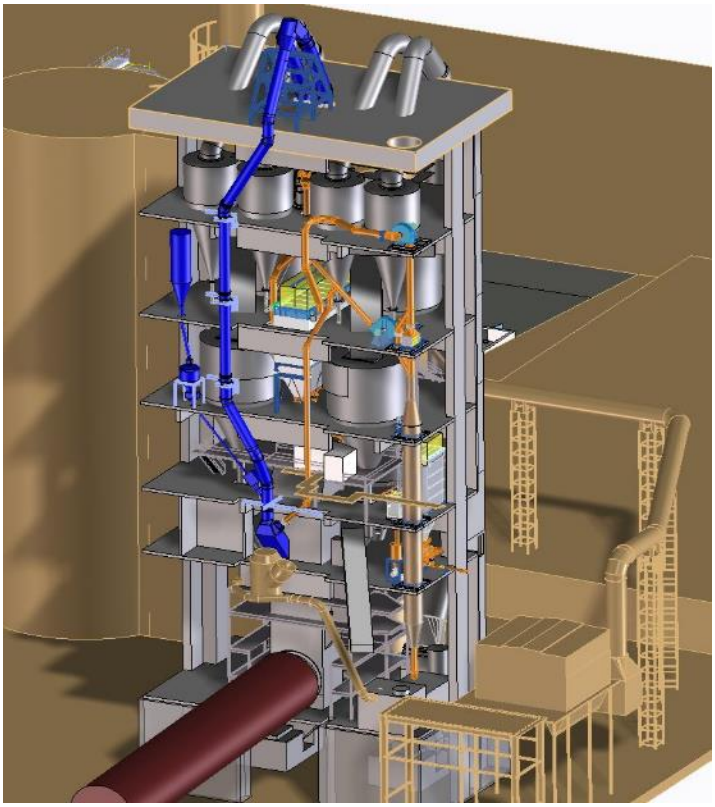


Bild 1-6 Installation der XMercury-Anlage im Zyklonwärmetauscherturm (Außenwände wurden ausgeblendet). Erkennbar sind die Heißgasleitung mit Filterstaubaufgabe (blau) sowie einige Aggregate der weiteren Gasführung (orange)

Baulich wurden, mit Ausnahme der Fassabfüllung, alle Komponenten der XMercury-Anlage innerhalb des vorhandenen Wärmetauschergebäudes untergebracht (siehe **Bild 1-6**). Die Heißgasleitung, in der die zu behandelnden Filterstäube mit dem aus dem Ofensteigschacht abgezogenen Heißgas gemischt werden, ist ausserhalb des Gebäudes als Steigleitung angebracht und wird durch die Gebäudedecke in das Wärmetauschergebäude zurückgeführt.

Die Fassabfüllung wurde im Bereich der Chlor-Bypassanlage in einem gesondert abgetrennten Raum montiert und ist über eine Schnecke und eine Fallleitung an das Vorwärmergebäude angeschlossen.

1.7 Schlammverwertung

Im Zementwerk Allmendingen sowie an einer Reihe anderer Produktionsstandorte der Zementindustrie wird bereits seit mehreren Jahren Bio- und Klärschlamm stofflich und energetisch verwertet. Unter Bio- und Klärschlämmen sind folgende industrielle Schlämme zu verstehen, die teilweise im Laufe der Projektphase für den gezielten Einsatz im Klinkerbrennprozess und zur Optimierung der Reduktionsmittelverfügbarkeit neu genehmigt wurden:

Klärschlämme:

- 19 08 05: Schlämme aus der Behandlung von kommunalem Abwasser, mechanisch entwässert oder getrocknet

Papierschlämme:

- 03 03 05: De-inking Schlämme aus dem Papierrecycling,
- 03 03 10: Faserabfälle, Faser-, Füller- und Überzugsschlämme aus der mechanischen Abtrennung,
- 03 03 11: Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 03 03 10 fallen

Schlämme aus der Milchverarbeitung:

- 02 05 02: Abfälle aus der Milchverarbeitung - Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung

Kunststoffrecyclingschlamm:

- 19 08 14: Schlämme aus einer anderen Behandlung von industriellem Abwasser

Diese stoffliche und energetische Verwertung geschieht durch Mitverbrennung von mechanisch entwässerten und getrockneten Schlämmen im Klinkerbrennprozess, wobei die resultierenden Aschen durch Einbindung in den Zementklinker rückstandsfrei stofflich verwertet werden.

Eine effiziente energetische Nutzung des Heizwertes der in den Schlämmen enthaltenen Biomasse setzt eine Vorkonditionierung dieser Schlämme in Form einer weitergehenden Trocknung voraus. Hohe Feuchteanteile, wie sie bei mechanisch entwässerten Schlämmen vorliegen, führen zu einer deutlichen Verminderung des energetischen Nutzens der Verwertung, da der größte Teil der bei der Verbrennung der Biomasse freigesetzten Wärme für die Verdampfung des mitgeführten Wassers benötigt wird. Dadurch ist diese Form der Verwertung limitiert und der energetische Netto-Nutzen für den Klinkerbrennprozess entsprechend gering.

1.7.1 Vorkonditionierung der Schlämme für die energetische Verwertung

Eine weitergehende Steigerung der Verwertung von Schlamm setzt daher eine vorherige Konditionierung der zusätzlich zu verwertenden Schlämme voraus, bei der der Feuchtegehalt der anschließend im Drehofen stofflich und thermisch zu verwertenden Schlämme durch eine

Trocknung drastisch vermindert und dadurch der Heizwert erhöht wird. Daher sollte eine Teilmenge der Schlämme vor der Aufgabe auf den Drehofen vorkonditioniert werden. Durch dieses Vorgehen wird die Wasserverdampfung außerhalb des Drehofens realisiert, während der zweite Behandlungsschritt der Verbrennung mit seinem energetischen Nutzen dem Brennprozess zu Gute kommt.

In dem durchgeführten Vorhaben wird überschüssige und bisher ungenutzte Abwärme als Trocknungsenergie verwendet. Mit dieser Abwärme werden die Schlämme vorkonditioniert, die aufgrund des höheren Heizwertes anschließend im Brennprozess zur Substitution anderer Brennstoffe genutzt werden können. Außer dieser hocheffizienten thermischen Verwertung wird durch die Anordnung eines Trommeltrockners vor der katalytischen Abgasreinigung auch der Ammoniak-Gehalt der Schlämme stofflich verwertet, da damit ca. 50 - 60 % des für den NO_x-Abbau benötigten Reduktionsmittels ersetzt wird.

Die Vorkonditionierung erfolgt in einem Trommeltrockner im Direktkontakt mit dem Ofenabgas. Der Direktkontakt ist notwendig, um Ammoniak und organische Bestandteile freizusetzen und mit dem Abgasstrom nach der Trommel der DeCONOx-Anlage zuzuführen. Eine Zielsetzung dieses Trocknungsverfahrens ist die Bereitstellung von Ammoniak für die NO_x-Minderung, um Reduktionsmittel einzusparen und die freigesetzten organischen Bestandteile der Nachverbrennung zuzuführen, um damit zu einem autothermen Betrieb der DeCONOx-Anlage beizutragen.

Wie im vorläufigen Verfahrensschema in **Bild 1-8** verdeutlicht, muss der Klärschlamm vor Eintritt in die Trommel vorgemischt werden, indem ein Teil des getrockneten Gutes rezirkuliert und vor Aufgabe auf die Trommel mit dem Aufgabeschlamm vermischt wird. Dadurch wird die Aufgabefeuchte des Schlamms auf unter 40 % abgesenkt. Dies ist notwendig, da Klärschlamm in einem Feuchtebereich zwischen ca. 40 – 50 % die sogenannte Leimphase aufweist, in der das Material extrem pastös und klebrig ist und innerhalb der Trommel anhaften würden.

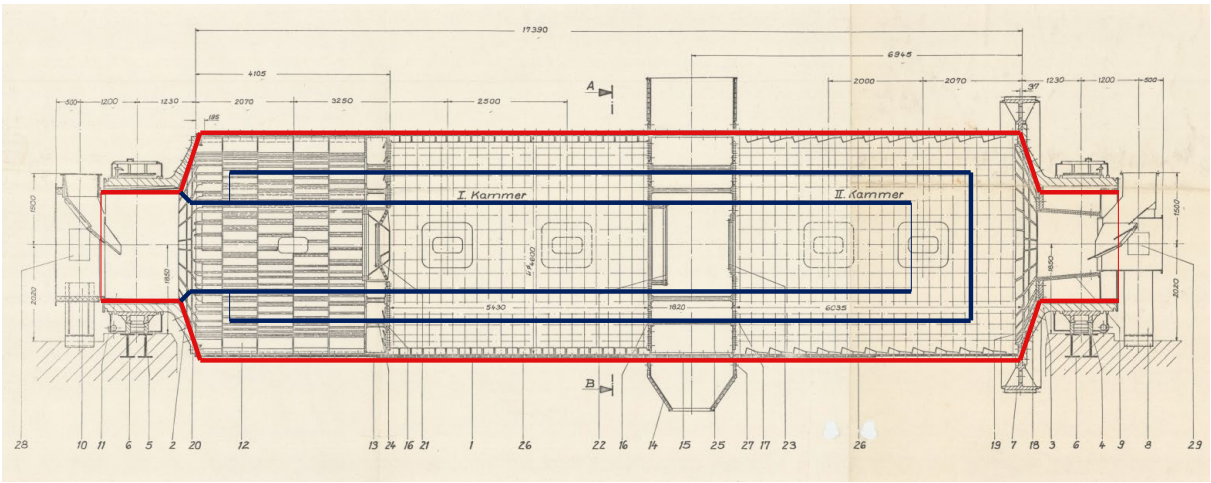


Bild 1-7 Schlammtrocknungsanlage DDS (Drum Drying System) der Fa. Andritz

Die Planungen wurden zusammen mit der Fa. Andritz durchgeführt, die unter der Bezeichnung "DDS-System" (siehe **Bild 1-7**) weltweit bereits einige Dutzend Schlamm-Trocknungsanlagen dieses Typs realisiert hat. In der Regel sind diese Anlagen mit gas- oder ölbefeuerten Heißgaserzeugern ausgestattet, während im Fall des Werks Allmendingen die Trocknungswärme durch das staubhaltige Abgas des Drehofens mit Temperaturen bis 400 °C bereitgestellt wird. Die Staubfracht der Ofenabgase stellt die Funktion der Trocknungsanlage jedoch nicht in Frage, zumal durch entsprechende Vorversuche bereits sichergestellt wurde, dass auch Mischungen aus Schlamm und Ofenstäuben ein für die Mischung und Vorkonditionierung sehr gut geeignetes Granulierverhalten aufweisen. Unabhängig davon wurden im Verlauf des Projekts noch Maßnahmen geprüft, die Ofenstaubfracht der Trocknungsgase vor Eintritt in die Trockentrommel zu verringern, um möglichst geringe Ofenstaubanteile im getrockneten Produkt zu erhalten. Diese Maßnahme soll eine Stabilisierung des Heizwertes des getrockneten Schlammes erzielen, da Anteile von Ofenstaub den Heizwert negativ beeinflussen können.

Die getrockneten Schlämme werden mit dem Heißgas aus der Trockentrommel ausgetragen und anschließend in einem Zyklon-Vorabscheider sowie mit Hilfe eines Schlauchfilters vollständig aus dem Abgas ausgetragen. Durch die Installation des Schlauchfilters wird gewährleistet, dass keinerlei organische Feststoffe in die Filterstäube des nachgeschalteten Ofenfilters gelangen können.

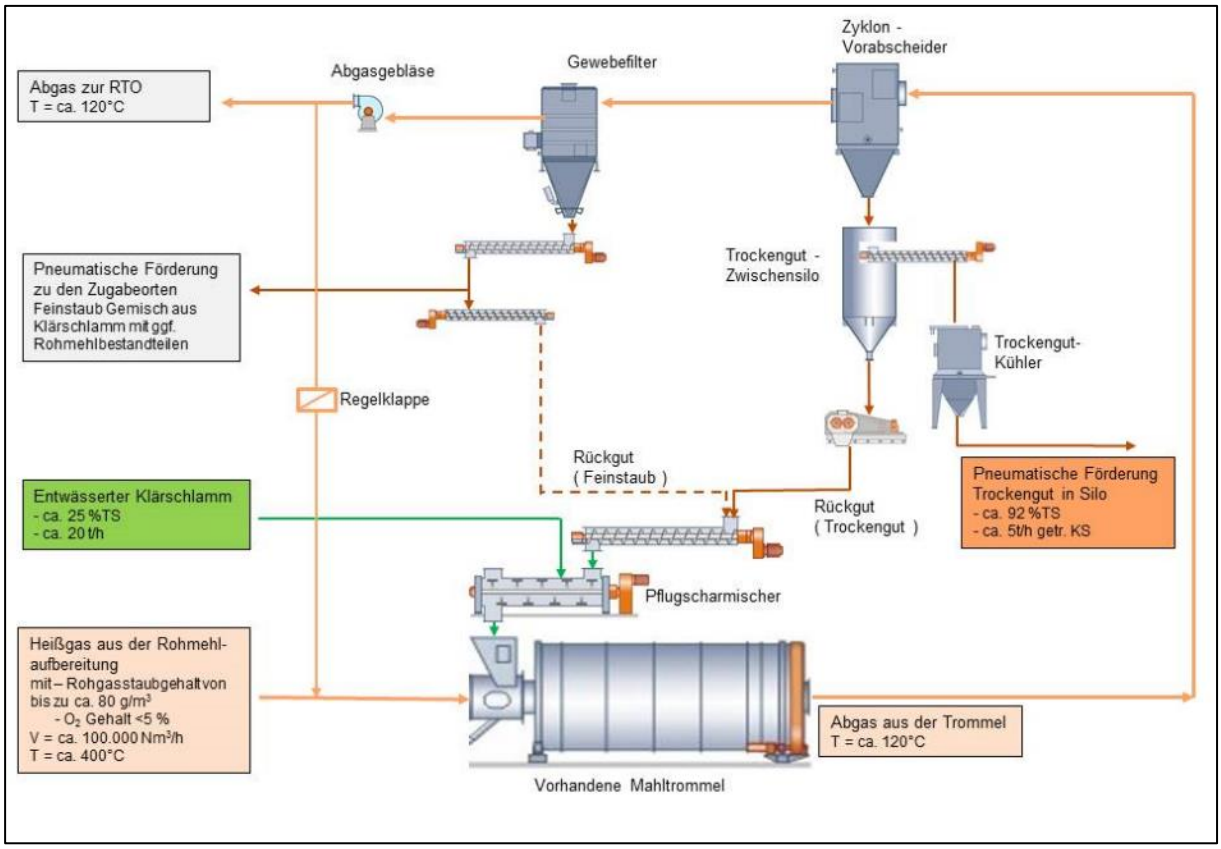


Bild 1-8 Verfahrensschema der Klär- & Bioschlamm-Vorkonditionierung

Durch den direkten Kontakt zwischen Heißgas und zu trocknendem Schlamm findet innerhalb der Trockentrommel eine sehr intensive Wärmeübertragung statt. Bei dieser Direkttrocknung

wird der Staub der Drehofenabgase mit dem getrockneten Schlamm abgeschieden. Bei dem im Zyklon-Vorabscheider abgeschiedenen Material handelt es sich um die etwas gröberen Partikel, während die feinere Staubfraktion, in der auch die mit dem Ofenabgas eingebrachten Ofenstäube angereichert sind, erst in dem nachgeschalteten Schlauchfilter abgeschieden wird. Dieses Staub-Gemisch wird über eine pneumatische Förderung direkt zu dem Zyklonvorwärmer des Drehofens geführt, wo es zur geregelten CO-Bildung für den autothermen Betrieb der thermischen Nachverbrennung genutzt wird (siehe **Kap. 1.5.3**).

Das Trockengut aus dem Zyklon-Vorabscheider wird über einen Trockengutkühler einer pneumatischen Förderung zugeführt, von wo aus es in ein Brennstoffsilo für getrockneten Schlamm gelangt. Die Dosierung in die Drehofenfeuerung geschieht von dort über die ebenfalls bereits bestehende Dosier- und Fördereinrichtung. Die Trockengutkühlung auf < 60 °C ist notwendig, da der getrocknete Schlamm bei längerer Silolagerung zur Selbstentzündung neigt.

Die Anbindung der Schlammtrocknungsanlage an das Abgassystem des Drehofens geschieht über die bereits bestehenden Rohrleitungen der ehemaligen Mahltrocknungsanlage, sodass sowohl für die Zufuhr von heißem Ofenabgas als auch für die Abgabe der Trocknerabgase an die nachgeschaltete Abgasreinigung vorhandene und mit Absperrorganen ausgerüstete Gaswege genutzt werden. Ergänzt werden die Gaswege durch die in **Bild 1-8** dargestellte Umluftleitung, mit der über eine Regelklappe ein Teil der relativ kalten Abluft dem zuströmenden Heißgas zugemischt werden kann, um bei Anfahrprozessen oder auch in einem möglichen Teillastbetrieb die Wärmezufuhr durch Heißgase reduzieren zu können, ohne dass dadurch die Strömungs- und Feststofftransportbedingungen innerhalb der Trockentrommel verändert werden.

1.7.2 Quantitative Bewertung der Ressourcenschonung durch die Verwertung von Schlämmen

Bei der Bewertung des Umweltnutzens der Bio-/Klärschlammverwertung sind mehrere Aspekte zu berücksichtigen, da es sich sowohl um eine stoffliche als auch um eine energetische Verwertung handelt. Die im Werk Allmendingen angelieferten mechanisch entwässerten Schlämme, von denen ca. 20 t/h in einer Trockentrommel vorkonditioniert werden sollten, weisen im Mittel die in **Bild 1-9** dargestellte Zusammensetzung auf. Die Feuchtigkeit wird im Trommeltrockner und im Drehofen verdampft. Die Verwertung der verbleibenden Trockensubstanz (TS) erfolgt im Klinkerbrennprozess sowohl stofflich als auch energetisch.

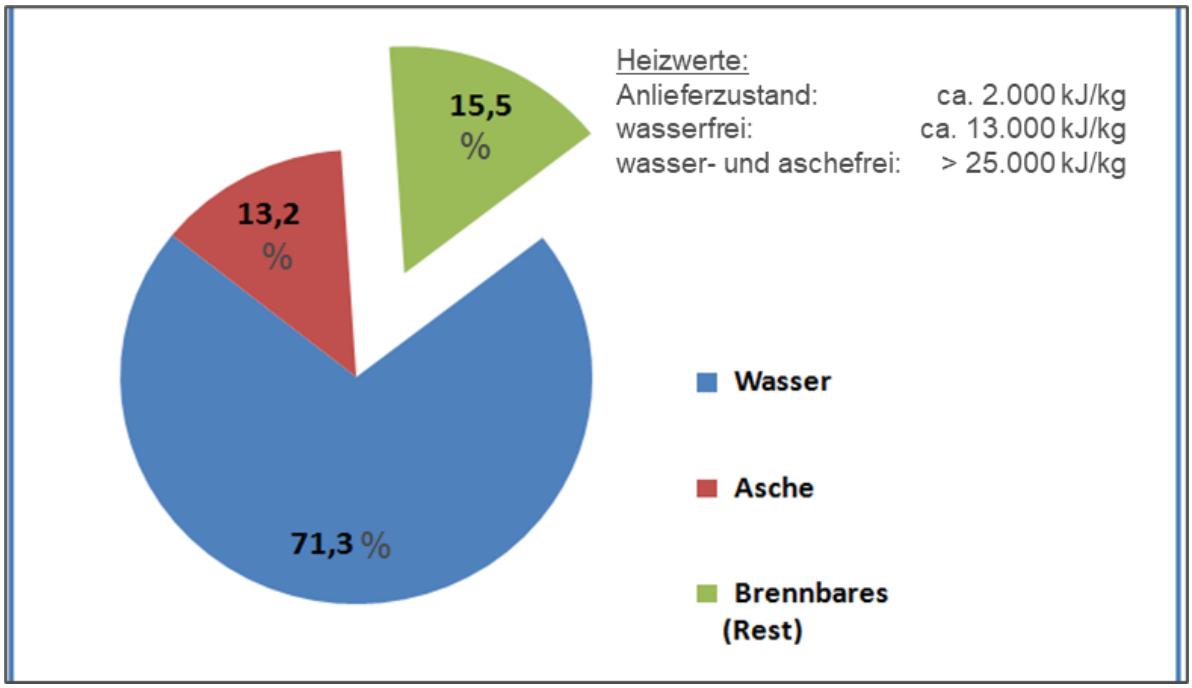


Bild 1-9 Durchschnittliche Zusammensetzung von mechanisch entwässertem Klärschlamm

1.7.3 Stoffliche Verwertung von Schlämmen

Unter dem Aspekt der stofflichen Verwertung ist zum einen zu betrachten, dass die Asche der im Drehofen verbrannten Schlämme in den Klinker eingebunden und somit rückstandsfrei verwertet werden, wodurch die entsprechende Menge natürlicher Rohmaterialien eingespart wird. Die Zusammensetzung der Schlämme ist aufgrund der Calcium-, Aluminium-, Eisen- und Siliziumgehalte geeignet, um die im Rohmehl enthaltenen natürlichen Rohstoffe zu substituieren (siehe **Kap. 5.3**) und eine Optimierung der Klinkerphasen zu bewirken.

Hinzu kommt, dass aufgrund durchgeführter Ausgasungsuntersuchungen bei der Trocknung Ammoniak in einer Menge von ca. 4 – 8 g NH_3/t TS freigesetzt wird. Dieses Ammoniak wird mit dem Abgas dem DeNOx-Katalysator zugeführt und ersetzt dort ca. 50 – 60 % der benötigten Menge an Reduktionsmitteln.

1.7.4 Energetische Verwertung von Schlämmen

Der mit überschüssiger Abwärme des Drehofenprozesses weitgehend getrocknete Klärschlamm weist einen gemittelten unteren Heizwert (H_u) von ca. 6,8 GJ/t auf. Dies ermöglicht somit auch eine energetische Verwertung, die gegenüber anderen Verwertungs- bzw. Entsorgungsoptionen eine sehr gute Energieeffizienz aufweist.

Nach einer Leistungsabschätzung des Klärschlammtrockners können bis zu 6,4 t/h getrockneter Klärschlamm mit der Abhitze des Drehofens erzeugt werden. Bei einer Ofenlaufzeit von z.B. 6.600 h/a würde somit jährlich aus getrocknetem Klärschlamm eine Brennstoffenergie von ca.

6,4 t/h x 6,8 GJ/t x 6.600 h/a = 288.668 GJ/a

verfügbar sein, mit der andere Brennstoffe ersetzt werden können. Diese Energie entspräche einem Äquivalent der in Allmendingen eingesetzten Braunkohle von knapp 13.054 t/a. Da jedoch bereits heute durch die Bemühungen zur Maximierung des Anteils alternativer Brennstoffe die Verfeuerung von Braunkohlenstaub minimiert wurde, werden stattdessen vergleichbare Mengen an BGS (Brennstoff aus Gewerbe- und Siedlungsabfall) ersetzt. Letzteres ist von besonderem strategischen Interesse für das Zementwerk Allmendingen, um langfristig einen Teilersatz für den Hauptbrennstoff BGS verfügbar zu haben, da dieser sich durch erhöhte Nachfrage und Weiterentwicklungen der Recyclingverfahren zusehends verknappt und die Verfügbarkeit zu einem späteren Zeitpunkt ggf. in Frage zu stellen ist.

1.7.5 Verminderung der CO_2-Emission

Die zu erwartende CO_2-Emissionsminderung resultiert aus der Substitution anderer Brennstoffe durch getrockneten Schlamm, da dieser einen höheren biogenen Anteil mitbringt und dadurch die brennstoffbedingten fossilen CO_2-Emissionen senkt. Die ebenfalls im Werk Allmendingen eingesetzte Braunkohle weist mit einem Wert von 0,098 t CO_2/GJ einen relativ hohen Emissionsfaktor auf, zumal bei diesem Brennstoff kein biogener Anteil berücksichtigt werden kann. Wenn der gesamte Energieeintrag des getrockneten Klärschlamms als Kohle-Substitution betrachtet werden könnte, ergäbe sich ein jährliches Verminderungspotential von ca. 21.359 t CO_2/a.

Bei dem alternativ eingesetzten BGS-Brennstoff muss dagegen ein etwas geringerer Emissionsfaktor von 0,0827 t CO_2/GJ sowie ein biogener Anteil von 29,2 % berücksichtigt werden, wodurch sich eine jährliche Einsparung von ca. 9.971 t CO_2/a errechnet. Die tatsächlich zu erzielende CO_2-Einsparung liegt zwischen den Werten von Braunkohle und BGS, da durch den hohen Alternativbrennstoffanteil bis auf weiteres nur noch geringe Mengen an Braunkohle eingesetzt werden.

Im Jahr 2016 wurde mittels Analysen der biogene Anteil von Klärschlamm bestimmt und festgestellt, dass dieser mit einem biogenen Anteil von ca. 70 % bis 80 % nicht als vollständig CO_2-neutral einzuordnen ist. Wird der getrocknete Schlamm als Substitut für Braunkohle beziehungsweise BGS eingesetzt, reduziert sich die CO_2-Einsparung. Die chemischen Analysen der vergangenen Jahre haben gezeigt, dass der biogene Anteil von industriellen Schlämmen und Klärschlammen sehr stark variiert. Je nach Einsatz und Verfügbarkeit dieser Brennstoffe schwankt der Emissionsfaktor sowie der biogene Anteil erheblich und resultiert zu einer entsprechend differierenden CO_2-Emission.

1.8 Projektbegleitende Messkampagnen

Während der Projektdauer wurden im Rahmen der Erfolgskontrolle fünf Messkampagnen durchgeführt (siehe **Tabelle 1-4**), beginnend mit einer Referenzmessung vor Inbetriebnahme der neuen Anlagenteile [VDZ, 2017]. Anschließend wurden drei Messkampagnen durchgeführt, bei denen der Betrieb der neu installierten Anlagenteile untersucht wurde [VDZ, 2019-1], [VDZ, 2019-2], [VDZ, 2020] und abschließend eine Messkampagne bei Betrieb aller neu installierten Anlagenteile [VDZ, 2022]. Zwischen der vierten und der fünften Messkampagne lag ein längerer

Zeitraum, in dem vom Werk ein neues Brennstoffkonzept zur Erzeugung von CO im Vorwärmer der Ofenanlage ausgearbeitet und erprobt wurde, um einen möglichst autothermen Betrieb der DeCONOx-Anlage zu erreichen.

Tabelle 1-4 Untersuchungsschwerpunkte bei den durchgeführten Messkampagnen (MK)

Bezeichnung	Zeitpunkt	Schwerpunkt der Untersuchungen
MK1	April 2017	Referenzmessung; Untersuchungen vor Installation der neuen Anlagenteile
MK2	Juni 2018	Untersuchungen bei Betrieb der XMercury-Anlage
MK3	Juli/August 2018	Untersuchungen bei Betrieb der DeCONOx-Anlage
MK4	Mai 2019	Untersuchungen bei Betrieb des Bio-/Klärschlammtrockners
MK5	Juni 2022	Abschlussmessung; Untersuchungen bei Betrieb aller neuen Anlagenteile

Bei den Messkampagnen wurden an verschiedenen Messstellen der Ofenanlage Volumenstrommessungen durchgeführt, die Konzentration von Staub und gasförmigen Abgaskomponenten gemessen sowie verschiedene Feststoffmassenströme beprobt und analysiert. **Bild 1-10** zeigt einzelne Messstellen.

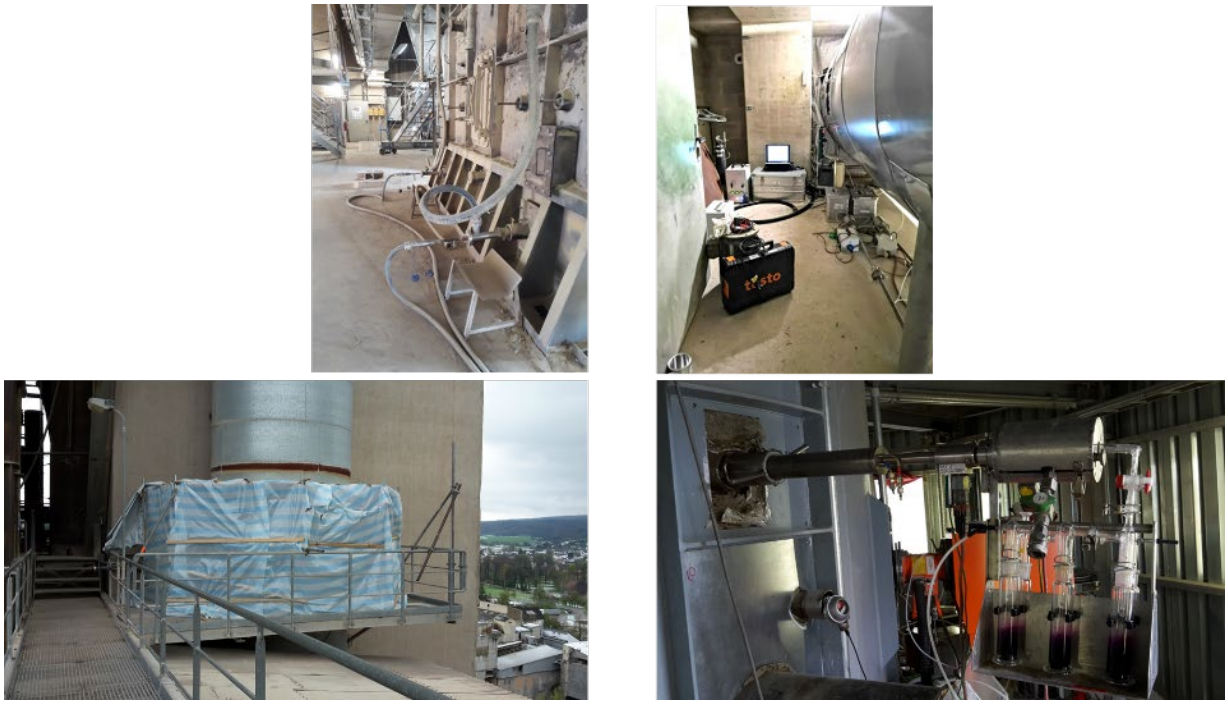


Bild 1-10 Ansicht einzelner Messstellen bei den durchgeführten Messkampagnen

Die Ergebnisse der Messkampagnen sind in den Kapiteln **2.6**, **3.6** und **4.6** zu den neuen Anlagenteilen zusammenfassend dargestellt.

2 DeCONOx-Anlage

2.1 Zeitplanung

Nachdem die grundsätzliche Entscheidung getroffen wurde, die Verfahrenskombination zu installieren wurde im Mai 2016 die DeCONOx-Anlage bestellt. Die österreichische Firma Scheuch GmbH wurde mit der Lieferung und Montage der Anlage beauftragt. Das Unternehmen hatte zu diesem Zeitpunkt sowohl Erfahrungen mit einer Versuchsanlage an mehreren Zementwerksstandorten in Deutschland und Österreich (u.a. im Werk Allmendingen), sowie eine erste DeCONOx-Anlage in einem Zementwerk in Österreich montiert und in Betrieb genommen, sodass erste Erfahrungen mit dem Bau und dem Betrieb vorlagen.

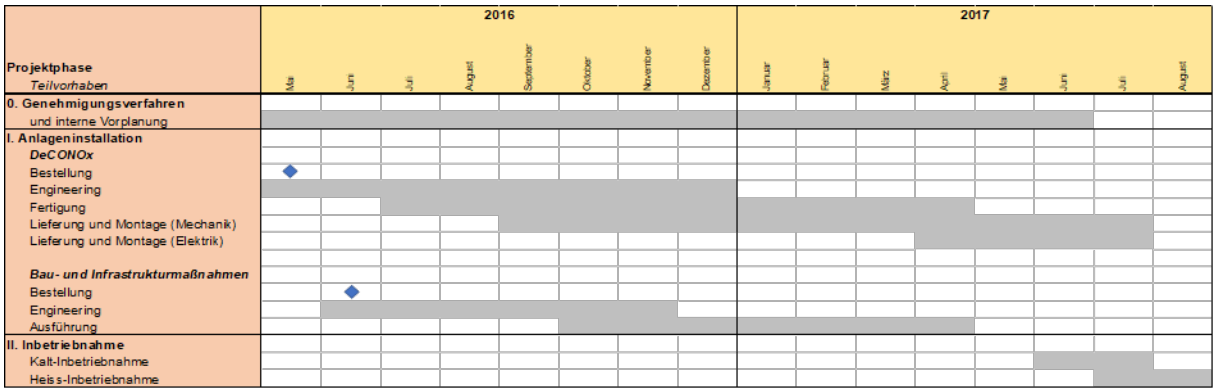


Bild 2-1 Zeitplanung für den Bau und Inbetriebnahme der DeCONOx-Anlage

Die ursprüngliche Inbetriebnahme der Anlage war für Mitte 2017 geplant. Tatsächlich erfolgte diese aber erst ab Juli 2018. Die Verzögerung von ca. 12 Monaten hatte neben genehmigungsrechtlichen und verfahrenstechnischen Fragestellungen zusätzliche bauliche Herausforderungen als Gründe.

2.2 Bau und Montage

Die Fertigung und Vormontage einzelner Anlagenkomponenten begann im Sommer 2016. Der Bau der Anlage startete im November 2016 mit ersten Erd- und Felsarbeiten, sodass im Anschluss die Infrastruktur- und Fundamentarbeiten für die DeCONOx-Anlage durchgeführt werden konnten (siehe **Bild 2-2)**. Parallel dazu wurden Vormontagearbeiten der DeCONOx-Türme und der Brennkammer durchgeführt, die dann als ganze Einheiten auf dem Stahlbau der DeCONOx-Anlage montiert wurden (siehe **Bild 2-3**).

Bild 2-2 Betonage der Fundamente

Bild 2-3 Montage des ersten Turms

Dadurch war es möglich, im Dezember 2016 erste Anlagenteile zu montieren. Parallel wurden die Arbeiten für das neu zu errichtende Heizhaus der Thermalölanlage begonnen und zum Jahreswechsel 2016/17 abgeschlossen. Im Jahr 2017 wurden die weiteren Baumaßnahmen für den Roh- und Reingaswärmetauscher sowie die Ventilatoren durchgeführt. Die notwendigen Arbeiten für die Einbindung der DeCONOx-Anlage in den Abgasweg der Drehofenanlage wurden im Winterstillstand Anfang 2017 durchgeführt. Die DeCONOx-Anlage mit den sieben Türmen nimmt eine Fläche von 30 x 80 m bei einer Bauhöhe von 25 m ein (siehe **Bild 2-4**).

Bild 2-4 Fertig montierte und isolierte DeCONOx-Anlage

2.3 Aufbau, Funktion und Auslegung

Die Integration der DeCONOx-Anlage in den Verbund des Drehofensystems ist in **Bild 2-5** dargestellt.

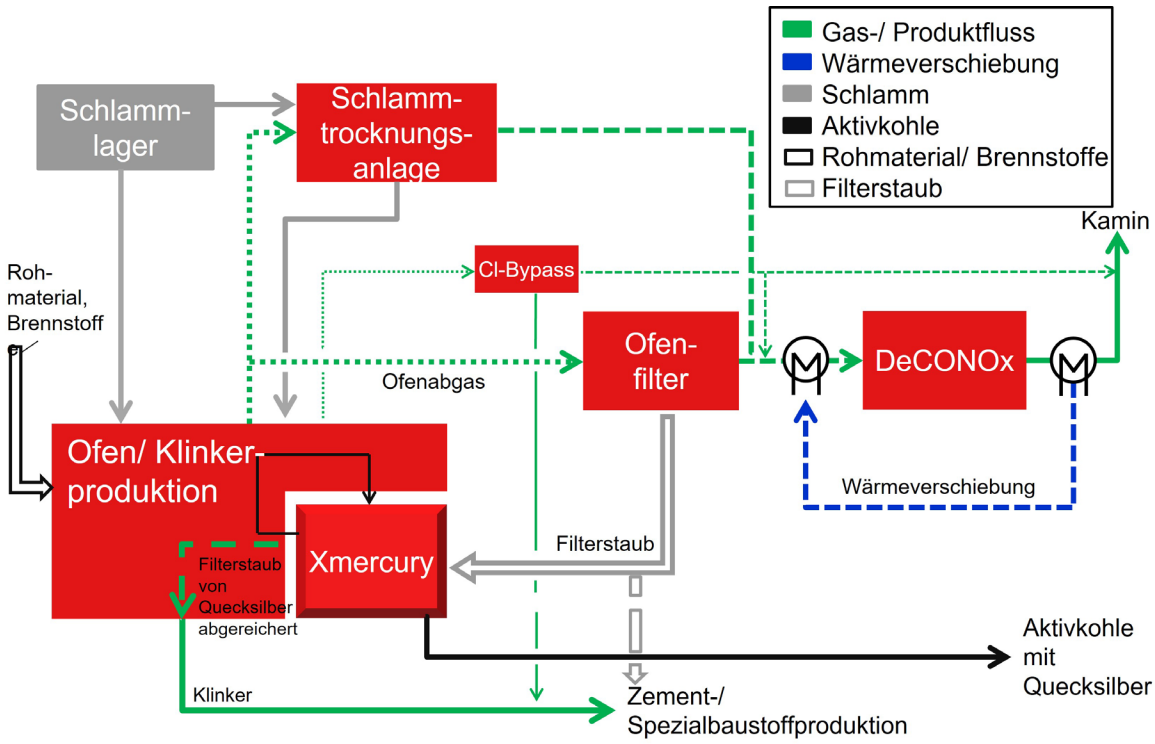


Bild 2-5 Integration der DeCONOx-Anlage in das Drehofensystem (vergrößerte Darstellung in **Bild 9-2** im Anhang)

Die Komplexität sowie der Aufbau der DeCONOx-Anlage ist in **Kap. 1.5.1** näher beschrieben. **Bild 2-6** gibt einen schematischen Eindruck von der Bedienoberfläche und der komplexen regelungs- und steuerungstechnischen Einbindung der DeCONOx-Anlage im Prozessleitsystem des Zementwerkes.

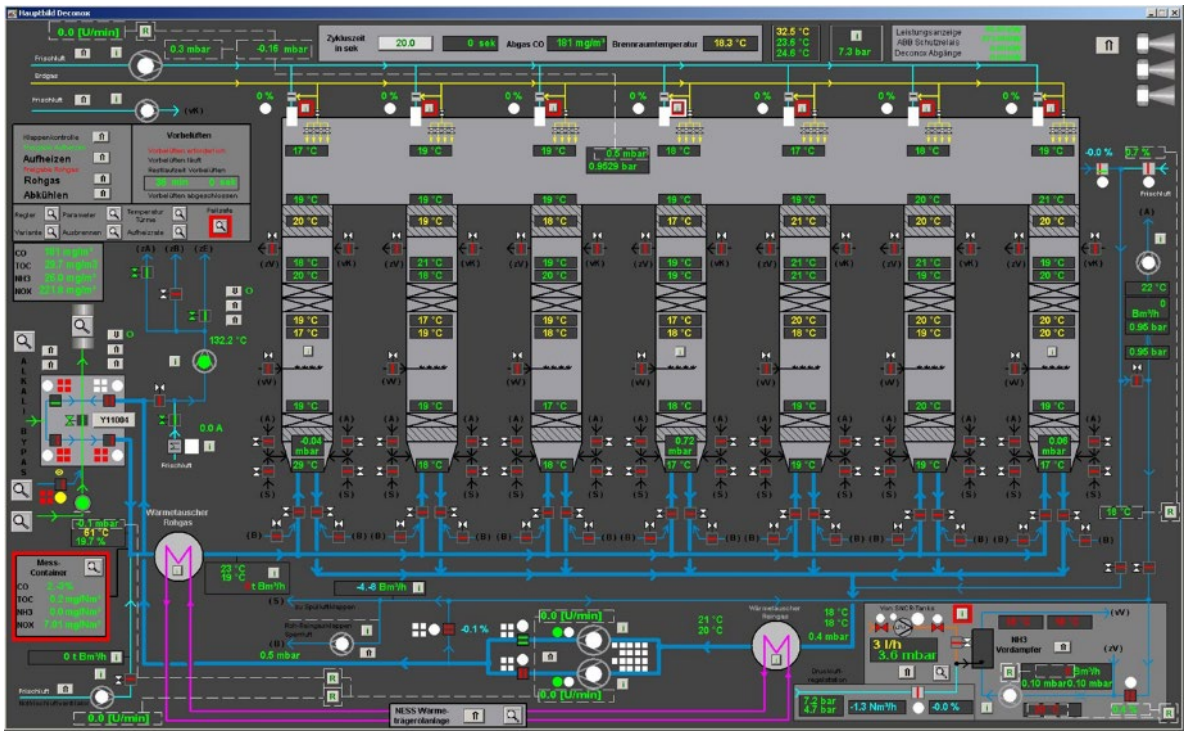


Bild 2-6 Bedienoberfläche der DeCONOx-Anlage im Prozessleitsystem der Ofenanlage (vergrößerte Darstellung in **Bild 9-2** im Anhang)

Die DeCONOx-Anlage verfügt über sieben Türme, wobei je drei Türme mit Rohgas und je drei Türme mit Reingas beaufschlagt werden. Der siebte Turm wird mit Reingas gespült (Spülturm) um Konzentrationsspitzen zu vermeiden. Die Spülluft aus Turm 7 wird dabei in die Brennkammer gedrückt und dient dort der Verbrennung. Hierbei schalten die Spülgasklappen parallel zu den Roh- und Reingasklappen. In **Bild 2-7** ist der Verlauf der Umschaltzyklen dargestellt.

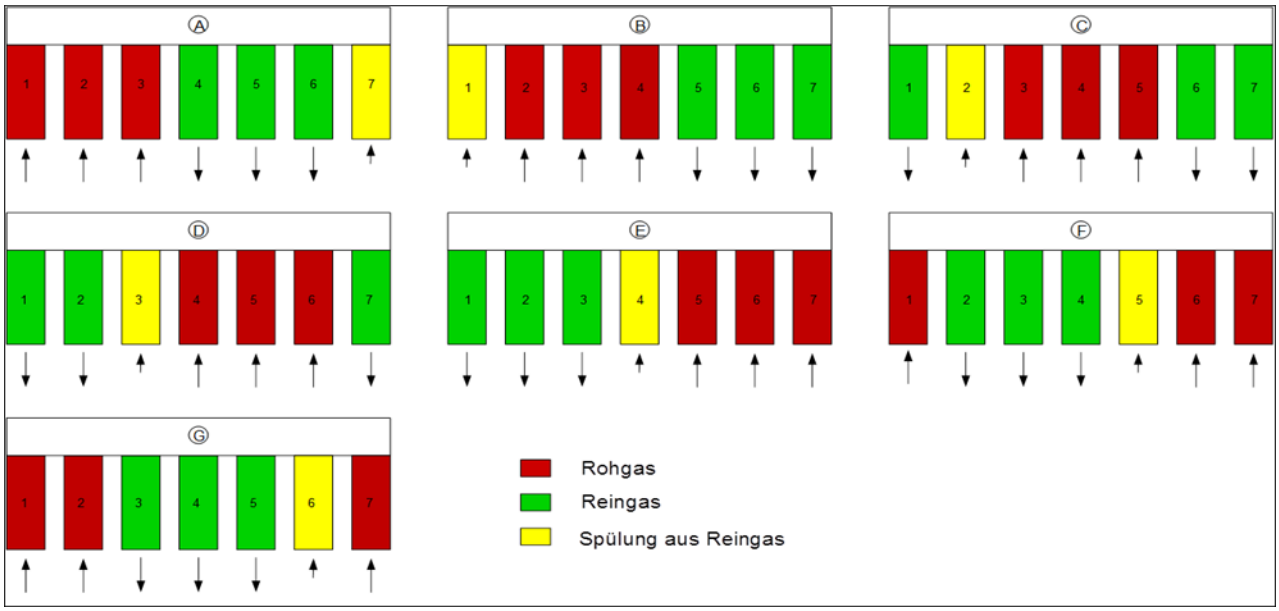


Bild 2-7 Verlauf der Umschaltzyklen der DeCONOx-Anlage

Die Minderung einzelner Abgaskomponenten erfolgt in den Katalysatoren bei ca. 250 °C sowie in der Brennkammer bei über 850 °C. Im nicht-autothermen Betrieb erfolgt die Regelung der Brennkammertemperatur durch Erdgasbrenner bzw. durch Erdgaslanzen. Mit dem Einsatz der Erdgaslanzen kann die Brennkammertemperatur ab ca. 800 °C exakter geregelt werden.

Wie schon in **Kap. 1.5.2** beschrieben, sind die Katalysatoren zwischen Regeneratorlagen eingebaut. Der geometrische Aufbau der Katalysatorelemente entspricht im Wesentlichen dem der Regeneratoren. Durch die entsprechende Anordnung kann gewährleitet werden, dass es trotz der Umschaltvorgänge und der dadurch auftretenden Temperaturwechsel zu keiner Beschädigung der Katalysatorlagen kommt. Die Umschaltung kann innerhalb von 10 bis 180 s erfolgen. Beim Aufwärtsströmen wird Wärme durch das Abgas aufgenommen und beim Abwärtsströmen die Wärme durch die Regeneratoren wieder abgegeben. Dabei wird im untersten Regenerator das Rohgas auf die notwendige Katalysatoreintrittstemperatur gebracht, Ammoniak zudosiert und der Katalysator durchströmt. Anschließend folgt die zweite Regeneratorlage, welche die Abgastemperatur auf die Brennkammertemperatur anhebt.

In jedem Turm sind Regeneratoren und Katalysatoren mit einem Pitchmaß, welches die Kanalweite der Waben beschreibt, von ca. 4 mm verbaut. **Bild 2-8** zeigt ein Regeneratorelement und **Bild 2-9** ein Katalysatorelement aus der DeCONOx-Anlage.

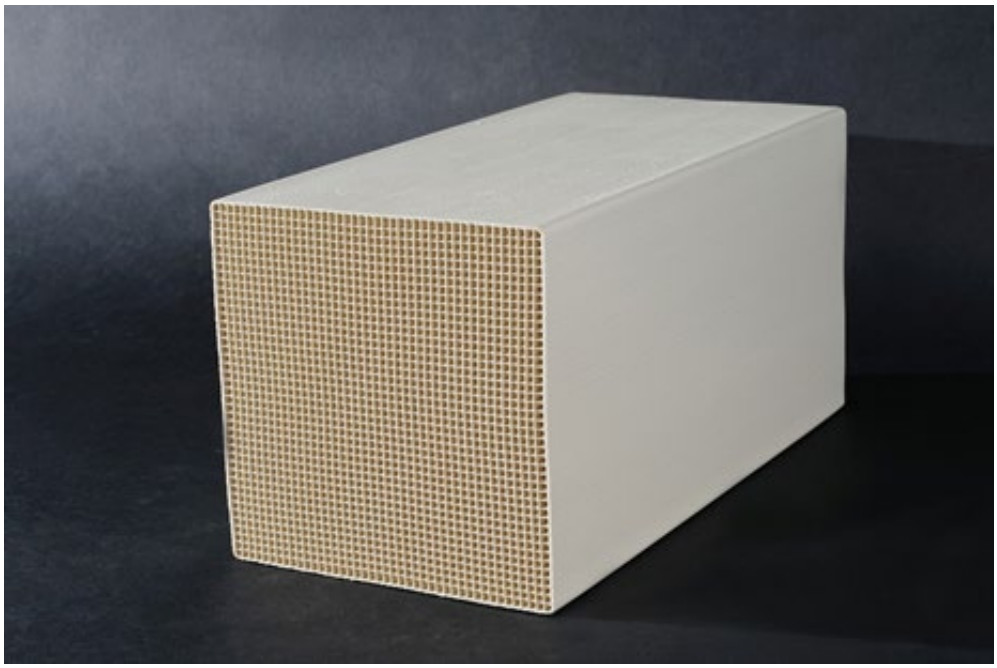


Bild 2-8 Regeneratorelement (Quelle: Ceram Austria)

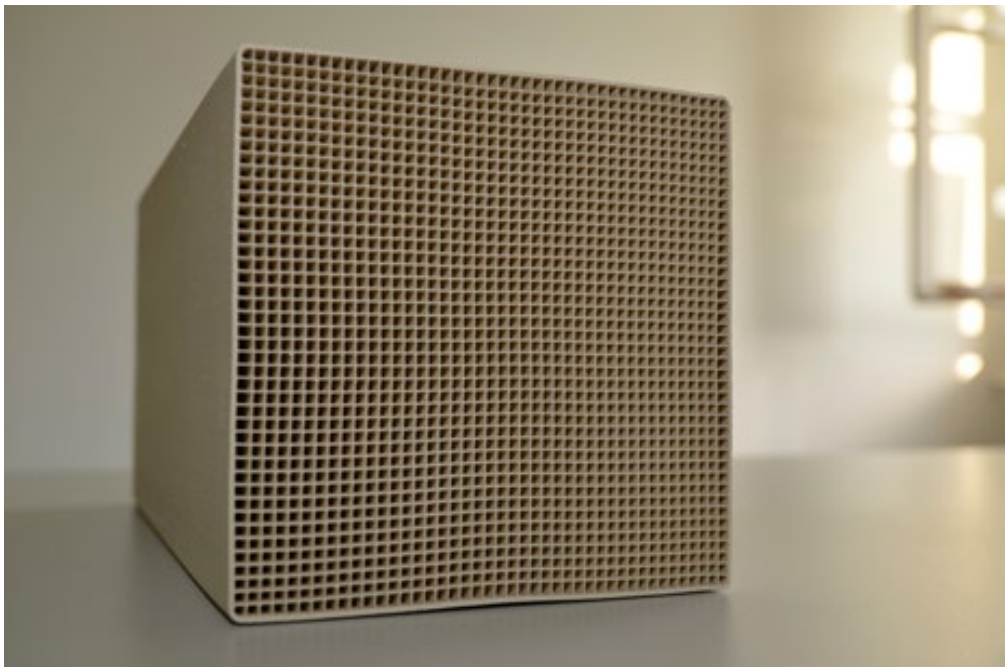


Bild 2-9 Katalysatorelement (Quelle: Ceram Austria)

Eine Herausforderung der DeCONOx-Anlage in Allmendingen bestand darin, zu vermeiden, dass es aufgrund der Verfahrenskombination zu Ablagerungen im Bereich der unteren Regeneratorlage kommt. In Vorversuchen konnte ermittelt werden, dass sich im unteren Regeneratorbereich, bei zu geringen Eintrittstemperaturen insbesondere Ammoniakverbindungen (in Form von Ammoniumsulfat) ablagern könnten. Aufgrund der Umschaltsituation zwischen Roh-

und Reingas kann dies zu Verschleppungen und ggf. Konzentrationsspitzen von NH_3 im Reingas führen. Um entsprechende Ablagerungen und gegebenenfalls Konzentrationsspitzen in der unteren Regeneratorlage entgegenzutreten, wurde eine Wärmeverschiebung installiert (siehe **Kap. 2.5.2**). Diese dient zur Vorwärmung des Rohgases vor dem Eintritt in die DeCONOx-Anlage. Als Wärmequelle dient das wärmere Reingas nach der DeCONOx-Anlage. Zielwert für die Aufwärmung des Rohgases ist > 180°C. Zusätzlich wurde eine zweite Wärmequelle aus der XMercury-Anlage zur Aufwärmung herangezogen. In der XMercury-Anlage erfolgt die Abgaskühlung vor der Hg-Sorption durch einen weiteren Thermalöl-Wärmetauscher. Der Rohgas-Wärmetauscher und der Reingas-Wärmetauscher inkl. der XMercury werden mit einer eigenen Pumpenstation wie in dem **Bild 2-10** ersichtlich geregelt. Bei nicht ausreichend vorhandener Wärme über den Wärmeverschub oder bei Anfahrbetrieb wird im Thermalölkreislauf ein Erdgasbrenner betrieben.

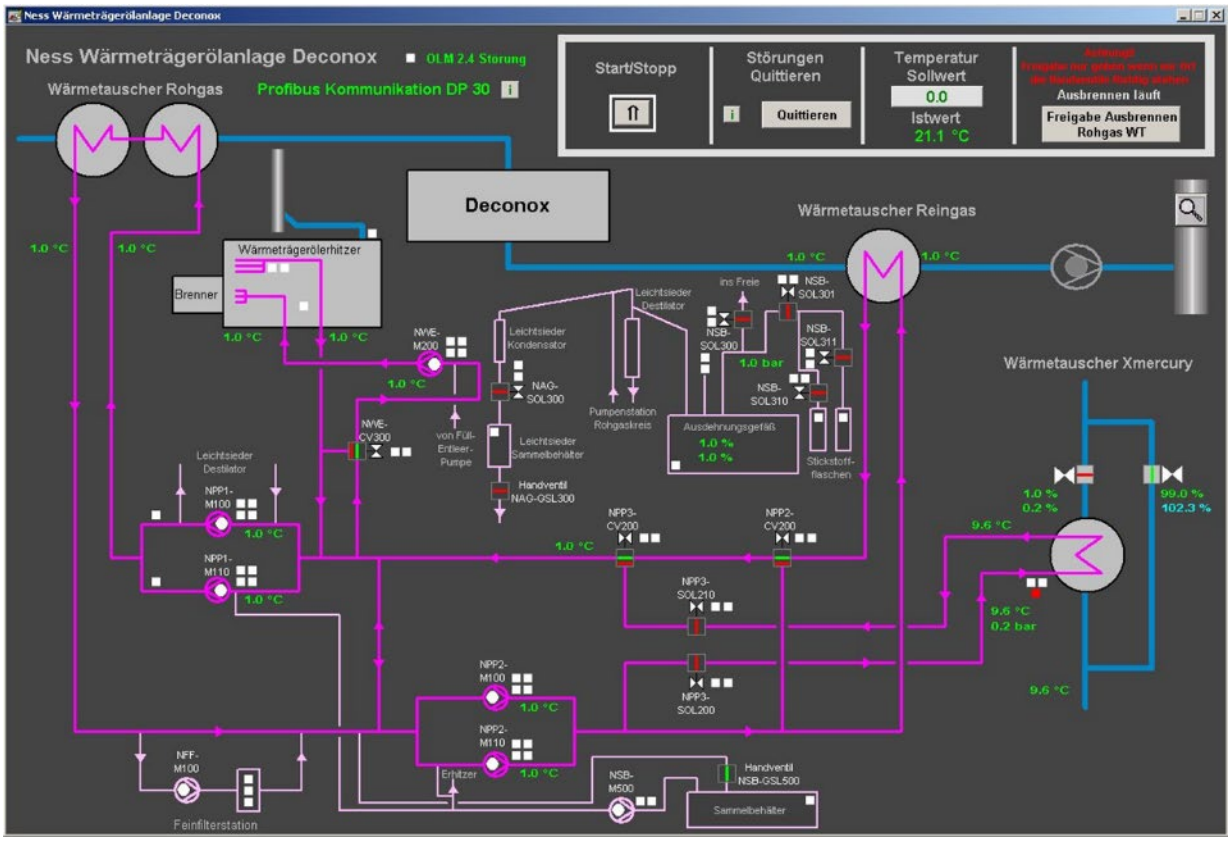


Bild 2-10 Fließbild des Wärmeverschiebungssystems an der DeCONOx-Anlage (vergrößerte Darstellung in **Bild 9-3** im Anhang)

Allerdings musste der Reingaswärmetauscher der DeCONOx-Anlage im Verlauf des Projektes optimiert werden (siehe hierzu **Kap. 2.8.1**) und der XMercury-Wärmetauscher abgestellt werden, da ein verhältnismäßiger Betrieb nicht darstellbar war. Weitere Information dazu sind in **Kap. 3.4** enthalten.

2.4 Inbetriebnahme

Nach Abschluss der Montagearbeiten wurde Ende Mai 2018 mit der Inbetriebnahme der Wärmeverschiebeanlage begonnen. Dies erforderte ein „Auskochen“ des Thermalöls, um eine definierte Qualität des Thermalöls sicherzustellen. Parallel wurden der Erdgasbrenner des Thermalölkreislaufes sowie die Erdgasbrenner der DeCONOx-Anlage in Betrieb genommen. Am 15.08.2018 wurde zum Abschluss der Inbetriebnahme die DeCONOx-Anlage erstmals mit Abgas beaufschlagt. Die Regelung der Brennkammertemperatur erfolgte mit Erdgas. Tests der DeCONOx-Anlage im autothermen bzw. nahezu autothermen Betrieb waren erst nach Inbetriebnahme der Klärschlammtrocknungsanlage möglich.

2.5 Erfahrungen aus dem Langzeitbetrieb

2.5.1 Emissionsminderung

Die Emissionen mehrerer Abgaskomponenten der Ofenanlage des Zementwerks Allmendingen werden entsprechend den Regelungen der 17. BImSchV kontinuierlich gemessen. Damit war es möglich, das Emissionsniveau der erfassten Luftschadstoffe über den gesamten Projektzeitraum zu verfolgen und bei Bedarf die Auswirkungen verschiedener Emissionsminderungsmaßnahmen zu beurteilen. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Emissionsverläufe der Komponenten NO_x, NH_3, C_{ges} und CO dargestellt, die von dem neu installierten DeCONOx-Verfahren wesentlich beeinflusst werden.

2.5.1.1 NO_x

Die gemessenen Emissionskonzentrationen von NO_x über den gesamten Projektzeitraum sind in **Bild 2-11** dargestellt. Zu Beginn des Projektes wurde das SNCR-Verfahren zur NO_x-Minderung angewendet. Ab dem 05.07.2018 wurde die DeCONOx-Anlage in den regulären und kontinuierlichen Ofenbetrieb aufgenommen und anschließend in der Inbetriebnahmephase weiter optimiert.

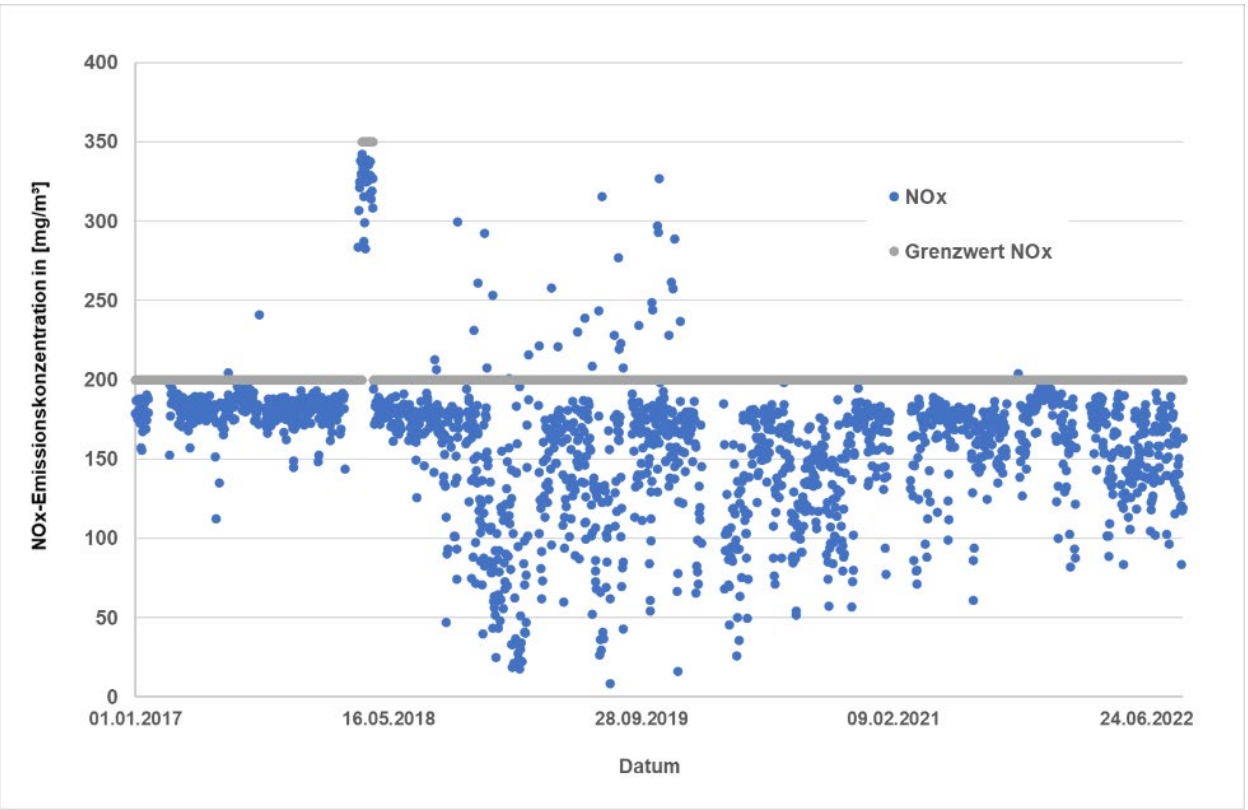


Bild 2-11 Gemessene NO_x-Konzentration am Hauptkamin von Anfang 2017 bis September 2022 (Tagesmittelwerte) und einzuhaltender Emissionsgrenzwert (grau dargestellt)

Mit Bescheid vom 16.02.2018 galt eine befristete Ausnahme für NO_x bis zum 19.03.2018 zur Optimierung des Wertepaares NO_x-NH_3. Der zeitlich befristete Versuch diente zur Prüfung einer optimierten „Rückfall-Option“, die im Rahmen des immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsverfahrens im Falle eines Ausfalls der DeCONOx-Anlage festgesetzt werden könnte. Dabei wurde für einen Zeitraum von einem Monat Grenzwerte für NO_x 350 mg/m³ (TMW) und 700 mg/m³ (HMW) anstatt den Grenzwerten der Anl. 3 der 17. BImSchV von 200 (TMW) und 400 mg/m^3 (HMW) zugelassen.

Die Langzeitmessungen zeigen, dass nach Abschluss verschiedener Optimierungsmaßnahmen der Emissionsgrenzwert von 200 mg/m^3 dauerhaft eingehalten wurde.

2.5.1.2 NH_3

Die Emissionen der Abgaskomponente NH_3 werden im Werk Allmendingen ebenfalls kontinuierlich gemessen. Die Tagesmittelwerte über den gesamten Projektzeitraum sind in **Bild 2-12** dargestellt.

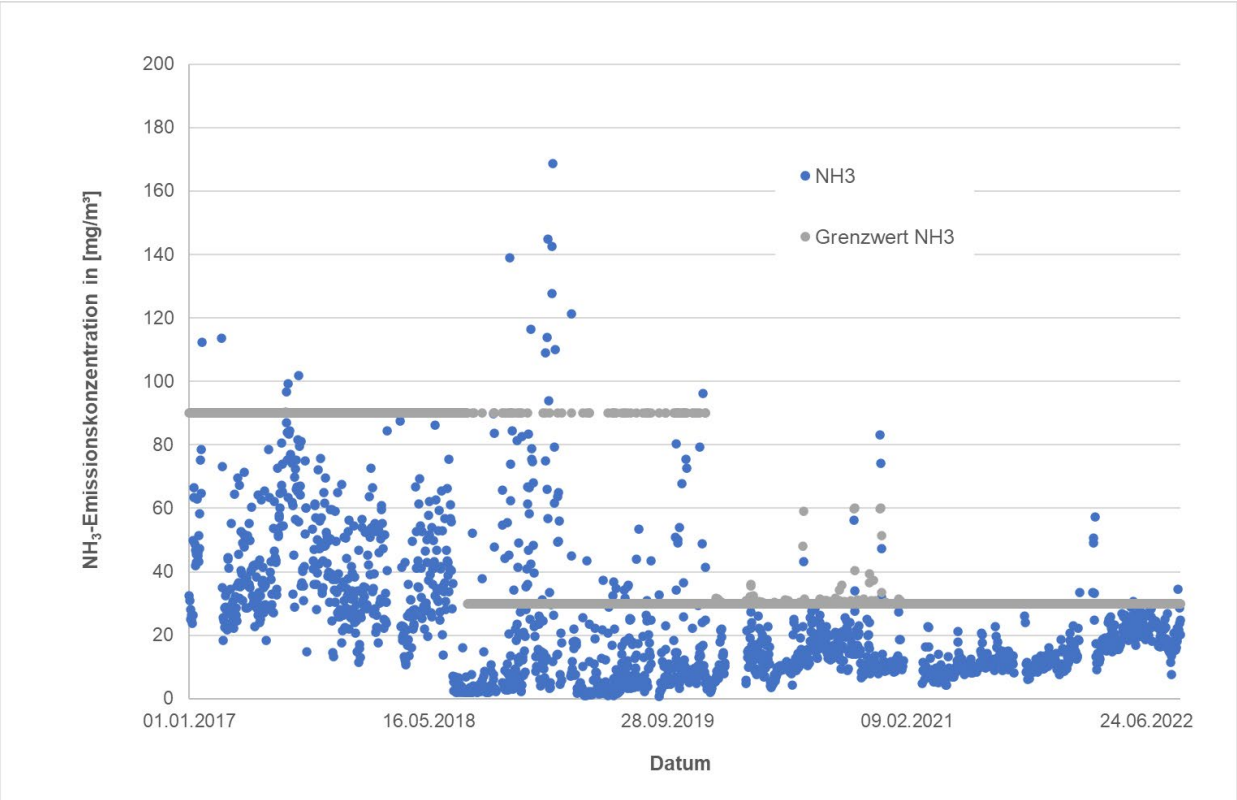


Bild 2-12 Gemessene NH_3-Emissionskonzentrationen am Hauptkamin über den gesamten Projektzeitraum (Tagesmittelwerte) und einzuhaltende Emissionsgrenzwerte (grau dargestellt)

Für NH_3 galt vor Inbetriebnahme der DeCONOx und bei Ausfall der DeCONOx-Anlage ein Grenzwert von 90 mg/m³. Ab 01.01.2020 wurde in Abstimmung mit der Überwachungsbehörde ein gleitender Tagesmittelgrenzwert in den Messwertrechner einprogrammiert. Dieser wird für den Fall eines gemischten Betriebszustandes (mit und ohne DeCONOx) innerhalb eines Tages -ermittelt. Die Berechnung erfolgt durch Multiplikation der jeweiligen Betriebsdauer mit dem Grenzwert je Betriebszustand dividiert durch die Tageslaufzeit.

Es zeigte sich, dass nach Abschluss der Optimierungsmaßnahmen der NH_3-Grenzwert von 30 mg/m^3 weitgehend eingehalten wurde.

2.5.1.3 CO

Die im Projektzeitraum gemessenen CO-Emissionen der Ofenanlage sind in **Bild 2-13** dargestellt. Ab dem 05.07.2018 wurde die DeCONOx-Anlage in den regulären und kontinuierlichen Ofenbetrieb aufgenommen und anschließend in der Inbetriebnahmephase weiter optimiert. Es ist erkennbar, dass ab diesem Zeitpunkt ein deutlich niedrigeres Emissionsniveau – größtenteils unter 100 mg/m^3 - erreicht wurde. In den nachfolgenden Optimierungsphasen wurden wiederholt auch höhere Emissionskonzentrationen gemessen (vereinzelte Werte über 200 mg/m^3 sind nicht dargestellt), doch gegen Ende des Projektzeitraums war im eingefahrenen Anlagenbetrieb ein Emissionsniveau unter 100 mg/m^3 sicher einhaltbar.

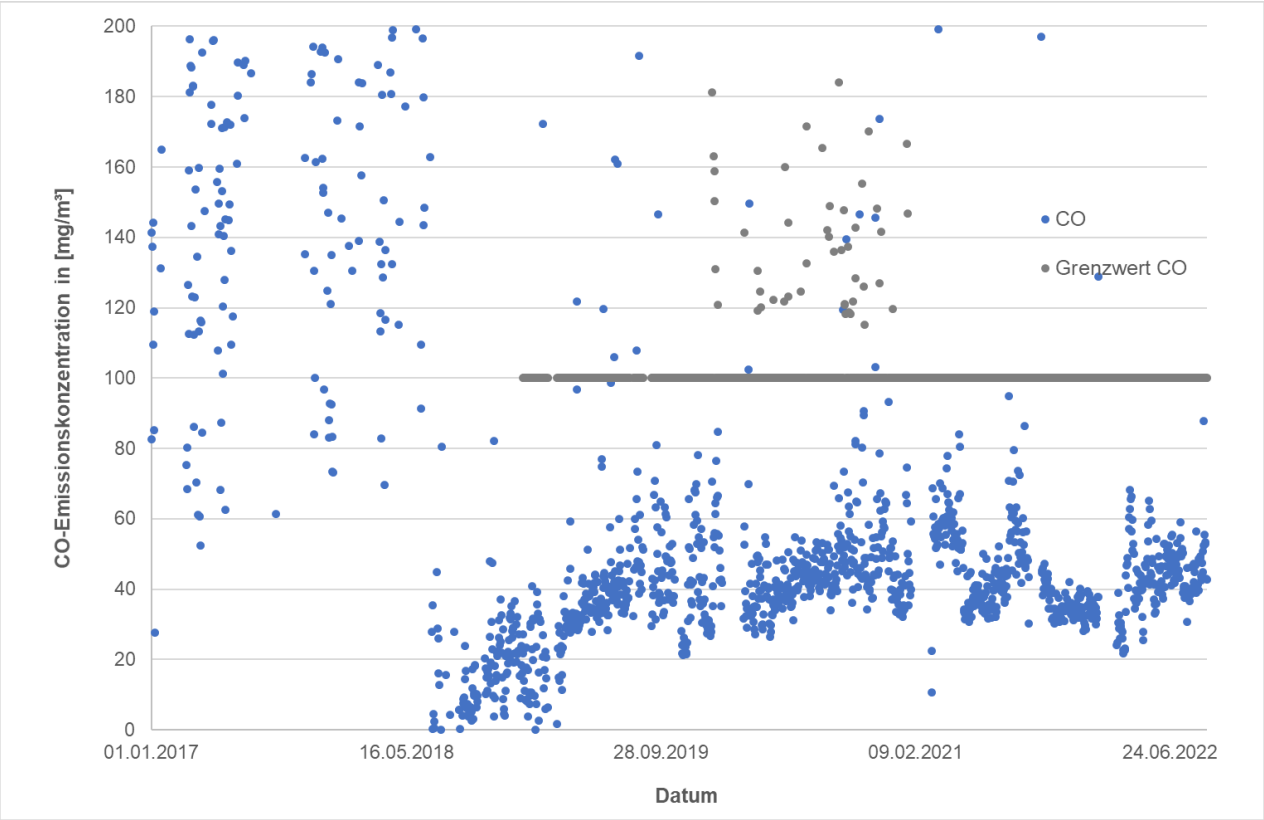


Bild 2-13 Gemessene CO-Emissionskonzentration am Hauptkamin über den gesamten Projektzeitraum (Tagesmittelwerte) und einzuhaltender Emissionsgrenzwert (grau dargestellt)

Für CO galt bei Ausfall der DeCONOx-Anlage ein Grenzwert von 1.500 mg/m³ (N., tr.) im Tagesmittel. Ab 01.01.2020 wurde in Abstimmung mit der Überwachungsbehörde ein gleitender Tagesmittelgrenzwert (Definition siehe **Kap. 2.5.1.2**) einprogrammiert.

2.5.1.4 TOC

Die im Projektzeitraum gemessenen Emissionskonzentrationen von Gesamtkohlenstoff (TOC) sind in **Bild 2-14** dargestellt. Für diese Komponente galten ab Anfang 2020 neue Emissionsgrenzwerte von 10 mg/m^3 bei Betrieb der DeCONOx-Anlage und 100 mg/m^3 bei Ausfall dieser Anlage. Bei zeitweisem Ausfall der DeCONOx-Anlage war ein gleitender Tagesmittelgrenzwert (Definition siehe **Kap. 2.5.1.2**) einzuhalten.

Es ist deutlich erkennbar, dass nach Inbetriebnahme der DeCONOx-Anlage ein niedriges Emissionsniveau für diese Abgaskomponente erreicht wurde. Ähnlich wie bei CO resultierten während der Optimierungsphasen wiederholt auch höhere Tagesmittelwerte (bei denen ein gleitender Grenzwert einzuhalten war), doch gegen Ende des Projektzeitraums wurde ein Niveau unter 10 mg/m^3 dauerhaft eingehalten.

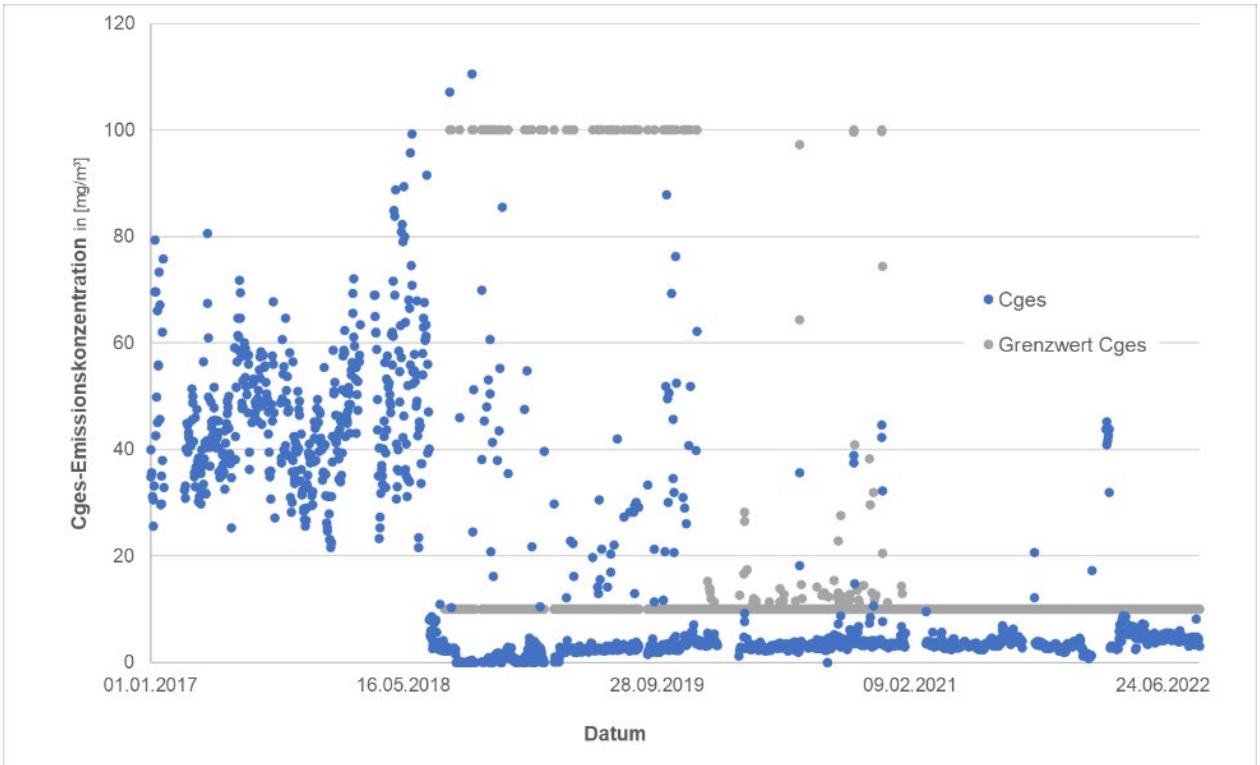


Bild 2-14 Gemessene Gesamtkohlenstoff-Emissionskonzentrationen am Hauptkamin über den gesamten Projektzeitraum (Tagesmittelwerte) und einzuhaltende Emissionsgrenzwerte (grau dargestellt)

2.5.2 Wärmeverschub

Bei den Vorversuchen mit einer Pilotanlage im Werk Allmendingen hat sich gezeigt, dass NH_3 in den Regeneratorlagen einer DeCONOx-Anlage adsorbiert werden kann, sofern hohe NH_3-Frachten im Rohgas vorliegen. Die NH_3-Sorption ist temperaturabhängig, wobei niedrige Temperaturen die Sorption begünstigen und es bei höheren Temperaturen wieder zu Freisetzung des sorbierten NH_3 kommt.

In der großtechnischen DeCONOx-Anlage werden die jeweiligen Rohgastürme mit relativ kaltem Ofenabgas (120 °C) beaufschlagt, was zu der zuvor erwähnten NH_3-Adsorption im Regenerator führen könnte. Nach dem Wechsel der Strömungsrichtung verlässt das Ofenabgas die Reingastürme mit etwa 210 °C nach der unteren Regeneratorlage, wobei es zur Freisetzung des adsorbierten NH_3 kommt. Die Folge ist eine erhöhte NH_3-Fracht nach der DeCONOx-Anlage und somit entstehen Emissionsspitzen. Um zuverlässig eine Adsorption des NH_3 im Regenerator zu verhindern, ist eine Mindestgastemperatur von 180 °C bei Eintritt in die DeCONOx-Anlage notwendig. Daher wurde für eine energieeffiziente Erwärmung der Ofenabgase um 60 °C eine Wärmeverschiebung an der DeCONOx-Anlage installiert (siehe **Bild 2-15**). Über einen Thermalölkreislauf wird mit einem Reingaswärmetauscher Wärme nach der DeCONOx-Anlage ausgekoppelt und die Ofenabgase vor DeCONOx mit einem Rohgaswärmetauscher auf 180 °C erhitzt. Bei einem unzureichenden Energieeintrag, der nicht über die Wärmeauskopplung bereitgestellt werden kann, wird der fehlende Anteil thermischer Energie mittels eines Thermalölkessels über eine Zusatzfeuerung mit Erdgasbrenner zur Verfügung gestellt.

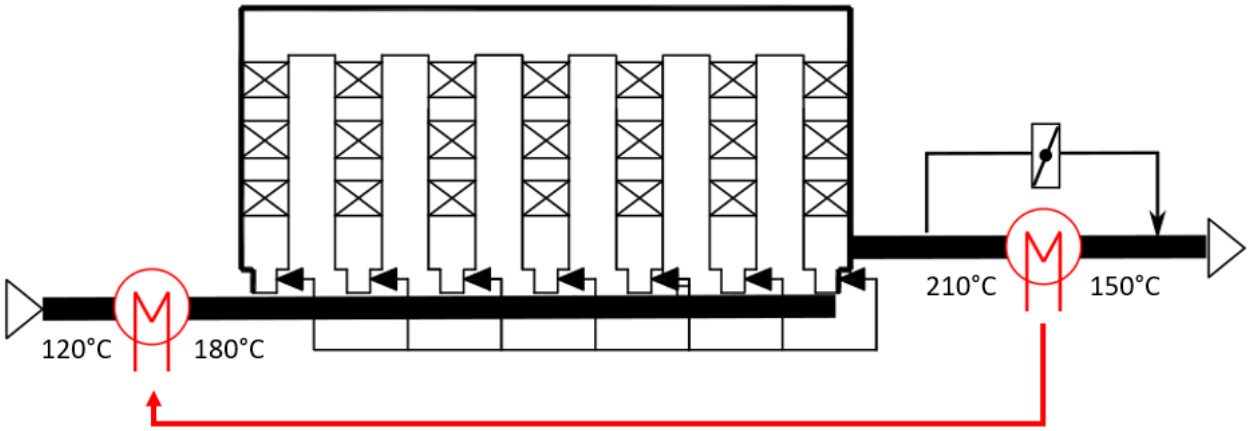


Bild 2-15 Wärmeverschiebung der DeCONOx

Der Aufwand, zusätzliche Abwärme aus dem XMercury-Prozess auszukoppeln, hat sich als nicht verhältnismäßig dargestellt. Die Gründe hierfür sind in **Kap. 3.4** dargelegt.

2.5.3 Druckverluste

Die Druckverluste der DeCONOx-Anlage werden im Wesentlichen durch den Strömungswiderstand der Türme (Regeneratoren und Katalysatoren) sowie die Wärmetauscher im Roh- und Reingas bestimmt. In **Bild 2-16** ist exemplarisch der Druckverlust über den Turm 4 der Anlage dargestellt. Die Druckverluste der weiteren sechs Türme unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. In Abhängigkeit vom Volumenstrom ist ein Druckverlust im Bereich zwischen 8 und 13 mbar zu erkennen. Im zeitlichen Verlauf kommt es zu keinem erhöhten Druckverlust, der z.B. in Folge eines erhöhten Strömungswiderstands über die Regeneratoren und Katalysatoren entstehen könnte.

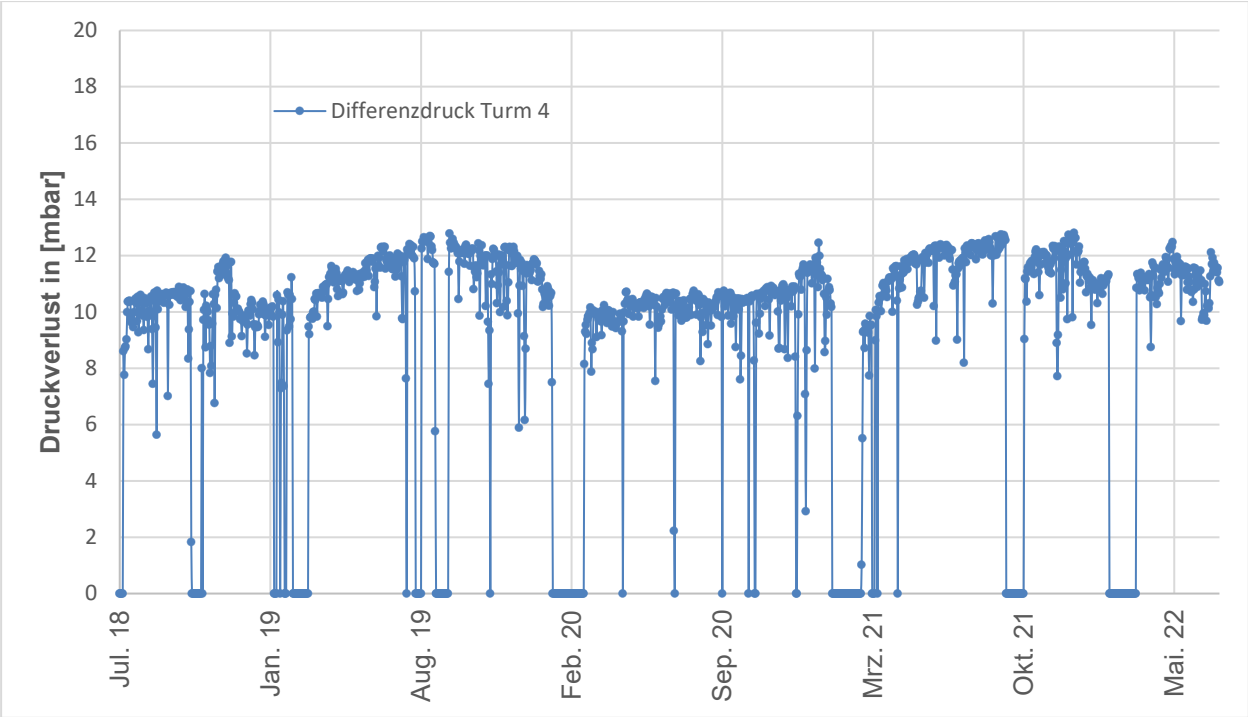


Bild 2-16 Druckverluste am Turm 4 der DeCONOx-Anlage

Der Druckverlust des Rohgaswärmetauschers weist seit Beginn des DeCONOx-Betriebes einen Wert zwischen 5 und 8 mbar auf (siehe **Bild 2-17**) und liegt damit im Auslegungsbereich. In den Revisionsstillständen des Drehofenbetriebs wird der Wärmetauscher mit Druckluft gereinigt und abgesaugt. Ein wesentlich erhöhter Strömungswiderstand wurde über die bisherige Laufzeit der Anlage nicht festgestellt.

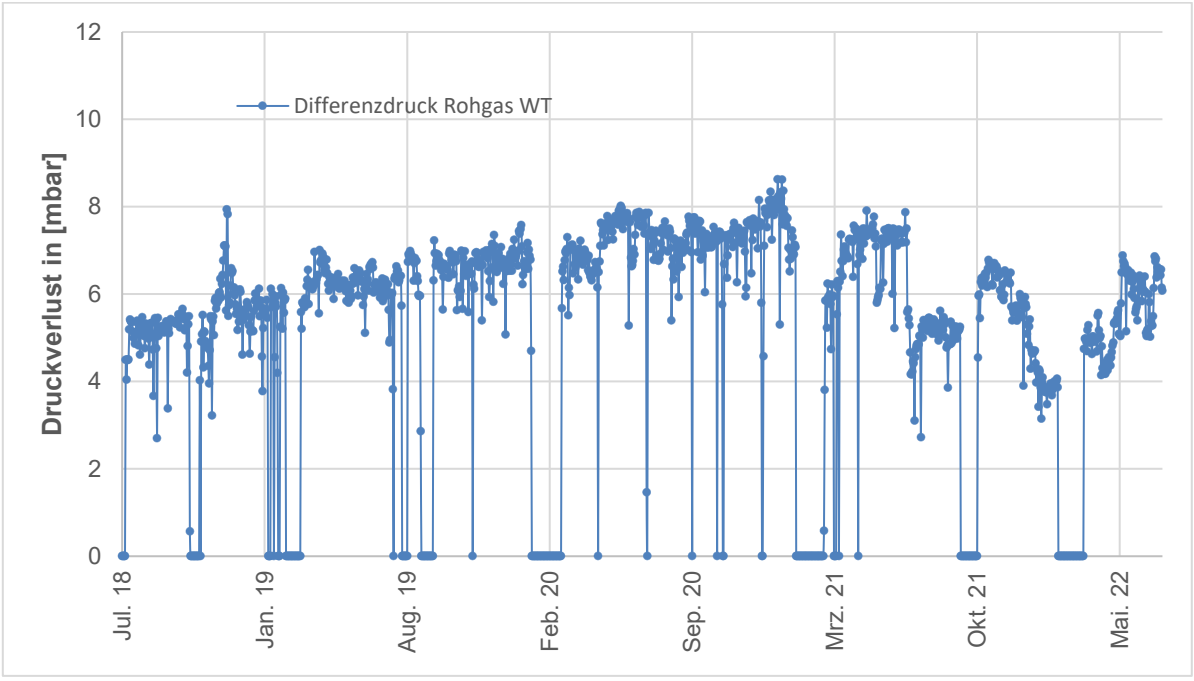


Bild 2-17 Zeitlicher Druckverlustverlauf beim Rohgaswärmetauscher der DeCONOx-Anlage

Der Reingaswärmetauscher zeigt im Verlauf des DeCONOx-Betriebes einen stetig steigenden Druckverlust (siehe **Bild 2-18**). Ursächlich sind Ablagerungen an den Registern des Wärmetauschers. Vor diesem Hintergrund ist im Frühjahr 2022 ein konstruktiver Umbau am Wärmetauscher erfolgt, einschließlich umfangreicher Reinigungsarbeiten der Register. Eine ausführliche Beschreibung dieser Optimierungsmaßnahme erfolgt in **Kap. 2.8.1**.

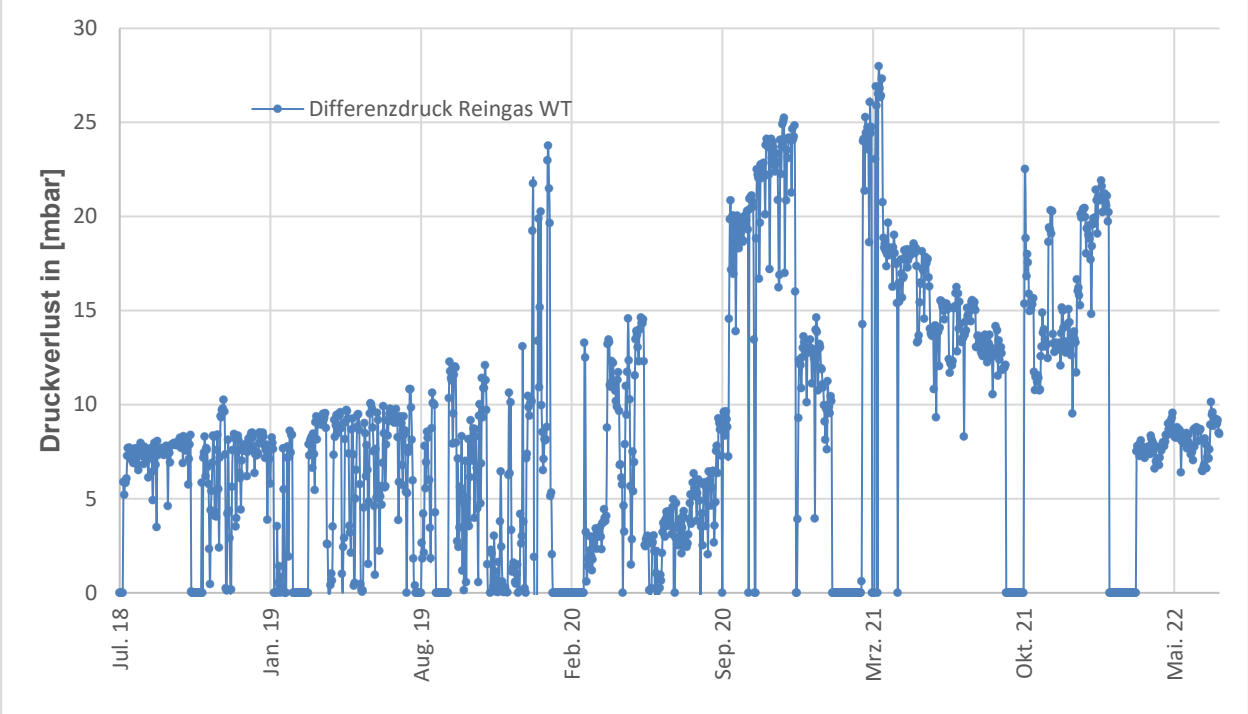


Bild 2-18 Druckverlust des Reingaswärmetauschers der DeCONOx-Anlage

2.5.4 Strombedarf

Der Betrieb der DeCONOx-Anlage führt zu einer signifikanten Erhöhung des elektrischen Energiebedarfs der Klinkerproduktion. Die Hauptverbraucher stellen die zwei zusätzlichen Abgasventilatoren mit ca. 1.400 kW Leistungsbedarf dar.

Der spezifische Strombedarf der Abgasventilatoren der DeCONOx-Anlage ist in **Bild 2-19** dargestellt. Nach Inbetriebnahme im Jahr 2018 war dieser bei ca. 13,5 bis 14 kWh/t Kli. Durch die kontinuierliche Erhöhung des Druckverlustes über den Wärmetauscher für den Wärmeverschub (siehe **Kap. 2.5.2**) hat sich der Strombedarf bis Januar 2020 auf ca. 18 kWh/t Kli. erhöht. Die Maßnahmen, die in dem folgenden Stillstand getroffen wurden, konnten den Strombedarf nur geringfügig senken (auf ca. 17 kWh/t Kli.). Der Bau des erforderlichen Gasbypasses am Wärmetauscher der DeCONOx-Anlage im Winterstillstand 2021 senkte den spezifischen elektrischen Energiebedarf auf ca. 14,8 kWh/t Kli. für die Ventilatoren. Erst der Umbau des Wärmetauschers im Winterstillstand 2022 verbunden mit der Reinigung der einzelnen Lagen reduzierte den Strombedarf der Abgasventilatoren auf das Niveau bei der Inbetriebnahme von ca. 12 kWh/t Kli.

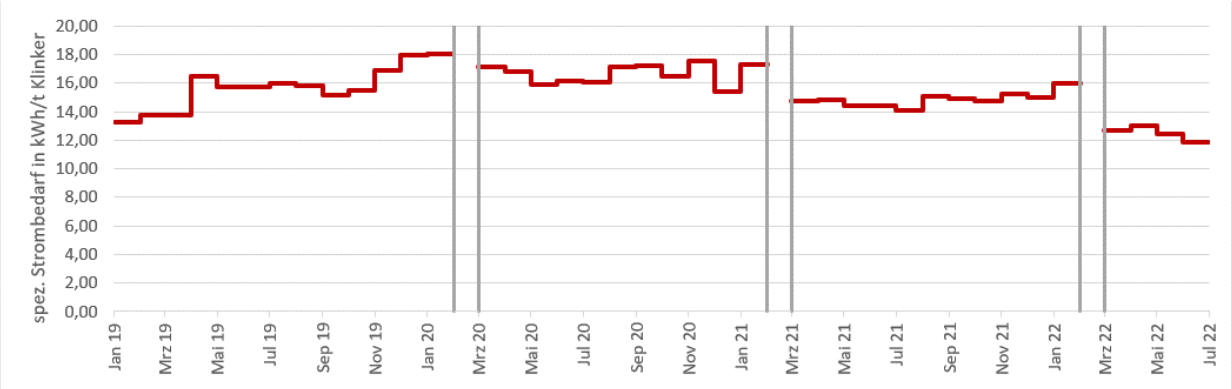


Bild 2-19 Entwicklung des spezifischen Strombedarfs der Abgasgebläse DeCONOx-Anlage

Die weiteren elektrischen Verbraucher wie Sperrluftventilator, Kühlluftventilator u.a. weisen eine elektrische Leistung von 370 kW und einen spezifischen Strombedarf von 3,2 kWh/t Kli. auf, wie in **Tabelle 2-1** dargestellt.

Tabelle 2-1 Elektrischer Energiebedarf der DeCONOx-Anlage

Aggregat	**elektr. Leistung [kW]**	**elektr. Energiebedarf [kWh/t Kli.]**
Abgasventilatoren DeCONOx	1.400	12,0
Verbraucher DeCONOx	370	3,2
Druckluft	30	0,3
Gesamt:	1.800	15,5

Der Druckluftbedarf der DeCONOx-Anlage führt zu einer weiteren Erhöhung der elektrischen Leistung um etwa 30 kW und einem spezifischen elektrischen Energiebedarf von 0,3 kWh/t Kli. Im Mittel steigt der elektrische Leistungsbedarf mit der DeCONOx-Anlage um 1.800 kW und führt zu einer Erhöhung des spezifischen elektrischen Energiebedarfs von 15,5 kWh/t Kli.

2.5.5 Reduktionsmittelbedarf

Vor Inbetriebnahme der DeCONOx-Anlage erfolgte die NO_x-Minderung durch das SNCR-Verfahren unter Einsatz 40 M.-%iger wässriger Harnstofflösung und 24,9 M.-%iger wässriger Ammoniaklösung. Der spezifische Reduktionsmittelbedarf vor Inbetriebnahme der DeCONOx lag bei ca. 8 l/t Kli. Für den DeCONOx-Betrieb kommt ausschließlich 24,9 M.-%ige Ammoniaklösung zum Einsatz. Das Ammoniak wird durch Verdampfen freigesetzt und in die abströmenden Türme der DeCONOx-Anlage vor dem Katalysator zudosiert. Seit Inbetriebnahme der DeCONOx-Anlage konnte der spezifische Reduktionsmittelbedarf durch die Anwendung des SCR-Verfahrens anstatt des SNCR-Verfahrens und durch die Ammoniakbereitstellung aus der Klärschlammtrocknung bis auf etwa 1 l/t Kli. gesenkt werden, wie in **Bild 2-20** dargestellt.

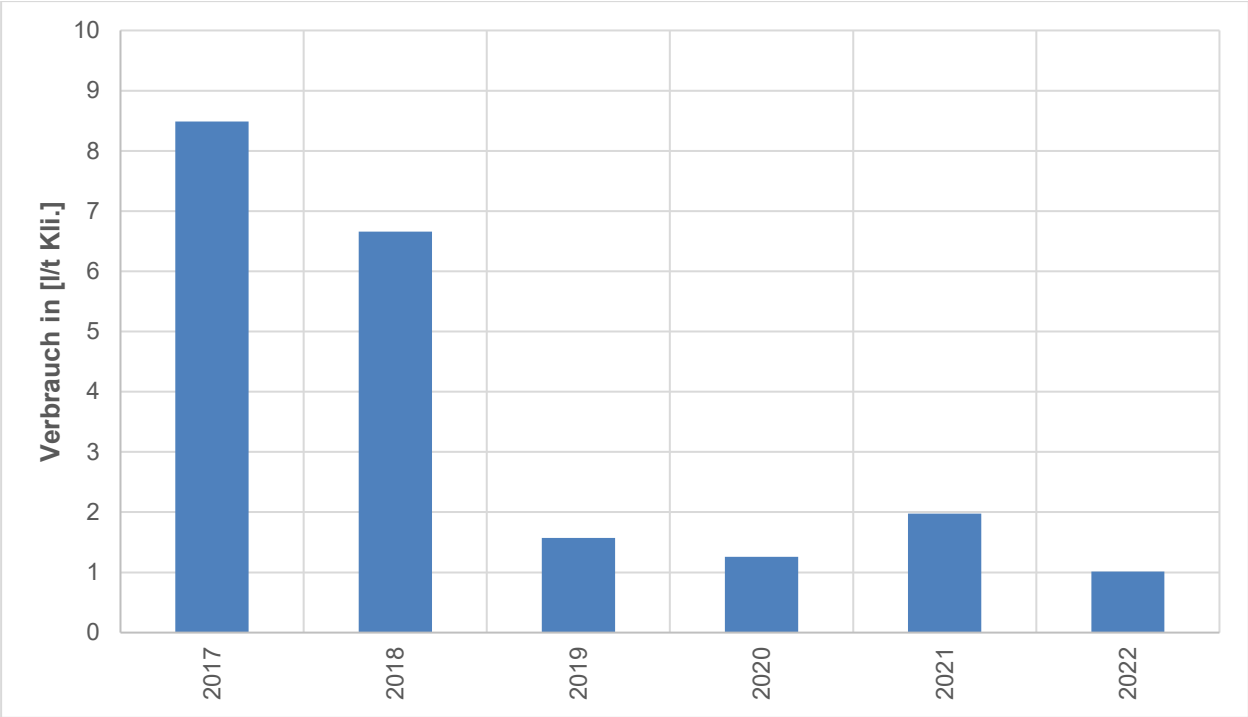


Bild 2-20 Spezifischer Reduktionsmittelbedarf der Ofenanlage

2.5.6 Spezifischer Erdgasverbrauch der DeCONOx-Anlage

Der Erdgasbedarf der DeCONOx-Anlage gliedert sich in den Verbrauch des Hauptbrenners sowie der Ness-Anlage und sind in **Bild 2-21** dargestellt. Als Ness-Anlage wird der in **Kap. 2.5.2** beschriebene Wärmeverschub mittels Thermalöl bezeichnet. Im April 2019 bis November 2019 konnte durch diesen Wärmeverschub der spezifische Erdgasverbrauch von ca. 42 kWh/t Kli. (Januar 2019 bis März 2019) auf bis zu 2,5 kWh/t Kli. im Juli 2019 verringert werden. Aufgrund der kontinuierlichen Verschlechterung der Wärmeübertragung am Reingaswärmetauscher (wie in **Kap. 2.5.3** beschrieben) erhöhte sich der spezifische Erdgasverbrauch wieder auf ca. 36,4 kWh/t Kli. Erst der Umbau und die Reinigung des Reingaswärmetauschers ermöglichte es, den spezifischen Erdgasverbrauch ab März 2022 um etwa 80 % auf ca. 7,5 kWh/t Kli. zu senken. Dies entspricht einer Leistung von ca. 730 kW.

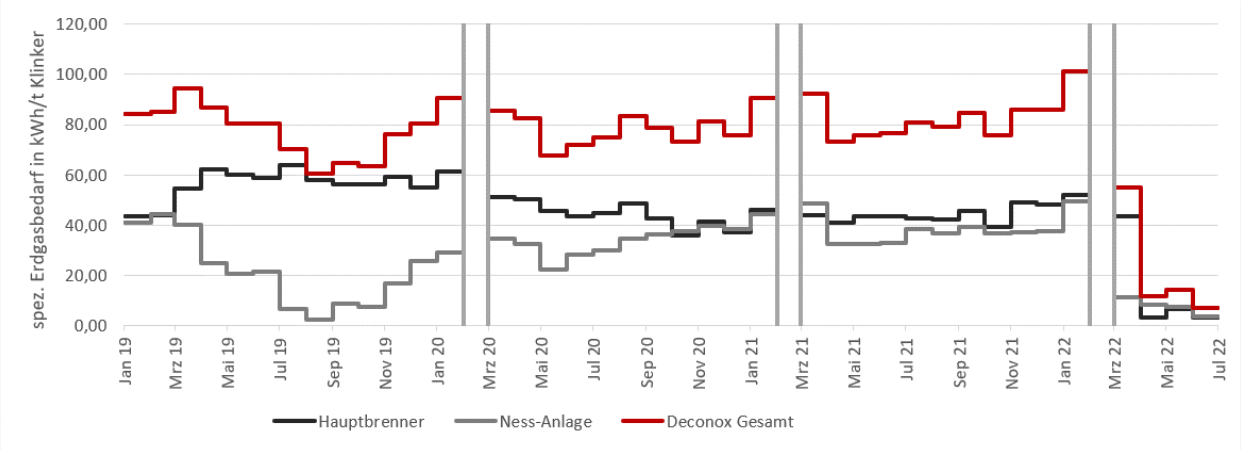


Bild 2-21 Entwicklung des spezifischen Erdgasverbrauchs der DeCONOx-Anlage

Am Hauptbrenner der DeCONOx-Anlage wird das Rohgas in der Brennkammer durch Verbrennung von zugefeuertem Erdgas auf ca. 850 °C erwärmt. Der Erdgasbedarf ist dabei abhängig von der Zusammensetzung und der Temperatur des zuströmenden Rohgases. Bis zur erhöhten CO-Erzeugung im April 2022 betrug der spezifische Erdgasverbrauch am Hauptbrenner ca. 48,9 kWh/t Kli. Mit dem Start des autothermen Betriebs (siehe **Kap. 2.5.7**) konnte dieser um über 90 % reduziert werden auf einen Wert von ca. 4,1 kWh/t Kli. Der spezifische Erdgasverbrauch seit April 2022 ist in nachfolgender **Tabelle 2-2** dargestellt.

Tabelle 2-2 Erdgasverbrauch der DeCONOx-Anlage April bis Juli 2022

Aggregat	thermische Leistung [kW]	spezifischer Erdgasverbrauch [kWh/t Kli.]
Hauptbrenner	470	4,1
Ness-Anlage	730	7,5
Gesamt:	1.200	11,6

Der spezifische Erdgasverbrauch der DeCONOx-Anlage konnte mit den beschriebenen Maßnahmen von insgesamt ca. 90,9 kWh/t Kli. auf ca. 11,6 kWh/t Kli. gesenkt werden; dies entspricht einer Reduzierung um ca. 87 %.

2.5.7 Autothermer Betrieb

Die thermische Nachverbrennung der Drehofenabgase erfolgt bei mehr als 850 °C im Bereich der Brennkammer der DeCONOx-Anlage. Die Verbrennung muss mit einem Brennstoff erfolgen, der rückstandsfrei verbrennt. In Allmendingen wird für diesen Zweck Erdgas eingesetzt, wobei der spezifische Verbrauch bereits im vorangegangenen Kapitel dargestellt ist. Der Erdgasbedarf für die thermische Oxidation in der Brennkammer verringert sich, wenn ausreichend hohe Konzentrationen an CO und TOC im Abgas der Drehofenanlage vorhanden sind. Steigen diese Konzentrationen so hoch an, dass phasenweise kein Erdgas für die Wärmegewinnung in der Brennkammer notwendig ist, spricht man vom ,,autothermen Betrieb“. In Allmendingen sind

für den autothermen Betrieb CO-Konzentrationen von ca. 3.500 mg/m³ und TOC-Konzentrationen von ca. 400 mg/m³ im Drehofenabgas notwendig. Um die erforderlichen Konzentrationen an CO und TOC im Abgas einstellen zu können, wurde zuerst die Aufgabe von Fertiggut (Brennstoff) der Schlammtrocknungsanlage getestet. Prinzipiell konnte mit der Aufgabe des Brennstoffes erste Erfolge zum autothermen Betrieb erzielt werden, allerdings mit der Konsequenz einer überstöchiometrischen Bildung von Ammoniak bei gleichzeitig unzureichendem Anteil von Stickstoffoxiden. Da die installierten Katalysatoren gemäß den beiden Summenreaktionen

$$4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O$$

und

$$2\,NO_2 + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 3\,N_2 + 6\,H_2O$$

wirken, kann es zu einem unvollständigen Umsatz von Ammoniak kommen. Dieses wird in den ausströmenden Katalysatorlagen unter bestimmten Bedingungen adsorbiert. Bei der Umschaltung der Strömungsrichtung wird das adsorbierte Ammoniak wieder resorbiert und mit dem Reingas ausgetragen. Dies führte zu erhöhten Emissionswerten von Ammoniak. Wie in **Kap. 2.5.1.2** bei der Darstellung der NH_3-Emissionen ersichtlich, wurden die Versuche gegen Ende des Jahres 2018 sowie zu Beginn des Jahres 2019 durchgeführt. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde die CO- und TOC-Erzeugung mittels eines Schlammgranulates aus der Trocknungsanlage verworfen. In weiteren Versuchen stellte sich heraus, dass durch die gezielte Zugabe von BGS im Bereich des Vorwärmerturms die benötigten Konzentrationen von CO und TOC gezielt eingestellt werden können - bei gleichbleibender Ammoniakkonzentration im Rohgas vor DeCONOx. **Bild 2-22** zeigt auszugsweise die zeitlichen TOC- und CO-Konzentrationsverläufe von einem Betriebstag. In Rot darstellt ist der Gasregler der Brennkammer. Im Verlauf des Tages gibt es nur wenige Phasen, in denen zusätzlich Erdgas für die thermische Oxidation notwendig ist. Die DeCONOx-Anlage lässt sich über mehrere Stunden autotherm betreiben. Durch Mitverfeuerung von Erdgas werden lediglich prozessbedingte Schwankungen in der CO- und TOC-Konzentration ausgeglichen.

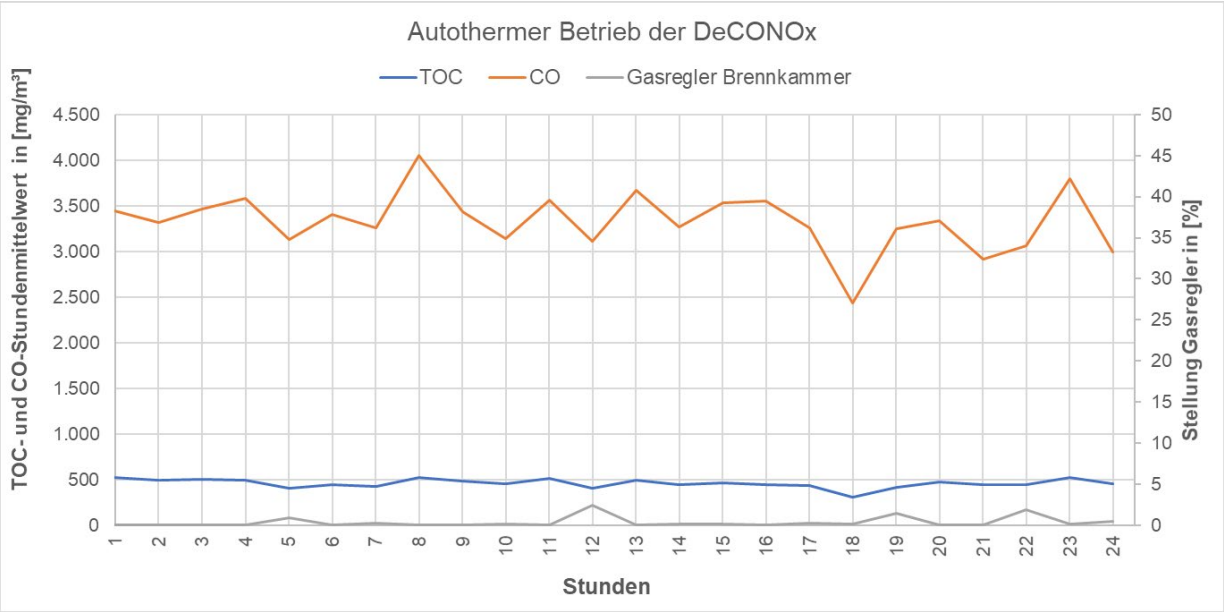


Bild 2-22 Zeitliche Verläufe der TOC- und CO-Abgaskonzentrationen über einen Betriebstag

2.5.8 Roh- und Reingasklappen

Bei der Projektierung der DeCONOx-Anlage wurde ein besonderes Augenmerk auf die 14 Klappen der Türme der DeCONOx-Anlage gelegt. Geringe Undichtigkeiten der Roh- und Reingasklappen können zu einem „Kurzschluss“ zwischen Roh- und Reingas führen, was wieder Konzentrationsspitzen im Reingas nach sich ziehen kann. **Bild 2-23** zeigt die vorgefertigten Anschlusskästen zwischen Roh-/Reingaskanal und Turm. **Bild 2-24** zeigt eine Klappe für die Roh- oder Reingasseite.

Bild 2-23 Anschlusskästen zwischen Roh-/Reingaskanal und Turm der DeCONOx-Anlage

Bild 2-24 Klappe für die Roh- oder Reingasseite der DeCONOx-Anlage

Vor Konzipierung und Installation der Klappen wurden im Technikum des Anlagenlieferanten das Lastspiel von mindestens 7.500 Betriebsstunden (ein Ofenbetriebsjahr ohne unterjährige Instandhaltungsmaßnahmen) simuliert. Der Test zeigte eine ausreichende Dichtigkeit, allerdings ist eine regelmäßige und sorgfältige Wartung von großer Bedeutung.

2.5.9 Standzeiten von Katalysatoren und Regeneratoren

In **Bild 2-25** ist der Deaktivierungsverlauf des Katalysators dargestellt. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante (k-Wert) wurden in regelmäßigen Abständen einzelne Katalysatorproben derselben Lage entnommen und untersucht. Die aktuelle Standzeit liegt bei über 30.000 Betriebsstunden. Laut Anlagenlieferant ist ab einem k-Wert zwischen 10 bis 14 m/h mit einem Austausch zu rechnen. Die Geschwindigkeitskonstante wird wie folgt berechnet und zeigt die Aktivität des Katalysators.

$$k = -\frac{V^{\circ}_{gas}}{A_{Kat}} * \ln(1 - \eta_{NO})$$

k = Aktivität [m/h]

$V^{\circ}_{gas} = Testvolumenstrom\ [\frac{m^3}{h}]$

$A_{Kat} = Katoberfläche\ -\ Testelement\ [m^2]$

$\eta_{NO} = NO\text{-}Umsatz\ Testbench\ []$

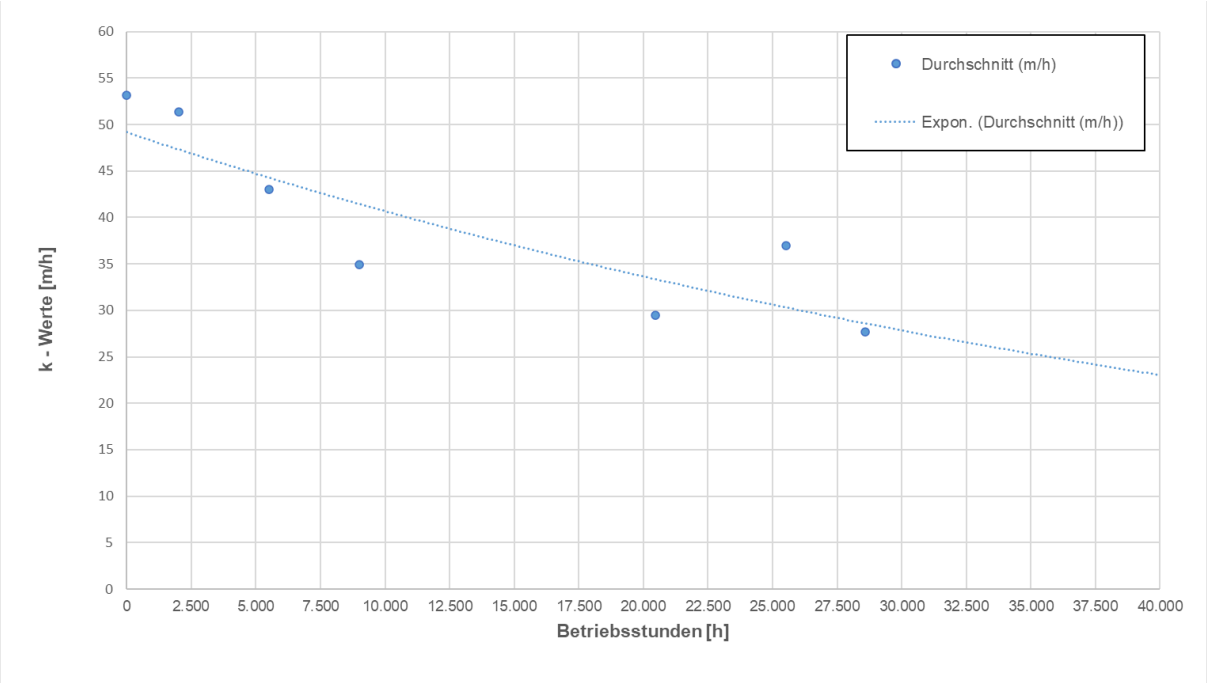


Bild 2-25 Zeitlicher Deaktivierungsverlauf des Katalysators der DeCONOx-Anlage

Ebenfalls wurde im Zuge der Winterrevisionen die komplette DeCONOx-Anlage, insbesondere die Regenerator- und Katalysatorlagen, auf Staubablagerungen untersucht. Da die DeCONOx-Anlage nach den Schlauchfilteranlagen betrieben wird, wurden keine wesentlichen Staubablagerungen festgestellt. Auf **Bild 2-26** ist der Blick auf die oberste Regeneratorlage eines Turms gerichtet. Es finden sich nur minimale Staubablagerungen. Eine weitere Zunahme oder ein Zusetzen von Regeneratoren oder Katalysatorelementen wurde bisher nicht festgestellt.

Bild 2-26 Draufsicht auf die oberste Regeneratorlage eines Turms

2.5.10 Verfügbarkeit

Wie aus dem **Kap. 2.5.1** anhand der zeitlichen Konzentrationsverläufe der Luftschadstoffe zu erkennen ist, hatte die DeCONOx-Anlage von Beginn an eine hohe Verfügbarkeit. Wesentliche Ursachen, die zu einem Abschalten der DeCONOx-Anlage und zu einem Bypass-Betrieb der Ofenanlage ohne DeCONOx geführt haben, waren folgende:

- mechanischer Schaden an den Lagern der beiden Hauptventilatoren der DeCONOx-Anlage
- sicherheitsgerichtete Abschaltungen aufgrund von Druck- bzw. Abgasvolumenstrom-schwankungen aus dem Ofensystem
- sicherheitsgerichtete Abschaltungen aufgrund von Unterschreitungen des Sauerstoff-gehaltes vor der DeCONOx-Anlage
- sicherheitsgerichtete Abschaltungen aufgrund von Unterschreitung / Überschreitung der Brennkammertemperatur

Allerdings war seit der Inbetriebnahme der DeCONOx-Anlage nur der Lagerschaden an den Hauptventilatoren sowie in 2020 und 2021 ein mehrtägiger Ausfall aufgrund der in **Kap. 2.5.3** beschriebenen Verkrustungen des Reingaswärmetauschers zu verzeichnen. Um in dieser Zeit die Produktion aufrechtzuerhalten, wurden neben unterjährigen Reinigungsarbeiten auch erste Umbauten vorgenommen, um den Reingaswärmetauscher teilweise umgehen („bypassen“) zu können. Dies hat wiederum in der zweiten Jahreshälfte 2021 zu einem erhöhten Erdgaseinsatz an der DeCONOx-Anlage bzw. an der Wärmeverschiebung geführt. Durch den erfolgreichen Umbau wurde im Jahr 2022 eine weitere Verbesserung des stabilen Betriebs der DeCONOx-Anlage erzielt. Unterschreitungen bzw. Überschreitungen der Brennkammertemperatur wurden durch Optimierungen an der Regelung des Erdgaseinsatzes bzw. des zudosierten Brennstoff-massenstroms für den autothermen Betrieb verbessert. In **Tabelle 2-3** ist die Verfügbarkeit der DeCONOx-Anlage dargestellt.

Tabelle 2-3 Anzahl Betriebstage und Verfügbarkeit der DeCONOx-Anlage

Jahr	Anzahl Produktionstage der Drehofenanlage	Anzahl DeCONOx-Betriebstage	Verfügbarkeit der DeCONOx-Anlage in [%]
2018	138	134	97
2019	311	307	99
2020	322	312	97
2021	298	288	97

Die Verfügbarkeit der DeCONOx-Anlage in 2018 ist ab Ende der Inbetriebnahme im August 2018 gerechnet. Durch die gesammelten Erfahrungen und einer vorausschauenden Wartungs- und Instandhaltungsstrategie sollte es gelingen, die Anlagenverfügbarkeit auf einem hohen Niveau zu halten. Dennoch sollten bestimmte Ersatzteile, wie beispielsweise Dichtleisten der Roh- und Reingasklappen bevorratet werden, um bei Schäden den Betrieb der Ofenanlage bei Stillstand der DeCONOx zu minimieren.

Trotzdem kann auch zukünftig nicht ausgeschlossen werden, dass während des Produktionsbetriebes der Drehofenanlage ein mehrtägiger Stillstand mit Begehung und Inspektion der DeCONOx-Anlage notwendig ist (siehe beispielsweise Reingaswärmetauscher). Dieser muss unabhängig von der möglichen Instandsetzungsmaßnahme gesehen werden, da alleine das Abkühlen und Wiederaufheizen der Anlage mehrere Tage in Anspruch nimmt. Eine deutliche Verkürzung der Abkühl- und Aufheizzeit ist im Hinblick auf die Arbeitssicherheit sowie die Beschädigung von Anlagenteilen (z.B. von Katalysatorelementen) nicht möglich.

Aus den in diesem Kapitel aufgezeigten Daten zur Verfügbarkeit der DeCONOx-Anlage und der An- und Abfahrzeiten sollte von der zuständigen Behörde eine geeignete Regelung über die zulässigen Stillstandszeiten der DeCONOx-Anlage festgelegt werden (wie auch bei SCR-Anlagen). In den Zeiträumen ohne Betrieb der DeCONOx-Anlage können nicht dieselben Grenzwerte eingehalten werden wie bei Betrieb der DeCONOx-Anlage. Für den Zeitraum des Demonstrationsvorhabens wurde daher eine Regelung vereinbart, nach der im Falle eines technisch nicht vermeidbaren Ausfalls der DeCONOx-Anlage auch ein vorübergehender alleiniger Betrieb der SNCR-Anlage bei geänderten Emissionsgrenzwerten zulässig wäre, um einen Weiterbetrieb der Ofenanlage ohne Schlammtrocknungsanlage zu ermöglichen (siehe **Tabelle 1-3** in **Kap. 1.2.3**).

2.6 Ergebnisse der Messkampagnen

2.6.1 NO_x-Minderung

Während des 1. und 2. Betriebsversuchs war die DeCONOx-Anlage noch nicht in Betrieb. Zu dieser Zeit wurde das SNCR-Verfahren zur NO_x-Minderung angewendet. Auch mit diesem Verfahren war es möglich, ein NO_x-Niveau im Bereich von bzw. unterhalb von 200 mg/m^3 einzuhalten. Diese waren aber häufig begleitet von erhöhten NH_3-Emissionen oder von weit mehr Emissionsspitzen, so dass eine sichere Einhaltung der neuen NH_3-Emissionsgrenzwerte von 30 (TMW) bzw. 60 mg/m^3 (HMW) damals nicht möglich war. Im nachfolgenden **Bild 2-27** sind die während des 1. Betriebsversuchs (Referenzmessung vor den Umbaumaßnahmen) gemessenen Emissionskonzentrationen von NO_x und NH_3 dargestellt (Halbstundenmittelwerte).

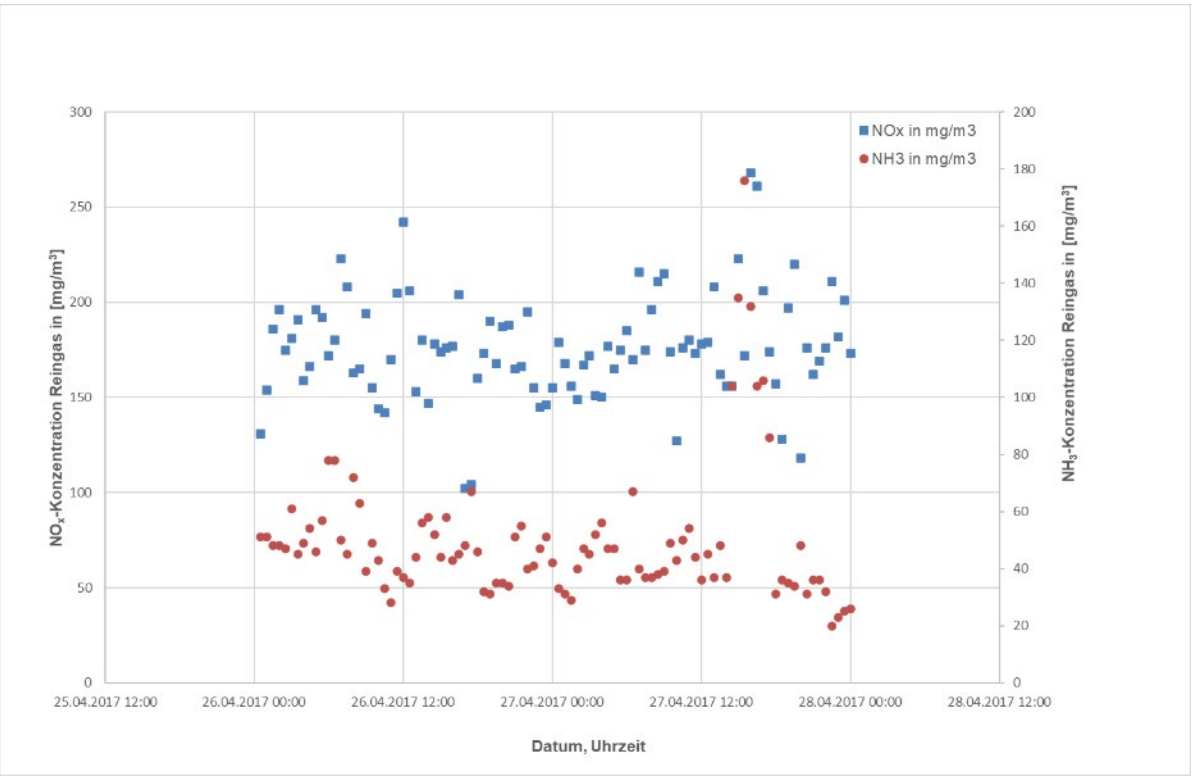


Bild 2-27 werksseitig gemessene NO_x- und NH_3-Emissionskonzentrationen (Darstellung von Halbstundenmittelwerten) während des 1. Betriebsversuchs (Referenzmessung vor den Umbaumaßnahmen)

Vor dem dritten Betriebsversuch wurde die DeCONOx-Anlage in Betrieb genommen. Somit wurden bei dem dritten, vierten und fünften Betriebsversuch Messungen an der DeCONOx-Anlage durchgeführt und die erreichte NO_x-Minderung ermittelt. Im Rahmen dieser Messungen wurde auch die Abgaskonzentration von NH_3 vor der DeCONOx-Anlage und im Reingaskamin gemessen. Für die Beurteilung der katalytischen NO_x-Minderung sind diese Messungen relevant, da NH_3 als Reduktionsmittel bei der SCR-Reaktion fungiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der nachfolgenden **Tabelle 2-4** zusammengestellt.

Tabelle 2-4 Ergebnisse der kontinuierlichen NO_x- und NH_3-Messungen an den Messstellen „vor DeCONOx“ und „Reingaskamin“ während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebs-versuch	Konzentration vor DeCONOx in [mg/m³] ***		Konzentration im Reingaskamin in [mg/m³] ***		NO_x-Minderung in [%]
	NO_x (als NO_2)	NH_3	NO_x (als NO_2)	NH_3	
BV1 (Referenzmessung)			172 *	44 *	
BV2			181 *	30 *	
BV3	884 **	16 **	185 *	2,2 *	79
BV4	655 **	138 **	135 *	3,0 *	79
BV5	969	214	181 *	21 *	81

* Werksmessung; Werte bez. auf 10 % O_2
** VDZ-Messung; Werte bez. auf 10 % O_2
*** Ø-Werte von den Messtagen

Das NO_x-Niveau vor der DeCONOx-Anlage lag im Bereich von ca. 650 bis 970 mg/m^3. Im Mittel reichte eine ca. 80 %ige NO_x-Minderung aus, um den Grenzwert von 200 mg/m^3 (TMW) sicher einzuhalten. Die NH_3-Konzentration vor der DeCONOx-Anlage wurde durch den Betrieb der Klärschlammtrocknungsanlage maßgeblich beeinflusst. Bei dem dritten Betriebsversuch war die Trocknungsanlage noch nicht in Betrieb, so dass vor der DeCONOx-Anlage nur niedrige NH_3-Konzentrationen im Bereich von 16 mg/m^3 auftraten. Während des vierten und fünften Betriebsversuchs wurde jedoch bei der Klärschlammtrocknung NH_3 freigesetzt, was sich in deutlich höheren NH_3-Konzentrationen vor der DeCONOx-Anlage zeigte.

2.6.2 Ergebnisse von SO_2-Messungen

Die SO_2-Emissionskonzentration lag bei allen Betriebsversuchen auf einem sehr niedrigen Niveau mit Werten um 10 mg/m^3 oder sogar noch deutlich darunter (siehe **Tabelle 2-5**). Die DeCONOx-Anlage war erst ab der dritten Messkampagne in Betrieb, so dass von der Messstelle „vor DeCONOx“ erst ab diesem Zeitpunkt Daten vorliegen. Auch vor der DeCONOx-Anlage ist das SO_2-Niveau niedrig, wobei im Direktbetrieb wie nicht anders zu erwarten höhere Werte gemessen wurden als im Verbundbetrieb. Verschiedene Optimierungsmaßnahmen an der DeCONOx-Anlage hatten das Ziel, Abscheidungen von Ammoniumsulfat und Ammoniumhydrogensulfat zu vermeiden. Ein niedriges oder nur moderates SO_2-Niveau in dem eintretenden Gasstrom begünstigt diese Zielsetzung, da anderenfalls die Gefahr von Ausfällen steigt und eine Reinigung der Katalysator- und Regeneratorelemente erforderlich ist.

Tabelle 2-5 Ergebnisse der SO_2-Messungen an den Messstellen „vor DeCONOx“ und „Reingaskamin“ während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	SO_2-Konzentration in [mg/m^3] ***	
	vor DeCONOx	Kamin
BV1		12
BV2		< 1
BV3	27 (DB) / 2 (VB)	5
BV4	/	< 1
BV5	44	13

*** Ø-Werte von den Messtagen

2.6.3 Minderung von organischen Abgaskomponenten und von CO

Neben der katalytischen NO_x-Minderung ist eine zweite Zielsetzung des DeCONOx-Prozesses der oxidative Abbau von organischen Verbindungen in der Brennkammer der Anlage. Gleichzeitig erfolgt auch eine Oxidation von CO. Die Ergebnisse der Messungen von C_{ges} und CO an den Messstellen „vor DeCONO$_x$“ und „Reingaskamin“ sind in **Tabelle 2-6** und **Tabelle 2-7** zusammengestellt.

Tabelle 2-6 Ergebnisse der C_{ges} vor und nach (Reingaskamin) der DeCONOx-Anlage während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	Abgaskonzentration in [mg C/m³] (N., tr., 10 % O_2) ***		Minderungsrate in [%]
	vor DeCONOx **	Reingaskamin *	
BV1 (Nullmessung)		40	
BV2		35	
BV3	29	2,3	92
BV4	87	2,3	97
BV5	560	4,6	99

* Werksmessung; Werte bez. auf 10 % O_2
** VDZ-Messung; Werte bez. auf 10 % O_2
*** Ø-Werte von den Messtagen

Bei der Komponente Gesamtkohlenstoff wurde bei Betrieb der DeCONOx-Anlage eine hohe Minderungsrate von über 90 % erreicht. Damit war es möglich, ein Emissionsniveau unter 10 mg/m³ zu erreichen. Es ist erkennbar, dass nach Abschluss der Optimierungsarbeiten zur CO-Erzeugung im Vorwärmen auch eine wesentlich höhere C_{ges}-Konzentration vor der DeCONOx-Anlage resultierte. Auch unter diesen Bedingungen wurde eine Minderungsrate von 99 % erreicht.

Auch bei den CO-Messungen zeigte sich, dass das modifizierte Konzept zur CO-Erzeugung im Vorwärmer auch erhebliche Auswirkungen auf die Eintrittskonzentration in die DeCONOx-Anlage hatte. Dementsprechend wurde bei dem fünften Betriebsversuch eine CO-Konzentration von über 5.200 mg/m³ vor Eintritt in die DeCONOx-Anlage gemessen, die aber in der Brennkammer zu 99 % gemindert wurde. Die bisher vorliegenden Ergebnisse legen nahe, dass ein Emissionsniveau unter 100 mg/m³ sicher erreicht werden kann.

Tabelle 2-7 Ergebnisse der CO-Messungen vor und nach (Reingaskamin) der DeCONOx-Anlage während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	Abgaskonzentration in [mg/m³] (N., tr., 10 % O_2) ***		Minderungsrate in [%]
	vor DeCONOx **	Reingaskamin *	
BV1 (Nullmessung)		318	
BV2		139	
BV3	234		> 99
BV4	486	38	92
BV5	5.247	50	99

* Werksmessung; Werte bez. auf 10 % O_2
** VDZ-Messung; Werte bez. auf 10 % O_2
*** Ø-Werte von den Messtagen

Neben CO und dem Summenparameter C_{ges} wurden weitere organische Einzelverbindungen und Summenparameter, u.a. auch von hochtoxischen organischen Verbindungen bzw. Verbindungsklassen, gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Die Ergebnisse der BTXE-Messungen sind in **Tabelle 2-8** (als Summenwert) zusammengestellt. Für die Ofenanlage des Werks Allmendingen wurde ein Grenzwert von 5 mg/m^3 für die Einzelkomponente Benzol festgelegt. Darüber hinaus ist ein Zielwert von 1 mg/m^3 anzustreben. Durch den Betrieb der DeCONOx-Anlage kann offenbar eine hohe Minderung der aromatischen Kohlenwasserstoffe erreicht werden. Eine Einhaltung des aktuellen Grenzwertes und auch des Zielwertes liegt demnach im Bereich des Möglichen.

Tabelle 2-8 Abgaskonzentration von BTXE vor und nach (Reingaskamin) der DeCONOx-Anlage während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	**Abgaskonzentration (Summe BTXE excl. BG*) in [mg/m^3] (N., tr., 10 % O_2)**		**Minderungsrate in [%]**
	vor DeCONOx	**Reingaskamin**	
BV1 (Nullmessung)		3,4	
BV2			
BV3	3,0	0,12	96
BV4	2,5		
BV5	108	0,8	> 99

* BG. Bestimmungsgrenze

Für die Komponente Formaldehyd wurde im Verlaufe des Projekts ein Grenzwert von 5 mg/m^3 festgelegt. Die Messungen ergaben sehr hohe Minderungsrate von über 99 % für diese Abgaskomponente (siehe **Tabelle-2-9**), so dass der Grenzwert sicher eingehalten wird.

Tabelle-2-9 Abgaskonzentration von Formaldehyd vor und nach (Reingaskamin) der DeCONOx-Anlage während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	**Abgaskonzentration in [mg/m^3] (N., tr., 10 % O_2)**		**Minderungsrate in [%]**
	vor DeCONOx	**Reingaskamin**	
BV1 (Nullmessung)		1,5	
BV2			
BV3	5,6	< 0,1	> 99
BV4	9,9		
BV5	46	0,03	> 99

Vergleichende Messungen der Komponente Methan vor und nach der DeCONOx-Anlage wurden nur bei dem dritten Betriebsversuch durchgeführt. Auch bei dieser Komponente wurde eine sehr hohe Minderungsrate von 98 % gemessen (siehe **Tabelle 2-10**).

Tabelle 2-10 Abgaskonzentration von Methan vor und nach (Reingaskamin) der DeCONOx-Anlage während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	Abgaskonzentration in [mg/m³] (N., tr., 10 % O_2)		Minderungsrate in [%]
	vor DeCONOx	Reingaskamin	
BV1 (Nullmessung)		10	
BV2			
BV3	11	0,2	98
BV4	34	/	/
BV5			

Für die hochtoxischen Dioxine und Furane (PCDD/F) und die Stoffklasse der PCB gilt bereits seit langer Zeit ein Gesamtgrenzwert von 0,1 ng/m³. Dieser Wert wird vom Werk Allmendingen (siehe **Tabelle 2-11**) sicher eingehalten. Die vergleichenden Messungen vor und nach der DeCONOx-Anlage zeigen eine hohe Abbaurate für diese Verbindungsklasse. Die bei allen Messungen gefundenen Konzentrationen liegen um Größenordnungen unterhalb des Grenzwertes der 17. BImSchV.

Die Stoffklasse der polychlorierten Biphenyle (PCB) ist in dem Grenzwert von 0,1 ng/m³ ebenfalls enthalten. Ähnlich wie bei den PCDD/F-Messungen wurde auch für diesen Summenparameter eine sehr hohe Abbaurate festgestellt (siehe **Tabelle 2-11**).

Tabelle 2-11 Abgaskonzentration von PCDD und PCB vor und nach (Reingaskamin) der DeCONOx-Anlage; Werte bezogen auf 10 % O_2 während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	Abgaskonzentration in [ng TE/m³] (N., tr., 10 % O_2) (excl. BG*)		Minderungsrate in [%]
	vor DeCONOx	Reingaskamin	
PCDD/F:			
BV1 (Nullmessung)		0,000025	
BV2			
BV3	0,000028	0,0000098	65
BV4	0,000095		
BV5	0,00425	0,00028	93
PCB (nach WHO):			
BV1 (Nullmessung)		0,0000044	
BV2			
BV3	0,0000071		
BV4	0,0003	/	/
BV5	0,00425	0,000005	>99

* Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) wurden nicht berücksichtigt

Für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ist von Zementwerken kein Grenzwert als Summenwert einzuhalten (nur die Einzelkomponente Benzo(a)pyren wird im

Summengrenzwert für Schwermetalle und krebserzeigende Stoffe berücksichtigt). Den größten Anteil an diesem Summenwert hat in der Regel die Komponente Naphthalin. Das karzinogene Benzpyren macht in der Regel nur einen sehr kleinen Teil dieser Emissionen aus. Die bei den Betriebsversuchen durchgeführten Messungen zeigen eine hohe Abbaurate für diese Stoffklasse (siehe **Tabelle 2-12**). Das Emissionsniveau liegt dementsprechend auch deutlich niedriger als bei den Referenzmessungen zu Beginn des Projekts.

Tabelle 2-12 Abgaskonzentration von PAK vor und nach (Reingaskamin) der DeCONOx-Anlage; Werte bezogen auf 10 % O_2 während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	**Abgaskonzentration in [µg/m³] (N., tr., 10 % O_2) (Summe PAK excl. BG*)**		**Minderungsrate in [%]**
	vor DeCONOx	**Reingaskamin**	
BV1 (Nullmessung)		171	
BV2			
BV3	73	4,3	94
BV4	192		
BV5	309	23	93

* BG: Bestimmungsgrenze

Darüber hinaus wurden bei den durchgeführten Betriebsversuchen auch die Abgaskonzentrationen von polychlorierten Benzolen (PCBz), Phenolen (PCPh) und Naphthalinen (PCN) gemessen. Für alle drei Stoffklassen wurden sehr hohe Abbauraten bei Betrieb der DeCONOx-Anlage festgestellt (siehe **Tabelle 2-13**).

Tabelle 2-13 Abgaskonzentration von PCBz, PCPH und PCN vor und nach (Reingaskamin) der DeCONOx-Anlage während der durchgeführten Betriebsversuche

Betriebsversuch	Abgaskonzentration in [µg TE/m³] (N., tr., 10 % O_2) (excl. BG)		Minderungsrate in [%]
	vor DeCONOx	Reingaskamin	
PCBz:			
BV1 (Nullmessung)		0,4	
BV2			
BV3	0,42	0,5	
BV4	0,67	/	/
BV5	2,8	0,043	98,5
PCPh:			
BV1 (Nullmessung)		0,023	/
BV2			
BV3	n.b.	n.b.	
BV4	0,015	/	/
BV5	0,031	n.n.	> 99
PCN:			
BV1 (Nullmessung)		8,41	
BV2			
BV3	4,04	5,24	n.b.
BV4	8,42	/	/
BV5	11,7	0,038	> 99

2.7 An- und Abfahrvorgänge

Der Aufheizprozess vor der Inbetriebnahme der DeCONOx-Anlage muss rechtzeitig nach dem Zünden und Aufheizen der Ofenanlage erfolgen. Dabei muss ebenfalls der Thermalölkreislauf rechtzeitig mit dem Erdgasbrenner aufgeheizt werden. Das Aufheizen der DeCONOx-Anlage erfolgt mittels Erdgasbrenner und Frischluft. Dabei wird die Energie durch die jeweiligen Brenner der sieben Türme der Brennkammer zugeführt. Um Schäden an den Regeneratoren zu verhindern, sollte die Aufheizkurve nicht zu steil gewählt werden. Sobald eine bestimmte Temperatur am Katalysator erreicht ist, sodass das Risiko einer Deaktivierung durch Maskierung minimiert ist, und die Brennkammertemperatur über 850 °C liegt, kann die DeCONOx-Anlage mit Rauchgas beaufschlagt werden. Die Ammoniakeindüsung für die Verdampfung startet ab einer Temperatur von mindestens 250 °C.

Die Integration der DeCONOx-Anlage in den Abgasweg des Ofensystems kann verschiedene Auswirkungen haben. Dies ist insbesondere der Fall, wenn das System der DeCONOx-Anlage nicht frei durchströmt wird und die Ventilatoren einen hohen Druckverlust überwinden müssen. Dies ist der Fall bei Druckschwankungen im Ofensystem (bspw. ungeplanter Ausfall der Trocknungsanlage) oder Schwankungen des O_2-Gehalts vor der DeCONOx-Anlage (bspw. Brennstoffausfall). Aufgrund der integrierten sicherheitsgerichteten Steuerung kommt es in einem derartig gelagerten Fall zum kontrollierten Abfahren der DeCONOx-Anlage. Bei Ausfall der

DeCONOx-Anlage erfolgt die Klassierung der Komponenten NO_x, NH_3, CO und C_{ges} in einer Sonderklasse des Messwertrechners. Bevor die DeCONOx-Anlage wieder mit Rauchgas beaufschlagt werden kann, muss diese mit Frischluft gespült werden. Dies soll Schäden am Katalysator aufgrund von Kondensatbildung verhindern. Nach Beendigung des Spülvorganges kann die Anlage wieder aufgeheizt und in das Ofensystem integriert werden. Um einen Betrieb der Ofenanlage auch ohne DeCONOx gewährleisten zu können, sind die Ein- und Austrittsklappen mit Sperrluft beaufschlagt, sodass kein Rauchgas in die DeCONOx-Anlage eindringen kann.

2.8 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen

2.8.1 Umbau Reingaswärmetauscher

Der Reingaswärmetauscher der DeCONOx-Anlage wies seit der Inbetriebnahme einen kontinuierlich steigenden Druckverlust auf. Ursächlich hierfür waren Ablagerungen im Inneren der Register (siehe **Bild 2-28**). Diverse Reinigungsverfahren (trocken, nass und chemisch) der im eingebauten Zustand befindlichen Wärmeregister führten zu keiner Reduzierung des Druckverlustes, da aufgrund der Registertiefe diese nicht durchdrungen werden konnte.

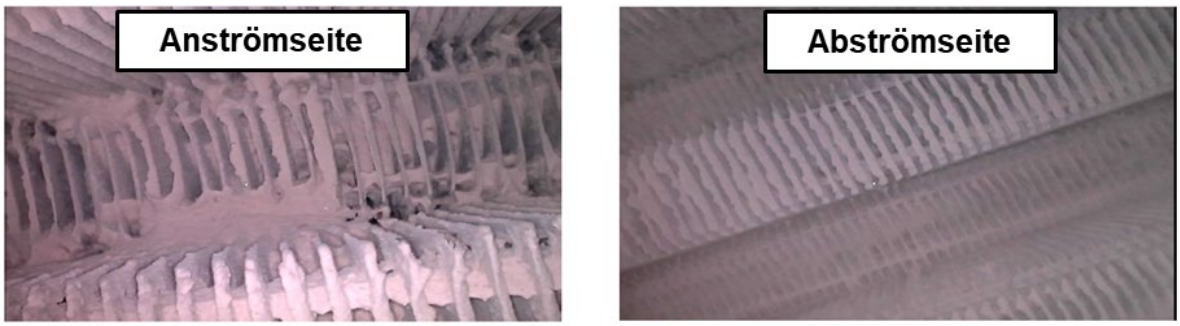


Bild 2-28 Ablagerungen auf der Anström- und Abströmseite des Reingaswärmetauschers

Die Analyse der Ansätze zeigte, dass der kristalline Teil vorwiegend aus Calciumsulfatphasen (d.h. Anhydrit ($CaSO_4$), Bassanit ($CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$) und Gips ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$)) besteht. Der Anteil der Calciumsulfatphasen ist abhängig von dem jeweils durchlaufenen Prozesstemperaturregime und/oder der spezifischen Feuchtigkeitsexposition nach Herunterfahren der Anlage. Daneben liegen Hämatit, Calcit, Quarz und Bannermanit im einstelligen bzw. kleinen einstelligen Prozentbereich vor. Des Weiteren wurden in der chemischen Analyse hohe Anteile von ZnO gefunden.

Auf Basis der Analysenergebnisse kann abgeleitet werden, dass der carbonatische Anteil von nicht abgeschiedenen Filterstaub durch Schwefeloxid zu Calciumsulfat gewandelt wird (Gesamtreaktionsgleichung (1).

$$CaCO_3 + SO_2 + 0{,}5\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2\ H_2O + CO_2 \qquad (1)$$

Die Bruttoreaktionsgleichung (1) kann nach den beiden nachfolgend genannten Reaktionspfaden ablaufen.

Reaktionspfad A:

$SO_2 + 0{,}5\ O2 \rightarrow SO_3$ (A1)

$CaCO_3 + SO_3 + 2\ H_2O \rightarrow CaSO_4 \bullet 2\ H_2O + CO_2$ (A2)

Reaktionspfad B:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (B1)

$CaO + SO_2 + 2\ H_2O \rightarrow CaSO_3 \bullet 2\ H_2O$ (B2)

$CaSO_3 \bullet 2\ H_2O + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CaSO_4 \bullet 2\ H_2O$ (B3)

In fossil befeuerten Kraftwerken läuft die Rauchgasentschwefelung auch durch direkte Konvertierung von $CaCO_3$ mit schwefliger Säure (H_2SO_3) und anschließender Oxidation des intermediär gebildeten $CaSO_3 \bullet 2\ H_2O$ ab. Würde dieser Reaktionspfad in der DeCONOx-Anlage ablaufen, müssen die Ablagerungen bereits am Rohgaswärmetauscher der DeCONOx-Anlage zu finden sein.

Es ist die Verfahrensführung der DeCONOx-Anlage, welche die Bildung von Calciumsulfat-Ablagerungen sowohl nach *Reaktionspfad A* wie auch *B* ermöglicht.

Reaktionspfad A ist möglich, da DeNOx-Katalysatoren die katalytische Oxidation von SO_2 zu SO_3 bei Temperaturen ab ca. 400 °C ermöglichen (Arbeitstemperatur konventioneller DeCONOx-Katalysatoren: 320 °C bis 440 °C). Typische SO_2-Umsetzungsrade an SCR-Katalysatoren liegen im Bereich von 1 bis 5 %. Bei einer SO_2-Rohgaskonzentration von 20 mg/m³, beträgt die umgesetzte SO_2-Konzentration zumindest 0,25 mg/m³ und ist bei hohen Umsetzungsraten gemäß Reaktionsgleichung A2 ausreichend, um die gefundenen Ablagerungen zu bilden.

Die Wandlung von $CaCO_3$ zu $CaSO_4$ erfolgt entweder vor oder nach der Brennkammer, da ausschließlich bei Temperaturen bis ca. 500 °C das chemische Gleichgewicht auf Seiten des SO_3 liegt. Bei Temperaturen von ca. 900 °C (Brennkammertemperatur) liegt das chemische Gleichgewicht auf Seiten des SO_2.

Durch die Entsäuerung des Calciumcarbonats in der Brennkammer (870 °C) wird die Voraussetzung für *den Reaktionspfad B* geschaffen. Anschließend kann die Umsetzung des gebildeten Branntkalks gemäß Gleichung B2 und B3 als Gas-Fest- und/oder Flüssig-Fest-Reaktion erfolgen.

Die gefundenen hohen ZnO- und Fe_2O_3-Gehalte zeigen eine oxidative Korrosion des Wärmetauschers auf. Die vor Korrosion schützende Verzinkung kann unter den vorliegenden Prozessbedingungen als chemisch instabil betrachtet werden und zu einer amorphen ZnO-Phase gewandelt werden. Der darunter freiliegende Stahl kann dadurch beginnen zu rosten. Das in den Analysen gefundene Hämatit bestätigt den degenerativen Prozess. Eine chemische Wäsche mit der für Zink und Eisen korrosiven Methansulfonsäure zur Beseitigung der Calciumsulfat-Ablagerungen kann ebenfalls das Korrosionspotential erhöhen.

Sowohl durch die Staubablagerungen als auch durch die Korrosion der Lamellen des Wärmetauschers wird der Wärmeübertagungskoeffizient herabgesetzt und somit der Wirkungsgrad des Wärmetauschers gemindert. Die Analysen zeigen, dass der Wärmetauscher der DeCONOx-Anlage in bestimmten Belastungsfällen eine verringerte Korrosionsstabilität aufweist.

Die Bildung der Ablagerungen kann nur durch eine ausbleibende Entsäuerung des Reaktionspartners Calciumcarbonat oder einer ausbleibenden SO_3-Bildung verhindert werden. Im ersten Fall müsste die Temperatur der Brennkammer herabgesetzt werden, währenddessen im zweiten Fall dies für die DeNOx-Katalysatoren notwendig wäre. Auf beide Temperaturen kann kein Einfluss genommen werden. Ebenfalls kann die aktuelle Staub- und SO_2-Konzentration in der derzeit vorhandenen Abgaszusammensetzung nicht beeinflusst werden.

Aus diesen Gründen müsste eigentlich die Oberfläche des Wärmetauschers reduziert und/oder die Zugänglichkeit zu dessen Oberflächen verbessert werden. Da aber die Verringerung der Oberfläche zu einer verringerten Effizienz des Wärmetauschers führt, wurde im Rahmen des Demonstrationsprojektes „DeCONOx“ die wirtschaftlich und technisch attraktivste Lösung gewählt, nämlich durch Vergrößerung der Wärmetauscherbündel-Abstände eine verbesserte Zugänglichkeit zur vollumfänglichen Reinigung zu schaffen (s.a. **Bild 2-30**). Folglich wurde in der Winterrevision der Drehofenanlage im Frühjahr 2022 der vollständige Aus-, Um- und Einbau des Wärmetauschers auf der Reingasseite durchgeführt. Zur maximal einmaligen Reinigung pro Betriebsjahr und dadurch notwendigen Zugänglichkeit wurde der Reingaswärmetauscher wie in **Bild 2-29** schematisch dargestellt umgebaut.

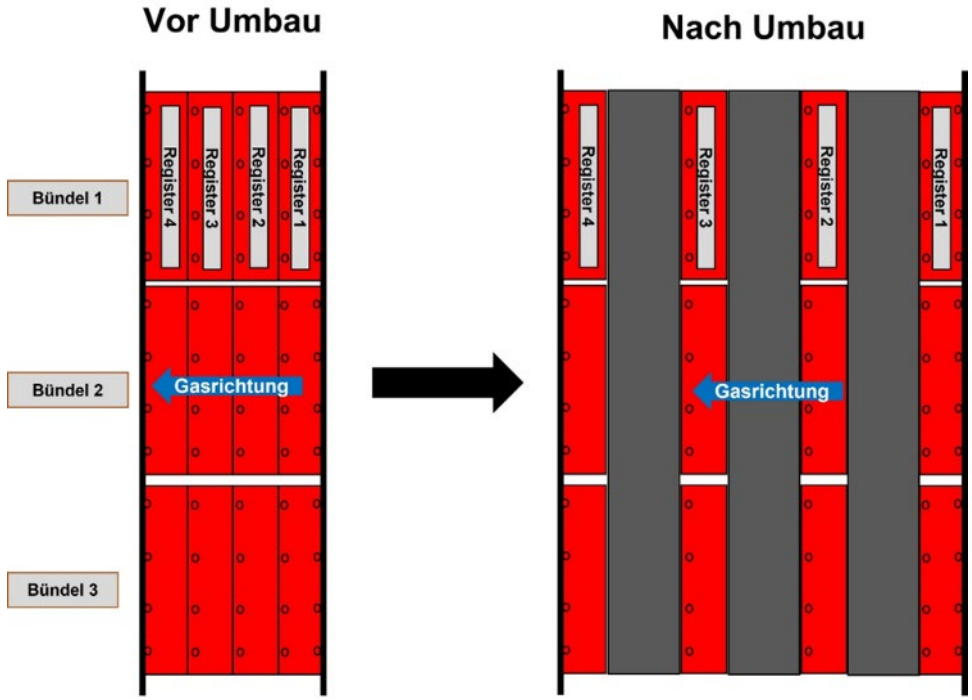


Bild 2-29 Schematische Darstellung des Reingaswärmetauschers vor und nach dem Umbau

Bild 2-30 Ausbau Reingaswärmetauscher und Zwischenraum nach konstruktiver Änderung

Nach Wiederinbetriebnahme der Anlage stellte sich ein deutlich reduzierter Druckverlust der Anlage ein, wie bereits in **Kap. 2.5.3** anhand von **Bild 2-18** gezeigt wurde.

3 XMercury

3.1 Zeitplanung

Nachdem die grundsätzliche Entscheidung getroffen wurde, die Verfahrenskombination zu installieren, wurde im Mai 2016 zusammen mit der DeCONOx-Anlage die XMercury-Anlage bestellt. Die österreichische Firma Scheuch GmbH wurde mit der Lieferung und Montage der Anlage beauftragt. Das Unternehmen hatte eine erste XMercury-Anlage in einem Zementwerk in Österreich montiert und in Betrieb genommen, sodass erste Erfahrungen mit dem Bau und dem Betrieb vorlagen.

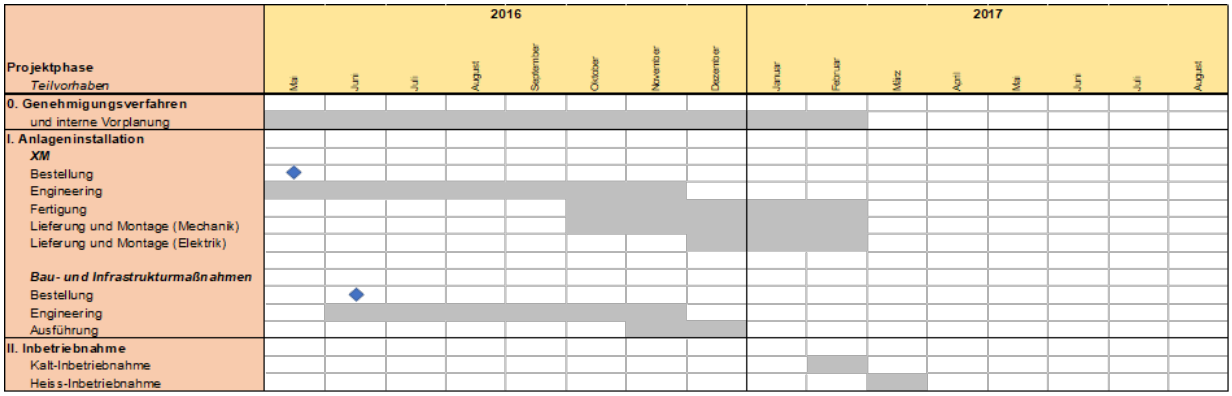


Bild 3-1 Zeitplanung der Bau- und Inbetriebnahmephase der XMercury-Anlage

Die ursprüngliche Inbetriebnahme der Anlage war für Frühjahr 2017 geplant (siehe **Bild 3-1**). Die tatsächliche Inbetriebnahme der XMercury-Anlage erfolgte ab Mai 2018, d.h. ca. 12 Monate später. Die Verzögerung hatte neben genehmigungsrechtlichen und verfahrenstechnischen Fragestellungen zusätzliche bauliche Herausforderungen als Gründe.

3.2 Bau und Montage

Die Fertigung und Vormontage einzelner Anlagenkomponenten wurde im Sommer 2016 begonnen. Der Bau der Anlage startete im Herbst 2016 mit ersten Bau- und Infrastrukturmaßnahmen. Aufgrund der Installation der XMercury-Anlage in den vorhandenen Wärmetauscherturm waren sehr umfangreiche Planungsschritte nötig. Eine der größten Herausforderungen dabei war die statisch korrekte Integration der einzelnen Anlagenteile in den vorhandenen Wärmetauscherturm ohne Einschränkung der Verkehrswege und Zugänglichkeiten. Unter anderem hat diese Maßnahme deutlich mehr personelle und technische Kapazitäten in Anspruch genommen als vorab kalkuliert. Dies trifft auch auf die notwendige bauliche Maßnahme sowie die Montagezeit zu. Die notwendigen Arbeiten für die Einbindung der XMercury-Anlage in den Steigschacht und Abgasweg der Drehofenanlage wurden im Winterstillstand 2017 durchgeführt. In **Bild 3-2** ist die integrierte XMercury-Anlage dargestellt.

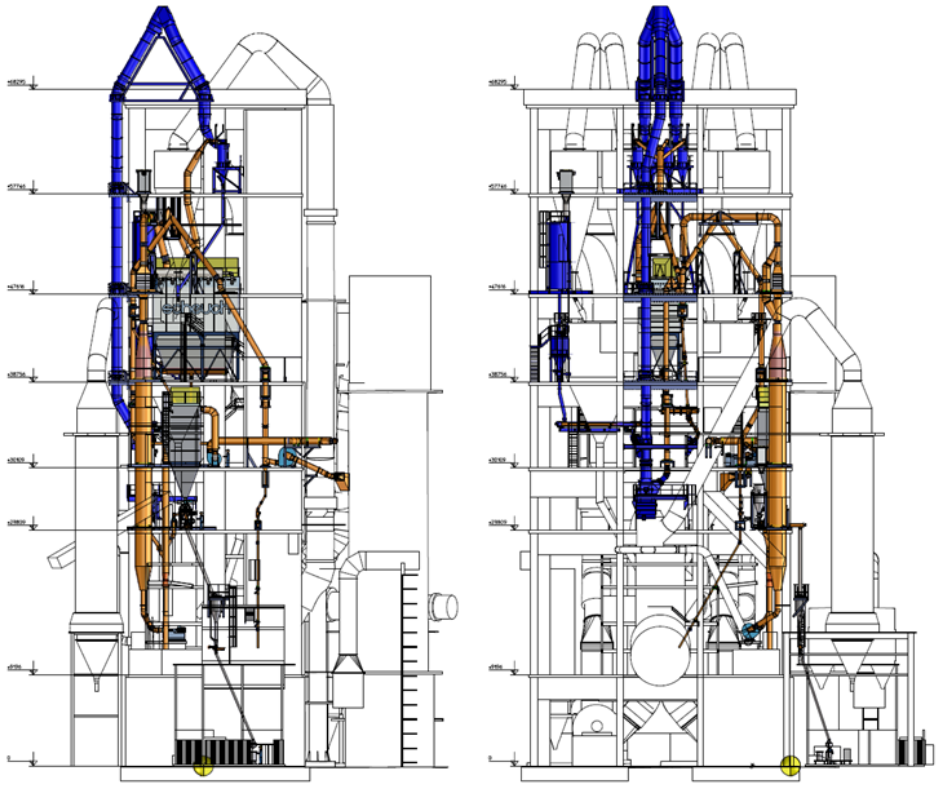


Bild 3-2 Einbindung der XMercury-Anlage in den Wärmetauscherturm der Ofenanlage

Ebenfalls wurde im Jahr 2017 damit begonnen, den neuen Bereich für das Handling der kontaminierten Aktivkohle zu planen und aufzubauen. **Bild 3-3** zeigt einen Blick in den Bereich für das sichere Abfüllen und Verpacken der Hg-beladenen Aktivkohle.

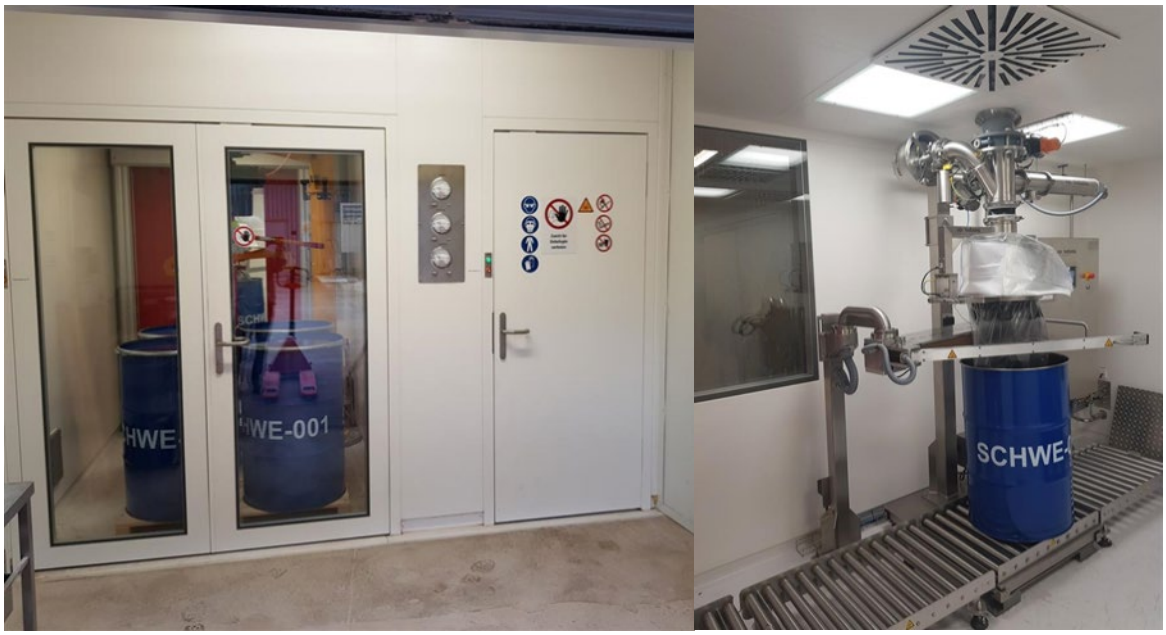


Bild 3-3 Anlage zum Abfüllen und Verpacken der Hg-beladenen Aktivkohle

3.3 Aufbau, Funktion und Auslegung der XMercury-Anlage

Die Integration der XMercury-Anlage in den Ofenverbund zeigt dabei **Bild 3-4**.

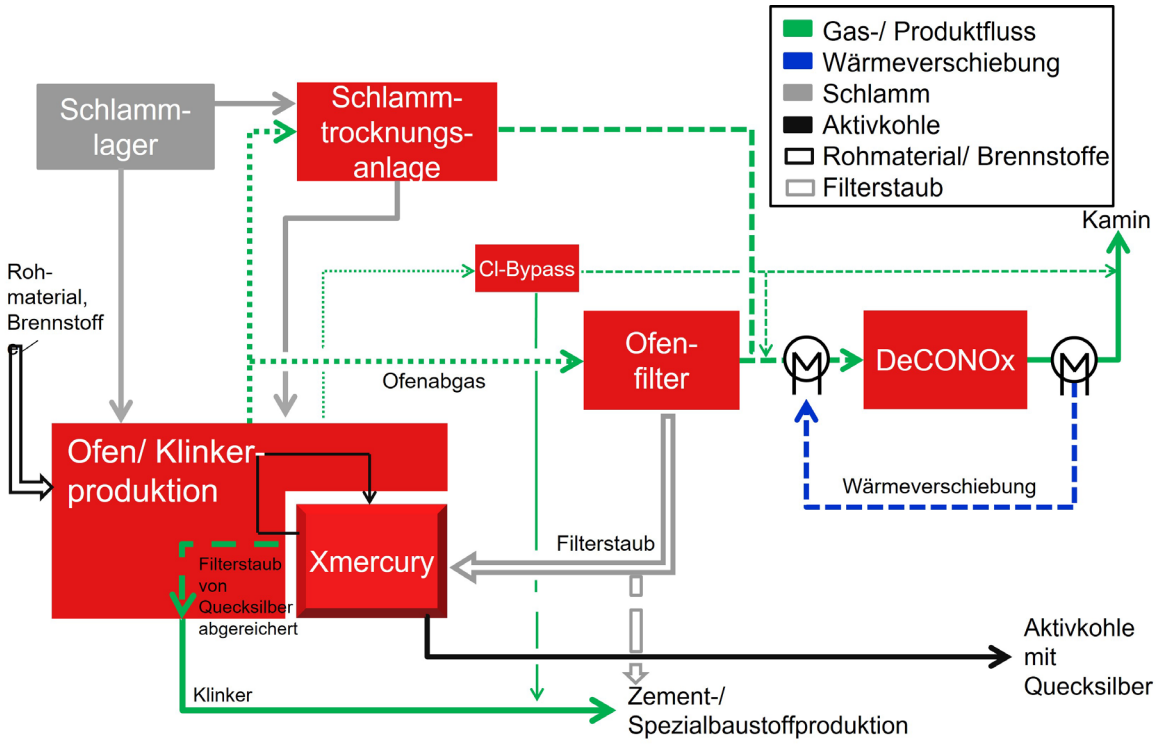


Bild 3-4 Integration der XMercury-Anlage in den Ofenverbund (vergrößerte Darstellung in **Bild 9-5** im Anhang)

Der Aufbau der XMercury-Anlage ist in **Bild 3-5** zu erkennen, welches die Bedienoberfläche im Prozessleitsystem des Zementwerkes zeigt.

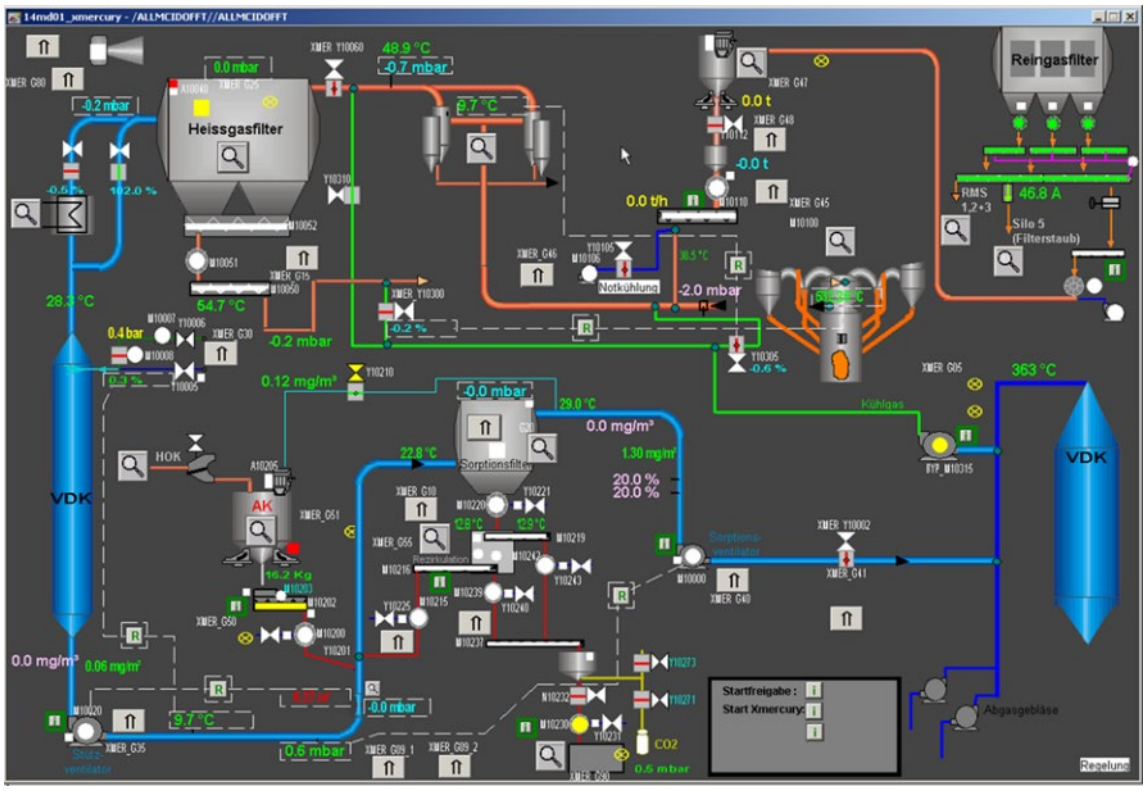


Bild 3-5 Darstellung der XMercury-Anlage im Prozessleitsystem der Ofenanlage (vergrößerte Darstellung in **Bild 9-4** im Anhang)

Bei der XMercury-Anlage wird heißes Ofenabgas am Abzugsschacht im Steigschacht mit ca. 800 bis 900 °C entnommen. Anschließend wird aus einem Wiegebehälter, welcher über ein kleines Vorratssilo mit direkter Anbindung an das Ofenfilter verfügt, über eine Zellenradschleuse und Förderschnecke Ofenfilterstaub dem heißen Abgasstrom zugeführt. Der Ofenfilterstaub muss dabei einen möglichst hohen Quecksilbergehalt aufweisen. Um die X-Mercury-Anlage effizient zu betreiben, muss die Temperatur vor dem Ofenfilter möglichst unter 130 °C eingestellt werden. Je geringer das Temperaturniveau ist, desto besser kann das Quecksilber an den Filterstaub gebunden werden. Eine weitere Verbesserung der Anbindung kann durch die Zugabe eines Adsorbens, wie beispielsweise Aktivkohle, erzielt werden. Dabei wird der Staub vom Gasstrom in der Steigleitung nach oben transportiert. Dabei findet durch die Vermischung des heißen Abgases mit dem kälteren Filterstaub eine Temperaturreduzierung statt, sodass der Eintritt in die XMercury-Zyklonstufe mit ca. 420 °C stattfindet. Dadurch gehen die teilweise im Filterstaub befindlichen flüchtigen Bestandteile in die Gasphase über. Ein Großteil des aufgegebenen Filterstaubes wird in der Zyklonstufe abgeschieden und dem Wärmetauscherturm wieder zugeführt. Die XMercury-Anlage in Allmendingen hat dabei eine Dosierkapazität von maximal 12 t/h Filterstaub bei einem möglichen Gesamtvolumenstrom von 8.000 m³/h und wird derzeit bei ca. 60 % der Kapazität betrieben. Nach der Zyklonstufe für die erste Staubabscheidung folgt ein Heißgasfilter mit 420 keramischen Filterkerzen. Hier findet die weitere Trennung von Staub und Gas statt. Der im Heißgasfilter abgeschiedene „Heißstaub“ wird über einen Transportweg dem Steigschacht zugeführt. Das nun staubfreie Abgas kann entweder direkt auf einen Verdampfungskühlturm oder erst über einen Thermalölwärmetauscher geleitet werden.

Allerdings sind am Wärmetauscher kurz nach Inbetriebnahme erhebliche Probleme aufgetreten. Weitere Informationen sind dabei in **Kap. 3.4** zu finden. Die Reduzierung der Temperatur ist notwendig um die Temperatur für die Adsorption auf das richtige Niveau von ca. 120 °C einstellen zu können. Nach dem Verdampfungskühler folgt ein Stützventilator, welcher die Gasmenge über die XMercury-Anlage konstant auf einem vorgewählten Wert hält. Nach dem Stützventilator erfolgt die Aufgabe des Sorbens sowie des Rezirkulats. Anschließend wird das Adsorbens mittels eines Schlauchfilters (Sorptionsfilter) vom Trägergasstrom abgetrennt. Das dort abgeschiedene Adsorbens kann rezirkuliert werden (Rezirkulat). Diese Vorgehensweise wurde allerdings während des Projektes optimiert (vgl. **Kap. 3.8.2**), sodass die XMercury-Anlage unter Beibehaltung einer hohen Quecksilberrückhaltung derzeit ohne Rezirkulation betrieben werden kann. Das mit Quecksilber beladene Adsorbens wird über Schneckenförderer in einen Vorlagebehälter vor der Abpackung transportiert. Die Fassabfüllung ist in **Bild 3-3** im vorherigen Kapitel dargestellt. Für den sicheren Umgang ist die Fassabfüllung mit einem Folienkopf für Endlosfolien-Befüllung ausgeführt. Im letzten Schritt wird das beladene Adsorbens in Folie und Fässer verpackt, als Einheiten auf Paletten gesichert und der fachgerechten Entsorgung zugeführt. Das durch den filternden Abscheider gereinigte XMercury-Abgas wird über einen weiteren Ventilator dem Ofenabgas nach Wärmetauscherturm wieder zugeführt.

Aufgrund der Besonderheiten der Anlage ist diese mit einer sicherheitsgerichteten Steuerung ausgestaltet und es wurde ein detailliertes Explosions-, Brandschutz- und Arbeitsschutzkonzept ausgearbeitet.

3.4 Inbetriebnahme

Nach Abschluss der Montagearbeiten wurde Ende März 2018 mit der Inbetriebnahme der XMercury-Anlage begonnen. Diese Phase umfasste die Inbetriebnahme der einzelnen Anlagenteile, Abschaltungs- und Verriegelungstests sowie umfangreiche Schulungen zum Umgang mit Störungs- oder Wartungsfällen. Am 26.04.2018 wurde die XMercury-Anlage in Betrieb genommen und in kontinuierlichen Betrieb überführt. Als letztes Aggregat folgte die Inbetriebnahme des XMercury-Wärmetauschers. Dieser konnte nur wenige Tage störungsfrei betrieben werden. Grund hierfür waren, wie bereits in **Kap. 2.8.1** der DeCONOx-Anlage aufgezeigt, Anbackungen an den Wärmeregistern. Die Analysen zeigten, dass der Wärmetauscher der XMercury-Anlage auf Basis von verzinktem Stahl eine instabile Korrosionsstabilität aufweisen kann. Der chemische Angriff am Wärmetauscher der XMercury-Anlage basiert jedoch im Gegensatz zu dem der DeCONOx-Anlage auf einem anderen Mechanismus. Hier erfolgt eine Konvertierung der Zinkpassivierung zu Zinkchlorid, welches sich aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes (290 °C) an den warmen Stellen des Wärmetauschers verflüssigen kann, um anschließend an ausreichend kalten Stellen des Wärmetauschers wieder anzuhaften. **Bild 3-6** zeigt die schwarzen festen Verklebungen auf einer Lanze des Verdampfungskühlers der XMercury-Anlage, welche nach dem Wärmetauscher geschaltet ist und ebenfalls zur XMercury-Abgaskühlung verwendet wird.

Bild 3-6 Verkrustungen auf einer Lanze des Verdampfungskühlers der XMercury-Anlage

Das Verkrusten der unteren Wärmetauscherseite der XMercury-Anlage erhöht im Betrieb den Strömungswiderstand kontinuierlich bis zu einem kompletten Verschluss des Wärmetauschers.

Wie in **Kap. 2.8.1** der DeCONOx-Anlage beschrieben konnte durch verschiedene Reinigungsverfahren (trocken, nass und chemisch) keine nachhaltige und akzeptable Verbesserung erzielt werden. Aufgrund der konstruktiven Einbausituation des XMercury-Wärmetauschers und der eingeschränkten Zugänglichkeit ist eine regelmäßige unterjährige Reinigung sowie ein regelmäßiger unterjähriger Wechsel des Wärmeregisters oder eine Komplettumbau wirtschaftlich nicht darstellbar.

3.5 Erfahrungen aus dem Langzeitbetrieb

3.5.1 Emissionsminderung von Hg

Die im Projektzeitraum gemessenen Hg-Emissionen der Ofenanlage sind in **Bild 3-7** dargestellt. Im Frühjahr 2018 (April) wurde die XMercury-Anlage in Betrieb genommen. Es ist erkennbar, dass ab diesem Zeitpunkt ein deutlich niedrigeres Emissionsniveau – größtenteils unter dem Zielwert von 10 µg/m^3 - erreicht wurde. Der Emissionsgrenzwert lag bei 30 µg/m^3.

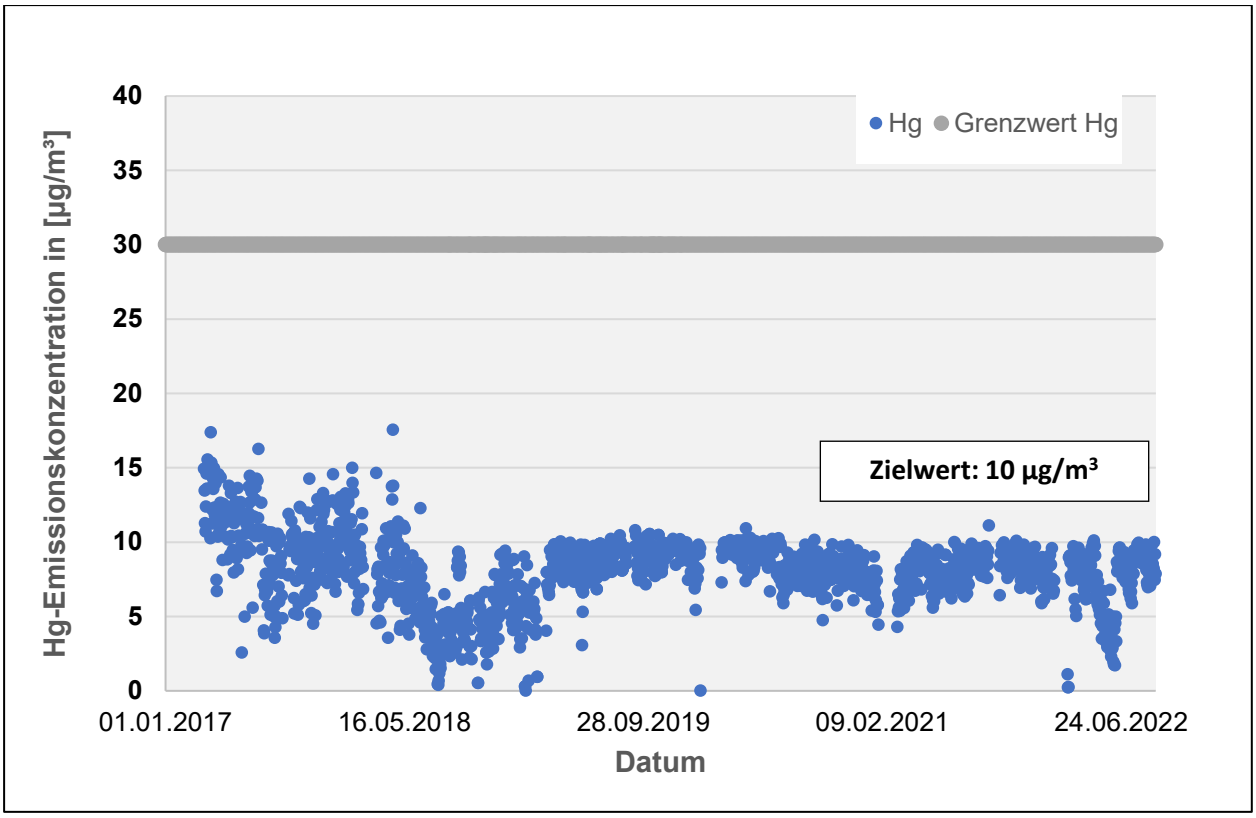


Bild 3-7 Ergebnisse der kontinuierlichen Hg-Messung am Hauptkamin während des Projektzeitraums (Darstellung von Tagesmittelwerten)

Neben den positiven Ergebnissen bei der Emissionsminderung von Quecksilber konnte ebenfalls eine Reduzierung der Filterstaubausschleusungszyklen erzielt werden. Von 2014 bis 2018 lag der mittlere Anteil an ausgeschleustem Filterstaub bei 16,4 kg Filterstaub pro Tonne Klinker. Seit der Inbetriebnahme der XMercury-Anlage in 2018 konnte der mittlere Anteil auf 10,4 kg pro Tonne Klinker reduziert werden. Diese Reduzierung ist möglich, da die Beladung des Filterstaubes mit Quecksilber verringert werden konnte. Durch das XMercury-Verfahren konnte eine echte Senke für Quecksilber geschaffen werden. Eine weitere Reduzierung der auszuschleusenden Filterstaubmengen ist mit der Genehmigungsbehörde zu klären, da es aktuell eine behördliche Auflage zur Filterstaubausschleusung zwecks Thalliumabsenkung gibt.

3.5.2 Aktivkohlebedarf

Aufgrund erster Erfahrungen aus einem anderen Zementwerk mit dem XMercury-Verfahren wurde die Anlage in Allmendingen von Beginn an mit dotierter (bromierter) Aktivkohle betrieben. Versuche im Jahr 2019 mit weiteren Sorptionsmitteln, bspw. Herdofenkoks (HOK), zeigte keine Verringerung, sondern einen Anstieg der Verbräuche im Jahr 2019 im Vergleich zum Jahr 2018 (siehe **Bild 3-8**). Dies korreliert mit der Höhe der Beladung, die im Jahr 2019 am geringsten ausgefallen ist (siehe **Bild 3-9**). Durch kontinuierliche Optimierungsmaßnahmen konnte der Verbrauch wieder deutlich gesenkt werden (siehe **Bild 3-8**). Eine der Hauptoptimierungsmaßnahmen ist in **Kap. 3.8.2** beschrieben. Der aktuelle Verbrauch an dotierter Aktivkohle für den

XMercury-Prozess liegt bei ca. 6,2 g/t Kli. für das erste Halbjahr 2022 (Weitere Aktivkohle wird am Ende des Abgasweges zur Hg-Minderung vor dem Ofenfilter zugegeben.).

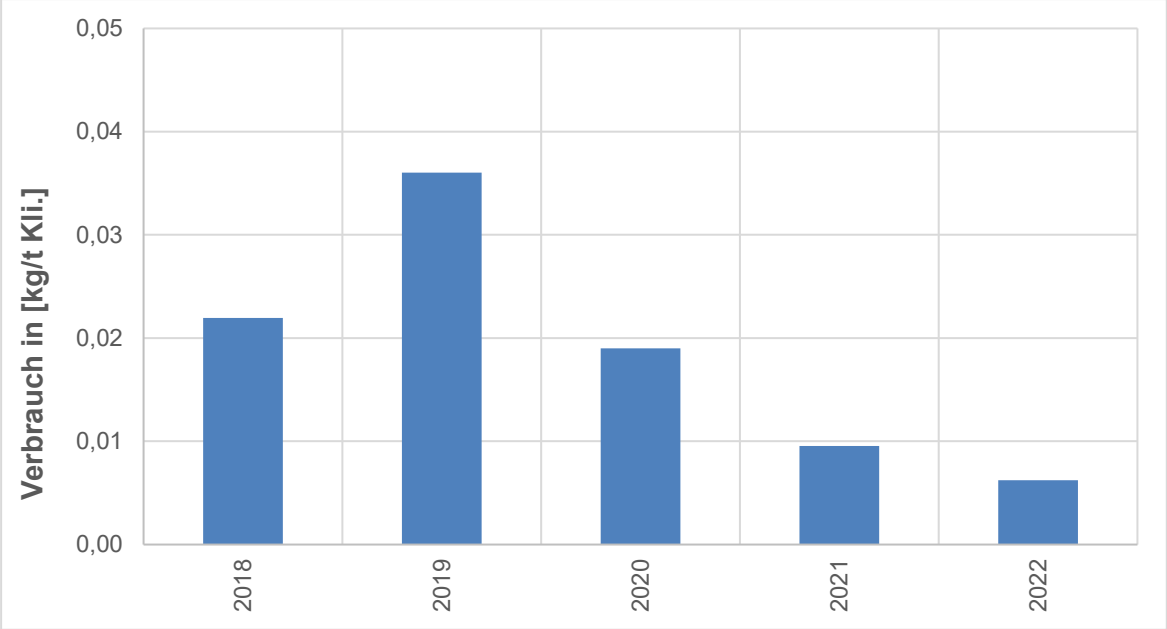


Bild 3-8 Aktivkohleverbrauch der XMercury-Anlage

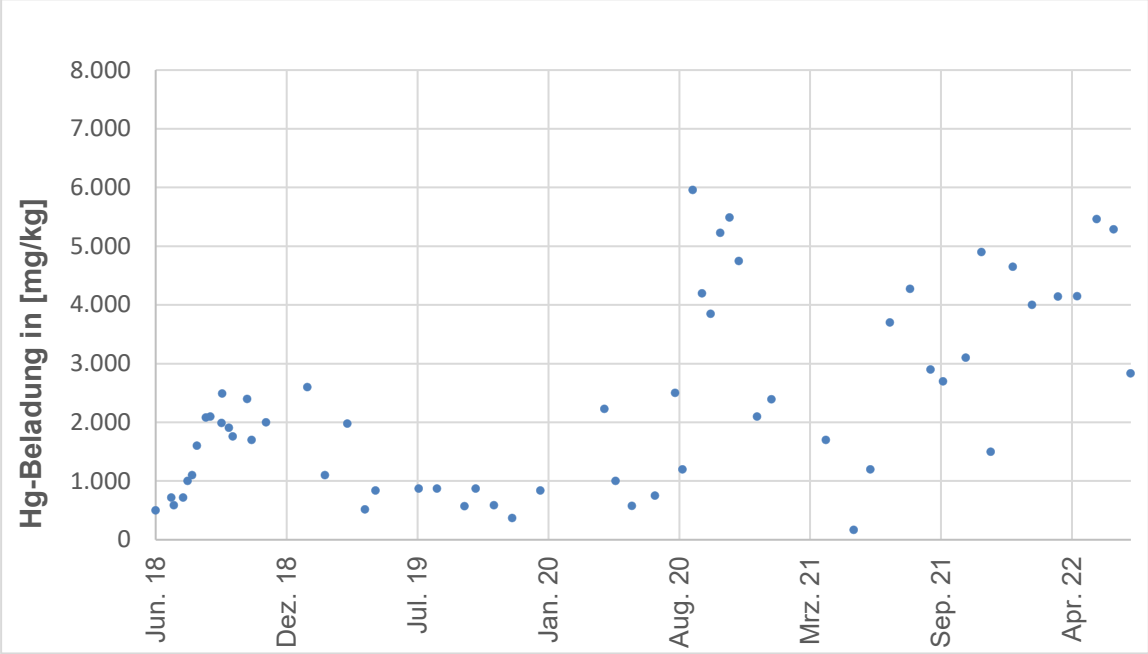


Bild 3-9 Hg-Beladung der ausgeschleusten Aktivkohle

Der an der XMercury-Anlage anfallende Reststoff wird anschließend in einer dafür geeigneten Untertagedeponie eingelagert.

3.5.3 Druckverlust

Zur Kompensation des Strömungswiderstands der XMercury-Anlage sind zwei Ventilatoren vorgesehen. Der sogenannte Stützventilator kompensiert hauptsächlich den Druckverlust der vier Abscheidezyklone, den des Heißgasfilters und des Verdampfungskühlturms. Der zu kompensierende Druckverlust beträgt zwischen 36 und 44 mbar und ist abhängig von der Aufgabemenge an Filterstaub (6 -12 t/h), welcher in die XMercury-Anlage dosiert wird. Der Stützventilator wird mit einer fest einstellbaren Drehzahl gefahren. Der Sorptionsventilator ist dem Stützventilator nachgeschaltet und kompensiert den Druckverlust der Reaktorleitung und des Sorptionsfilters, bei dem die aufgegebene Aktivkohle wieder abgeschieden wird. Im Gegensatz zum Stützventilator unterliegt die Drehzahl des Sorptionsventilators einem Regler, der auf einen fest eingestellten Unterdruck nach Stützventilator regelt. Je nach eingestelltem Set-Point für den Unterdruck kompensiert der Stützventilator einen Druckverlust zwischen 10 und 15 mbar. Der Gesamtdruckverlust der XMercury-Anlage beläuft sich auf -49 bis -58 mbar, dargestellt als Jahresmittelwerte in **Bild 3-10**.

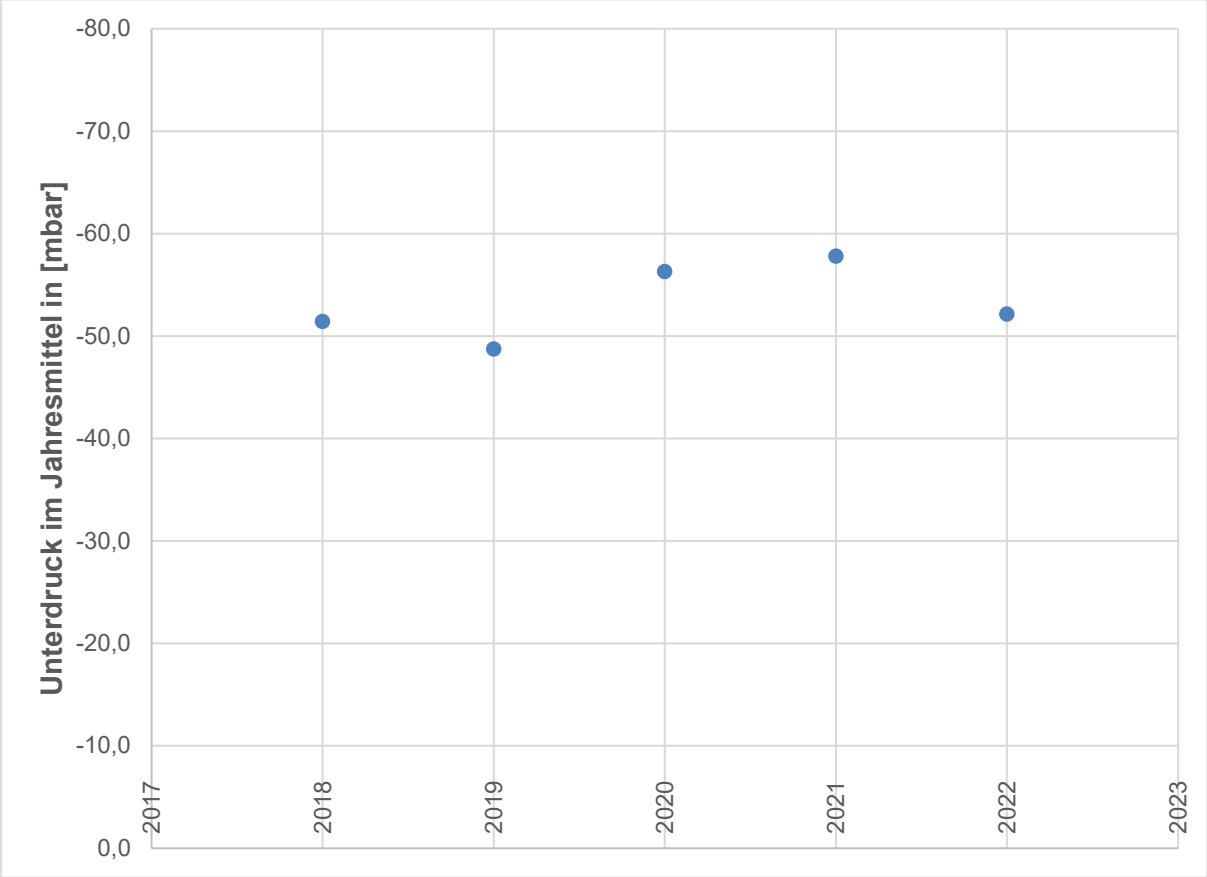


Bild 3-10 Mittlerer Druckverlust der XMercury-Anlage

3.5.4 Spezifischer elektrischer Energiebedarf der XMercury-Anlage

Der Betrieb der XMercury-Anlage führt zu einem Mehrbedarf an elektrischer Energie (siehe **Tabelle 3-1**) für die Klinkerproduktion. Die zusätzlichen Ventilatoren zur Überwindung des Druckverlustes stellen den größten Anteil dieses Strombedarfs dar. In der Planungsphase wurde der

Stützventilator von dem geplanten Einbauort vor dem keramischen Heißgasfilter versetzt und nach dem Kühlturm eingebaut. Das bereits abgekühlte Gas weist nun ein deutlich geringeres Volumen auf. Somit konnte der Stützventilator kleiner ausgelegt und der Strombedarf der Anlage gesenkt werden.

Die elektrischen Antriebe der Ventilatoren sowie der weiteren Förderaggregate bedingen den größten Anteil des elektrischen Leistungsbedarfs der XMercury-Anlage mit ca. 70 kW. Die für die Filterabreinigung erforderliche Druckluft verursacht einen weiteren Leistungsbedarf von ca. 50 kW.

Tabelle 3-1 Elektrischer Energiebedarf der XMercury-Anlage des Zementwerkes Allmendingen (Auswertung kontinuierlicher Betriebsmessungen)

Aggregat	elektr. Leistung [kW]	spez. elektrischer Energiebedarf [kWh/t Kli.]
Verbraucher XMercury-Anlage	70	0,6
Druckluftbedarf	50	0,4
Gesamt:	120	1,0

Für die XMercury-Anlage ergibt sich somit eine gesamte elektrische Leistung von ca. 120 kW. Der spezifische Strombedarf liegt mit 0,6 kWh/t Kli. für die elektrischen Verbraucher und 0,4 kWh/t Kli. für die Bereitstellung der Druckluft bei insgesamt 1,0 kWh/t Kli. (siehe **Tabelle 3-1**).

3.5.5 Verfügbarkeit

Mit der Inbetriebnahme der XMercury-Anlage konnte der angestrebte Zielwert für Quecksilber eingehalten werden. Allerdings gab es 2018 einige Ausfälle der XMercury-Anlage, welche auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind. Als Vorteil hat sich dabei die Einbindung der XMercury-Anlage in das Ofensystem gezeigt, da die Ausfälle der XMercury-Anlage keine signifikante Auswirkung auf die verfahrenstechnische Fahrweise hatten. Einzig die Fehlmenge an Ofenfilterstaub musste durch eine moderate Anpassung ausgeglichen werden. Wesentliche Ursachen, die zu einem Abschalten der XMercury-Anlage und zu einem Betrieb der Ofenanlage ohne XMercury geführt haben, waren folgende:

- Ausfall wegen Übertemperatur in der Reaktorleitung
- Ausfall wegen Schwingungen am Kühlgasgebläse der XMercury-Anlage
- Ausfall wegen Verstopfung des Abtransportes des „heißen“ Filterstaubes nach Heißgasfiltration
- Weitere Ausfälle aufgrund unterschiedlicher Störungen der Messtechnik und Sensorik.

Hauptursache für die geringere Verfügbarkeit im Jahr 2018 waren Störungen am Abtransport des Filterstaubes von der Heißgasfiltration. Hier war eine problematische Leitungsführung der XMercury-Anlage verantwortlich. Nachdem diese 2018 umgebaut wurde, konnte damit die Verfügbarkeit signifikant erhöht werden. Weitere Optimierungsmaßnahmen in den Jahren 2018 und 2019, wie beispielsweise die Verbesserungen einzelner Regelkreise sowie die Optimierung der

Filterstaubdosierung, haben ebenfalls zu einem deutlich stabileren Betrieb beigetragen. In **Tabelle 3-2** ist die Verfügbarkeit der XMercury-Anlage dargestellt.

Tabelle 3-2 Anzahl Betriebstage und Verfügbarkeit der XMercury-Anlage

Jahr	Anzahl der Produktionstage der Drehofenanlage	Anzahl der XMercury-Betriebstage	Verfügbarkeit der XMercury-Anlage in [%]
2018	234	146	62
2019	311	281	90
2020	322	308	96
2021	298	289	97

Die Verfügbarkeit der XMercury-Anlage ist ab Ende der Inbetriebnahme im April 2018 gerechnet. Durch die gesammelten Erfahrungen und einer vorausschauenden Wartungs- und Instandhaltungsstrategie sollte es gelingen, die Anlagenverfügbarkeit auf einem hohen Niveau zu halten. Dennoch sollten analog der DeCONOx-Anlage bestimmte Ersatzteile, wie beispielsweise Heißgasfilterkerzen oder Filterschläuche des Sorptionsfilters bevorratet werden, um bei einem möglichen Schaden oder Problem rasch reagieren zu können.

Im Gegensatz zur DeCONOx-Anlage, die zur Zielwerterreichung dauerhaft betrieben werden muss, kann der Zielwert für die Hg-Emissionen von 10 µg/m^3, der 66 % unterhalb des Grenzwertes liegt, auch ohne kontinuierlichen Betrieb erreicht werden. Allerdings ist bei einem diskontinuierlichen Betrieb neben der Einhaltung möglicher Ziel- und/oder Grenzwerte auch der Einfluss auf den Ofenbetrieb zu beachten. Je nach Ofenbetriebspunkt kann der Anteil an Filterstaub, welcher von der XMercury zum Ofensystem zurückgeführt wird, einen nicht vernachlässigbaren Anteil zur Ofenmehlaufgabe darstellen. Trotz der ab 2019 erzielten Verfügbarkeiten von > 90 % und der Einhaltung des Zielwertes von 10 µg/m³ (N., tr.) bei einem Grenzwert von 30 µg/m³ (N., tr.) kann es zu mehrtägigen Stillständen kommen. Am 29.06.2020 mussten nach einer Betriebszeit von 566 Tagen bzw. ca. 13.500 Betriebsstunden die Filterschläuche des Sorptionsfilters getauscht werden. Um die Standzeiten der Filterschläuche zu erhöhen, wurde eine Optimierung an der Rezirkulation der Sorbentien vorgenommen (siehe hierzu **Kap. 3.8.2**). Die Rezirkulation wird mittlerweile nicht mehr betrieben. Aufgrund des benötigten Temperaturniveaus von ca. 130 °C vor Sorptionsfilter, um für die Quecksilberabscheidung aus dem Abgas an bromierte Aktivkohle ein gutes Umfeld zu schaffen, kann es an schlecht isolierten Stellen zu Kondensatbildung kommen. Dies begünstigt die Korrosion in Anlagenteilen, welche den davor beschriebenen Rahmenbedingungen ausgesetzt sind. Die Korrosionsschäden können einen direkten Einfluss auf den gemessenen Sauerstoffgehalt bei Betrieb der XMercury-Anlage haben. Der Sauerstoffgehalt in der Anlage ist dabei eine verriegelte Kenngröße für den Betrieb der Anlage. Eine nachhaltige Reparatur beschädigter Anlagenkomponenten kann meist nur in einem mehrtägigen oder sogar -wöchigen Stillstand erfolgen. Dem kann im Vorfeld bei der Planung mit der richtigen Materialauswahl der Anlagenteile sowie einer durchgängigen Isolierung der Selbigen begegnet werden.

Gleich wie bei der DeCONOx-Anlage kann auch zukünftig nicht ausgeschlossen werden, dass während des Produktionsbetriebes der Drehofenanlage ein mehrtägiger Stillstand mit Begehung, Inspektion und gegebenenfalls Instandsetzung der XMercury-Anlage notwendig ist.

3.6 Ergebnisse der Messkampagnen

Die XMercury-Anlage wurde im Zeitraum von 2016 - 2017 installiert und ist im Mai 2018 in Betrieb gegangen. Um eine Beurteilung dieser Anlage zu ermöglichen, wurden bereits bei dem ersten Betriebsversuch im April 2017, d.h. vor der Inbetriebnahme („Referenzmessung“), Bilanzmessungen für die Schwermetalle Hg, Cd, Tl und Pb durchgeführt. Bei dem zweiten Betriebsversuch im Juni 2018 wurden dann entsprechende Bilanzuntersuchungen bei Betrieb der XMercury-Anlage durchgeführt. Damit sollte untersucht werden, ob eine Hg-Entfrachtung des Prozesses erreicht werden konnte. Zusätzlich wurden zur Überprüfung der Bilanzen RFA-Analysen der ein- und austretenden Feststoffe durchgeführt und die Gehalte von nichtflüchtigen oxidischen Hauptkomponenten (Al_2O_3, CaO) bestimmt. Damit konnte beurteilt werden, ob die in den Bilanzen berücksichtigten Massenströme plausibel sind.

Bei den folgenden Betriebsversuchen wurden ergänzende Messungen in eingeschränktem Umfang durchgeführt und die Abgaskonzentrationen sowie die Gehalte der ausgewählten Schwermetalle in verschiedenen Stäuben und Mehlen bestimmt, um den Betrieb der XMercury-Anlage auch langfristig beurteilen zu können.

3.6.1 Äußere und innere Bilanzen

Zur Bilanzierung der Anlage wurden sogenannte äußere und innere Bilanzen erstellt. Die jeweiligen Bilanzgrenzen sowie die ein- und austretenden Stoffströme sind in **Bild 3-11** und **Bild-3-12** dargestellt. Durch die Verknüpfung der Schwermetallgehalte der relevanten Feststoffmassenströme und der Schwermetall-Konzentration im Reingas bzw. Rohgas mit dem zugehörigen Volumenströmen ergeben sich die jeweiligen Bilanzen mit den dazugehörigen Ein- und Austrägen.

Die äußeren Bilanzgrenzen (siehe **Bild 3-11**) umfassen den gesamten Klinkerbrennprozess. Eingangsströme (blaue Pfeile) resultieren aus den Schwermetall-Einträgen über das Rohmaterial, das aufgegebene Ofenmehl, die unbehandelten Brennstoffe und die unbeladene Aktivkohle. Der Massenstrom des Ammoniakwassers für das NO_x-Minderungsverfahren wird auf der Input-Seite vernachlässigt. Als Ausgangsströme (grüne Pfeile) wurden der Klinker (inkl. Klinkerstaub), der ausgeschleuste Filterstaubmassenstrom, der ausgeschleuste Bypassstaub, das in der Rohmühle produzierte Ofenmehl, die ausgeschleuste beladene Aktivkohle und der Emissionsmassenstrom erfasst. Ausgaben über die Kühlerabluft wurden bei den geplanten Untersuchungen ebenfalls vernachlässigt. Das Ofenmehlsilo wurde außerhalb der Bilanzgrenze gestellt, da es einen vergleichsweise großen Puffer für die zu bilanzierenden Stoffe darstellt und Änderungen der Zusammensetzung des Ofenmehls innerhalb des Bilanzzeitraums kaum festzustellen wären. Stattdessen wurden die Ein- und Austräge in das Ofenmehlsilo innerhalb des Bilanzzeitraums berücksichtigt. Die äußere Bilanz zeigt, ob innerhalb des Ofensystems ein Gleichgewicht zwischen den Einnahmen mit den Einsatzstoffen und den Ausgaben über den Klinker, die abgeführten Stäube und die Emissionen besteht.

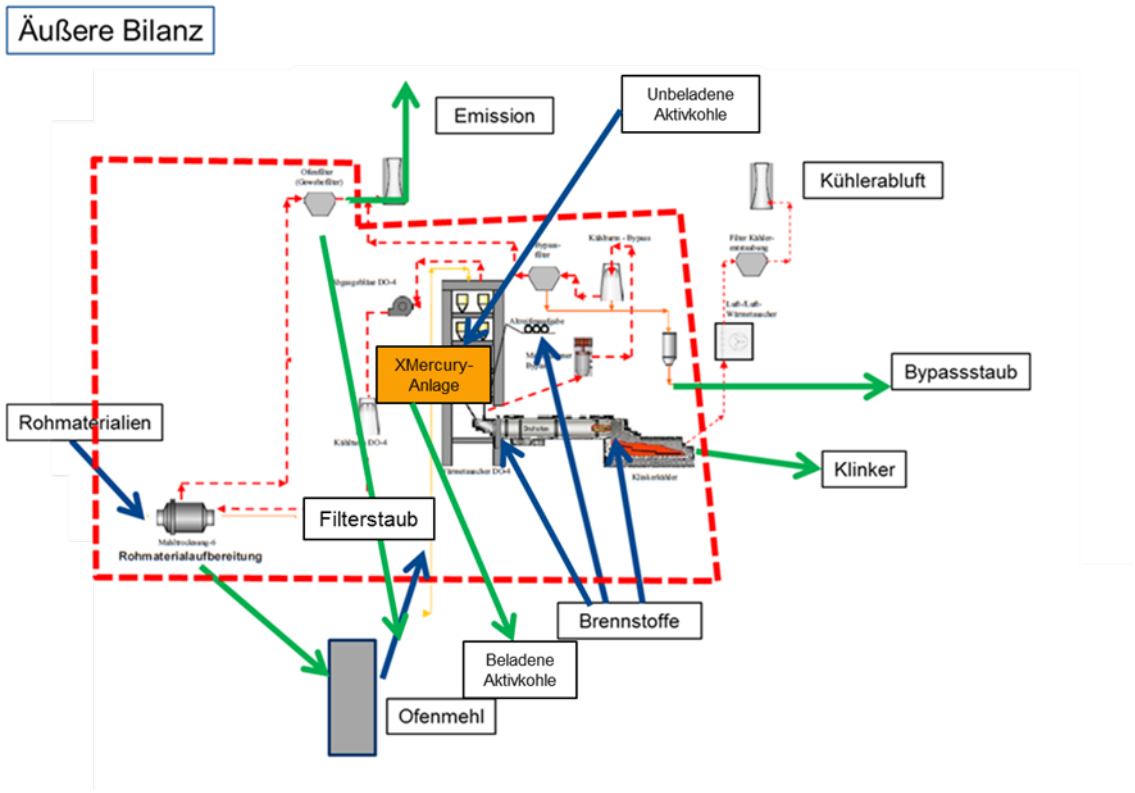


Bild 3-11 Bilanzrahmen für äußere Bilanz (grüne Pfeile: Bilanzausgaben; blaue Pfeile: Bilanzeinnahmen); XMercury-Anlage ist vereinfacht nur als „Box“ dargestellt

Systematische Fehlbeträge auf der Ausgabenseite der äußeren Bilanz sowie die Einbindung des betreffenden Elements in den Klinker und die Stäube lassen erkennen, ob und in welchem Maß das betrachtete Element sich innerhalb des Ofensystems in Kreisläufen und/oder Ansätzen an- oder abreichert. Nicht- oder schwerflüchtige Elemente werden bevorzugt in den Klinker und nur in untergeordnetem Maß in Kreislaufstäube eingebunden. Bei flüchtigen Elementen hingegen liegen eine geringe Klinkereinbindung und erhöhte Gehalte in den Kreislaufstoffen vor.

Die innere Bilanz umfasst den Vorwärmer, den Drehofen, den Bypass sowie den Klinkerkühler (siehe **Bild-3-12**). Als Einnahmen (blaue Pfeile) wurden dabei die Aufgabe des Ofenmehls, des in die XMercury-Anlage zugeführten Filterstaubs, der unbeladenen Aktivkohle und der ofenfertigen Brennstoffe untersucht, während Ausgaben (grüne Pfeile) über den Klinker (inkl. Klinkerstaub), über die beladene Aktivkohle, über das entstaubte Gas der XMercury-Anlage, über das Rohgas und über den Bypassstrom erfolgten. Auch hier wurden die Einnahmen über das SNCR-Reduktionsmittel und die Ausgaben über die Kühlerabluft vernachlässigt.

Die Eingangsgröße Ofenmehl umfasst das ursprüngliche Rohmaterial, diejenigen Bestandteile des Rohgases und des Rohgasstaubs, die sich beim Trocknen mit dem Rohmaterial vermischen, und die abgeschiedenen und rückgeführten Stäube. Auf diese Weise wurde berücksichtigt, dass sich infolge von Kreisläufen, die beim Verdampfen und Kondensieren flüchtiger Verbindungen entstehen, einzelne Elemente im Rohgas und im rückgeführten Staub und damit

im Ofenmehl anreichern können. Ein Fehlbetrag auf der Ausgabenseite der inneren Bilanz weist auf Anreicherungen innerhalb des Ofen-/Vorwärmerbereichs hin.

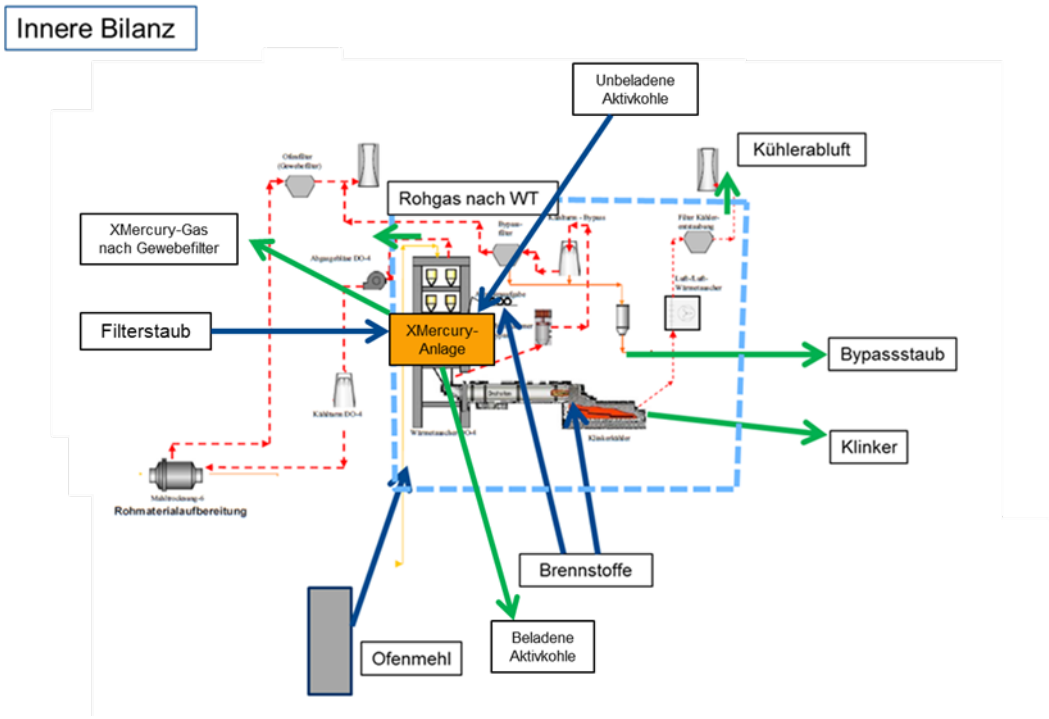


Bild-3-12 Bilanzrahmen für innere Bilanz (grüne Pfeile: Bilanzausgaben; blaue Pfeile: Bilanzeinnahmen); XMercury-Anlage ist vereinfacht nur als „Box“ dargestellt

Insgesamt resultieren folgende Ein- und Ausgangsstoffströme für die zu erstellenden Spurenelemente, die für die innere und äußere Bilanz zu ermitteln waren (siehe **Tabelle 3-3**).

Zu dem in den folgenden Tabellen aufgeführten Stoffströmen ist anzumerken, dass der im Steinbruch abgebaute Kalkstein und Mergel zunächst in einem „Mischbett“ vergleichmäßigt wird. Die dabei gewonnene Rohmaterialmischung wird danach mit Korrekturstoffen wie Eisenerz und Sand auf die Rohmühle aufgegeben, in der in einem Mahltrocknungsprozess das Rohmehl produziert wird. Bei den eingesetzten Brennstoffen handelt es sich um alternative Brennstoffe wie Altreifen, Klärschlamm und verschiedene Brennstoffe aus Gewerbe- und Siedlungsabfällen (BGS1 und BGS2).

Tabelle 3-3 Ein- und Ausgangsstoffströme der Stoffbilanzen

Äußere Bilanz	
Eingangsgrößen	**Ausgangsgrößen**
Rohmaterialmischung (Mischbett, Sand, Eisenerz)	Klinker (inkl. Klinkerstaub)
Brennstoffe (Klärschlamm, BGS1, BGS3, Altreifen)	rückgeführter Filterstaub (zum OM)
Ofenmehl	Rohmehl vor Ofenmehlsilo (Mühlenmehl)
unbeladene Aktivkohle	Emission
	Bypassstaub
	beladene Aktivkohle
Innere Bilanz	
Eingangsgrößen	**Ausgangsgrößen**
Ofenmehl	Klinker (inkl. Klinkerstaub)
Brennstoffe (Klärschlamm, BGS1, BGS3, Altreifen)	Bypassgas (inkl. ausgeschleuster Bypass-Staub)
Filterstaub zur XMercury	Rohgas (inkl. Rohgasstaub)
unbeladene Aktivkohle	Reingas XMercury (nach Sorptionsfilter)
	beladene Aktivkohle

3.6.2 Referenzmessung vor Inbetriebnahme der XMercury-Anlage

3.6.2.1 Äußere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente

Die äußere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente aus der Referenzmessung ist in **Tabelle 3-4** dargestellt.

Tabelle 3-4 Einnahmen und Ausgaben für die Schwermetalle Hg, Cd, Tl, Pb bei der äußeren Bilanz; angegebene Frachten in [g/h] für den Bilanzzeitraum von 30 h

Einnahmen					
Stoffart	**Massenstrom, trocken**	**Fracht**			
	[t/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
Brennstoff BGS1	4,41	1,32	6,40	0,13	278,09
Brennstoff BGS3	8,96	0,99	63,89	0,18	698,00
Klärschlamm	6,23	1,93	6,11	1,00	162,73
Altreifen	1,60	0,05	1,04	0,16	60,80
Mischbett	174,14	3,48	20,90	27,86	1.060,51
Eisenoxid	0,28	0,01	0,02	0,07	0,33
Sand	6,21	0,43	0,37	1,80	49,96
Ofenmehl (nach Silo)	179,3	55,58	35,86	378,32	1.436,19
Summe Einnahmen		**63,80**	**134,59**	**409,52**	**3.746,61**
Ausgaben					
Stoffart	**Massenstrom, trocken**	**Fracht**			
	[t/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
Klinker	104,24	2,08	4,17	2,08	139,69
Rohmehl (vor Silo)	180,00	25,20	30,60	235,80	1.279,80
Gesamtfilterstaub (berechnet)	24,1	17,83	11,09	208,22	347,04
Bypassstaub	1,97	0,10	59,07	1,95	1.770,13
	Vol.str., trocken [m^3/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
Bypassgas	36.939	0,33	0,04	0,01	0,71
Reingas	346.150	5,33	0,07	< 0,01	0,10
Summe Ausgaben:		**46,12**	**105,04**	**448,07**	**3.538,34**
Bilanzrest (Einnahmen - Ausgaben)		12,92	29,6	-38,5	208,3
Bilanzrest in % der Einnahmen		20,2	22,0	-9,4	5,6

3.6.2.2 Innere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente

Die innere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente aus der Referenzmessung ist in **Tabelle 3-5** dargestellt.

Tabelle 3-5 Einnahmen und Ausgaben für die Schwermetalle Hg, Cd, Tl, Pb bei der inneren Bilanz; angegebene Frachten in [g/h] für den Bilanzzeitraum von 30 h

Einnahmen					
Stoffart	**Massenstrom, trocken**	**Fracht**			
		Hg	**Cd**	**Tl**	**Pb**
	[t/h]	**[g/h]**	**[g/h]**	**[g/h]**	**[g/h]**
Brennstoff BGS1	4,41	1,32	6,40	0,13	278,09
Brennstoff BGS3	8,96	0,99	63,89	0,18	698,00
Klärschlamm	6,23	1,93	6,11	1,00	162,73
Altreifen	1,60	0,05	1,04	0,16	60,80
Ofenmehl (nach Silo)	179,3	55,58	35,86	378,32	1.436,19
Summe Einnahmen		**59,87**	**113,30**	**379,79**	**2.635,81**
Ausgaben					
Stoffart	**Massenstrom, trocken**	**Fracht**			
		Hg	**Cd**	**Tl**	**Pb**
	[t/h]	**[g/h]**	**[g/h]**	**[g/h]**	**[g/h]**
Klinker	104,24	2,08	4,17	2,08	139,69
Rohgasstaub	23,59	5,66	18,40	389,24	549,65
Bypassstaub	1,97	0,10	59,07	1,95	1.770,13
	Vol.str., trocken [m^3/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
Rohgas nach WT	201.706	40,34	0,06	0,19	1,60
Bypassgas (vor Filter)	36.939	0,33	0,04	0,01	0,71
Summe Ausgaben:		**48,52**	**81,74**	**393,47**	**2.461,78**
Bilanzrest (Einnahmen - Ausgaben)		11,4	31,6	-13,7	174,0
Bilanzrest in % der Einnahmen		19,0	27,8	-3,6	6,6

3.6.3 Messungen bei Betrieb der XMercury-Anlage

Der zweite Betriebsversuch wurde nach Inbetriebnahme der XMercury-Anlage durchgeführt. Wie bei der „Referenzmessung“ wurden innere und äußere Bilanzen für die Schwermetalle Hg, Cd, Tl und Pb erstellt.

3.6.3.1 Äußere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente

Die äußere Bilanz für die Spurenelemente Hg, Cd, Tl und Pb ist in **Tabelle 3-6** dargestellt. Die Bilanzreste zwischen den ein- und austretenden Frachten sind relativ gering. Im Vergleich zum 1. Betriebsversuch (Referenzmessung) sind die Hg-Einnahmen und Ausgaben deutlich geringer, d.h. der Prozess wurde durch den Betrieb der XMercury-Anlage erheblich entfrachtet. Lag der Gehalt einzelner Elemente in bestimmten Stoffen unterhalb der Nachweisgrenze (z.B. Hg-Gehalt im Klinker, Sand, etc.), so wurde in den Bilanzen mit der Nachweisgrenze gerechnet. Es zeigte sich, dass über die ausgeschleuste Aktivkohle nur vernachlässigbare Massenströme von Cd, Tl und Pb den Bilanzraum verlassen.

Tabelle 3-6 Einnahmen und Ausgaben für die Schwermetalle Hg, Cd, Tl, Pb bei der äußeren Bilanz; angegebene Frachten in [g/h] für den Bilanzzeitraum von 30 h

Stoffart	**Massenstrom, trocken**	**Fracht**			
	[t/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
BGS1	4,56	0,50	13,60	0,18	308,46
BGS3	10,17	1,37	42,00	0,20	866,39
Klärschlamm	6,23	1,84	6,54	1,62	224,38
Altreifen	1,00	0,02	0,64	0,16	17,80
Aktivkohle unbeladen	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02
Mischbett	169,28	4,06	25,39	35,55	1.303,43
Eisenoxid	0,59	0,01	0,04	0,07	0,99
Sand	7,91	0,16	0,47	3,08	83,85
Ofenmehl (nach Silo)	179,0	10,56	39,38	452,87	1.510,76
Summe Einnahmen		**18,5**	**128**	**494**	**4.316**
Stoffart	**Massenstrom, trocken**	**Fracht**			
	[t/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
Klinker	105,60	2,11	10,56	4,22	344,26
Rohmehl (vor Silo)	181,80	7,45	38,18	338,15	1.530,76
Gesamtfilterstaub (berechnet)	15,60	4,88	7,49	133,54	255,84
Bypassstaub	1,72	0,09	60,72	3,89	2.478,52
Aktivkohle beladen	0,01	4,51	< 0,01	< 0,01	0,08
	Vol.str., trocken [m^3/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
Bypassgas	43.954	0,35	0,11	0,05	0,70
Reingas	329.500	0,36	0,05	< 0,01	0,06
Summe Ausgaben:		**19,8**	**117**	**480**	**4.610**
Bilanzrest (Einn. – Ausg.)		-1,3	11	14	-294
Bilanzrest in % der Einn.		-6,6	8,6	2,8	-6,8

3.6.3.2 Innere Bilanz für ausgewählte Spurenelemente

Die innere Bilanz für die Spurenelemente Hg, Cd, Tl und Pb aus dem 2. Betriebsversuch ist in **Tabelle 3-7** dargestellt. Die Bilanzreste zwischen den ein- und austretenden Frachten sind auch hier relativ gering. Im Vergleich zum 1. Betriebsversuch (Referenzmessung) sind die Hg-Einnahmen und Ausgaben deutlich geringer, d.h. der Prozess wurde durch den Betrieb der XMercury-Anlage entfrachtet. Ein erheblicher Anteil der Hg-Ausgaben entfällt dabei auf die beladene Aktivkohle, die ausgeschleust und einer Entsorgung (unter Tage) zugeführt wird.

Tabelle 3-7 Einnahmen und Ausgaben für die Schwermetalle Hg, Cd, Tl, Pb bei der inneren Bilanz; angegebene Frachten in [g/h] für den Bilanzzeitraum von 30 h

Stoffart	**Massenstrom, trocken**	**Fracht**			
	[t/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
BGS1	4,56	0,50	13,6	0,18	308
BGS3	10,2	1,37	42,0	0,20	866
Bio-/Klärschlamm	6,23	1,84	6,5	1,62	224
Altreifen	1,00	0,02	0,64	0,16	17,8
Filterstaub zur XMercury	7,80	4,57	3,35	55,7	111
Aktivkohle unbeladen	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03
Ofenmehl (nach Silo)	179	10,6	39,4	453	1.511
Summe Einnahmen		**18,9**	**106**	**511**	**3.039**
Stoffart	**Massenstrom, trocken**	**Fracht**			
		Hg	**Cd**	**Tl**	**Pb**
	[t/h]	**[g/h]**	**[g/h]**	**[g/h]**	**[g/h]**
Klinker	105,60	2,11	10,56	4,22	344,26
Rohgasstaub	27,37	4,49	20,80	410,55	640,46
Bypassstaub	1,72	0,09	60,72	3,89	2478,52
Aktivkohle beladen	0,01	4,51	< 0,01	< 0,01	0,1
	Vol.str., trocken [m^3/h]	**Hg [g/h]**	**Cd [g/h]**	**Tl [g/h]**	**Pb [g/h]**
Rohgas nach WT	196.098	7,12	0,25	0,10	1,45
Bypassgas (vor Filter)	43.954	0,35	0,11	0,05	0,70
Reingas XMercury	6.660	0,03	0,03	0,11	0,29
Summe Ausgaben:		**18,7**	**92,5**	**419**	**3.466**
Bilanzrest (Einnahmen - Ausgaben)		0,2	13,0	92	-427
Bilanzrest in % der Einnahmen		0,9	12,4	18,0	-14,1

3.6.4 Bewertung der Bilanzmessungen

Die inneren Bilanzen für die Komponente Hg zeigten, dass durch den Betrieb der XMercury.-Anlage bei vergleichbaren Einträgen die mit dem Rohgas aus dem Bilanzraum ausgetragene Fracht von 46,0 g/h bei der Referenzmessung auf 11,6 g/h reduziert wurde, d.h. es wurde eine Frachtverminderung um ca. 75 % erreicht. Vergleicht man die Ergebnisse der äußeren Bilanzmessungen, so stellt man fest, dass die mit dem Gesamtfilterstaub aus dem Bilanzraum ausgetragene Fracht von 17,8 g/h bei der Referenzmessung auf ca. 4,9 g/h vermindert wurde, was einer ca. 73 %igen Verminderung der Fracht entspricht. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Klinkerbrennprozess an der Ofenanlage des Werks Allmendingen erheblich entfrachtet wird. Damit einher ging als Nebeneffekt auch eine Absenkung des Emissionsniveaus für die Komponente Hg. Auch bei den weiteren Messungen und Probenahmen außerhalb der Bilanzmessungen zeigte sich dieser Effekt (siehe **Kap. 3.6.5**). Dagegen zeigte sich allerdings auch, dass das XMercury-Verfahren das Verhalten der Spurenelemente Cd, Tl und Pb kaum beeinflusst.

3.6.5 Ergebnisse aus den weiteren Betriebsversuchen

Nach den Bilanzuntersuchungen in den ersten beiden Betriebsversuchen wurde bei den folgenden Versuchen die Abgaskonzentration der Schwermetalle Hg, Cd, Tl, Pb an der Messstelle „Rohgas nach WT“ durchgeführt, um zu beobachten, ob und wie sich das Konzentrationsniveau dieser Schwermetalle möglicherweise durch bestimmte Maßnahmen im Prozess verändert. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind in der nachfolgenden **Tabelle 3-8** zusammengestellt. Die Inbetriebnahme der XMercury-Anlage erfolgte vor dem zweiten Betriebsversuch. Ab diesem Zeitpunkt ist ein deutlich niedrigeres Konzentrationsniveau im Rohgas als bei der Referenzmessung zu erkennen.

Tabelle 3-8 Ergebnisse der Schwermetallmessungen an der Messstelle „Rohgas nach WT“ über alle bisherigen Betriebsversuche (BV)

Komponente	Abgaskonzentration in [µg/m³] (N., tr.)				
	1. BV	2. BV	3. BV	4. BV	5. BV
Hg	215 bzw. 185 *	42 bzw. 31 *	47 bzw. 24 *	69	6
Cd	0,4 / 0,2	0,4 / 2,2	1,6 / 1,5	0,5	0,4
Tl	0,4 / 1,5	0,2 / 0,7	0,3 / 0,5	0,7	0,3
Pb	10,5 / 5,4	5,6 / 9,2	8,3 / 14,9	7,8	13
Angabe zum Betrieb der Ofenanlage bzw. zu bestimmten Emissionsminderungsmaßnahmen	Referenzmessung; ohne XMercury und DeCONOx	Messung bei Betrieb der XMercury-Anlage	Messung bei Betrieb von XMercury- und DeCONOx-Anlage	Messungen bei Betrieb von XMercury-Anlage, DeCONOx-Anlage und KS-Trocknung	

* unterschiedliche Konzentrationen in den Strängen „Rohgas West“ und „Rohgas Ost“

Vergleicht man die Hg-Gehalte in den Stoffproben aus den einzelnen Betriebsversuchen (siehe **Tabelle** 3-9), so lässt sich auch im Einklang mit den Ergebnissen der Bilanzmessungen die Wirkung der XMercury-Anlage erkennen, nämlich die erfolgreiche Hg-Entfrachtung des Prozesses

ab dem 2. Betriebsversuch. Die Gehalte in den untersuchten Stäuben nehmen dementsprechend ab, außer bei dem zurückgeführten Staub, der bei der Referenzmessung ohne XMercury-Anlage noch nicht beprobt werden konnte.

Tabelle 3-9 Hg-Gehalte ausgewählter Stäube und Mehle während der durchgeführten Betriebsversuche (BV)

Stoffart	Hg-Gehalte in [mg/kg]				
	1. BV	2. BV	3. BV	4. BV	5. BV
Ofenmehl	0,31	0,06	0,06	*	0,04
Gesamtstaub	0,74	0,31	0,25	*	0,13
rückgeführter Staub (Redecam-Staub)	/	0,59	0,72	*	0,42
Staub Rohgas West	0,20	0,13	0,15	*	0,04
Staub Rohgas Ost	0,28	0,20	0,14	*	0,07

* keine Bestimmung von Spurenelement-Gehalten durchgeführt

Neben den Hg-Gehalten wurden auch die Gehalte von Cadmium, Thallium und Blei bei den durchgeführten Betriebsversuchen bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-10**, **Tabelle 3-11** und **Tabelle 3-12** zusammengefasst. Es zeigte sich, dass die Gehalte der drei ausgewählten Spurenelemente in den untersuchten über alle durchgeführten Betriebsversuche ein relativ konstantes Niveau zeigten, d.h. die im Verlauf des Projektes umgesetzten Änderungen des Prozesses beeinflussen das Verhalten dieser Spurenelemente kaum.

Tabelle 3-10 Cd-Gehalte ausgewählter Stäube und Mehle während der durchgeführten Betriebsversuche (BV)

Stoffart	Cd-Gehalte in [mg/kg]				
	1. BV	2. BV	3. BV	4. BV	5. BV
Ofenmehl	0,20	0,22	0,20	*	0,20
Gesamtstaub	0,46	0,48	0,52	*	0,50
rückgeführter Staub (Redecam-Staub)	/	0,43	0,59	*	0,39
Staub Rohgas West	1,1	0,85	0,77	*	0,84
Staub Rohgas Ost	0,49	0,66	0,75	*	0,75

* keine Bestimmung von Spurenelement-Gehalten durchgeführt

Tabelle 3-11 Tl-Gehalte ausgewählter Stäube und Mehle während der durchgeführten Betriebsversuche (BV)

Stoffart	Tl-Gehalte in [mg/kg]				
	1. BV	2. BV	3. BV	4. BV	5. BV
Ofenmehl	2,1	2,5	2,8	*	2,1
Gesamtstaub	8,6	8,6	15,3	*	8,0
rückgeführter Staub (Redecam-Staub)	/	7,1	16,3	*	5,6
Staub Rohgas West	14,6	14,0	18,2	*	15,6
Staub Rohgas Ost	18,4	16,0	24,3	*	12,2

* keine Bestimmung von Spurenelement-Gehalten durchgeführt

Tabelle 3-12 Pb-Gehalte ausgewählter Stäube und Mehle während der durchgeführten Betriebsversuche (BV)

Stoffart	Pb-Gehalte in [mg/kg]				
	1. BV	2. BV	3. BV	4. BV	5. BV
Ofenmehl	8,0	8,4	8,2	*	9,6
Gesamtstaub	14,4	16,4	18,0	*	18,5
rückgeführter Staub (Redecam-Staub)	/	14,2	19,4	*	15,5
Staub Rohgas West	27,6	25,1	24,2	*	28,8
Staub Rohgas Ost	18,9	21,7	23,5	*	25,4

* keine Bestimmung von Spurenelement-Gehalten durchgeführt

3.6.6 Messungen von PCDD/F und anderen hochtoxischen Verbindungen an der XMercury-Anlage

Eine Neubildung von Dioxinen und Furanen (de-novo-Synthese oder Bildung aus Vorläuferverbindungen/Precursoren) ist bei verschiedenen industriellen Prozessen unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Um zu klären, ob im Bereich der XMercury-Anlage mit erhöhten Konzentrationen dieser Verbindungsklassen zu rechnen ist, wurden im Rahmen des fünften Betriebsversuchs Messungen von PCDD/F und anderen hochtoxischen Verbindungsklassen an der Messstelle nach dem Heißgasfilter der XMercury-Anlage und vor der Eindüsung der Aktivkohle durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-13** zusammengestellt.

Tabelle 3-13 Konzentration von PCDD/F und anderen hochtoxischen Verbindungen bzw. Verbindungsklassen an der Messstelle zwischen XMercury-Heißgasfilter und Aktivkohle-Eindüsung“

Komponente(n)	Einheit	Konzentration (Werte exkl. BG)	
		21.06.2022	22.06.2022
PCDD/F	ng/m³	0,22	0,13
PCB	ng/m³	0,027	0,017
PCPh	µg/m³	0,0044	0,024
PCBz	µg/m³	2,96	3,71
PCN	µg/m³	31,5	83,7
Benzo(a)pyren	µg/m³	< 0,0019	0,025

Es wurde festgestellt, dass an dieser Messstelle erheblich höhere Konzentrationen, z.T. um Größenordnungen höhere Werte, als an den Messstellen „vor DeCONOx“ und „Reingaskamin“ vorliegen.

Die PCDD/F und andere chlorierte aromatische Verbindungen werden jedoch anschließend an der eingedüsten Aktivkohle wieder gebunden und damit aus dem Abgasstrom entfernt. Um dies zu verifizieren, wurde am Ende des Projekts noch eine ergänzende Messung von PCDD/F und PCB durchgeführt, und zwar wie im Juni 2022 an der Messstelle „nach XMercury-Heißgasfilter“ und zusätzlich an der Messstelle „nach XMercury-Gewebefilter“ (d.h. nach der Zugabe und Abscheidung der Aktivkohle). Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden **Tabelle 3-14** dargestellt.

Tabelle 3-14 Konzentration von PCDD/F und PCB an der XMercury-Anlage vor und nach der Zugabe von Aktivkohle

Komponente(n)	Einheit	Messstelle	Konzentration (Werte exkl. BG)	
			09.11.2022	10.11.2022
PCDD/F	ng TE/m³	nach Heißgasfilter	0,32	0,66
		nach Gewebefilter	0,0038	0,0015
PCB	ng TE/m³	nach Heißgasfilter	0,032	0,045
		nach Gewebefilter	0,0013	0,00049

Die Messungen zeigen, dass bei der Stoffgruppe der PCDD/F durch die Zugabe der Aktivkohle eine ca. 99 %ige Verminderung der Abgaskonzentration erreicht wird und bei der Stoffgruppe der PCB eine ca. 96 bis 99 %ige Verminderung der Abgaskonzentration. Damit kann festgestellt werden, dass bereits innerhalb der XMercury-Anlage die intermediär erhöhten Konzentrationen dieser hochtoxischen Verbindungsklassen wieder deutlich vermindert werden.

3.7 An- und Abfahrvorgänge

Die XMercury-Anlage ist parallel zu Ofenanlage geschaltet und hat bei An- und Abfahrvorgängen keine wesentlichen Auswirkungen auf den Drehofenbetrieb. Beim Anfahren regeln der

Sorptions- und Stützventilator automatisch hoch und die Anlage heizt sich auf. Sobald ein Volumenstrom von 8.000 Nm³/h erreicht ist, kann die Filterstaubaufgabe gestartet werden. Nach Heißgasfilter wird hierbei eine Temperatur > 300 °C erreicht und nach Sorptionsfilter stellt sich eine Temperatur von etwa 120 °C ein. Sobald die Sauerstoffkonzentration einen Schwellenwert von 8 % für 5 Minuten unterschreitet, kann die Aufgabe der Aktivkohledosierung gestartet werden. Zu diesem Zeitpunkt hat die Anlage ihren Regelbetrieb erreicht. Sollte der Schwellenwert der Sauerstoffkonzentration über 9 % ansteigen würde die Aktivkohledosierung abgeschaltet werden.

Beim Abfahren der Anlage werden zunächst die Aktivkohle- und die Filterstaubdosierung gestoppt. Bei Bedarf kann über einen Frischluftventilator ein schnelleres Abkühlen der Anlage erreicht werden. Der Sorptions- und Stützventilator werden heruntergeregelt und die Anlage kann vollständig gestoppt werden. Dazu werden eine Klappe vor Heißgasfilter sowie eine weitere Klappe nach dem Sorptionsventilator geschlossen, sodass ausgeschlossen werden kann, dass weiterhin Heißgas vom Drehofen durch die Anlage gezogen wird. Zum Zweck von Revisionsarbeiten an der XMercury-Anlage kann zusätzlich der Heißgasabzugsschacht mit einem händischen Steckschieber verschlossen werden.

3.8 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen an der XMercury-Anlage

3.8.1 Austausch der Reaktorleitung

Ende 2018 wurde festgestellt, dass an der Rohrleitung vor und nach dem Stutzventilator erhebliche Korrosionsschäden aufgetreten sind. Dies betrifft insbesondere die Rohrleitungsteile, bei denen aufgrund der Zugänglichkeit eine Isolierung nur schwer angebracht werden konnte, z.B. bei den Rohrleitungshalterungen. Die hierdurch bedingten Kältebrücken, in Kombination mit feuchtem Ofenabgas, haben zu einer erhöhten Korrosion geführt. Dies wird begünstigt durch die geringe Temperatur im Inneren von etwa 135 °C.

Im Frühjahr 2019 wurden die betroffenen Rohrleitungsteile ausgetauscht und kritische Stellen in Edelstahl ausgeführt bzw. mit Edelstahlblechen ausgekleidet. Zudem wurde in diesen Bereichen die Isolierung nachgebessert und dabei auch schwer zugängliche Stellen isoliert. Weiterhin wurde auch das Gehäuse des Stützventilators nachgebessert, da dies ebenfalls von Korrosionsschäden (siehe **Bild-3-13**) betroffen war.

Bild-3-13 Korrosionsschäden am Gehäuse des Stützventilators

3.8.2 Stilllegung der Rezirkulation

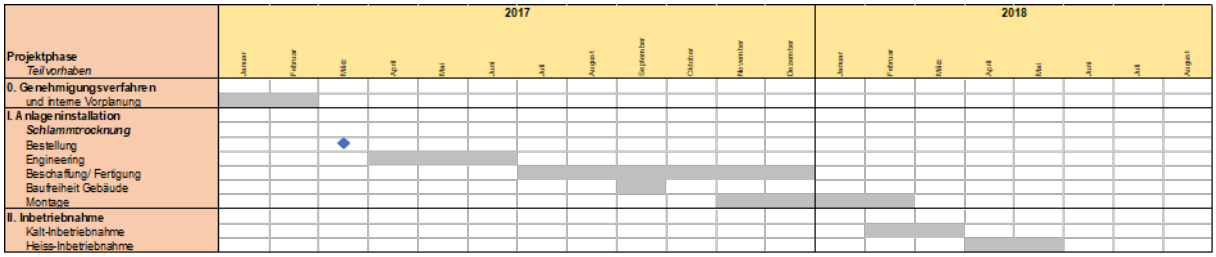
An der XMercury-Anlage wurde die Möglichkeit geschaffen, die aufgegebene Aktivkohle zu zirkulieren, um damit eine möglichst hohe Hg-Beladung sicherzustellen und den Aktivkohleverbrauch zu minimieren. Im Betrieb hat sich jedoch gezeigt, dass die Aktivkohle bei der Rezirkulation zum Verkleben neigt (bedingt durch die Feuchte der Ofenabgase) und sich somit Ablagerungen und Verstopfungen im Bereich der Rezirkulation gebildet haben. Zudem hat sich gezeigt, dass sich auch ohne Rezirkulation eine ausreichend hohe Beladung erzielen lässt und die Rezirkulation nicht notwendig ist. Um dies zu erreichen, wurde der Sorptionsfilter insofern optimiert, dass sich ein möglichst dicker Filterkuchen aufbaut, welcher einerseits durch vermehrte Tiefenfiltration das Staubrückhaltevermögen verbessert und andererseits als Hg-Festbettadsorber, der intermittierend abgereinigt wird, dient. Der etwas höhere Druckverlust von wenigen Millibar kann gut kompensiert werden und die frisch aufgegebene Aktivkohle hat eine längere Verweilzeit im Prozess, bevor diese abgeschieden wird. Die genaue Verweilzeit kann nicht spezifiziert werden, da die Druckluftabreinigung der Filterschläuche differenzdruckabhängig erfolgt. Die Abreinigungszeit liegt im Bereich von 3 - 6 Stunden. Vor diesem Hintergrund wurde die Rezirkulation stillgelegt und der Hg-Abscheideprozess wird ausschließlich mit frischer Aktivkohle betrieben. Die Anlagentechnik (Schnecken und Zellenradschleusen) der Rezirkulation wurden gereinigt und vollständig zurückgebaut. Dies bringt weiterhin den Vorteil mit sich, dass ein reduzierter Aufwand für Wartungs- und Instandhaltungsmaßnahmen anfällt. Der reduzierte Aufwand erhöht die Anlagenverfügbarkeit da potenzielle Prozessstörungen vermieden werden können. Mögliche Verstopfungen und deren anspruchsvolle Beseitigung (u.a. hinsichtlich Arbeitssicherheit) werden ebenfalls reduziert.

4 Schlammverwertung

4.1 Zeitplanung

Nachdem die grundsätzliche Entscheidung getroffen wurde, die Verfahrenskombination zu installieren, wurde im März 2017 eine Trommeltrocknungsanlage bei der Firma Andritz Fließbett Systeme GmbH bestellt. Die Bestellung umfasste die Lieferung und Montage. Die Firma Andritz verfügt über große Erfahrung hinsichtlich verschiedenster Trocknungsverfahren, u.a. in Zementwerken. Keine Erfahrung lag allerdings bei der Integration eines Trommeltrockners in den Abgasweg eines Zementwerkes vor.

Tabelle 4-1 Zeitplanung der Bau- und Inbetriebnahmephase des Bio-/Klärschlammtrockners



Die ursprüngliche Inbetriebnahme der Anlage war für Mitte 2018 geplant (siehe **Tabelle 4-1**). Die tatsächliche IBN der Trommeltrocknungsanlage erfolgte am 25.09.2018.

Das Genehmigungsverfahren wurde zusammen mit der DeCONOx- und XMercury-Anlage bereits im Jahr 2016 gestartet.

4.2 Bau und Montage

Die Fertigung und Vormontage einzelner Anlagenkomponenten wurde im Frühjahr 2017 gestartet. Der Standort der neuen Trommeltrocknungsanlage ist ein Bestandsgebäude im Werk Allmendingen, in dem vormals eine Kugelmühle zur Rohmehlbereitung in Betrieb war. Dafür war die Anbindung des Abgasweges der Ofenanlage bereits vorhanden. **Bild 4-1** zeigt die neu errichtete Trommeltrocknungsanlage in dem Bestandsgebäude.

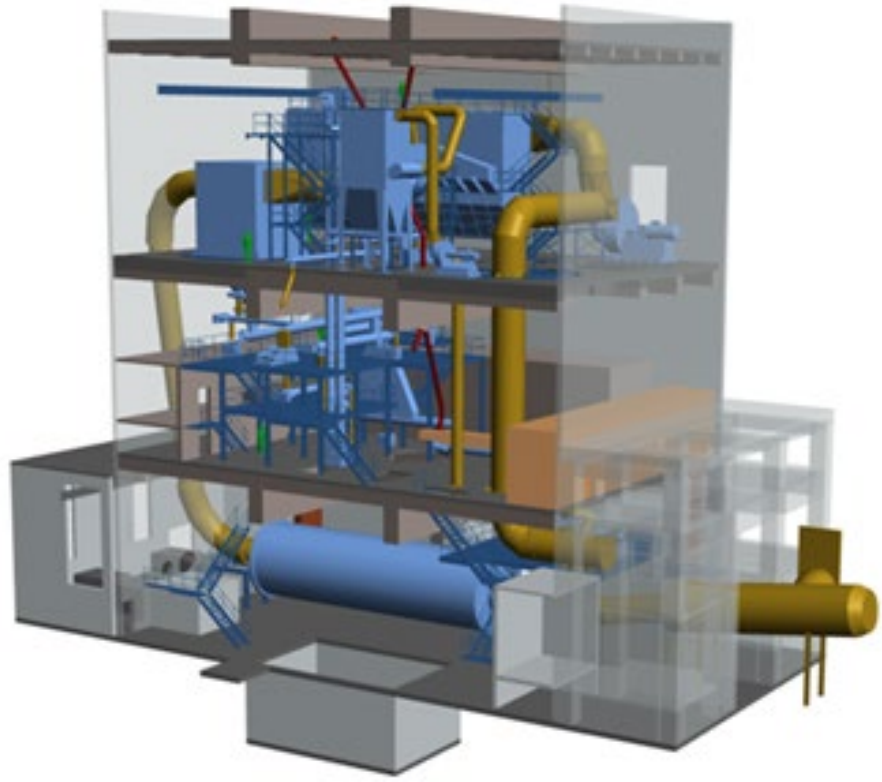


Bild 4-1 Installation des Trommeltrockners in einem bestehenden Gebäude des Werks Allmendingen

Parallel zu den Arbeiten der Maschinentechnik für die Trocknungsanlage wurde die stillgelegte Kugelmühle mit der dazugehörigen Anlagentechnik (u.a. Filter, Sichter, Antriebsstation) demontiert und verschrottet. Im Anschluss erfolgten die notwendigen Abrissarbeiten der Mühlenfundamente innerhalb des Gebäudes. Das nachfolgende **Bild 4-2** zeigt die Demontage und Abrissarbeiten der alten Anlagentechnik.

Bild 4-2 Abrissarbeiten im Mühlengebäude

Anschließend wurden Bau- und Infrastrukturmaßnahmen durchgeführt und mit der Montage des Stahlbaues am Bestandsgebäude begonnen. In einem weiteren Schritt erfolgte dann die Montage der teilweise vormontierten Anlagentechnik (wie z.B. Trockentrommel, Abscheider und Filter). **Bild 4-3** zeigt Ausschnitte aus den Montagearbeiten.

Bild 4-3 Montagearbeiten an der Klärschlammtrocknungsanlage

4.3 Aufbau, Funktion und Auslegung

Der Klärschlammtrockner weist eine Wasserverdampfungsleistung von bis zu 14.340 kg/h auf. Die Anlage wird aus einem Schlammlager mit Hilfe einer geregelten Kolbenpumpe bedient. Der gepumpte Schlamm gelangt in einen Mischer und wird mit bereits getrocknetem Schlammgranulat intensiv vermischt. Die Mischung wird in den Trocknungskreis eingebracht und mit bis zu 400 °C heißem staubbeladenem Rauchgas der Drehofenanlage getrocknet. Die Trommel ist als Dreizugtrockner ausgeführt. Aufgrund der Rotation der Trommel wird ein kugelförmiges Schlammgranulat erzeugt. Wenn eine ausreichende Trocknung erreicht ist, wird das Granulat pneumatisch mit dem Gasstrom aus der Trommel ausgetragen. Der Gasstrom bringt das Granulat zu einem Vorabscheider, in dem die Hauptmenge abgeschieden wird. Das Feinkorn und der Staub werden an einem nachgeschalteten Textilfilter abgeschieden. Das Trockengranulat aus dem Vorabscheider sowie das feine Granulat und der Staub aus dem Textilfilter werden sowohl als Rückmischmaterial und auch als Brennstoff für die Drehofenanlage verwendet. Der getrocknete Schlamm wird in einem Fertiggutsilo zwischengelagert. Aus dem Fertiggutsilo wird der Brennstoff pneumatisch zum Aufgabepunkt der Drehofenanlage transportiert. Die Integration der Trommeltrocknungsanlage ist in **Bild 4-4** dargestellt.

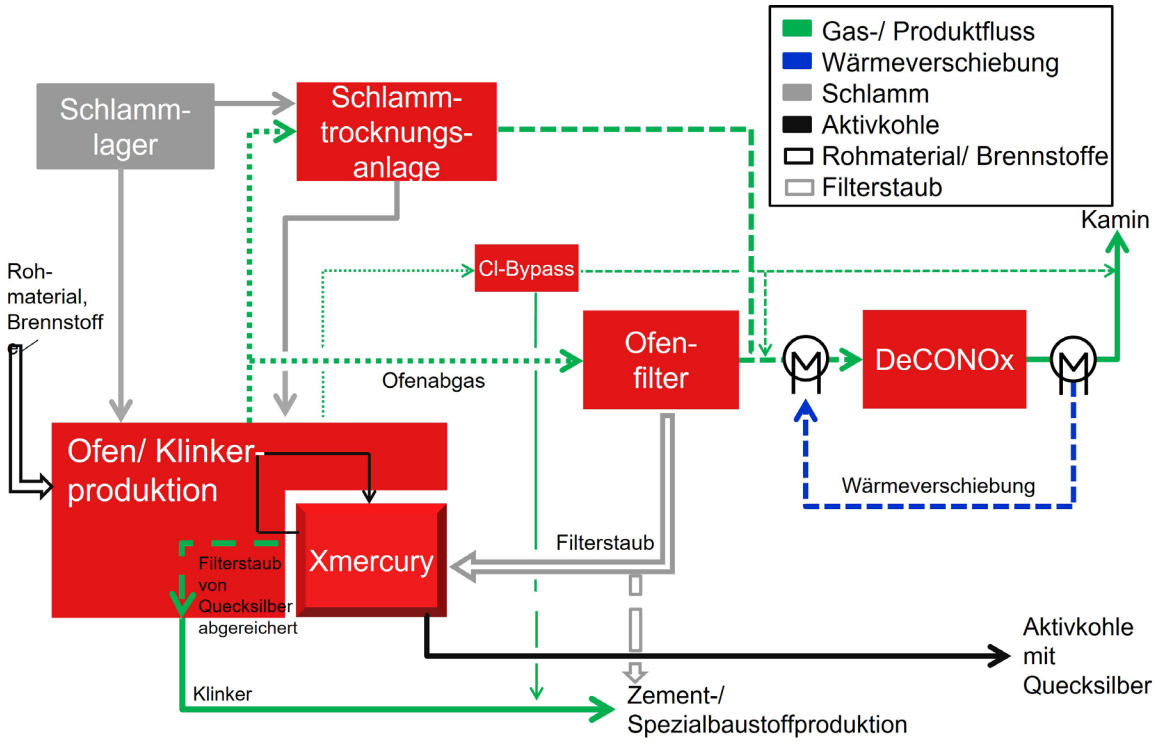


Bild 4-4 Integration der Trommeltrocknungsanlage in den Abgasweg der Zementofenanlage

Bild 4-5 zeigt die Bedienoberfläche der Trommeltrocknungsanlage im Prozessleitsystem des Zementwerkes.

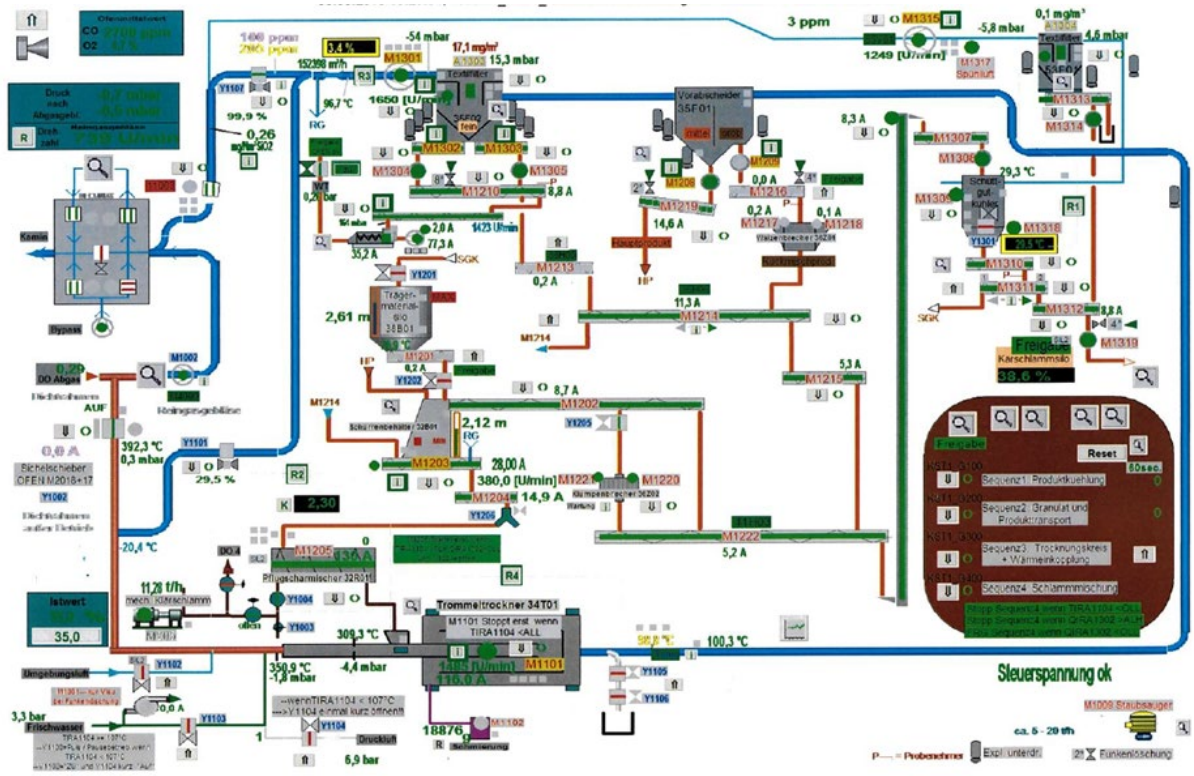


Bild 4-5 Schematische Darstellung der Trommeltrocknungsanlage im Prozessleitsystem der Ofenanlage (vergrößerte Darstellung in **Bild 9-7** im Anhang)

Da die Einbindung in den Abgasstrom der Drehofenanlage gegenüber einer Anlage mit eigener Heißgaserzeugung eine Neuerung darstellte, musste gezielt auf die Besonderheiten der Anlage eingegangen und eine sicherheitsgerichtete Steuerung sowie ein detailliertes Explosions-, Brand- und Arbeitsschutzkonzept berücksichtigt werden.

4.4 Inbetriebnahme

Im Spätsommer 2018 wurde die Montage abgeschlossen, sodass die Anlage am 25.09.2018 in den Abgasweg des Ofensystems eingebunden werden konnte. Die Anlage arbeitete von Beginn an zuverlässig. Aufgrund der Besonderheit einer Direkttrocknung mit Ofenabgas der Drehofenanlage mussten aber noch weitere Optimierungsschritte durchgeführt werden, welche in **Kap. 4.8** beschrieben sind.

4.5 Erfahrungen aus dem Langzeitbetrieb

4.5.1 Druckverlust

Der Druckverlust des Schlammtrockners resultiert vorrangig aus dem pneumatischen Materialtransport durch die Anlage. Maßgeblich beeinflusst durch die dreizügige Trockentrommel, das Steigrohr über 25 m sowie den Vorabscheider und den Textilfilter. In **Bild 4-6** ist der mittlere Druckverlust der Anlage über den bisherigen Betriebszeitraum dargestellt. Es zeigt sich, dass der Druckverlust mit etwa 55 - 56 mbar relativ konstant ist.

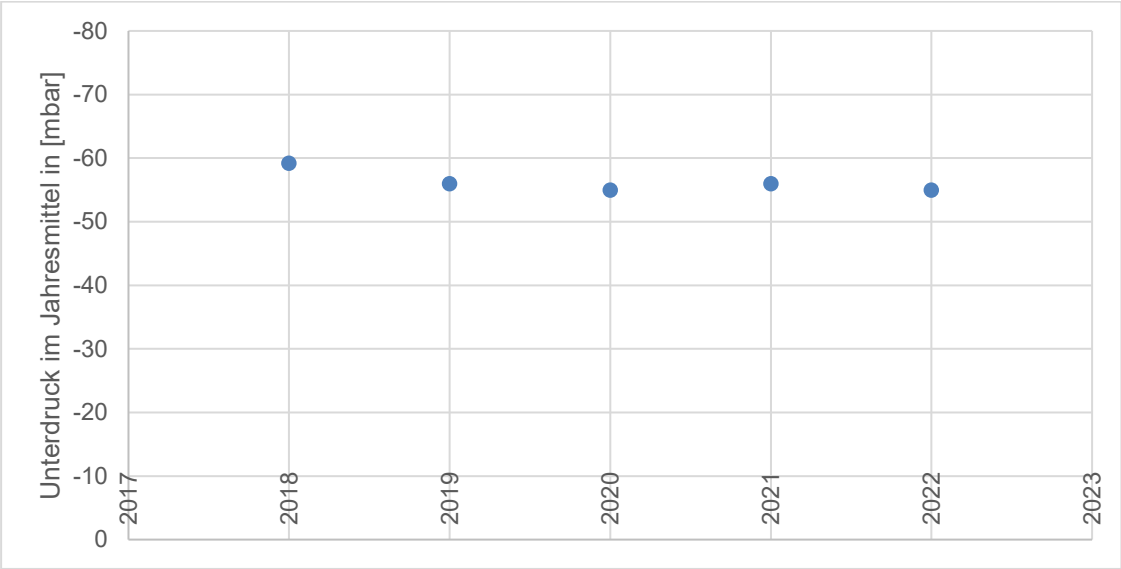


Bild 4-6 Druckverlust des Klärschlammtrockners

4.5.2 Strombedarf

Der Betrieb des Klärschlammtrockners führt zu einer Erhöhung des Strombedarfs der Klinkerproduktion und ist in **Tabelle** 4-2 dargestellt. Die elektrischen Verbraucher weisen eine gemittelte elektrische Leistung von ca. 610 kW auf und führen zu einem spezifischen Strombedarf von ca. 5,4 kWh/t Kli. Die Hauptverbraucher des Klärschlammtrockners stellen die Ventilatoren sowie Antriebe für die Trocknertrommel und den Pflugscharmischer dar.

Tabelle 4-2 Elektrischer Energiebedarf des Klärschlammtrockners

Aggregat	elektr. Leistung [kW]	spez. elektrischer Energiebedarf [kWh/t Kli.]
Verbrauch Trockner	610	5,4
Druckluftbedarf	30	0,3
Gesamt:	640	5,7

Der zusätzliche Druckluftbedarf resultiert in einem spezifischen Strombedarf von ca. 0,3 kWh/t Kli. und entspricht einer zusätzlichen elektrischen Leistung von ca. 30 kW. Der Klärschlammtrockner erhöht somit den spezifischen Strombedarf der Klinkerproduktion insgesamt um ca. 5,7 kWh/t Kli. und weist eine zusätzliche mittlere elektrische Leistung von ca. 640 kW auf.

4.5.3 Verfügbarkeit

Die Schlammtrocknung ist im vierten Quartal 2018 in Betrieb gegangen. Bezogen auf die Drehofenlaufzeit lag die Verfügbarkeit im Jahr der Inbetriebnahme bei 68 %. In 2019 wurden die Optimierungen an der Anlage (Austausch Ventilator und Ansaugtasche) vorgenommen und es

konnte bereits eine Verfügbarkeit von 85 % erzielt werden. In den Folgejahren wurde jeweils eine Verfügbarkeit von über 90 % erzielt. Dies zeichnet sich auch in 2022 ab, wie in **Bild 4-7** dargestellt.

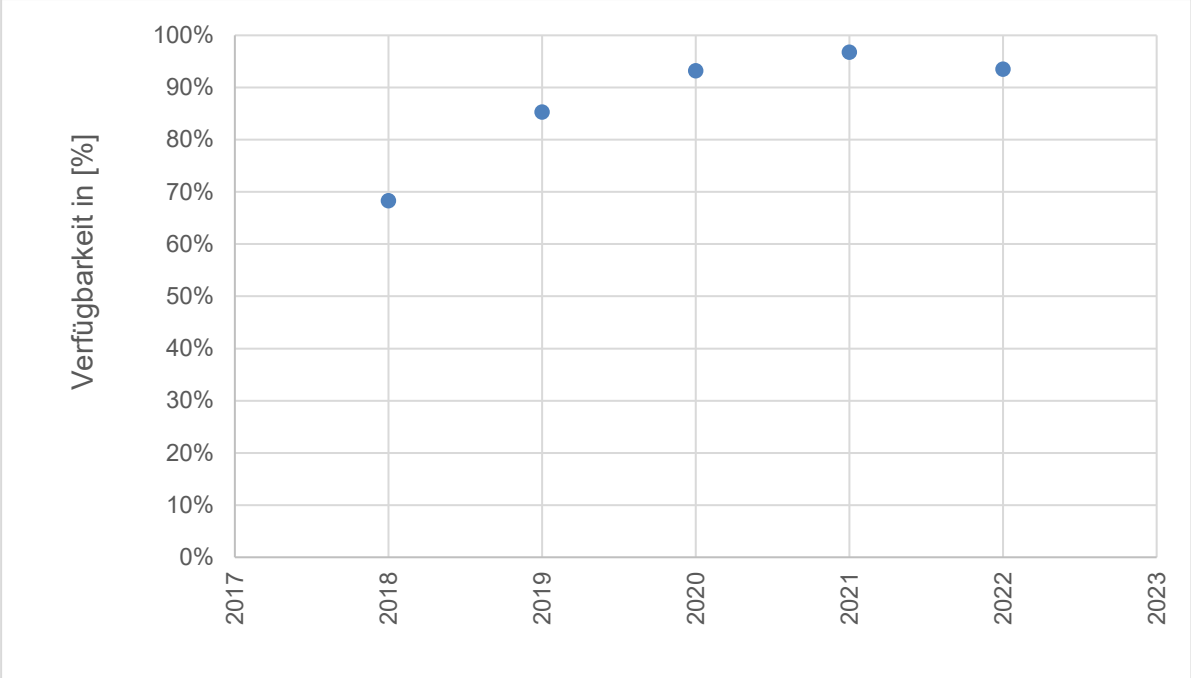


Bild 4-7 Verfügbarkeit des Schlammtrockners seit Inbetriebnahme

4.6 Ergebnisse der Messkampagnen

In dem Zeitraum zwischen dem dritten und dem vierten Betriebsversuch wurde der Bio-/Klärschlammtrockner in Betrieb genommen. Dementsprechend wurden bei dem vierten und fünften Betriebsversuch Messungen an der Messstelle nach „KS-Trockner“ durchgeführt, um damit u.a. die Freisetzung von NH_3 und von organischen Stoffen zu ermitteln. Das freigesetzte NH_3 wird als Reduktionsmittel bei der katalytischen NO_x-Minderung in der DeCONOx-Anlage genutzt. Die freigesetzten organischen Verbindungen (angegeben als Gesamtkohlenstoff) gelangen ebenfalls in die DeCONOx-Anlage und werden bei den hohen Temperaturen in der Brennkammer oxidiert. Neben hohen Abgaskonzentrationen von CO tragen auch erhöhte Konzentrationen von Gesamtkohlenstoff im Abgasstrom, der in die DeCONOx-Anlage eintritt, dazu bei, dass eine autotherme Fahrweise der DeCONOx-Anlage erreicht werden kann.

In der nachfolgenden **Tabelle 4-3** sind die Ergebnisse von diskontinuierlichen NH_3-Messungen nach der Klärschlammtrocknung dargestellt.

Tabelle 4-3 Ergebnisse der diskontinuierlichen NH_3-Messungen an den Messstellen „nach KS-Trockner“ und „vor DeCONOx“

Betriebsversuch	NH_3-Konzentration in [mg/m³] (N., tr.)	
	nach KS-Trocknung	vor DeCONOx
4. BV	615	150
5. BV	725	189

Vor der DeCONOx-Anlage wird die Abluft der Klärschlammtrocknung mit dem übrigen Abgasstrom vereinigt. Daher resultieren an der Messstelle „vor DeCONOx“ deutlich niedrigere NH_3-Abgaskonzentrationen als bei den Messungen direkt nach dem Klärschlammtrockner.

Die C_{ges}-Konzentration wurde kontinuierlich gemessen. Bei dem vierten und fünften Betriebsversuch zeigten sich bei Betrieb des Klärschlammtrockners die in **Tabelle 4-4** dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 4-4 Ergebnisse der kontinuierlichen C_{ges}-Messungen an den Messstellen „nach KS-Trockner“ und „vor DeCONOx“

Betriebsversuch	C_{ges}-Konzentration in [mg C/m³] (N., f.)	
	nach KS-Trocknung	vor DeCONOx
4. BV	267	66,3
5. BV	565	560

Bei dem 5. Betriebsversuch zeigt sich ein erheblich höheres Niveau der C_{ges}-Abgaskonzentration als bei dem vierten Betriebsversuch. Offenbar haben die verschiedenen Optimierungsmaßnahmen zur Erreichung der autothermen Fahrweise auch ein erhöhtes Konzentrationsniveau der Komponente Gesamtkohlenstoff ergeben.

4.7 An- und Abfahrvorgänge

Die Schlammtrocknung ist als Parallelanlage in den Abgasweg der Drehofenanlage eingebunden. Somit kann diese unabhängig vom Drehofenbetrieb an- und abgefahren werden. Beim Anfahren der Anlage wird zunächst der gesamte Transportweg für das Trockengranulat-Handling sowie die Produktkühlung des Fertiggranulats gestartet. Im zweiten Schritt wird dann die Heißgaszufuhr vom Drehofen freigegeben und die Anlage aufgeheizt. Voraussetzung hierfür ist, dass die DeCONOx-Anlage in Betrieb ist. Es wird auf einen schnellen Aufheizvorgang geachtet, der gezielt durch eine Umluftklappe beeinflusst werden kann. Das schnelle Aufheizen ist notwendig, damit die Temperaturfenster der Taupunktunterschreitung der Drehofenabgase möglichst schnell durchfahren wird, sodass die Bildung von Kondensat auf ein Minimum beschränkt wird. Durch die Beaufschlagung mit Drehofenabgas wird die Sauerstoffkonzentration in der Schlammtrocknung kontinuierlich heruntergefahren. Sobald der Schwellwert der Sauerstoffkonzentration von 8 % unterschritten ist, kann die Zugabe der mechanisch entwässerten Schlämme gestartet werden. Bei der Überschreitung der Sauerstoffkonzentration von 8 % wird die Aufgabe des mechanisch entwässerten Schlamms auf die Trocknungsanlage umgehend gestoppt.

Das Herunterfahren der Anlage erfolgt in umgekehrter Reihenfolge. Hierzu wird zunächst die Schlammzufuhr gestoppt und die Umluftklappe geöffnet, sodass weniger heißes Abgas vom Drehofen gezogen wird. Im zweiten Schritt wird die Wärmezufuhr komplett gestoppt, indem eine Klappe die Heißgaszufuhr vollständig unterbindet. Über eine Frischluftklappe wird Umgebungsluft der Anlage zugeführt, um den Kühlvorgang zu beschleunigen. Die Produktkühlung und die dafür notwenigen Transportsysteme laufen weiter, bis die Temperatur nach der Trockentrommel unter 60 °C fällt.

4.8 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen an der Klärschlammtrocknungsanlage

4.8.1 Getrennte Ausschleusung des Filterstaubs

Im weiteren Verlauf des Trommeltrocknerbetriebes stellte sich als möglicher Engpass das Zusammenführen von Trockengranulat aus dem Vorabscheider mit dem Feinfertiggut des Textilfilters der Trocknungsanlage heraus. Ein Grund spielt dabei die Rolle der „Direkttrocknung“ mit heißem staubbeladenen Ofenabgas. Die Zusammensetzung des Feingutes zeigte einen zementwerkstypischen Staubanteil aus dem Ofenabgas von bis zu 75 %, während das Schlammgranulat deutlich geringere Anteile aufweist. Dies spiegelt sich ebenfalls im Heizwert wider, sodass eine staubhaltige und heizwertarme von einer reinen heizwertreichen Trockenschlammfraktion zu trennen ist.

Bereits in der Projektierung der Trommeltrocknungsanlage wurde die Möglichkeit angedacht und planerisch vorgesehen, die beiden Fertiggutströme getrennt transportieren zu können. Nach der Überprüfung unterschiedlicher Möglichkeiten wurde die Anlage entsprechend umgerüstet, sodass das Feingut (heizwertarm) über einen gesonderten Weg in den Prozess aufgegeben werden kann. Bei Störungen am Abtransport des Feinfertiggutes kann dieses, wie ursprünglich vorgesehen, zusammen mit dem Schlammgranulat aus dem Vorabscheider als Rückmischmaterial oder als Brennstoff weiter transportiert werden.

4.8.2 Aufgabe auf den Drehofen

Nachdem die Versuche hinsichtlich eines autothermen Betriebs der DeCONOx-Anlage mit der Aufgabe von Schlammgranulat im Wärmetauscher nicht den ausreichenden Erfolg brachten (siehe hierzu **Kap. 2.5.7**), musste die weitere effiziente Verwendung des getrockneten Schlammgranulates sichergestellt werden. Dazu wurde die vorhandene Blasleitung, welche zum Wärmetauscherturm für die ursprüngliche CO-Erzeugung führte, verlängert. Damit kann das Fertiggranulat des Trommeltrockners vollständig als Brennstoff in der Hauptfeuerung der Drehofenanlage verwendet werden.

4.8.3 Austausch Systemventilator und Strömungsoptimierung

In den ersten Betriebsmonaten der Schlammtrocknung hatte sich gezeigt, dass die notwendige Abgasmenge für den Trocknungsprozess nicht bereitgestellt werden konnte. Die fehlende Wärmemenge resultierte in einer reduzierten Trocknungsleistung. In einem ersten Optimierungsschritt wurde daher der Systemventilator ausgetauscht und ein Ventilator mit einer höherer Leistung installiert. Diese Optimierung brachte keine wesentliche Verbesserung hinsichtlich

einer Erhöhung des Volumenstroms. Auf Basis einer CFD-Simulation der Anlage wurde ersichtlich, dass die Ansaugtasche vor dem Ventilator eine unvorteilhafte Anströmung des Ventilators verursacht. In einem zweiten Optimierungsschritt wurde die Ansaugtasche durch eine strömungsoptimierte Variante getauscht. Im Anschluss an die Optimierung wurde ein Volumenstrom von 145.000 m³/h (B.) erreicht. Dieser ist notwendig, um die vorgesehene Trocknungsrate zu erreichen.

5 Betriebserfahrung der Verfahrenskombination (DeCONOx, XMercury, Schlammtrocknung)

5.1 Ergebnisse der Messkampagnen

Der fünfte Betriebsversuch stellte die Abschlussmessung zu diesem Demonstrationsprojekt dar und wurde bei gleichzeitigem Betrieb aller neuen Anlagenteile durchgeführt. Dabei ist anzumerken, dass dies der erste Versuch nach der Modifikation des Konzepts zur CO-Erzeugung im Vorwärmer war. Auf die Ergebnisse dieser Messkampagne wurde bereits in den Hauptkapiteln zu den einzelnen neuen Anlagenteilen (siehe **Kap. 2.6**, **3.6** und **4.6**) eingegangen. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die durchgeführten Betriebsversuche und die Langzeitmessungen verdeutlichen, dass die ursprünglichen Projektziele erreicht wurden, u.a. die Minderung der Emissionen verschiedener Abgaskomponenten, die Hg-Entfrachtung des Prozesses, die energieeffiziente Produktion von Trockenklärschlamm und die Reduzierung des Verbrauchs an Reduktionsmittel zur Entstickung.

Durch den Betrieb der neu installierten Anlagenteile werden die Einträge verschiedener Schadstoffe in die Umwelt deutlich reduziert. Zur Berechnung der Umweltentlastung wurden Messdaten aus der Referenzmessung zu Beginn des Projektes mit Daten aus der Abschlussmessung (5. Betriebsversuch) herangezogen und die jeweils jährlichen Frachten errechnet. Um einen Vergleich der Werte zu ermöglichen, wurden eine Zahl von 300 Produktionstagen pro Jahr und ein durchschnittlicher Abgasvolumenstrom des Reingases von 350.000 m^3/h (N., tr.) angenommen. Die erreichte Umweltentlastung ist in der nachfolgenden **Tabelle 5-1** zusammengefasst.

Tabelle 5-1 Erreichte Umweltentlastung für verschiedene Luftschadstoffe

Komponente	Frachten in [t/a]		Umweltentlastung	
	Referenzmessung	Abschlussmessung	in [t/a]	in [%]
NO_x*	433	456	/	/
NH_3	111	53	58	52
C_{ges}	101	12	89	89
CO	801	126	675	84
Hg	0,033	0,026	0,007	20

*Betrachtungen zur Reduzierung freigesetzter Stickstofffrachten (siehe **Tabelle 5-3**)

Neben den jährlichen Frachten wurden auch die produktspezifischen Frachten bei der Auswertung der Referenz- und Abschlussmessung errechnet. Dabei wurde eine durchschnittliche Klinkerproduktion von 3.000 t/d angenommen. Die nachfolgende **Tabelle 5-2** zeigt die spezifischen Frachten.

Tabelle 5-2 Produktspezifische Frachten zu Beginn und am Ende des Demonstrationsprojektes

Komponente	Frachten in [kg/t Kli.]	
	Referenzmessung	Abschlussmessung
NO_x	0,48	0,51
NH_3	0,12	0,06
C_{ges}	0,11	0,01
CO	0,89	0,14
Hg	0,000036	0,000029

Für die Komponente NO_x wurden ungefähr gleichbleibende Frachten bei einem Vergleich dieser beiden Messkampagnen ermittelt, die über jeweils 3 Tage durchgeführt wurden. Eine aussagekräftigere Bewertung dieser Abgaskomponenten ist nur möglich, wenn die Jahresfrachten an emittierten Gesamtstickstoff errechnet und bewertet werden.

Die Betrachtungen sind im Einklang mit dem übergeordneten Ziel im Bereich des Immissionsschutzes, die Einträge von reaktiven Stickstoffverbindungen in die Umwelt insgesamt zu verringern, da die sogenannten „critical loads“ in vielen Gebieten bzw. Ökosystemen bereits erreicht oder überschritten sind. Die Luftschadstoffe NO_x und NH_3 tragen beide zum Stickstoff-Input in die Umwelt bei. Die Anwendung von Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung (SNCR, SCR, DeCONOx) hat Auswirkungen auf beide Komponenten, so dass bei einer vergleichenden Bewertung dieser Verfahren die Gesamt-N-Emissionen bzw. -Frachten herangezogen werden müssen.

In diese Auswertung wurde der Zeitraum von 2014 bis 2021 einbezogen. Die emittierten Gesamt-N-Frachten in [t/a] sowie die spezifischen Frachten in [kg/t Kli.] sind in der nachfolgenden **Tabelle 5-3** zusammengestellt. Gewisse Sprünge in den errechneten N-Frachten aus den NO_x-Emissionen und aus den NH_3-Emissionen gehen einher mit Änderungen der NO_x- und NH_3-Emissionsgrenzwerte und der Inbetriebnahme der DeCONOx-Anlage. So galt ab dem 01.01.2016 ein NO_x-Grenzwert von 200 mg/m^3, doch gleichzeitig wurde auch eine befristete Ausnahmegenehmigung für den NH_3-Grenzwert von 90 mg/m^3 erteilt. Diese geänderten Umweltanforderungen führten insgesamt dazu, dass bereits in den Jahren 2016 und 2017 eine Reduktion der Gesamtstickstofffracht um 18 % erreicht wurde (siehe **Tabelle 5-3)**. Durch die Inbetriebnahme der Verfahrenskombination wurde die emittierte Gesamt-N-Fracht nochmals verringert, nämlich um 44 % im Zeitraum von 2016/2017 bis 2020/2021.

Tabelle 5-3 Berechnete Gesamt-N-Frachten und erreichte Umweltentlastung

Jahr	NO_x-N-Fracht [t/a]	NH_3-N-Fracht [t/a]	Gesamt-N-Fracht [t/a]	spez. Gesamt-N-Fracht [kg/t Kli.]	spez. Gesamt-N-Fracht; Ø-Wert [kg/t Kli.]	Umweltentlastung mit Angabe der Vergleichsjahre [%]
2014	149	55	204	0,302	0,314	
2015	185	43	228	0,327		
2016	110	70	180	0,242	0,257	2014/15 → 2016/17: **- 18**
2017	132	87	219	0,273		
2020	101	29	130	0,142	0,145	2016/17 → 2020/2021: **- 44**
2021	110	32	142	0,149		

Für die weiteren hier betrachteten Luftschadstoffe wurden ebenfalls hohe bis sehr hohe Umweltentlastungen erreicht. Bei der Komponente Quecksilber ist anzumerken, dass vermutlich noch Potenzial besteht, die Emissionen weiter zu senken. Im Sinne der Zielsetzungen und des Minimierungsgebots der Minamata-Konvention ist es eine andauernde Aufgabe, die Freisetzung von Quecksilber in die Umwelt zu verringern.

Aktuelle Praxis zur Unterbrechung von Quecksilberkreisläufen im Prozess ist es, Filterstäube auszuschleusen und zu einem gewissen Teil bei der Zementherstellung zu verwerten. Untersuchungen zur Quecksilberfreisetzung bei der Verwertung von Filterstäuben in der Zementmahlung haben sehr geringe Hg-Emissionen aufgezeigt. Bei Messungen an mehreren Kugelmühlen in den Jahren 2017 und 2018 wurden Hg-Konzentrationen in der Mühlenabluft in der Größenordnung von 1 – 2 µg/m^3 festgestellt [HAR, 2018]. Der ganz überwiegende Teil der Hg-Fracht verbleibt allerdings in dem produzierten Zement und damit im Wertstoffkreislauf. Untersuchungen haben zwar gezeigt, dass eine spätere Freisetzung des im Zementstein gebundenen Quecksilbers in der Anwendung äußerst gering ist, inwieweit eine Freisetzung im weiteren Verlauf des Wertstoffkreislaufs (z. B. bei Abbruch und Recycling) erfolgt, dazu liegen noch keine Erkenntnisse vor. Im Vergleich dazu werden beim XMercury-Verfahren über die Hg-beladene Aktivkohle erhebliche Mengen von Quecksilber aus dem Zementproduktionsprozess ausgeschleust (und unter Tage deponiert). Somit wird durch den Betrieb der XMercury-Anlage eine echte Hg-Senke geschaffen und Quecksilber aus dem Wertstoffkreislauf entfernt.

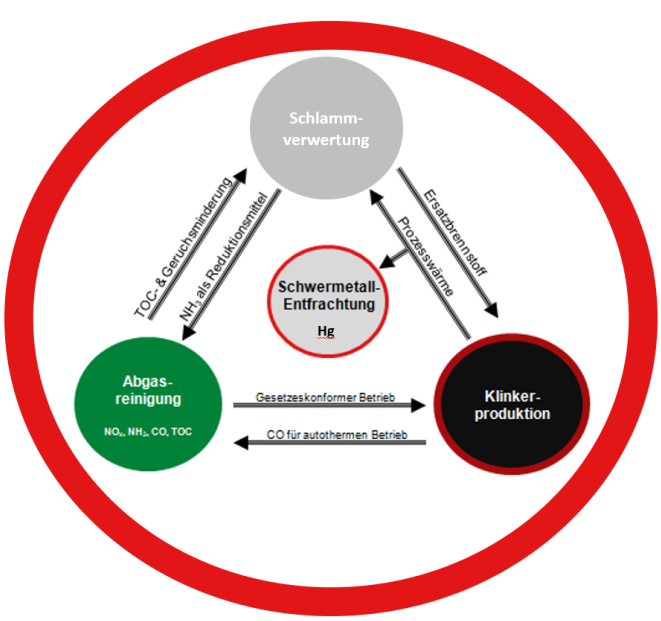
5.2 An- und Abfahrvorgänge

Trotz vollständiger Einbindung der DeCONOx-, der XMercury- und Trommeltrocknungsanlage in die Prozesslandschaft am Standort kann jede Anlage für sich an- und abgefahren werden. Auf die einzelnen Vorgänge wurde in den vorherigen Kapiteln eingegangen. Die Trommeltrocknungsanlage kann aufgrund der direkten Anbindung an die DeCONOx-Anlage sowie aus genehmigungsrelevanten Gründen nur bei Betrieb der DeCONOx-Anlage angefahren und betrieben werden. Bei einem Abfahren der DeCONOx-Anlage muss im Vorfeld die Trommeltrocknungsanlage gezielt abgefahren werden. Der Anlagenstopp der drei Anlagenteile wird ohne Zeitverzug durchgeführt. Generell gilt für die drei Anlagenteile, dass für die Zeitdauer der

Abfahrvorgänge in den kalten Zustand im Wesentlichen die Temperatur in der Anlage die Länge des Abfahrvorgangs bestimmt. Die Anfahrvorgänge der Trommeltrocknungs- und der XMercury-Anlage dauern aus dem kalten Zustand jeweils zwischen 45 und 60 Minuten. Dagegen dauert das Aufheizen der DeCONOx-Anlage in der Regel mehr als 48 Stunden und ist abhängig von der maximalen Erdgasentnahmemenge aus dem Netz.

5.3 Synergien

Das hier beschriebene Vorhaben stellt ein neuartiges Anlagenkonzept dar, bei der die in **Bild 5-1** illustrierten Synergien genutzt werden können.



Zusätzlich zum NOx-Abbau

unter Nutzung von Abwärme einen biogenen Brennstoff generieren,

dessen NH3-Ausgasung als Reduktionsmittel der DeNOx-Anlage dient.

Die Cges- und Geruchsemissionen des Trockners werden in der

autotherm betriebenen integrierten thermischen Nachverbrennung vollständig beseitigt und

Quecksilber unter der Nutzung von Prozesswärme ausgeschleust.

Bild 5-1 Synergien der Verfahrenskombination

Die eingesetzten Schlämme werden in der Trommeltrocknungsanlage mit überschüssiger Abwärme des Drehrohrofens getrocknet. Der im Trocknungsprozess entstehende Ersatzbrennstoff, der einen hohen biogenen Anteil aufweist, kann dem Drehofen zugeführt werden, wo er anderen Brennstoff substituiert. Mit der Installation der DeCONOx-Anlage und der direkten Anbindung des Trocknungsprozesses werden Geruchsstoffe, andere organische Abgaskomponenten sowie CO thermisch nachverbrannt. Damit kann eine nahezu emissionsfreie Trocknungsanlage betrieben werden. Als einer der Hauptstoffe für die Schlammverwertung wird mechanisch entwässerter Klärschlamm eingesetzt. Das bei der Trocknung freigesetzte gasförmige Ammoniak dient dabei als Reduktionsmittel am Katalysator, sodass die sonst benötigte Ammoniakmenge vermindert wird.

Die in der Verfahrenskombination integrierten Technologien weisen eine erhebliche Umweltschutzwirkung aus. Folgende Punkte können dabei quantitativ bewertet werden:

- Emissionsminderung
- Stoffliche Ressourcenschonung
- Energetische Verwertung
- Verminderung der brennstoffbedingten CO_2-Emission

Die Ergebnisse der Emissionsminderung sind dabei in **Kap. 5.1** dargestellt. Um die Schlämme stofflich und energetisch verwerten zu können, wird mit überschüssiger Abwärme aus dem Drehofenprozess der Wasseranteil aus dem Schlamm ausgetrieben. Das Fertiggut hat einen Feuchteanteil < 10 %. Die Asche aus den im Drehofen verbrannten getrockneten Schlämmen werden rückstandfrei im Klinker eingebunden, sodass seit Inbetriebnahme der Trocknungsanlage bis September 2022 über 45.000 t natürliche Rohstoffe, wie Kalkmergel, eingespart werden konnten. Der Aschenteil der dabei eingesetzten mechanisch entwässerten Schlämme lag im Mittel bei 12,6 % gegenüber dem durchschnittlichen Ascheanteil des Braunkohlenstaubes von 3,8 %.

Durch das integrierte Verfahren von DeCONOx- und XMercury-Anlage in Verbindung mit dem Schlammtrockner konnte der Reduktionsmittelverbrauch auf ca. 1 l/t Klinker gesenkt werden. Dies ist in **Bild 2-20** dargestellt.

Neben der stofflichen konnte die energetische Verwertung deutlich verbessert werden. Durch den Einsatz des getrockneten Schlamms als Brennstoff konnte die Verfeuerung von Braunkohlenstaub als Primärbrennstoff bzw. von Alternativbrennstoffen minimiert werden. Dabei lag der gemittelte unteren Heizwert des erzeugten getrockneten Schlammes bei 6,8 GJ/t (siehe **Tabelle 5-4**). Somit konnte im Werk Allmendingen eine Brennstoffenergie von ca. 860.000 GJ in dem oben genannten Zeitraum eingespart werden. Dies entspricht einem Einsparpotential von mehr als 38.800 t Braunkohlenstaub. Dies führt wiederum zu einer Einsparung von über 63.000 t CO_2 in dem beschriebenen Zeitraum. Die jährliche Einsparrate liegt dabei aktuell bei 15.000 bis 16.000 t/a bezogen auf Braunkohlenstaub.

Tabelle 5-4 Kenndaten des getrockneten Schlamms im Vergleich zu Braunkohlenstaub

	Heizwert H_u [GJ/t]	**Emissionsfaktor [t CO_2/GJ]**	**Biogener Anteil [%]**
Getrockneter Schlamm	6,834	0,0949	74,7
Braunkohlenstaub	22,192	0,0978	0

5.4 Wirtschaftlichkeitsgesamtbetrachtung

Die Investitionskosten für die in diesem Projektbericht dargestellte Verfahrenskombination im Zementwerk Allmendingen betrugen insgesamt rund 35,9 Mio. € und inkludieren die Kosten der durchgeführten Optimierungsmaßnahmen (z.B. Umbau des Reingaswärmetauschers der DeCONOx-Anlage oder die Errichtung des Reinraumes für das Handling der belasteten Aktivkohle der XMercury-Anlage). Die Gesamtinvestition setzt sich wie folgt zusammen:

- DeCONOx-Anlage 18,3 Mio. €
- XMercury-Anlage 4,8 Mio. €
- Trommeltrocknungsanlage mit Lager für Schlämme 12,8 Mio. €

Die genannten Investitionskosten der Verfahrenskombination sowie die Kosten der Einzelanlagen sind eingeschränkt auf weitere Projekte übertragbar, da standortspezifisch bestimmte Rahmenbedingungen zum Betrieb der einzelnen Anlagen gewährleistet sein müssen. Damit lassen sich aus den Angaben der Investitionskosten für das Allmendingen-Projekt allenfalls Hinweise für andere Anlagen entnehmen. Grundlegende Voraussetzungen wie beispielsweise die Verfügbarkeit ausreichender Mengen Abwärme für die Trommeltrocknungsanlage oder das Vorhandensein bestimmter Abgasbestandteile (z.B. für einen autothermen Betrieb) müssen beachtet werden. Investitionen in neue Emissionsmessgeräte, die dem neuesten Stand der Messtechnik entsprechen, können aufgrund des deutlich geringeren Messbereiches ebenfalls erforderlich werden. Es muss sichergestellt sein, dass die niedrigen Emissionsmessergebnisse, die teilweise um das 10-fache niedriger sein können als vor Investition, von der Messtechnik plausibel erfasst werden. Hierzu ist zu empfehlen, Emissionsmesstechnik zu installieren, die Messwerte in zwei Messbereichen erfassen kann. Ein Messbereich für die hohen Werte bei Ausfall der Abgasreinigungseinrichtung und ein niedriger Messbereich für die bis zu 10-fach kleineren Werte bei Betrieb der Abgasreinigungseinrichtung. Neben verfahrenstechnischen Bedingungen und anlagenspezifischen Grenzen müssen ebenfalls die baulichen Aspekte bewertet werden. Hier ist der Bau der Anlage in Allmendingen nach der AwSV und den dafür notwendigen Maßnahmen zu nennen. Die Aufwendungen der baulich notwendigen Integration der Verfahrenskombination oder einzelner Anlagen, wie bspw. den Wärmeverschub der DeCONOx-Anlage, können den Gesamtinvestitionsbedarf deutlich verändern und müssen im Einzelfall standortspezifisch ermittelt werden.

Die dazugehörigen Betriebskosten lassen sich im Wesentlichen in folgende Blöcke unterteilen:

- Kosten des elektrischen Energiebedarfes sowie
- Bedarf an Erdgas
- Bedarf an Ammoniaklösung als Reduktionsmittel
- Bedarf an Aktivkohle als Adsorptionsmittel
- Aufwendungen für Wartung sowie Ersatz für Katalysatoren.

<u>DeCONOx-Anlage</u>

Ein Ersatz von Katalysator- oder Regenerator-Elementen ist in den Jahren 2018 bis 2022 noch nicht notwendig gewesen. Die Betriebserfahrungen zeigen, dass mit einer Laufzeit von mehr als fünf Jahren zu rechnen ist. Damit sind mit den bisherigen Erfahrungen aus Allmendingen, keine zusätzlichen Aufwendungen hinsichtlich Reinigung oder Ersatz zu berücksichtigen. Aufgrund der Betriebserfahrungen der letzten vier Jahre hat sich ohne den Austausch von Katalysator- oder Regenerator-Elementen ein Wartungsaufwand von ca. 0,22 €/t Kli. ergeben.

Der Betrieb der DeCONOx-Anlage führt zu einem Mehrbedarf an elektrischer Energie, insbesondere bedingt durch die zwei zusätzlichen Abgasventilatoren. Der Anstieg des Druckverlustes aufgrund der „Verstopfung“ des Reingas-Wärmetauschers der DeCONOx-Anlage, wie in **Kap. 2.8.1** beschrieben, hat den Stromverbrauch der DeCONOx-Anlage um mehr als 50 % ansteigen lassen. Nach der Beseitigung hat sich ein spezifischer elektrischer Energieverbrauch von ca. 12 kWh/t Kli. bzw. mit allen Verbrauchern der DeCONOx-Anlage von ca. 15,5 kWh/t Kli. eingestellt. Dies entspricht mehr als 10 % des gesamten elektrischen Energiebedarfs für die

Zementherstellung im Werk Allmendingen. Dieser Anteil kann sich bei unzureichender Funktionsweise signifikant erhöhen.

Ein weiterer wesentlicher Betriebskostenblock umfasst die Kosten für die Nachverbrennung des Abgases sowie die Befeuerung des Thermalölwärmetauschers bei unzureichender Wärmeverschiebung. Wie bereits in **Kap. 2.5.6** ausgeführt liegt der mittlere spezifische Erdgasverbrauch mit allen An- und Abfahrvorgängen bei ca. 11,6 kWh/t Kli. Allerdings wurden diese verringerten Verbrauchswerte nur durch die Verbesserungen am Reingas-Wärmetauscher und durch die Realisierung des autothermen Betriebes erreicht.

Neben den beiden Hauptkostenblöcken elektrischer Stromverbrauch und Erdgasverbrauch bei der DeCONOx-Anlage ist der Verbrauch an 24,9 m.-%iger-Ammoniaklösung als Reduktionsmittel ein weiterer Kostenfaktor. Wie in **Kap. 2.5.5** dargelegt, liegt der Verbrauch bei ca. 1,0 l/t Kli. Allerdings ist der Verbrauch abhängig von der anlagenspezifischen NO-Bildung im Drehofenprozess und der im Abgas bereits befindlichen Ammoniakkonzentration aufgrund der eingesetzten Brennstoffe (bspw. mechanisch entwässerter Klärschlamm) und des Betriebes der Klärschlammtrocknungsanlage sowie rohmaterialbedingter Einnahmen.

XMercury-Anlage

Die größten elektrischen Verbraucher beim Betrieb der XMercury-Anlage sind die beiden zusätzlich installierten Ventilatoren zur Überwindung des Druckverlustes. Hinzu kommt noch ein erheblicher Anteil von ca. 40 % durch den Druckluftverbrauch der Anlage, wie in **Kap. 3.5.4** beschrieben. Für eine entsprechende dauerhafte Betriebsweise der XMercury-Anlage wird ein spezifischer Energiebedarf von ca. 1,0 kWh/t Kli. benötigt. Dies macht einen Anteil von weniger als 1 % an dem gesamten elektrischen Energiebedarf der Zementherstellung im Werk Allmendingen aus.

Bei dem Betrieb der XMercury-Anlage fallen neben Kosten für elektrische Energie, Kosten für die Beschaffung und Entsorgung der Aktivkohle an. Der Verbrauch wurde durch die in **Kap. 3.5.2** beschriebenen Maßnahmen auf derzeit 6,2 g/t Kli verringert. Dieser Kostenblock teilt sich mit ca. 90 % auf die Beschaffungskosten und ca. 10 % für die Entsorgung auf. Mit den Betriebserfahrungen von 2018 bis 2022 haben sich bei der XMercury-Anlage Wartungskosten von ca. 0,15 €/t Kli. ergeben.

Klärschlamm-Trommeltrocknungs-Anlage

Der spezifische Strombedarf der Trommeltrocknungsanlage beläuft sich gemittelt auf 5,7 kWh/t Kli. Dabei sind wie in **Kap. 4.5.2** beschrieben der Antrieb der Trommel, der Systemventilatoren und der Mischer für die Vorkonditionierung des Schlammes die Hauptverursacher. Zusätzlich sind Wartungskosten von ca. 0,29 €/t Kli. entstanden.

Verfahrenskombination

Der Betrieb der Verfahrenskombination führt nicht nur zu einem erheblichen Mehrbedarf an elektrischer Energie, sondern auch an weiteren Betriebsmitteln für die Klinkerherstellung und

damit für die Zementproduktion. Aufgrund der aktuellen globalen Entwicklungen mit verschiedenen Krisen und den damit verbundenen Verwerfungen hinsichtlich Kosten, Preisen und Lieferzeiten sind zu Beginn dieses Kapitels nur die Investitionskosten monetär bewertet worden.

Angaben der spezifischen Betriebskosten sollten standort- und situationsbedingt betrachtet und abgeschätzt werden. Aus diesem Grund sind in der **Tabelle 5-5** nur die spezifischen Wartungskosten und ansonsten die spezifischen Verbräuche für das Zementwerk Allmendingen aufgeführt.

Tabelle 5-5 Spezifische Verbrauchsdaten der neu installierten Anlagenteile

Anlage	Elektrische Energie in [kWh/t Kli.]	Erdgas in [kWh/t Kli.]	Reduktionsmittel in [l/t Kli.]	Aktivkohle in [g/t Kli.]	Wartungskosten in [€/ t Kli.]
DeCONOx	15,5	11,6	1		0,22
XMercury	1			6,2	0,15
Trocknung	5,7				0,29

Mit der Installation der Trommeltrocknungsanlage war die Zielsetzung verbunden, die Wettbewerbsfähigkeit des Standortes Allmendingen bei gleichzeitigem Betrieb einer DeCONOx-Anlage und einer XMercury-Anlage zu stärken. Durch die Installation der Trommeltrocknungsanlage mit einer Wasserverdampfungsleistung von ca. 14 t/h können je nach Trockensubstanz des Industrie- und Klärschlamms sowie der vom Drehofenprozess zur Verfügung stehenden Abwärme bis zu 20 t/h Schlamm getrocknet werden. Aufgrund der wirtschaftlichen Attraktivität von Schlämmen können sowohl Einnahmen aus dem Trocknen der Schlämme sowie durch die Substitution von Brennstoffen in der Sinterzonenfeuerung mit dem Fertiggut des Trockners erzielt werden. Zusätzlich können durch den getrockneten Klärschlamm alternative Brennstoffe mit geringem biogenem Anteil oder Primärbrennstoffe wie Braun- oder Steinkohlenstaub ersetzt werden. Da der getrocknete Schlamm einen hohen biogenen C-Anteil aufweist, sind weitere Einnahmen durch die Einsparung von CO_2 möglich. Um die Wirtschaftlichkeit der Verfahrenskombination weiter zu verbessern, kann unter bestimmten Voraussetzungen der Einsatz von alternativen Rohmaterialquellen weitere Möglichkeiten aufzeigen. Allerdings müssen dafür zuerst die genehmigungsrechtlichen und anlagenbedingten Voraussetzungen erfüllt sein.

Nach über vier Jahren Betriebserfahrung mit der beschriebenen Verfahrenskombination im Zementwerk Allmendingen könnten weitere Optimierungspotentiale die Effizienz der Gesamtanlage noch weiter steigern. Dies umfasst zum Beispiel folgende Punkte:

- Optimierung der Abgastemperatur vor Eintritt in die DeCONOx-Anlage
- Vermeidung von Taupunktunterschreitungen bei An- und Abfahrvorgängen
- Umrüstung weiterer Anlagenkomponenten der XMercury-Anlage mit höheren Werkstoffqualitäten für längere Standzeiten

6 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Branche

Mit dem durchgeführten Demonstrationsprojekt konnte die grundsätzliche Einsetzbarkeit in der Zementindustrie und Funktionsfähigkeit zweier neu entwickelter Technologien (XMercury- und DeCONOx-Verfahren) nachgewiesen werden. Bisher lagen nur wenige Betriebserfahrungen aus österreichischen Zementwerken vor. Die kombinierte Anwendung beider Verfahren an einer Ofenanlage bei gleichzeitigem Betrieb einer energieeffizienten Klärschlammtrocknung ist eine innovative Lösung, die in dieser Form neuartig ist und grundsätzlich auch an anderen Zementofenanlagen realisierbar wäre.

Aufgrund der Integration der katalytischen Entstickung in einer thermischen Nachverbrennung ist es möglich, beide Verfahren maschinen- und flächeneffizient in den Klinkerherstellungsprozess einzubinden. Eine nicht integrierte Variante hätte höhere Aufwendungen von Ressourcen wie Platzbedarf und Maschinentechnik zur Folge. Bei der DeCONOx-Anlage sollte, wie in **Kap. 2.5.2** beschrieben, die genaue Situation am Wärmeverschub des Roh- und Reingases betrachtet werden. In Allmendingen wurde durch den konstruktiven Umbau des Reingaswärmetauschers den Ablagerungen begegnet. Durch diese Änderung war es möglich, den Gasverbrauch des Wärmeverschubs wesentlich zu reduzieren. Eine weitere Optimierung des Wärmeverschubs ist durch die Anhebung der Abgastemperatur vor der DeCONOx-Anlage geplant. Der Einsatz von Erdgas für den Wärmeverschub sowie für die Brennkammer ist ohne Einschränkungen möglich. Der Einsatz von geeigneten Alternativbrennstoffen für den autothermen Betrieb der Brennkammer ist in Allmendingen erfolgreich umgesetzt worden. Brennstoffmöglichkeiten oder alternative Energiekonzepte, wie der Einsatz von elektrischer Energie für den Wärmeverschub und die Brennkammer, wurden im Rahmen des Vorhabens nicht untersucht und können abschließend nicht bewertet werden. Auf Basis der vorhandenen Erfahrungswerte zum Betrieb der DeCONOx-Anlage können weitere mögliche Verbesserungen bei der Emissionsminderung beispielsweise durch die Erweiterung der Katalysatorlagen und der Brennkammer erzielt werden. Eine konstruktive Vergrößerung der Brennkammer würde die Verweilzeiten erhöhen. Durch die Veränderung der Auslegung der Brennkammer könnte die maximale Brennkammertemperatur erhöht werden. Allerdings sind hier die Voraussetzungen hinsichtlich Materials und Konstruktion der Brennkammer für höhere Temperaturen gegenüber der Anlage in Allmendingen zu beachten. Das Design der Brennkammer ist für eine Verweilzeit von mindestens 2 Sekunden bei 850 bis 950 °C konstruiert worden.

Das DeCONOx-Verfahren ist eine Kombination einer Low-Dust-SCR-Anlage und einer RTO. Im Vergleich zu einer klassischen High-Dust- oder Low-Dust-SCR-Anlage bieten sich verschiedene Vorteile, aber in einzelnen Punkten ist auch ein erhöhter Aufwand erforderlich (siehe **Tabelle 6-1**).

Tabelle 6-1 Vergleichende Einschätzung des DeCONOx-Verfahrens mit verschiedenen SCR-Varianten *

Kriterium	HD-SCR	LD-SCR	DeCONOx
NO_x-Minderung	+ +	+ +	+ +
geringer NH_3-Schlupf	+ +	+ +	+ +
CO-Minderung*	- -	- -	+ +
TOC-Minderung	+	+	+ +
Wärmezuführung notwendig	nein	ja	ja
Standzeit Katalysatoren	0	+ +	+ +
Investitionskosten	0	-	- -
Betriebskosten (ohne Wärmezuführung)	-	0	-

*Diese Einschätzung bezieht sich auf die aktuell in der Zementindustrie eingesetzten Katalysatoren (keine Oxidationskatalysatoren).

+ + sehr vorteilhaft
+ vorteilhaft
0 neutrale Bewertung
- relativ hoher Aufwand, Ziel nur teilweise erreichbar
- - sehr hoher Aufwand, Ziel nicht erreichbar

Besonders vorteilhaft beim Betrieb einer DeCONOx-Anlage sind z.B. die hohen Minderungsraten für die Komponenten Gesamtkohlenstoff und CO. Im Vergleich zum HD-SCR-Verfahren kann auch mit längeren Standzeiten der Katalysatoren gerechnet werden. Dagegen sind für das aufwändigere DeCONOx-Verfahren aber höhere Investitionen erforderlich. Bei dem Betrieb einer HD-SCR-Anlage ist in der Regel mit höheren Betriebskosten zu rechnen als bei einer LD-SCR-Anlage, insbesondere wegen der kürzeren Standzeit der Katalysatoren und des Aufwands für den Betrieb der Abreinigungseinrichtungen. Bei den Betriebskosten einer DeCONOx-Anlage ist ein entscheidender Punkt, ob eine autotherme Fahrweise erreichbar ist. Andernfalls wäre mit erheblichen Betriebskosten für den Brennstoff Erdgas für die Zusatzfeuerung der Brennkammer zu rechnen. Sowohl für das DeCONOx-Verfahren als auch für die LD-SCR-Variante gilt, dass von der Ofenanlage überschüssige Wärme verfügbar sein sollte, um das Wärmeverschiebungssystem zu betreiben.

Bei der Installation der XMercury-Anlage sollte die Integration in ein Bestandsgebäude ausführlich überlegt werden. Die Erfahrungen in Allmendingen haben gezeigt, dass durch die Integration in den Wärmetauscherturm der freie Platz optimal ausgenutzt werden konnte und somit kein neues Gebäude errichtet werden musste. Allerdings kann die Integration die Umgebung beeinflussen, sodass in Allmendingen die Umgebungstemperatur im Wärmetauscher angestiegen ist. Dies kann einen negativen Einfluss auf die Sensorik oder andere Anlagenkomponenten nach sich ziehen. Wie in **Kap. 3.8.1** beschrieben, können durch eine geeignete Materialauswahl Korrosionsschäden an der Anlage reduziert und vermieden werden. Durch den Wegfall des Anlagenteils der Rezirkulation, wie in **Kap. 3.8.2** beschrieben, können zukünftige XMercury-Anlagen effizienter und kompakter designt werden. Allerdings ist die Funktion und Effizienz einer XMercury-Anlage immer von der Voraussetzung abhängig, dass das Quecksilber an einen Staub innerhalb des Drehofenprozesses gebunden werden kann und nicht in der Emission landet. Eine Voraussetzung dafür ist das richtige Temperaturniveau im Abgas. Eine weitere Verbesserung der Anbindung des Quecksilbers an den Filterstaub kann durch die Zugabe eines Adsorbens erzielt werden. In Allmendingen ist dies vor dem Schlauchfilter des Drehrohrofens

gegeben, sodass der Filterstaub durch die Nachbehandlung mit dem XMercury-Verfahren gut abgereichert werden kann.

In der Detailplanung für die direkte Anbindung des Schlammtrockners an die DeCONOx-Anlage sind aufgrund von Erfahrungsberichten anderer Schlammtrocknungsanlagen für mechanisch entwässerte Klärschlämme Fragestellungen hinsichtlich Si-organischen Verbindungen oder Siloxanen entstanden. Siloxane können in Spuren in mechanisch entwässertem Klärschlamm vorkommen und können bereits bei niedrigen Temperaturen flüchtig sein. Die Siloxanverbindungen können anschließend bei der Nachverbrennung zu Si-haltigen Feststoffen oxidiert werden, welche als Ablagerungen die Regeneratorlagen der DeCONOx-Anlage verstopfen können. Mit den Betriebserfahrungen aus Allmendingen konnten bisher keine Ablagerungen, welche auf Siloxane zurückzuführen sind, beobachtet werden.

Aufgrund der in Allmendingen gewählten Integration der einzelnen Anlagenteile DeCONOx, XMercury und Schlammtrocknung können diese auch unabhängig voneinander betrachtet werden. Störungen oder Ausfälle beeinflussen die Klinkerproduktion nicht. Allein der Schlammtrockner wird nur bei Betrieb der DeCONOx-Anlage betrieben. Ein Ausfall der DeCONOx-Anlage hat auch ein sofortiges Abfahren der Schlammtrocknungsanlage zur Folge. Das DeCONOx-Verfahren oder das XMercury-Verfahren bedingen sich nicht gegenseitig. Ebenfalls kann das DeCONOx-Verfahren ohne Katalysatoren als reine Nachverbrennung betrieben werden.

Die im Bericht beschriebenen umfangreichen Optimierungsarbeiten lassen erkennen, dass bei einer solch komplexen Anlagenerweiterung immer anlagen- und standortspezifische Gegebenheiten zu berücksichtigen sind. Grundsätzlich hat sich das Konzept am Standort in Allmendingen bewährt. Dabei sind aber aufgrund der Betriebserfahrung unterschiedliche Punkte zu beachten.

Es war sehr hilfreich, dass dem Zementwerk Allmendingen von Seiten der zuständigen Behörde eine ausreichend lange Optimierungsphase eingeräumt wurde und für diesen Zeitraum auch entsprechende Grenzwerte festgelegt wurden.

7 Zusammenfassung / Summary

Das Unternehmen Schwenk Zement GmbH & Co. KG ist einer der führenden Zementhersteller in Deutschland. Heute gehören vier deutsche Zementwerke mit Klinkerproduktion zur Unternehmensgruppe – neben dem Zementwerk Allmendingen sind dies die deutschen Werke in Mergelstetten, Karlstadt und Bernburg. Darüber hinaus ist die Unternehmensgruppe in weiteren Ländern aktiv und hat aktuell Tochtergesellschaften und Beteiligungen in 13 Ländern.

Das Zementwerk in Allmendingen liegt im baden-württembergischen Alb-Donau-Kreis und ist bereits seit 1889 Produktionsstandort. In diesem Werk ist eine Drehofenanlage mit einem zweisträngigen, vierstufigen Zyklonvorwärmer und nachgeschaltetem Rostkühler in Betrieb. Die Klinkerkapazität der Zyklonvorwärmeranlage liegt bei ca. 4.000 t/d. Der Brennstoffenergiebedarf kann bis zu 100 % durch alternative Brennstoffe gedeckt werden.

Um eine nachhaltige Produktion sicherzustellen, wird an diesem Standort kontinuierlich in modernste Produktionsanlagen, konsequente Forschungsarbeit und umfangreiche Qualitätskontrollen investiert. Das durchgeführte Demonstrationsprojekt entspricht den langfristigen Zielsetzungen des Unternehmens, die Umweltauswirkungen des Produktionsprozesses stetig zu verringern. Gleichzeitig sollen dadurch mögliche Herausforderungen der Zukunft gemeistert werden. Die Kombination der drei erprobten Verfahren ermöglicht dem Betreiber auch eine höhere Flexibilität beim Einsatz von alternativen Roh- und Brennstoffen und mittel- und langfristig möglicherweise damit eine verbesserte Rohstoffsicherheit.

Vorhabenumsetzung und Optimierungsmaßnahmen

Im Rahmen des Projekts wurde drei neue Teilanlagen an der Ofenanlage des Zementwerks Allmendingen installiert, nämlich eine XMercury-Anlage, eine DeCONOx-Anlage und ein Klärschlammtrockner. Die Inbetriebnahme der XMercury-Anlage erfolgte im Mai 2018, die der DeCONOx-Anlage im Juli 2018 und die des Klärschlammtrockners im September/Oktober 2018. Die Zeiträume der durchgeführten Messkampagnen wurden entsprechend des Projektfortschritts durchgeführt, und zwar eine Referenzmessung vor Fertigstellung der neuen Anlagenteile zu Beginn des Projekts, danach drei Messkampagnen jeweils nach Inbetriebnahme einer neuen Teilanlage und zum Ende des Projekts eine Abschlussmessung, bei der die Verfahrenskombination aller neuen Teilanlagen beurteilt werden sollte.

Im XMercury-Prozess wurde bromierte Aktivkohle als Adsorbens eingesetzt, an der es zu sehr hohen Anreicherungen von Quecksilber kam. Nach einer gewissen Anzahl von Zyklen wurde die beladene Aktivkohle ausgeschleust und später einer Entsorgung zugeführt. Im Verlauf des Projektes wurde die Rezirkulation des Adsorbens ausgesetzt, weil auch ohne Rezirkulation eine ausreichend hohe Beladung der Aktivkohle erreicht werden konnte. Das Thema Arbeitssicherheit hat beim Betrieb der XMercury-Anlage eine hohe Bedeutung und führte dazu, dass das Ausschleusen und Abfüllen der beladenen Aktivkohle weitgehend automatisiert wurde und praktisch unter „Reinraumbedingungen“ durchgeführt wird.

Der eigentliche Betrieb der XMercury-Anlage verlief relativ problemlos und es waren nur moderate Optimierungsmaßnahmen erforderlich, z.B. am Staubtransport und an der Kühlgasabsaugung. Lediglich der Umgang mit Korrosionsschäden hat zu einem höheren Aufwand geführt (siehe **Kap. 3.8.1**).

Nach Inbetriebnahme der DeCONOx-Anlage wurde zunächst eine nicht-autotherme Fahrweise der Anlage eingestellt, bei der Erdgas als Brennstoff für die Zusatzfeuerung in der Brennkammer verwendet wurde. In der anschließenden Betriebsphase wurde Trockenklärschlamm im Vorwärmer aufgegeben, um unter den dann gegebenen reduzierenden Bedingungen ein hohes CO-Niveau zu erzeugen. Dabei kam es aber auch zu einer Minderung von NO, was in der DeCONOx-Anlage zu einem Mangel von NO bei der SCR-Reaktion und dadurch bedingt zu NH_3-Schlupf führte. In Verbindung mit einer Sorption von NH_3 in den Regeneratoren und einer anschließenden Freisetzung in den Spülzeiträumen kam es zu erhöhten NH_3-Emissionen. Diese Phänomene führten dazu, dass anfangs die neu festgelegten NH_3-Grenzwerte nicht sicher eingehalten werden konnten.

Erst nach Umsetzung verschiedener Optimierungsmaßnahmen wie der Erarbeitung eines neuen Brennstoffkonzeptes für die CO-Erzeugung im Vorwärmer und der Überarbeitung des Wärmeverschiebungssystems an der DeCONOx-Anlage wurde die vorgesehene Betriebsweise erreicht. Dafür war ein erheblicher Zeitaufwand erforderlich, so dass der Projektzeitraum bis Ende 2022 verlängert werden musste.

Auch die Klärschlammtrocknung wurde nicht wie geplant umgesetzt, sondern im Verlauf des Projekts revidiert. Der ursprüngliche Plan, nämlich der Umbau eines bestehenden Mühlenzylinders, wurde verworfen und stattdessen ein neuer Dreizug-Trommeltrockner installiert.

Da bei der Klärschlammtrocknung auf Grund der Zusammensetzung des zur Trocknung verwendeten Ofenabgases (CO- und C_{ges}-haltig) und der im Trockner freigesetzten Stoffe mit einer kritischen Gasatmosphäre gerechnet werden muss, wurde im Klärschlammtrockner ein Explosionsunterdrückungssystem installiert.

Wesentliche Ergebnisse

Wie bereits erwähnt, wurde durch das Demonstrationsprojekt eine erhebliche Umweltentlastung für verschiedene Luftschadstoffe erreicht. Da sich bei der Anwendung von Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung die Abgaskonzentrationen von NO_x und NH_3 gegenseitig beeinflussen, wurden die emittierten Frachten von Gesamtstickstoff betrachtet. Dabei zeigte sich, dass durch die untersuchte Verfahrenskombination eine erhebliche Minderung der emittierten Gesamt-N-Fracht erreicht wird.

Die an der XMercury-Anlage durchgeführten Messungen und auch die Langzeiterfahrungen aus dem Demonstrationsprojekt zeigen, dass durch die Anwendung dieses Verfahrens ein Emissionsniveau unterhalb des bereits festgelegten Zielwerts von 10 µg/m^3 erreichbar ist. Die bei den Messkampagnen durchgeführten Bilanzierungen ergaben auch eine erhebliche Hg-Entfrachtung des Prozesses.

Die ausgeschleuste Aktivkohle wies eine sehr hohe Hg-Beladung auf, die in der Größenordnung von einigen Tausend bis über 10.000 mg/kg lag. Es handelt sich damit um einen Sonderabfall, der einer sicheren Entsorgung zugeführt werden muss. Mit der Anwendung des XMercury-Verfahrens wurde eine echte Hg-Senke geschaffen, wodurch die Einträge von Hg in die Emissionen der Ofenanlage und auch in die Produktkreisläufen deutlich vermindert wurden.

Messungen von PCDD/F und anderen hochtoxischen chlorierten Aromaten an der XMercury-Anlage zeigten, dass die intermediär erhöhten Konzentrationen von PCDD/F und PCB (nach Heißgasfilter) durch die Zugabe der Aktivkohle um 96 bis über 99 % vermindert werden.

Die Untersuchungen an der DeCONOx-Anlage zeigten, dass es zu einer wesentlichen Umweltentlastung bei den relevanten Abgasbestandteilen kam. Auch die Emissionen von PCDD/F und anderen hochtoxischen Verbindungsklassen wurden z.T. um Größenordnungen vermindert. Mit den durchgeführten Optimierungsmaßnahmen wurde erreicht, dass praktisch keine erhöhten NH_3-Emissionen mehr auftreten und es zu weniger Emissionsspitzen kommt, so dass auch die neu festgelegten NH_3-Grenzwerte eingehalten werden.

Um eine erhöhte Produktion von CO im Vorwärmer zu erreichen und damit einen autothermen Betrieb der DeCONOx-Anlage zu bewerkstelligen, wurde das ursprüngliche Brennstoffkonzept geändert und Brennstoffe aus produktionsspezifischen Gewerbeabfällen in einem Temperaturbereich von 600 – 650 °C aufgegeben. Bei der exothermen Verbrennung in der Brennkammer der DeCONOx-Anlage wird das CO zur CO_2 oxidiert. Dadurch konnte der Erdgasverbrauch für die Zusatzfeuerung der Brennkammer erheblich reduziert und ein niedriges CO-Emissionsniveau von unter 100 mg/m^3 im Reingasstrom erreicht werden. Der festgelegte Zielwert für CO-Emissionen von 50 mg/m^3 kann aufgrund der durchgeführten Optimierungen über Teile der Betriebszeit (ca. 80 %) bereits erreicht werden. Eine kontinuierlich gesicherte Einhaltung kann mit der Anlagenkonfiguration bisher nicht erzielt werden.

Der Betrieb einer nachgeschalteten Sekundärmaßnahme zur Abgasreinigung verursacht einen signifikanten Druckverlust und hat einen zusätzlichen elektrischen Energiebedarf zur Folge (und damit auch indirekte CO_2-Emissionen). Der Betrieb einer Zusatzfeuerung in der Brennkammer führt ebenfalls zu zusätzlichen CO_2-Emissionen des Prozesses, zumindest solange ein vollständig autothermer Betrieb nicht erreichbar ist. Bei einer übergreifenden Bewertung des Umweltnutzens von aufwändigen Sekundärmaßnahmen ist der erreichten Minderung einzelner Luftschadstoffe immer der dafür erforderliche Energieaufwand und die daraus resultierenden CO_2-Emissionen gegenüberzustellen.

Durch den Betrieb des Bio-/Klärschlammtrockners wurde unter Nutzung von Abwärme der Drehofenanlage Trockenklärschlammgranulat gewonnen, welches bei der Produktion des Zementklinkers energetisch und stofflich verwertet wird. Die bei dem Trocknungsprozess freigesetzten organischen Verbindungen bzw. das freigesetzte Ammoniak wurden in der DeCONOx-Anlage weitgehend abgebaut (C_{ges}) bzw. als Reduktionsmittel (NH_3) bei der katalytischen NO_x-Minderung genutzt. Damit wurde auf effiziente Weise ein alternativer Brennstoff gewonnen, der auch langfristig verfügbar sein wird und eine wichtige Ressource für die Zementindustrie sein kann.

Ausblick und Empfehlungen

Bei dem durchgeführten Demonstrationsprojekt wurden verschiedene Verfahren untersucht und gemeinsam angewendet, die in der Zementindustrie noch nicht als „Stand der Technik“ gelten. Die gewonnenen Ergebnisse und Betriebserfahrungen der Teilprojekte sind wertvoll für die Weiterentwicklung dieser Verfahren und können bei der Installation vergleichbarer Anlagen in der Zementindustrie genutzt werden. Es hat sich aber auch gezeigt, dass bei der Kombination der verschiedenen Maßnahmen viele anlagenspezifische Gegebenheiten zu berücksichtigen sind, die wie auch in diesem Demonstrationsprojekt umfangreiche Optimierungsmaßnahmen erfordern, um einen sicheren Betrieb der Anlagen zu ermöglichen.

Für das vergleichsweise komplexe Projekt mit der Integration mehrerer neuer Teilanlagen in den bestehenden Produktionsprozess war ein mehrjähriger Projektzeitraum erforderlich und angemessen.

Summary

The company Schwenk Zement GmbH & Co. KG is one of the leading cement producers in Germany. Today, the company own four integrated cement plants with clinker production, which are situated in Allmendingen, Mergelstetten, Karlstadt and Bernburg. In addition, the corporate company has affiliates abroad with subsidiary companies in 13 countries.

The Allmendingen cement works is located in the German federal state of Baden-Württemberg in the Alb-Donau district and has been a production site in the Schwenk group since 1889. In this plant, a rotary cement kiln with a double string, 4-stage cyclone preheater and downstream grate cooler is in operation. The clinker capacity of the kiln line is around 4,000 t/d. Up to 100 % of the thermal energy demand can be covered with alternative fuels.

To enable sustainable production, the Allmendingen cement works has continually invested in modern production technologies, ongoing research activities and extensive measures for quality control. The demonstration project conducted is in accordance with the long-term objectives of the company to continually minimise the environmental impact of the production process. At the same time, potential future challenges will be managed, such as a further tightening of emission limit values. The combination of three emerging process technologies gives the plant operator a higher flexibility regarding the utilization of alternative raw materials and fuels, and in the medium and long term also an improved availability of raw materials.

The demonstration project was funded by the German “Environmental Innovation Programme” with financial means from the German bank “Kreditanstalt für Wiederaufbau (KfW)”.

Implementation of the new technologies and optimization measures

Within the project three new processes were installed at the kiln line of the Allmendingen works, namely the XMercury system, the DeCONOx system and a sewage sludge drying process. The XMercury plant was put into operation in May 2018, the DeCONOx plant in July 2018 and the sewage sludge dryer in September/October 2018. The measuring campaigns were conducted according to the project’s progress, namely a reference measurement at the beginning of the project before the installation of the new technologies, three measuring campaigns after commissioning of the individual new technologies and a final measuring campaign at the end of the project for an overall assessment of the combined operation of all new technologies.

In the XMercury process, brominated activated coal was used as adsorbent, which yielded high enrichments of mercury. After a certain number of cycles the mercury-enriched activated coal was removed from the process and disposed of. Occupational safety is of high importance for the operation of the XMercury plant and the removal and filling of the laden activated coal is therefore carried out automatically under clean-room conditions.

The actual operation of the XMercury plant went smoothly without almost any problems. Only a few optimisation measures were necessary, e.g. in connection with dust transport and the suction of the cooling gas.

After the commissioning of the DeCONOx process a non-autothermal operation was carried out in the initial phase with natural gas as an auxiliary fuel in the burning chamber. In the following project phase, dried sewage sludge was fed into the preheater tower to generate a high CO

level in a reducing atmosphere. However, this resulted also in a NO_x reduction, which led to a lack of NO in the SCR process, which in turn led to increased emissions of NH_3.

In connection with adsorption effects of NH_3 in the regenerators and a subsequent release during the flushing phases, increased NH_3 emissions occurred. These phenomena had the effect that at first the new emission limit values for NH_3 could not be safely met.

Only after implementation of different optimization measures such as the development of a new fuel concept for the generation of CO in the preheater tower and the retrofit of the heat transfer system at the DeCONOx plant could the intended mode of operation be achieved. This required a substantial time investment so that the project duration had to be extended until end of 2022.

Furthermore, the sewage sludge drying process was not implemented as initially envisaged and had to be modified in the course of the project. The original plan, which included the reconstruction of an existing mill tube, was abandoned and a new three-pass drum dryer was installed instead.

Due to the composition of the flue gas, which is used for the drying of the sewage sludge, a critical (CO and THC containing) gas atmosphere has to be taken into account. The drum dryer was therefore equipped with a system to suppress potential explosions.

Main Results

As already mentioned, the demonstration project led to a significant environmental relief for several air pollutants. As there is a mutual dependency of NO_x and NH_3 emissions in connection with the application of secondary measures for NO_x reduction, the emitted mass flows of total nitrogen were assessed. It became apparent that the combined application of the investigated technologies resulted in a significant reduction of the nitrogen mass flows.

Hg measurements, which were carried out at the XMercury plant, and the long-term experiences from the demonstration project show, that the application of this process makes it possible to achieve a mercury emission level below the target value of 10 µg/m^3. Balance measurements, which were conducted within the project, showed that the mercury loads in the process could be reduced significantly.

Activated coal, which was removed from the XMercury process, exhibited high Hg contents in the magnitude of some 1,000 mg/kg or even more than 10,000 mg/kg. This has to be treated as hazardous waste which requires a safe disposal process. With the application of the XMercury process a real pollutant sink was created, so that the releases of Hg into the emissions and into the material cycles were reduced significantly.

Measurements of PCDD/F and other highly toxic chlorinated aromatic compounds on the XMercury system showed that the intermediately increased concentrations of PCDD/F and PCB (after the hot gas filter) are reduced by 96 to over 99 % by adding the activated carbon.

The operational experiences from the DeCONOx process show that a significant reduction of the main emission components could be achieved. Furthermore, the emissions of PCDD/F and other highly toxic organic components could be reduced by orders of magnitude. Optimization

measures for the reduction of NH_3 were successfully carried out which resulted in a lower NH_3 emission level.

To achieve an increased generation of CO in the preheater of the kiln plant and an autothermal operation of the DeCONOx plant, the initial fuel concept was modified and fuels made from industrial wastes from specific production processes were fed into the preheater tower in a temperature window between 600 and 650 °C. The generated CO is oxidised to CO_2 in an exothermal reaction in the burning chamber of the DeCONOx plant. As a consequence, the consumption of natural gas in the additional firing of the burning chamber could be reduced significantly. A CO emission level in the stack below 100 mg/m^3 could be achieved. The target value of 50 mg/m^3 could be achieved for certain operational periods (around 80 %). A continuously secured target value of 50 mg/m^3 could not be met up to now.

The operation of a downstream secondary measure for flue gas cleaning results in a significant pressure drop and requires additional electrical energy (which entails indirect CO_2 emissions). The operation of an additional firing in the burning chamber also leads to additional CO_2 emissions of the process, at least as long as a completely autothermal operation is not achievable. An overall assessment of complex secondary measures should include not only the achievable abatement of individual flue gas components, but should also take into account the required energy and the resulting CO_2 emissions.

The sewage sludge dryer was operated with utilization of excess heat from the kiln plant. A dry sludge in granular form was produced which was utilized in the clinker burning process with material and energetical recovery. Organic compounds, which were released during the drying process, were decomposed almost completely in the DeCONOx plant. NH_3, which was also released, was used as reducing agent in the catalytic NO_x reduction process. As a result, an alternative fuel was produced in an efficient way which will be available also in the long term and which will be an important resource for the cement industry in the years to come.

Outlook and Recommendations

Within the framework of the demonstration project different new technologies were investigated and applied at the cement kiln in the Allmendingen works which are not yet “state-of-the-art” in the cement industry. The results obtained and the operational experiences are important for the further development of the individual technologies and can be used for similar projects in the cement industry. However, several plant-specific conditions had to be taken into account to ensure a reliable operation of the newly installed technologies. To achieve this, several optimization steps were required.

For this relatively complex project, which required the integration of several new technologies into the existing production process, a project duration of several years was necessary and appropriate.

8 Literaturverzeichnis

[17B, 2003] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes 17. BImSchV - Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen vom 14. August 2003 (BGBl. I Nr. 41 vom 19.8.2003, S. 1633)

[17B, 2013] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV) vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 1021,1044, ber. S. 3754)

[BAT, 2013] F. Schorcht, I. Kourti, B.M. Scalet, S. Roudier, L. Delgado Sancho: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. European Commission, Joint Research Centre, 2013

[BIM, 2022] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) vom 15.03.1974, zuletzt geändert durch Art. 12 Abs. 3 G v. 8.10.2022

[HAR, 2018] R. Harraß, S. Schäfer, V. Hoenig: Quecksilber in der deutschen Zementindustrie – eine Bilanz. Cement International, Vol. **16** (6/2018), S. 50-61

[HER, 2016] A. Hermandinger: DeCONOx: Two Solutions in a Single System. World Cement, **February 2016**, S. 53-55

[KER, 2015] S. Kern, F. Salzer, H. Reinhold: Breaking the mercury cycle for emission abatement with the “ExMercury – Splitted Preheater System”. Zement Kalk Gips, **9**, S. 38-44 (2015)

[MAU, 2018] G. Mauschitz, A. Secklehner, S. Hagn: Das DeCONOx-Verfahren – ein Beispiel für fortschrittliche Abgasreinigungstechnik in der österreichischen Zementindustrie. Cement International, Vol. **16** (2/2018), S. 34-53

[REI, 2017] H. Reinhold, D. Steiner: Prozessintegriertes Verfahren zur Entlastung des Quecksilberkreislaufs und zur Reduktion von Quecksilberemissionen bei der Herstellung von Zementklinker. Energie aus Abfall, Band 14, S. 463-473

[RPT, 2008] Regierungspräsidium Tübingen: Immissionsschutzrechtliche Genehmigung zur Änderung der Beschaffenheit und des Betriebs der Anlage zur Herstellung von Zementen im Zementwerk Allmendingen der Fa. Schwenk Zement KG. Aktenzeichen 54.1-6/8823.12-1/, Tübingen, 26.05.2008

[RPT, 2009] Immissionsschutzrechtliche Genehmigung zur Änderung der Beschaffenheit und des Betriebs der Anlage zur Herstellung von Zementen im Zementwerk Allmendingen der Schwenk Zement KG. Aktenzeichen 54.1-6/8823.12-1 / Schwenk / 100 % Abfall

[RPT, 2018] Regierungspräsidium Tübingen: Immissionsschutzrechtliche Änderungsgenehmigung zur Errichtung und des Betriebs einer DeCONOx-Anlage, einer X-Mercury-Anlage, einer Anlage zur Vorkonditionierung von Bio-/Klärschlämmen, eines Silos zur Lagerung von getrocknetem Klärschlamm sowie der dauerhaften Erhöhung der Einsatzrate von Bio-/Klärschlämmen von 11,5 t/ auf bis zu 19,6 t/h Trockensubstanz-Äquivalent. Tübingen, 2018

[TAL, 2021] Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 18. August 2021 (GMBl S. 1050)

[VDI, 2019] VDI 2094: Emissionsminderung Zementwerke. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 3: Emissionsminderung II.

[VDZ, 2017] Technischer Bericht **P-2017/0195; A-2017/1168**: 1 Betriebsversuch zum Emissionsminderungsprojekt des Zementwerks Allmendingen. VDZ gGmbH, Düsseldorf, 2017

[VDZ, 2019-1] Technischer Bericht **A-2018/1596**: Zweiter Betriebsversuch Emissionsminderungsprojekt Allmendingen. VDZ gGmbH, Düsseldorf, 2019

[VDZ, 2019-2] Technischer Bericht **A-2018/1995**: Dritter Betriebsversuch Emissionsminderungsprojekt Allmendingen bei Betrieb der DeCONOx-Anlage. VDZ gGmbH, Düsseldorf, 2019

[VDZ, 2020] Technischer Bericht **A-2019/1102**: Vierter Betriebsversuch zum Emissionsminderungsprojekt Allmendingen bei Betrieb des Bio-/Klärschlammtrockners. VDZ Technology gGmbH, Düsseldorf, 2020

[VDZ, 2022] Technischer Bericht **A-2022/1756**: Fünfter Betriebsversuch zum Emissionsminderungsprojekt Allmendingen bei Betrieb aller neuen Anlagenteile. VDZ Technology gGmbH, Düsseldorf, 2022

9 Anhang

9.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

AwSV:	Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen
B.:	Betriebszustand
BG:	Bestimmungsgrenze
BGS:	Brennstoff aus Gewerbe- und Siedlungsabfall
BPG:	Brennstoffe aus produktionsspezifischen Gewerbeabfällen
GC:	Gaschromatographie
HMW:	Halbstundenmittelwert
HOK:	Herdofenkoks
IBN:	Inbetriebnahme
ICP-MS:	Inductively coupled plasma mass spectrometry
N.:	Normzustand
PAK:	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB:	Polychlorierte Biphenyle
PCBz:	Polychlorierte Benzole
PCDD/F:	Polychlorierte Dibenzodioxine und Furane
PCPh:	Polychlorierte Phenole
RFA:	Röntgenfluoreszenzanalyse
SCR:	selektive katalytische Reduktion
SNCR:	Selektive, nicht-katalytische Reduktion
TE:	Toxizitätsequivalente
TMW:	Tagesmittelwert
tr.:	trocken (trockenes Abgas)
TS:	Trockensubstanz
VDI:	Verein Deutscher Ingenieure
VDZ:	Verein Deutscher Zementwerke

9.2 Eingesetzte Gasanalysegeräte und verwendete Messverfahren

9.2.1 Eingesetzte Gasanalysegeräte des VDZ

Tabelle 9-1 Eingesetzte Gasanalysegräte des VDZ bei den Messungen im Reingaskamin und im Prozess

Gerätetyp	Hersteller	Komponente	Messbereich	Messprinzip
EL 3020	ABB	O_2	0 – 25 Vol.-%	
PG350E	Horiba	NO		
		CO_2		
		CO		
		O2		
Limas 11	ABB	NO	0 – 1.500 mg/m³	UV-Messung
		NO_2	0 – 200 mg/m³	UV-Messung
		SO_2	0 – 600 mg/m³	UV-Messung
Magnos 206	ABB	O_2	0 - 25 Vol.-%	
Thermo-FID PT	M & A	C_{ges}	0 – 100 mg C/m³	Flammenionisationsdetektor
URAS 14	ABB	CO		NDIR
		CO_2		NDIR
		NO_x		NDIR
		SO_2		NDIR
URAS 26	ABB	CO	0 – 5.000 ppm (0 – 6.250 mg/m³)	
		CO_2	0 - 30 Vol.-%	
		CO_2	0 - 30 Vol.-%	
URAS 28	ABB	CO	0 – 3.000 ppm (0 – 3.750 mg/m³)	NDIR
		CO_2	0 – 100 Vol.-%	NDIR
		NO_x (angeg. als NO)	0 – 1.500 mg/m³	NDIR

9.2.2 Angewendete Normen aus dem Bereich der Emissionsmesstechnik

Tabelle 9-2 Angewendete Normen und VDI-Richtlinien bei den durchgeführten Messungen

Komponente / Messgröße	Norm, VDI-Richtlinie
Diskontinuierliche Messungen:	
Staub (Rohgasmessungen)	in Anlehnung an DIN EN 13284-1
HCl	DIN EN 1911
SO_2	DIN EN 14791
HF	VDI 2470, Blatt 1
NH_3	VDI 3878
CH_2O	VDI 3862, Blatt 2
BTEX	DIN CEN/TS 13649 (Verdünnungsmethode)
CH_4	DIN EN ISO 25139
N_2O	VDI 2469
Cd, Tl, As, Co, Ni, Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn	DIN EN 14385
Zn, Se, Te, Be; Analyse mit ICP-MS	VDI 3868-1
Hg	DIN EN 13211
PCDD/F, Benzo(a)pyren, PCBz, PCPh, PCN, Indikator-PCB, PCDM	DIN EN 1948-1/2/3
PCB nach WHO 2005	DIN EN 1948-4
PAH	VDI 3874
Abgasfeuchte	DIN EN 14790
Volumenstrom	DIN EN 16911-1
Kontinuierliche Messungen:	
O_2	DIN EN 14789
CO	DIN EN 15058
CO_2	ISO 12039, DIN CEN/TS 17405
NO_x	DIN EN 14792
C_{ges}	DIN EN 12619

9.3 Vergrößerte Abbildungen

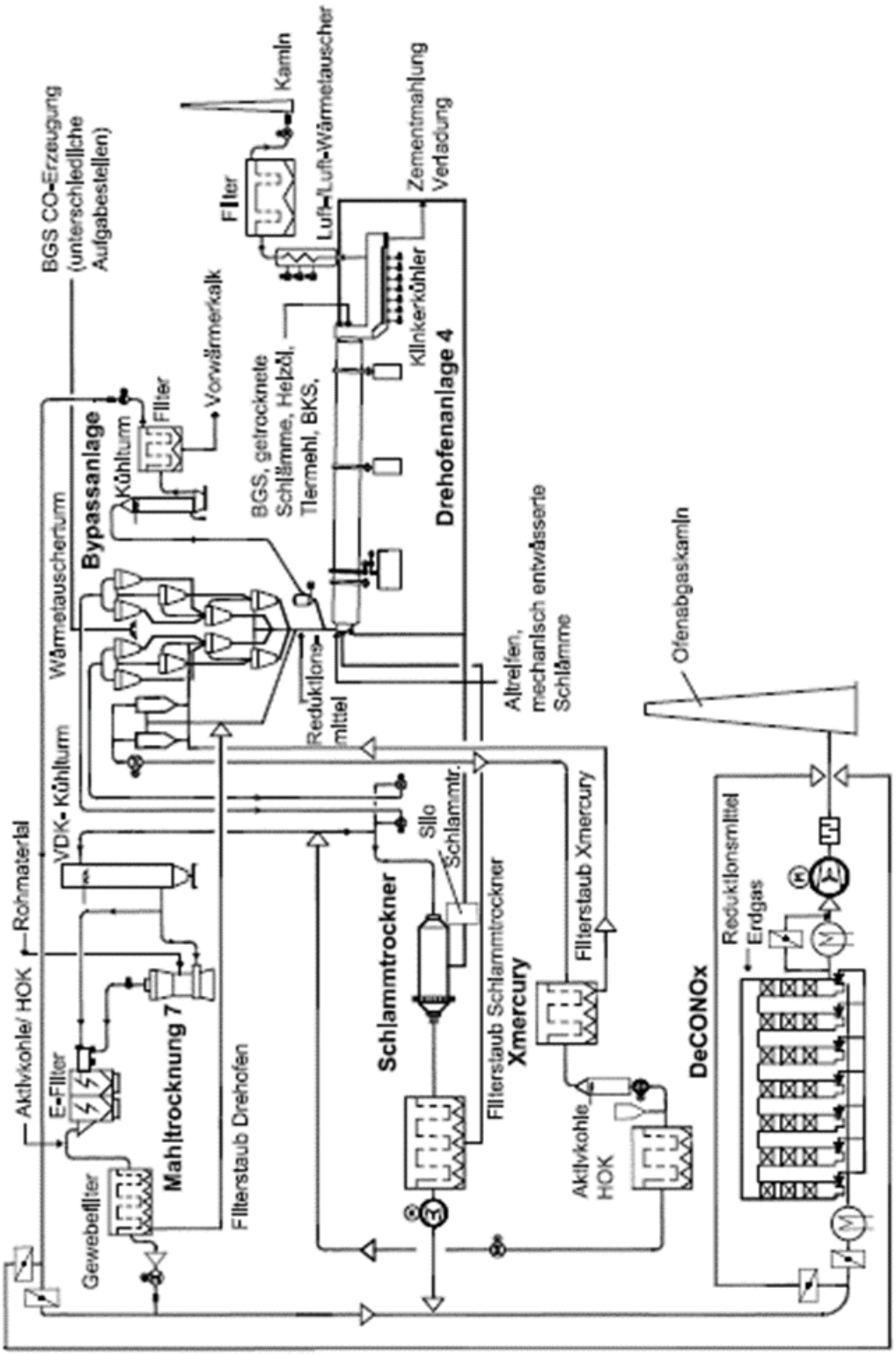


Bild 9-1 Einbindung der Verfahrenskombination aus DeCONOx-Anlage mit Wärmeverschiebung, XMercury- Verfahren sowie der Bio- und Klärschlammverwertung in das Drehofensystem des Zementwerkes Allmendingen

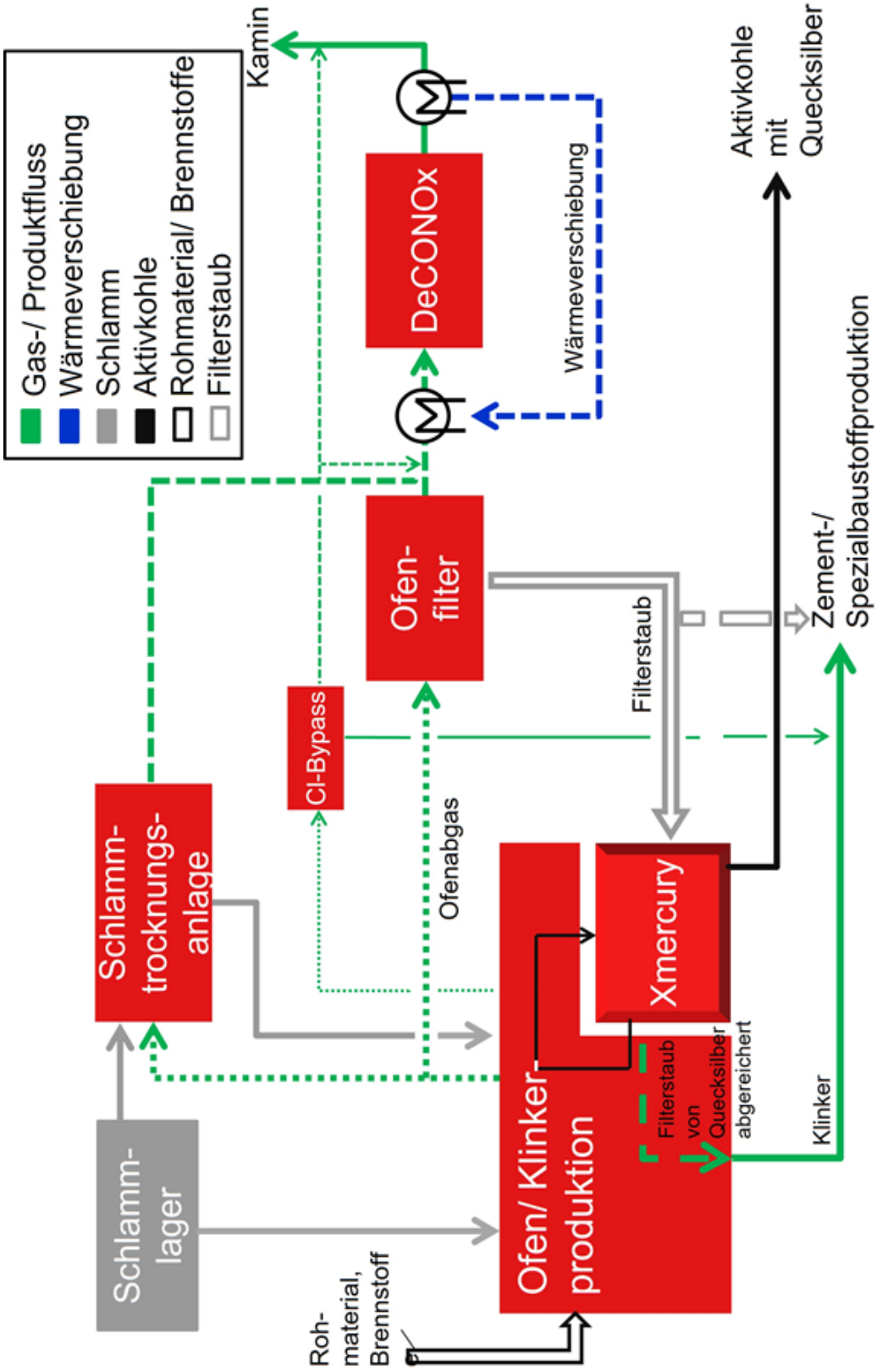


Bild 9-2 Integration der DeCONOx-Anlage in das Drehofensystem

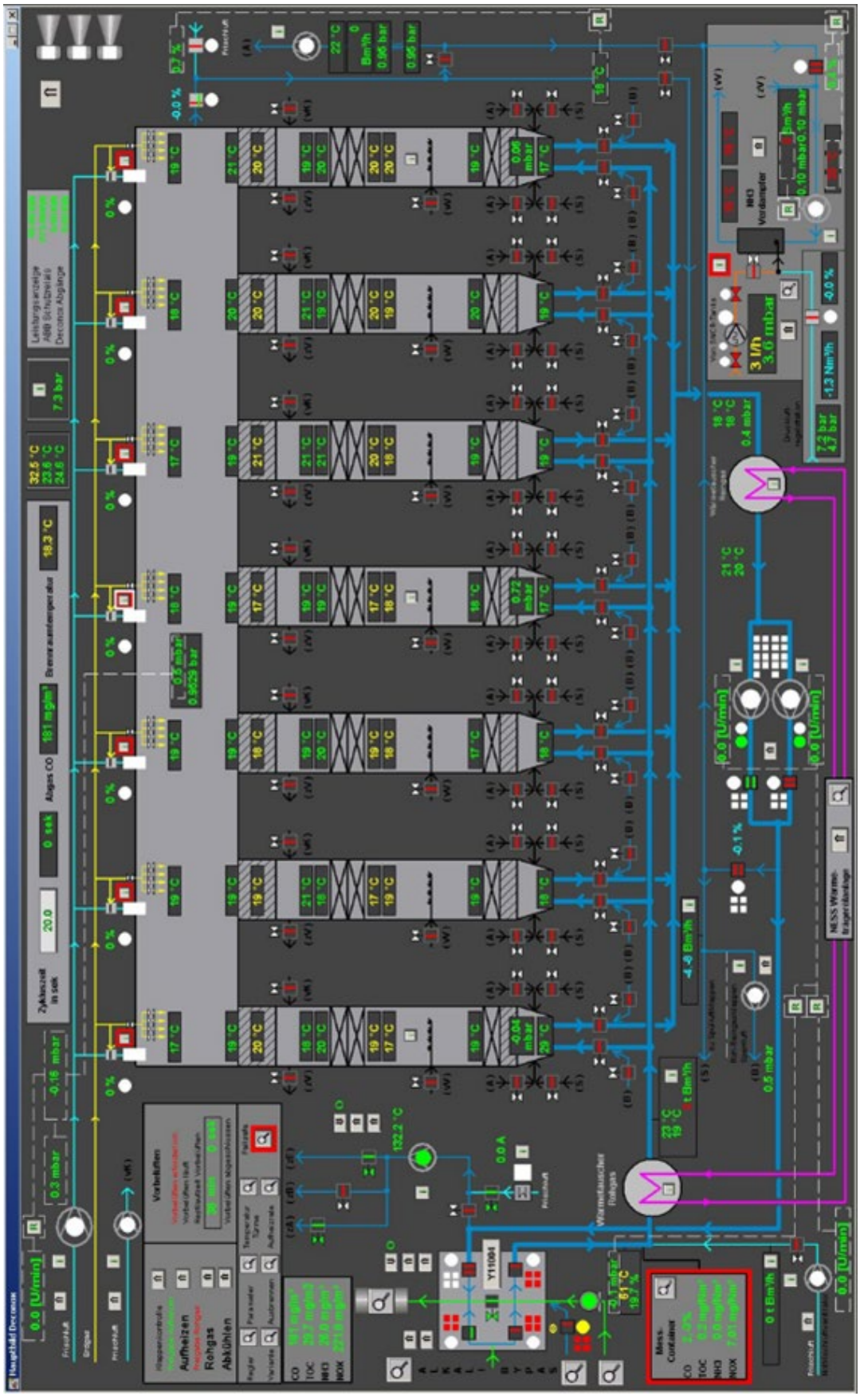


Bild 9-3 Bedienoberfläche der DeCONOx-Anlage im Prozessleitsystem der Ofenanlage

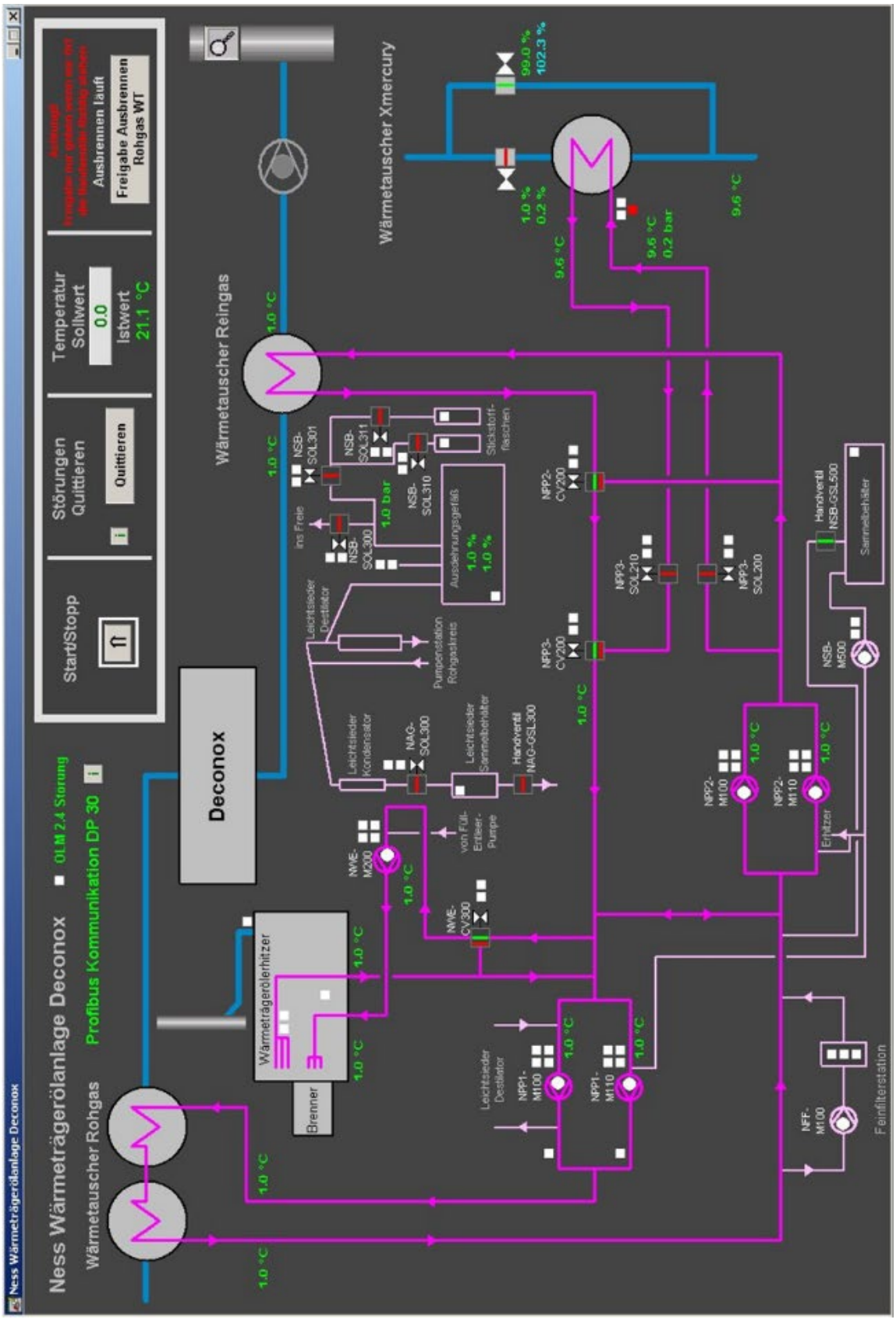


Bild 9-4 Fließbild des Wärmeverschiebungssystems an der DeCONOx-Anlage

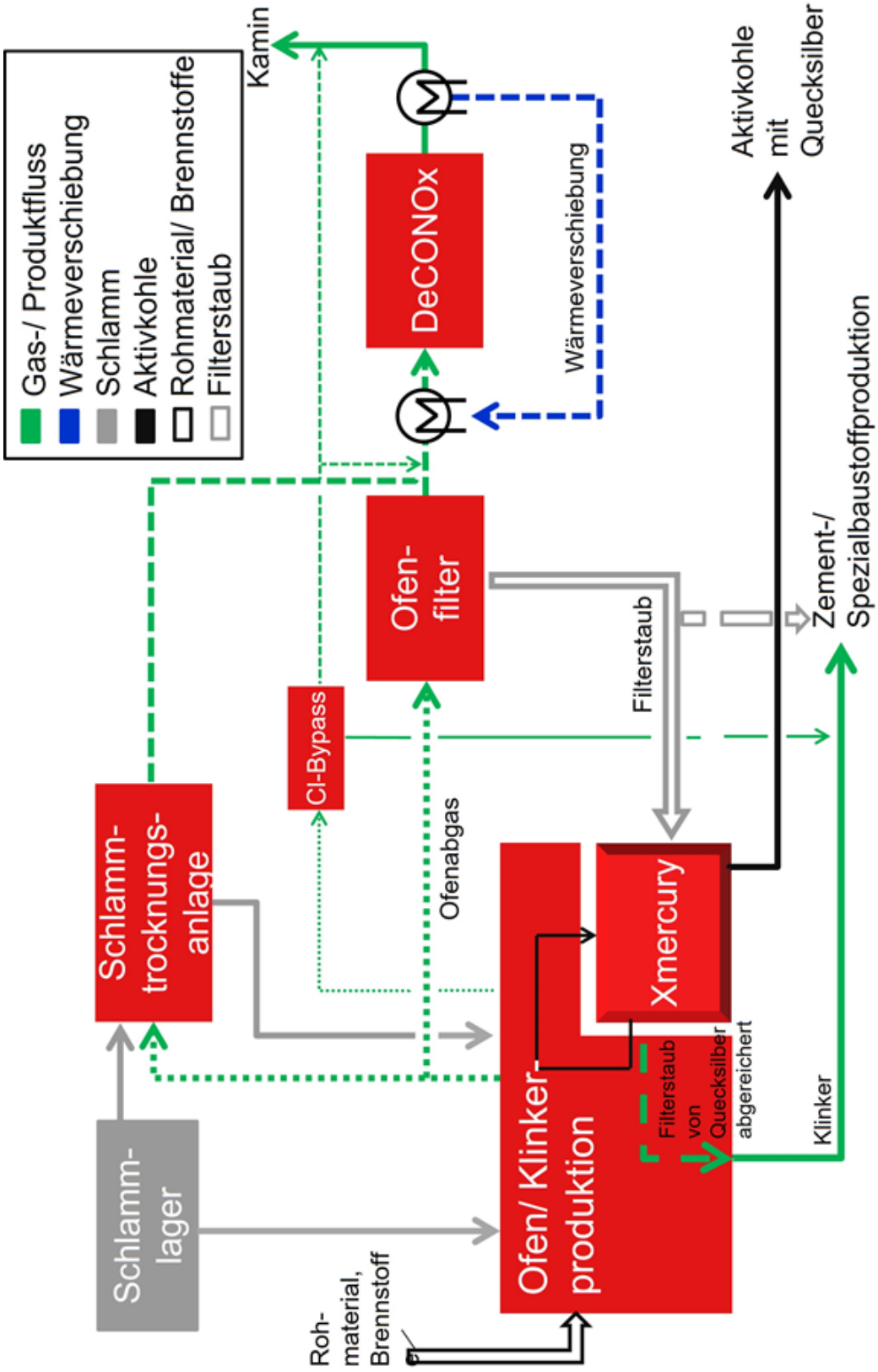


Bild 9-5 Integration der XMercury-Anlage in den Ofenverbund

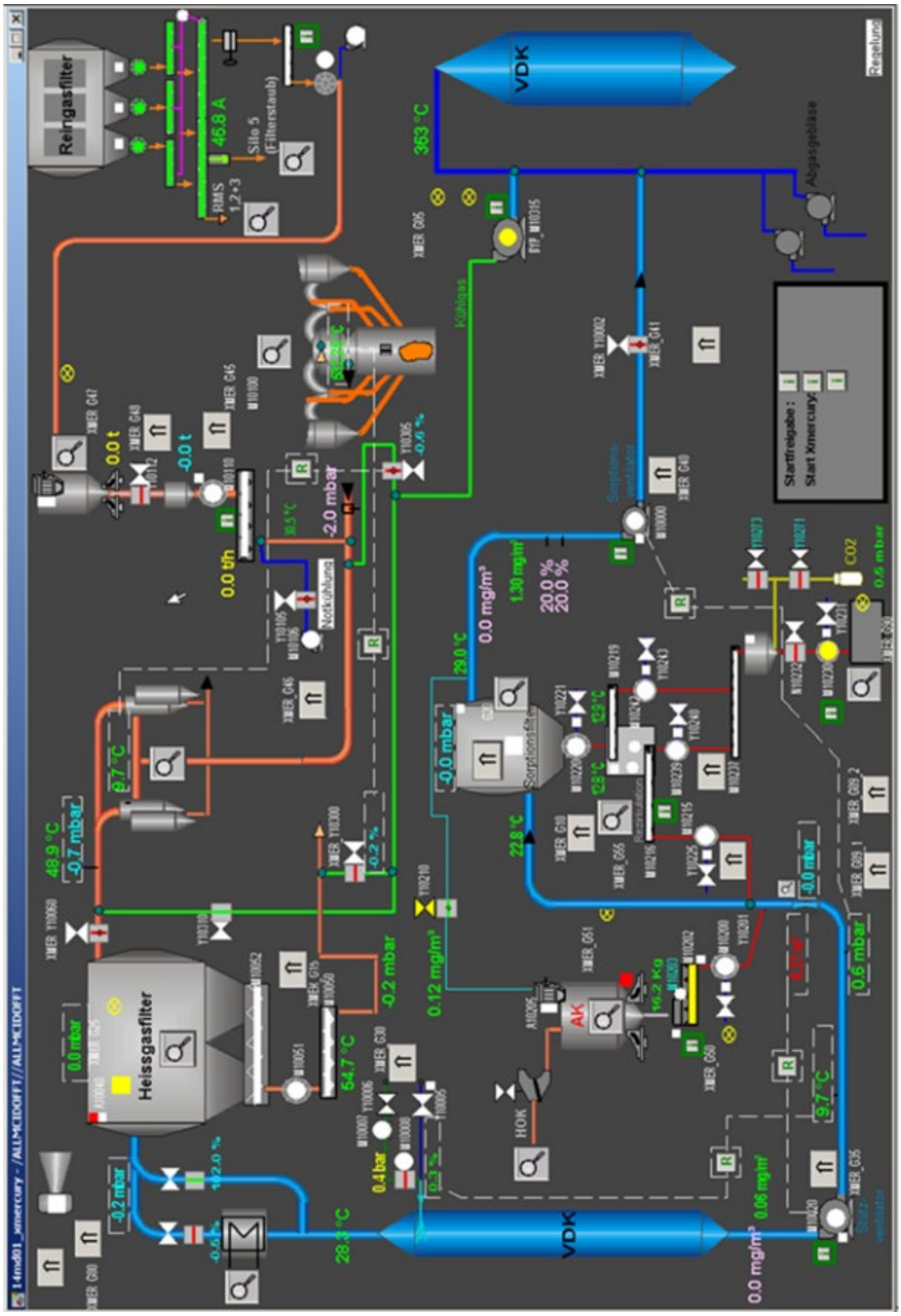
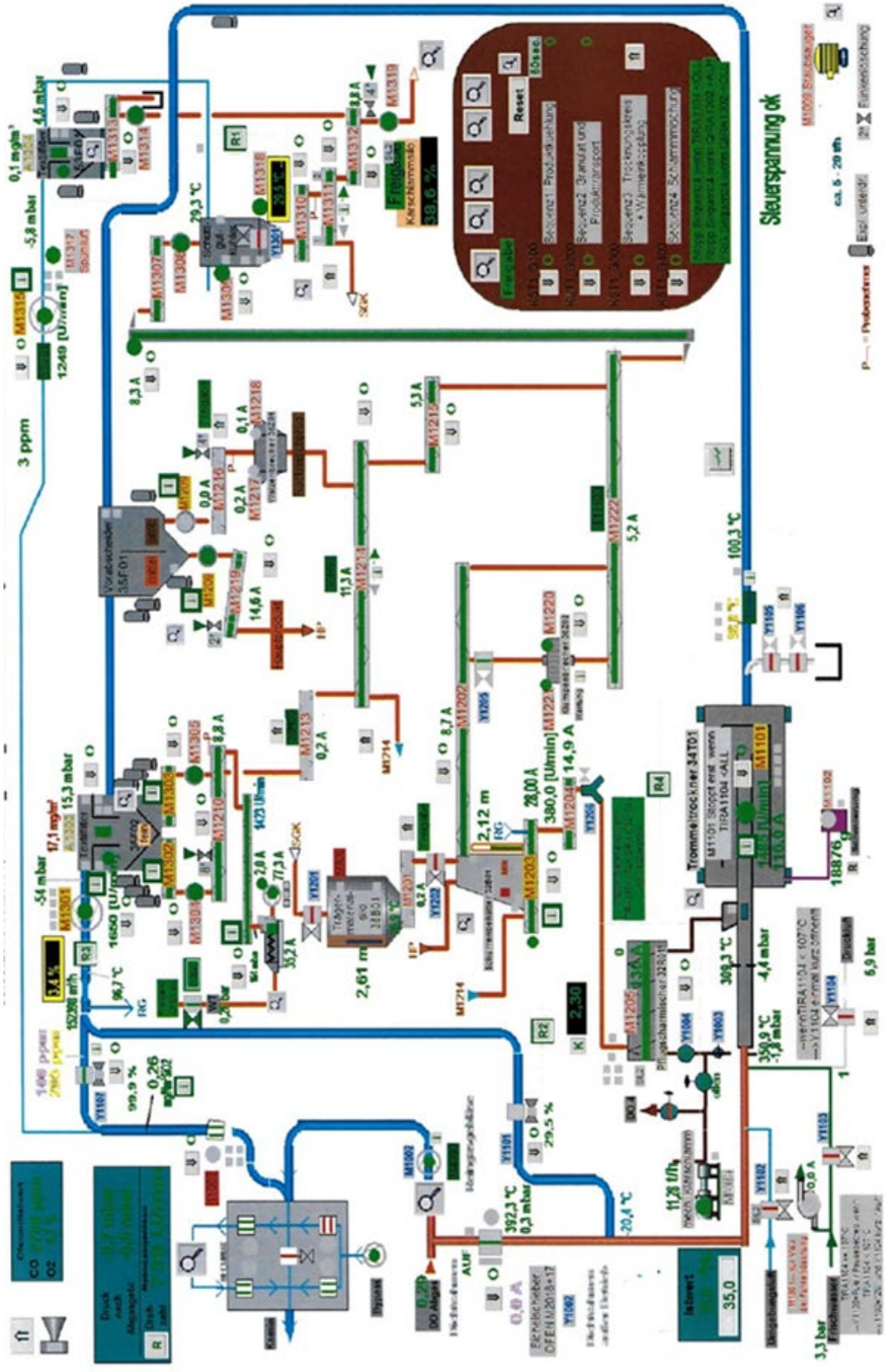


Bild 9-6 Darstellung der XMercury-Anlage im Prozessleitsystem der Ofenanlage


Steuerspannung ok
Reset
3 ppm
Trommeltrockner 34T01
Freigabe Kesselmodus
38,6 %
Betrieb1 Produktgewinnung
Betrieb2 Granulum Produkttransport
Betrieb3 Trocknungsbetrieb + Wärmepumpe
Betrieb4 Schlammmischung
Einlassschleuse
Auslassschleuse
Pyrolysefilter
Pyrolysegas
Pyrolysekoks
Pyrolysekoksbunker
Pyrolysekoksbunker Füllstand
Pyrolysekoksbunker Füllstand Alarm
Pyrolysekoksbunker Füllstand Warnung
Pyrolysekoksbunker Füllstand Normal
Pyrolysekoksbunker Füllstand Leer
Pyrolysekoksbunker Füllstand Voll