



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

## Diplomarbeit

# Maßnahmen zur Stickstoffoxidminderung für Abgase aus industriellen Hochtemperaturprozessen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades

## Diplom-Ingenieur

unter der Leitung von

**Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Gerd Mauschitz**

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Forschungsbereich: Mechanische Verfahrenstechnik und Luftreinhaltetechnik

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

**Florian Kickinger**



Wien, im Jänner 2023

---

Florian Kickinger



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

## Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

## Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Dr. Gerd Mauschitz, der mich in meinem Vorhaben stets unterstützt hat. Vielen Dank für die Möglichkeit diese Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften, Forschungsbereich für mechanische Verfahrenstechnik und Partikeltechnologie schreiben zu können. Vielen Dank auch an meine Familie und Freunde für die moralische Unterstützung und an alle die mich im Laufe meiner Arbeit und während des Studiums begleitet und gestärkt haben.

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert die Ergebnisse einer umfassenden Literatur- und Datenrecherche über die Maßnahmen zur Minderung von Stickstoffoxidemissionen ( $\text{NO}_x$ ) aus Anlagen der Hochtemperaturindustrie in Österreich. Einleitend wird auf das Gefahrenpotential von Stickstoffoxiden und deren Auswirkungen auf die Gesundheit des Menschen und auf die Umwelt eingegangen. Da aus Anlagen der Hochtemperaturindustrie eine überdurchschnittlich hohe  $\text{NO}_x$ -Emissionslast zu verzeichnen ist, sind diese für einen erheblichen Anteil an den nationalen und internationalen  $\text{NO}_x$ -Gesamtemissionen verantwortlich. Daher besteht ein besonderes Interesse daran, diese Emissionen durch verfahrenstechnische Maßnahmen zu senken. Hierbei wird zwischen primären und sekundären Minderungstechniken unterschieden. Gesetzlich festgelegte Grenzwerte bilden die Grundlage für die Weiterentwicklung der beschriebenen Minderungsmaßnahmen und werden in der Arbeit diskutiert, wobei vertiefend auf die nationalen Emissionsgrenzwerte eingegangen wird. Es konnte gezeigt werden, dass ein Zusammenspiel aus primären und sekundären Minderungstechniken zu einer geringeren  $\text{NO}_x$ -Schadstoffkonzentration im Reingas und somit zu geminderten Emissionen führen kann. Das daraus resultierende Minderungspotential ist jedoch aufgrund der Komplexität der  $\text{NO}_x$ -Bildungsreaktionen und der unterschiedlichen Effektivität der Techniken nicht universal auf die verschiedenen Industriesektoren anwendbar. Die Weiterentwicklung bereits bestehender primärer und sekundärer Minderungstechniken wird daher auch in Zukunft ein relevantes Forschungsthema bleiben und im Fokus der modernen Luftreinhaltetechnik stehen.

## Abstract

This thesis presents the results of a comprehensive literature and data research on measures to reduce nitrogen oxide emissions from industrial high-temperature plants. First, the hazard potential of nitrogen oxides and their effects on human health are discussed. Since the emission level from industrial high-temperature plants are above average, they are responsible for a significant share of the total national and international NO<sub>x</sub> emissions. Therefore, there is a particular interest in reducing NO<sub>x</sub> emissions by taking appropriate measures in terms of process engineering. Here a distinction is made between primary and secondary reduction techniques. Legally defined emission limit values form further development of reduction measures, which are discussed in the thesis, as well as national emission limits are dealt with in depth. It has been shown that an interaction and combination of primary and secondary reduction techniques can lead to a lower concentration of NO<sub>x</sub> pollutant in the clean gas and consequently to reduced emissions. The resulting reduction potential cannot be universally applied to the different industrial sectors due to the complexity of the NO<sub>x</sub> formation reactions and the varying effectiveness of the techniques. The further development of existing primary and secondary reduction technologies will therefore continue to be relevant for future research.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung.....	1
2	Stickstoffoxide (NO <sub>x</sub> ).....	3
2.1	Stickstoffmonoxid (NO).....	3
2.2	Stickstoffdioxid (NO <sub>2</sub> ).....	4
2.3	Distickstoffmonoxid (N <sub>2</sub> O).....	4
2.4	Natürliche NO <sub>x</sub> -Quellen.....	5
2.5	Anthropogene NO <sub>x</sub> -Quellen .....	5
2.6	Auswirkungen von NO <sub>x</sub> auf Mensch und Umwelt.....	6
3	NO-Bildungsmechanismen .....	7
3.1	Bildung von thermischem-NO .....	10
3.2	Bildung von Brennstoff-NO .....	14
3.2.1	N <sub>2</sub> O-Bildungsmechanismus .....	20
3.2.2	Rückreaktion NO zu N <sub>2</sub> .....	20
3.3	Bildung von promptem NO.....	22
4	Gesetzgebung zur Minderung von Stickstoffoxidemissionen.....	24
4.1	Nationales Luftreinhalteprogramm .....	25
4.2	NEC-Richtlinie.....	26
4.2.1	NO <sub>x</sub> -Emissionen des Industriesektors .....	27
5	NO <sub>x</sub> -Messung.....	29
5.1	Messprinzip.....	29
6	Maßnahmen zur NO <sub>x</sub> -Emissionsminderung in der Hochtemperaturindustrie.....	32
6.1	Primäre Maßnahmen zur NO <sub>x</sub> -Emissionsminderung .....	33
6.1.1	Luftstufung .....	34
6.1.2	Brennstoffstufung.....	36
6.1.3	Kombination aus Luft- und Brennstoffstufung.....	36
6.1.4	Flammenkühlung .....	38
6.1.5	Abgasrezirkulierung .....	38
6.2	Sekundäre Maßnahmen zur NO <sub>x</sub> -Emissionsminderung .....	39
6.2.1	SNCR-DeNO <sub>x</sub> ing .....	41
6.2.2	SCR-DeNO <sub>x</sub> ing.....	45
7	NO <sub>x</sub> in der Zementindustrie.....	58

7.1	Maßnahmen zur NO <sub>x</sub> -Emissionsminderung in der Zementherstellung .....	63
7.1.1	Primäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen .....	64
7.1.2	Sekundäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen.....	70
7.2	Zementindustrie in Österreich.....	77
8	NO <sub>x</sub> in der Keramik- und Feuerfestindustrie .....	80
8.1	Primäre und Sekundäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen bei der Produktion von Magnesiumoxid.....	83
8.2	Magnesiaindustrie in Österreich .....	85
8.3	Herstellung formfester feuerfester Produkte .....	86
8.4	Primäre und Sekundäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen bei der Produktion von feuerfesten Erzeugnissen .....	87
8.5	Feuerfestindustrie in Österreich.....	88
9	NO <sub>x</sub> in der Kalkindustrie .....	89
9.1	Herstellung von Branntkalk .....	89
9.2	Primäre und Sekundäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen bei der Produktion von Branntkalk.....	90
9.3	Kalkindustrie in Österreich .....	91
10	NO <sub>x</sub> in der Glasindustrie .....	94
10.1	Glasherstellungsprozess.....	96
10.2	Maßnahmen zur NO <sub>x</sub> -Emissionsminderung in der Glasherstellung.....	99
10.2.1	Primäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen .....	100
10.2.2	Sekundäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen.....	107
10.3	Glasindustrie in Österreich.....	110
11	NO <sub>x</sub> in der Eisen- und Stahlindustrie .....	113
11.1	Herstellungsprozesse .....	113
11.2	Primäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen in der Eisen- und Stahlherstellung.....	117
11.3	Sekundäre NO <sub>x</sub> -Minderungsmaßnahmen in der Eisen- und Stahlherstellung .....	119
11.4	Eisen- und Stahlindustrie in Österreich.....	122
12	Zusammenfassung und Ausblick.....	123
13	Literaturverzeichnis .....	126
14	Abbildungsverzeichnis.....	131
15	Tabellenverzeichnis.....	133
16	Abkürzungsverzeichnis.....	134

# 1 Einleitung und Problemstellung

$\text{NO}_x$  ist eine Gruppe von ubiquitär vorkommenden Luftschadstoffen dessen Bildung es durch den Einsatz von primären und sekundären Minderungstechniken in Herstellungsprozessen der Hochtemperaturindustrie zu verringern gilt. Aufgrund ihrer Toxizität, Beständigkeit und Bioakkumulation in der Tropo- und Stratosphäre stellen Stickstoffoxide eine besonders besorgniserregende Schadstoffgruppe dar. Stickstoffoxide stehen nicht nur im Verruf für den anthropogenen Klimawandel mitverantwortlich zu sein, sie sind ebenso als Auslöser zahlreicher respiratorischer Krankheiten zu sehen, welche zu chronischen Erkrankungen des Atmungstraktes führen können. So hat sich in den letzten Jahren eine steigende Nachfrage nach Möglichkeiten zur Minderung der anthropogenen  $\text{NO}_x$ -Emissionslasten gezeigt.

Der industrielle Sektor stellt mit einem Anteil von etwa 21% und einer jährlichen Stickstoffoxidlast von 30 kt den zweitgrößten Emittenten am österreichischen Wirtschaftsmarkt dar. Nur der Sektor Verkehr hat mit 55% einen größeren Anteil an den nationalen  $\text{NO}_x$ -Emissionslasten zu verschulden [21]. Global lässt sich ein ähnlicher Trend verzeichnen. Die Hochtemperaturindustrie hat national und international gesehen einen entscheidenden Anteil an den Emissionen dieser Schadstoffgruppe zu verantworten und ist daher auf globaler Ebene gefordert, den Schadstoffausstoß auf ein Minimum zu senken.

Neben molekularem Stickstoff sind organische und anorganische Stickstoffverbindungen in den meisten Brennstoffen (unabhängig ob es sich dabei um konventionelle oder Ersatzbrennstoffe handelt), die in den Herstellungsprozessen der Grundstoffindustrie zum Einsatz kommen, enthalten. Zum Teil werden diese ebenfalls über die verwendeten Rohstoffe in den Prozess eingebracht. In der Hochtemperaturindustrie ist aufgrund verschiedener Bildungsprozesse zwischen energie- und prozessbedingten Emissionen zu unterscheiden. Da die  $\text{NO}_x$ -Bildung nicht zur Gänze unterbunden werden kann, ist es in Anlagen der Hochtemperaturindustrie erforderlich prozesstechnische Verfahren zu integrieren, die es gezielt ermöglichen die Bildungsmechanismen der Schadstoffe zu hemmen (primäre Emissionsminderungsmaßnahmen) und Anlagen in den Abgasweg zu implementieren, um bereits gebildete Stickstoffoxide aus dem Abgasstrom zu beseitigen (sekundäre Emissionsminderungstechniken) und die daraus resultierenden Schadstoffemissionen soweit wie möglich zu mindern. Das Erarbeiten von Minderungskonzepten, die sich am aktuellen Stand der Technik orientieren, ist daher von großer Relevanz. So kann eine Basis geschaffen werden, die es ermöglicht, auf Grundlage von einheitlichen Emissionsfaktoren [ $\text{kg NO}_x/\text{t}_{\text{Produkt}}$ ], zulässige Emissionshöchstwerte [ $\text{mg}/\text{m}^3 (V_n)_{\text{tr}}$ ] zu definieren, zu bewerten und diese in weiterer Folge auf die verschiedenen Zweige der Hochtemperaturindustrie anzuwenden.

Ein wichtiger Schritt in diese Richtung wäre es, bereits gültige Anlagenrichtlinien neu zu bewerten und soweit möglich für eine einheitliche Anwendung in vergleichbaren Industriesektoren zu sorgen.

### **Problemstellung**

Die vorliegende Arbeit soll die relevanten Schadstoffbildungsmechanismen von Stickstoffoxiden aus Prozessen der Hochtemperaturindustrie abbilden. Dafür wurde der Schwerpunkt auf den österreichischen Sektor der Hochtemperaturindustrie gesetzt. Obwohl dieser Sektor sehr breit gefächert ist, fällt auf, dass sich die Bildungsmechanismen der Schadstoffgruppe in den verschiedenen Herstellungsprozessen stark ähneln. Daher ist es greifbar, dass sich auch die zum Einsatz kommenden primären und sekundären Schadstoffminderungstechniken nur geringfügig voneinander unterscheiden. In weiterer Folge soll der Einfluss von konventionellen Energieträgern, Ersatzbrennstoffen und Rohstoffen auf die  $\text{NO}_x$ -Emissionsmassenkonzentration der jeweiligen Industriezweige aufgezeigt, sowie der Einsatz von Kombinationen aus primären und sekundären  $\text{NO}_x$ -Minderungstechniken dargestellt werden.

## 2 Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>)

Molekularer Stickstoff (N<sub>2</sub>) ist aufgrund der relativ hohen Bindungsstärke seiner Dreifachbindung [N≡N] (Bindungsenergie: 943 kJ/mol) sehr reaktionsarm, trotzdem vermag er bei Reaktion mit Sauerstoff eine Reihe verschiedener Stickstoff-Sauerstoffverbindungen einzugehen [1]. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Oxidationsstufen, wobei alle möglichen Oxidationsstufen von +I bis +VI auftreten können. Die Oxidationsreaktion von molekularem Stickstoff läuft in der Regel endotherm ab. Daher ist das Lösen der Dreifachbindung nur unter Energiezufuhr von außen möglich. So lässt sich erklären, weshalb der zu 78,08 Vol.-% enthaltene atmosphärische Luftstickstoff nicht selbstständig mit Luftsauerstoff (20,95 Vol.-%) zu NO<sub>x</sub> reagiert.

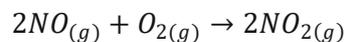
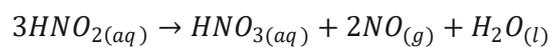
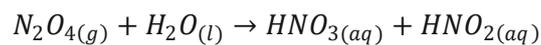
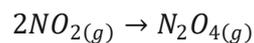
Die bedeutendsten Stickstoffoxide sind Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub><sup>+I</sup>O), Stickstoffmonoxid (N<sup>+II</sup>O) und Stickstoffdioxid (N<sup>+IV</sup>O<sub>2</sub>). In der chemischen Industrie werden Mischungen aus N<sup>+II</sup>O, N<sub>2</sub><sup>+III</sup>O<sub>3</sub>, N<sup>+IV</sup>O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub><sup>+IV</sup>O<sub>4</sub> als „nitrose Gase“ bezeichnet. Die wichtigsten Schadgase aus Verbrennungsprozessen sind NO und NO<sub>2</sub>. Gemische aus NO und NO<sub>2</sub> werden als Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) bezeichnet. Bei Verbrennungsprozessen erfolgt die Darstellung der emittierten Stickstoffoxide in der Regel als NO<sub>2</sub>-Äquivalent. Neben den anthropogenen Emissionen von NO<sub>x</sub> kommt speziell der Emission von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) in dieser Arbeit eine entscheidende Rolle zu. Über NH<sub>3</sub>-Emissionen gelangen weitere Mengen an gebundenem Stickstoff in die Troposphäre. Als Folgeprodukte der Stickstoffoxide ist mit der Bildung von salpetriger Säure (HN<sup>+III</sup>O<sub>2</sub>) und ihren Salzen den Nitriten (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) und von Salpetersäure (HN<sup>+V</sup>O<sub>3</sub>) und ihren Salzen den Nitraten (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) zu rechnen, welche für den globalen Stickstoffkreislauf von Bedeutung sind.

### 2.1 Stickstoffmonoxid (NO)

Stickstoffmonoxid ist ein Produkt aus Verbrennungsprozessen. Es ist ein reaktives, farbloses und geruchloses Gas. Weiters weist Stickstoffmonoxid eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf (Tabelle 1, Seite 5) und gilt als nicht brennbar. Die Entstehung von NO ist der Oxidation des molekularen Stickstoffs, enthalten in der atmosphärischen Umgebungsluft, sowie des im Brennstoff gebunden Stickstoffs geschuldet. Die direkte Oxidation des NO mit Luftsauerstoff zu NO<sub>2</sub> ist vor allem bei Verbrennungsprozessen von Bedeutung. Bei den meisten atmosphärischen Reaktionen hingegen hat diese aufgrund schnell ablaufender photochemischer Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen eine geringere Bedeutung.

## 2.2 Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>)

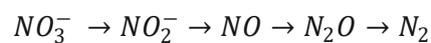
Stickstoffdioxid ist ein giftiges, rotbraunes Gas mit einem charakteristisch unangenehm stechenden Geruch. Die Löslichkeit von Stickstoffdioxid in Wasser ist um ein Vielfaches höher als jene von Stickstoffmonoxid. Es wirkt in der Regel korrosiv an Oberflächen und ist ein starkes Oxidationsmittel. Mit Wasser reagiert NO<sub>2</sub> zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid (Ostwald-Verfahren, 2. Schritt).



Stickstoffdioxid entsteht aus NO durch Oxidation mit atomarem oder molekularem Sauerstoff(-Radikalen), oder Ozon. Bei geeigneten Bedingungen bildet es das Dimer Distickstofftetroxid N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus. Dieses hat jedoch bei den in der Atmosphäre gering vorkommenden Konzentrationen an NO<sub>2</sub> aufgrund der geringen Bildungsrate eine untergeordnete Bedeutung.

## 2.3 Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O)

Eine natürliche Quelle von Distickstoffmonoxid (Lachgas) ist durch mikrobielle Umwandlungsprozesse von Stickstoffverbindungen (Denitrifikation im Boden durch anaerobe Bakterien) gegeben. Weitere Quellen sind die Landwirtschaft, stickstoffbelastete naturnahe Ökosysteme, Bodenverdichtung, sowie industrielle Prozesse.



(biogene Emissionen an die Atmosphäre, ausgehend von Dünger, Nitrat- und Ammoniumdeposition)

Distickstoffmonoxid ist ein hochwirksames Treibhausgas, welches zum Abbau der stratosphärischen Ozonschicht beiträgt. Mit einem 265 (Beobachtungszeitraum: 100 Jahre) fach höheren THG-Äquivalent als CO<sub>2</sub> trägt es zu etwa 5% des anthropogenen Treibhauseffekts bei. Distickstoffmonoxid ist selbst nicht brennbar, wirkt durch seine oxidierenden Eigenschaften indessen brandfördernd auf andere Stoffe. Des Weiteren weist Lachgas bei niedrigen Temperaturen eine relativ hohe Löslichkeit in Wasser auf, dies ist für die Abgaswäsche mit Wasser von Bedeutung

**Tabelle 1: Oxide des Stickstoffs**

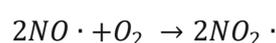
Summenformel	IUPAC	Oxidationszahl	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O bei 0°C
			[cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
N <sub>2</sub> O	Distickstoffmonoxid	+I	1,305
NO	Stickstoffmonoxid	+II	0,074
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Distickstofftrioxid	+III	
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid	+IV	1,26
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Distickstofftetraoxid	+IV	
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Distickstoffpentoxid	+V	
NO <sub>3</sub>	Stickstofftrioxid	+VI	
N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Distickstoffhexoxid	+VI	

## 2.4 Natürliche NO<sub>x</sub>-Quellen

Natürliche Stickstoffoxidquellen sind u.a. die mikrobiologische Umsetzung von Stickstoffverbindungen in Böden (Denitrifikation), natürliche Waldbrände und die Entladung von Gewitterzellen durch Blitzschlag. Wobei zu beachten ist, dass bei der mikrobiologischen Umsetzung im Boden in erster Linie N<sub>2</sub>O durch Nitrifikation, also durch die Oxidation von Ammoniumionen gebildet wird [2]. Brände und Gewitterentladungen emittieren hingegen vorwiegend NO. Dieses wird jedoch in der Atmosphäre rasch zu NO<sub>2</sub> oxidiert. Für die troposphärische Verweilzeit von NO zu NO<sub>2</sub> gilt ein relativ kurzer Zeitraum, der sich über wenige Stunden bis hin zu Tagen erstreckt. Stickstoffoxide haben durch ihre säurebildenden Eigenschaften und dem Mitwirken bei der Bildung von troposphärischem Ozon (O<sub>3</sub>) (Photosmog) eine besonders negative Bedeutung als Schadstoffgruppe. Sie sind mitverantwortlich für die Bildung von saurem Regen, welcher in weiterer Folge zur Versäuerung von Böden und Ökosystemen führt. Ferner sind Stickstoffoxide am stratosphärischen Ozonabbau (Ozonloch) beteiligt.

## 2.5 Anthropogene NO<sub>x</sub>-Quellen

Im Rahmen der industriellen Hochtemperaturindustrie sind für die Produktionsprozesse der Wertstoffe Temperaturen > 1000°C üblich. Dabei entstehen überdurchschnittlich große Mengen an Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>), die zu einem erheblichen Teil in die Atmosphäre freigesetzt werden. Auf globaler Ebene ist die Hauptemissionsquelle anthropogener Stickstoffoxide der Verbrennung fossiler Energieträger geschuldet. Die Zusammensetzung emittierter NO<sub>x</sub> aus Verbrennungsprozessen besteht in der Regel aus > 95% NO. Geringe Mengen davon oxidieren bereits im Abgasstrang direkt zu NO<sub>2</sub> gemäß dem Mechanismus nach Bodenstein [4]:



## 2.6 Auswirkungen von NO<sub>x</sub> auf Mensch und Umwelt

Durch die stetige Steigerung der industriellen Produktion und des damit verbundenen Energieverbrauchs, ist eine hohe Belastung der Atmosphäre mit Schadstoffen die Folge. Stickstoffoxide haben ein großes und vielseitiges Wirkungsspektrum. Dies gilt sowohl für die direkte Wirkung von Stickstoffoxiden, als auch für deren Folgeprodukte. So wirken sich hohe Konzentrationen von Stickstoffdioxid selbst bei sehr kurzer Exposition negativ auf den menschlichen Organismus aus. Vor allem höhere Konzentrationen von Stickstoffdioxid in Bodennähe sind für die Biosphäre schädlich. Die Aufnahme von Stickstoffdioxid erfolgt direkt über die Atmung (inhalativ). Als stark reaktives Reizgas wirkt es humantoxikologisch auf den Organismus und hat direkte negative Auswirkungen auf den gesamten Respirationstrakt. Bereits niedrige Konzentrationen führen aufgrund der hohen Fettlöslichkeit und dem langen Verbleiben im Atemtrakt zu funktionellen Änderungen der Lungenaktivität. Diese zeigen sich durch Entzündungen im Atemtrakt, welche chronische Schäden hervorrufen können. Um das schädliche Ausmaß der Schadstoffgruppe auf den menschlichen Organismus, sowie auf Fauna und Flora einzugrenzen, ist die Erstellung von Luftqualitätskriterien notwendig. Die von der WHO definierten Richtwerte der AQG<sup>1</sup> liegen für NO<sub>2</sub> bei 25 µg/m<sup>3</sup>(V<sub>n</sub>)<sub>tr.</sub> als 1-Stunden Mittelwert und bei 10 µg/ m<sup>3</sup>(V<sub>n</sub>)<sub>tr.</sub> als Jahresmittelwert [3]. Neben den direkten negativen Auswirkungen auf die Gesundheit durch NO<sub>2</sub>, gelten Stickstoffoxide, da sie stark wirkende Oxidationsmittel bilden, als Vorläufersubstanz für die Bildung von bodennahem Ozon und sekundärem Feinstaub. Stickstoffoxide stehen im Verruf als Treibhausgas zu agieren und damit für den anthropogenen Klimawandel mitverantwortlich zu sein.

Als Folge einer dauerhaft erhöhten Aufnahme und Aussetzung von Feinstaub besteht ein erhöhtes Risiko von Herz-Kreislauf- und Atemwegserkrankungen. Stickstoffmonoxid hingegen hat eine geringere Wirkung auf das Lungengewebe. Es wird daher stärker aufgenommen und kann als Botenstoff durch die Blutbahnen weitläufiger im Organismus verteilt werden. Stickstoffmonoxid hat die Fähigkeit bei Resorption Methämoglobin zu bilden und somit den Sauerstofftransport im Blut zu verschlechtern [2]. Andererseits fungiert NO als Botenstoff der die Nachlast des Herzens verringern kann. Dabei wird die Blutgefäßspannung vermindert und das Blutgefäßsystem relaxiert. Der Blutvolumenstrom kann sich somit erhöhen (Hochlandbewohner, Herzoperationen) [2].

---

<sup>1</sup> AQG-Richtlinie 2021 – WHO Global Air Quality Guidelines

### 3 NO-Bildungsmechanismen

Um die Entstehungsmechanismen der Stickstoffoxidbildung wirksam zu unterbinden, ist es notwendig den dahinterstehenden Chemismus zu verstehen und gegebenenfalls zu beeinflussen. Stickstoffoxide entstehen bei thermischen Verbrennungsprozessen aus dem im Brennstoff enthaltenen Stickstoff, sowie bei Oxidation des atmosphärischen Stickstoffs mit Sauerstoff bei ausreichend hohen Temperaturen. Die Quellen der Stickstoffoxide lassen sich bei Verbrennungsprozessen daher auf den molekularen Luftstickstoff  $N_2$  und den chemisch im Brennstoff gebundenen Stickstoff begrenzen. Brennstoffstickstoff kann gebunden als organische Stickstoffverbindungen zum Beispiel als Amine ( $R-NH_2$ ), Amide, Pyridin ( $C_5H_5N$ ), Pyrrol ( $C_4H_5N$ ) als auch anorganische Stickstoffverbindungen wie  $NH_3$ ,  $HCN$  vorkommen. Je nach Stickstoffquelle und Bildungsmechanismen unterscheidet man

- thermisches Stickstoffmonoxid
- Brennstoff - Stickstoffmonoxid
- promptes Stickstoffmonoxid

Unterscheidungsmerkmale hinsichtlich der Vielzahl an Bildungsmechanismen sind das jeweilige Temperaturniveau bei der Entstehung, der Ort der Entstehung, sowie der Ursprung des Stickstoffs selbst (siehe Abbildung 1, Seite 8).

Der im Brennstoff enthaltene, chemisch gebundene Stickstoff (z.B. Pyridin, Amine) setzt sich radikalisch bei der Oxidationsreaktion während der Verbrennung zum größten Teil in Stickstoffmonoxid um. Durch die Abhängigkeit der im Brennstoff gebundenen Stickstoffquelle von der Bildungsrate von Stickstoffmonoxid, spricht man von Brennstoffstickstoff.

Eine weitere Stickstoffquelle ist durch die Gegenwart des in der Verbrennungsluft enthaltenen Luftstickstoffs gegeben. Durch Reaktion von molekularem Stickstoff mit dem molekularen Luftsauerstoff der Verbrennungsluft entsteht bei hohen Prozesstemperaturen ( $>1000^\circ C$ ) in einer radikalischen Dreizentrenreaktion (Zeldovich-Mechanismus) Stickstoffmonoxid. Wegen der Abhängigkeit der NO-Bildungsrate von der Prozesstemperatur lässt sich die Namensgebung als thermisches Stickstoffmonoxid erklären.

Der dritte Bildungsmechanismus ist jener der prompten Bildung. Dieser entsteht mitunter aus einer Kombination der oben genannten Mechanismen. In der Hochtemperaturindustrie umfasst die Gruppe der thermisch gebildeten Stickstoffoxide den größten Anteil der Schadstoffgruppe, gefolgt vom Brennstoff- $NO_x$ .

Die drei Bildungsmechanismen sind eng mit den Verweilzeiten im entsprechenden Temperaturniveau (Abbildung 2, Seite 9) und deren Konzentrationsverhältnissen gekoppelt. Die Reaktionsorte der NO-Bildung sowie der anschließenden NO-Oxidation werden in die primäre Bildungszone (Flammenfront = höchste Temperaturen) sowie sekundäre Oxidationszone (Abgasstrang, Nachreaktionszone = geringere Temperaturen) unterteilt.

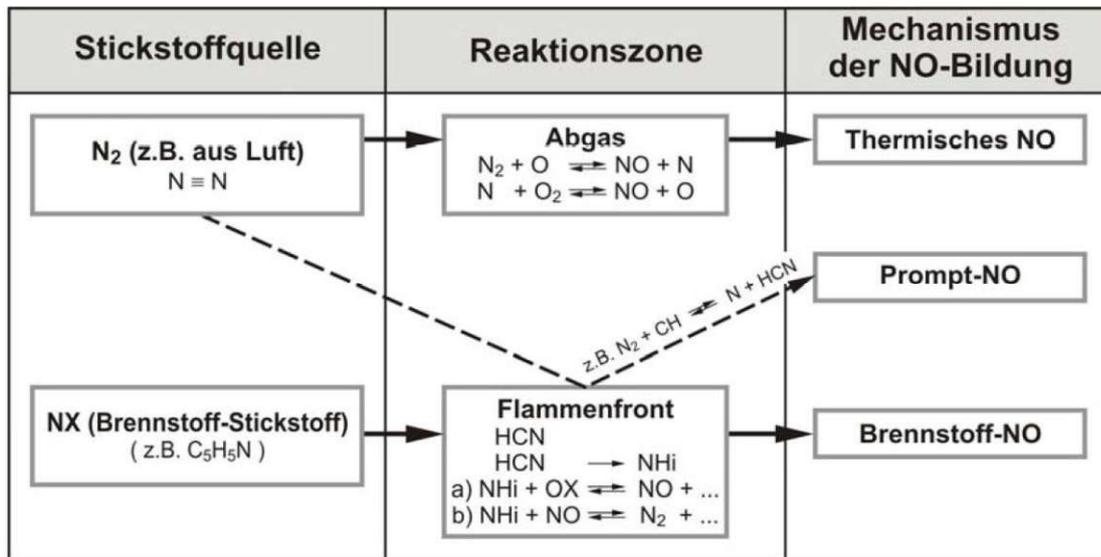


Abb. 1: Darstellung der verschiedenen NO-Bildungsmechanismen [6]

Zusätzlich spielen physikalische Vorgänge wie Turbulenzen in der Flammenfront, die Flammenkinetik, als auch Diffusionsvorgänge im Brennraum bei den Bildungsreaktionen eine Rolle und haben daher direkten Einfluss auf die resultierenden Emissionslasten. Die drei Bildungsmechanismen sind dabei keinesfalls als nacheinander ablaufende Einzelreaktionen zu verstehen. Sie laufen zwar unabhängig voneinander ab, bilden jedoch durch eine Vielzahl einander beeinflussender verbrennungstechnischer Bedingungen ein komplexes Reaktionsnetzwerk. Das kontinuierliche Zusammenspiel aus physikalischen und chemischen Gegebenheiten zeigt, dass es sich dabei um eine Vielzahl miteinander verknüpfter Prozesse handelt, wie in Abbildung 3, Seite 9 ersichtlich.

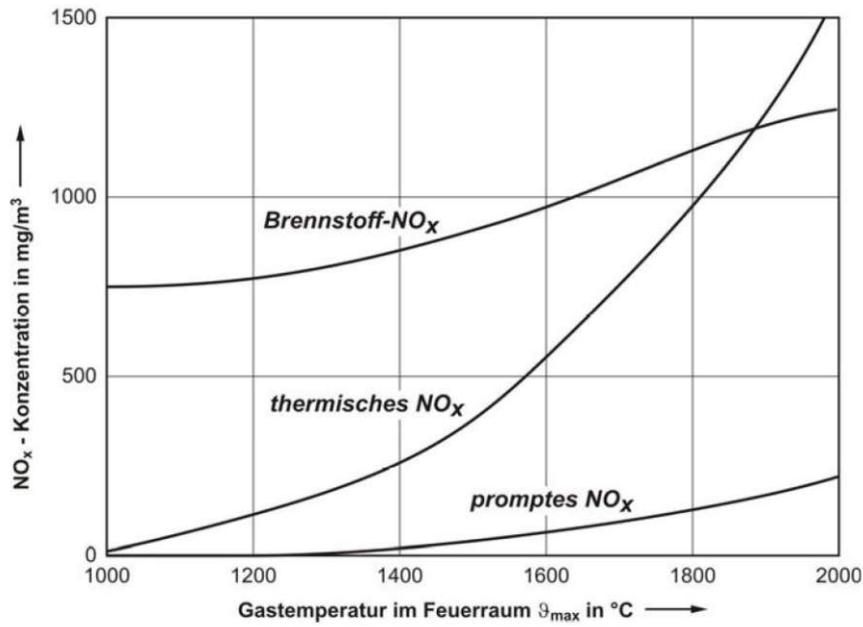


Abb. 2: NO<sub>x</sub>-Bildung nach Bildungsmechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur [6]

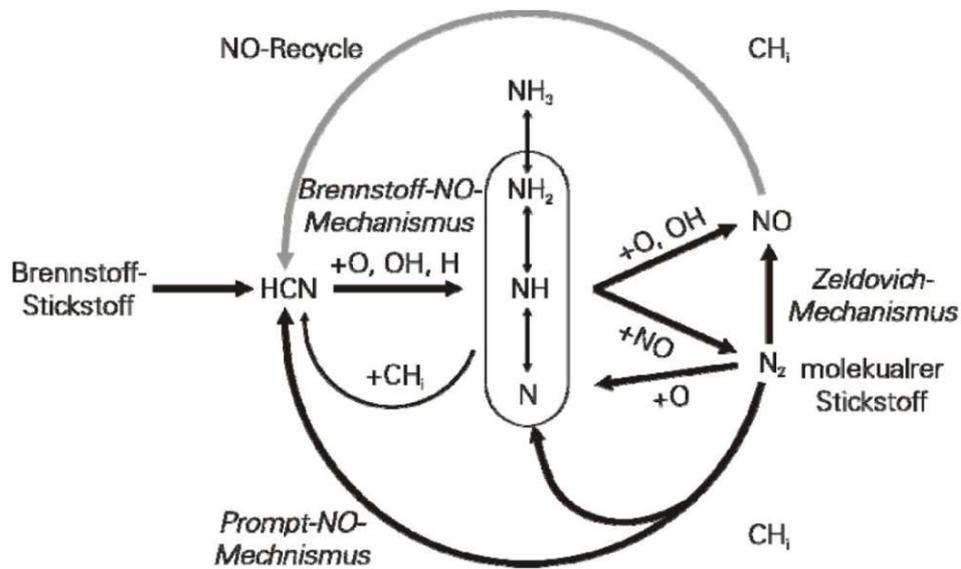
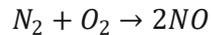


Abb. 3: Kombination verschiedener NO-Bildungsmechanismen [6]

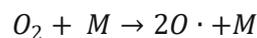
### 3.1 Bildung von thermischem-NO

Die einfachste Bildung von Stickstoffmonoxid aus molekularem Stickstoff und molekularem Sauerstoff läuft nach folgender Summenreaktion ab:



Mit einer Bildungsenthalpie von  $\Delta H = +90,37$  kJ/mol ist die Reaktion stark endotherm, benötigt also für die Umsetzung eine externe Energiezufuhr [4]. Die Reaktion selbst ist nicht direkt an eine Verbrennung geknüpft, wie es im Falle der thermischen  $NO_x$ -Bildung per Definition vorgegeben ist. Die direkte Oxidation des molekularen Stickstoffs aus der atmosphärischen Verbrennungsluft mit molekularem Sauerstoff läuft bei technischen Anwendungen nicht nach der oben genannten einfachen Bruttoreaktion zu NO ab (Heißluftreaktion). Hier gilt vielmehr das komplexe Zusammenspiel einer Reihe nebeneinander ablaufender Elementarreaktionen.

Der molekulare Luftstickstoff der Verbrennungsluft ist die Quelle der thermischen NO-Bildung. Der Bildungsmechanismus des thermischen Stickstoffmonoxids geht auf Zeldovich<sup>2</sup> zurück. Dieser beschreibt die Abhängigkeit der Stickstoffmonoxid Bildung von freiem Sauerstoff während und nach der Verbrennung [4]. Infolge der Dissoziation der Sauerstoffmoleküle bei Temperaturen  $> 1300^\circ\text{C}$  zu atomarem Sauerstoff mit radikalischem Charakter, wächst deren Konzentration mit steigender Temperatur stark an. Als Folge gilt bei Temperaturen  $> 1300^\circ\text{C}$  eine exponentielle Zunahme der NO-Bildungsgeschwindigkeit (Bildungsrate). Für die Bildung von Radikalen<sup>3</sup> ist die Anwesenheit eines Stoßpartners (M) erforderlich. Die Aufgabe der Stoßpartner umfasst dabei eine Energieabfuhr bei der Zwischenreaktion. Radikale sind im Allgemeinen sehr reaktive Zwischenprodukte, welche eine Anbindung durch chemische Umsetzung anstreben.



Der molekulare Stickstoff ( $N_2$ ) aus der Verbrennungsluft hat durch die stabile Dreifachbindung  $[N\equiv N]$  nahezu inerten Charakter. Es kommt in Folge der Dissoziation des molekularen Sauerstoffmoleküls zu atomarem Sauerstoff, der zur Reaktion und dem Aufbrechen der Dreifachbindung unter der Bildung von Stickstoffmonoxid und elementarem Stickstoff führt. Die Wahrscheinlichkeit für eine Folgereaktion des gebildeten Stickstoffradikals mit molekularem Sauerstoff ist sehr hoch, da ausreichend  $O_2$  bei der atmosphärischen Verbrennung vorhanden ist [5].

<sup>2</sup> Jakow Zeldovich – sowjetischer Physiker des 20. Jahrhunderts, beschrieb als erster die thermische NO-Bildung aus Luftstickstoff

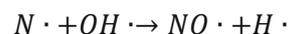
<sup>3</sup> Radikale sind kurzlebige sehr reaktive Zwischenprodukte; entstehen durch homolytische Spaltung (Atom mit freiem Elektron – daher sehr reaktiv)

Hauptpfad des thermischen NO-Bildungsmechanismus nach Zeldovich:



Geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung von thermischem NO ist nach Zeldovich die Reaktion zwischen dem Stickstoffmolekül und dem atomaren Sauerstoffradikal [6]. Durch die Bildung des Sauerstoff-Radikals im dritten Reaktionsschritt wiederholt sich die beschriebene Reaktion und bildet eine fortlaufende Reaktionskette. Beim Anspringen dieser kommt es sehr schnell zur Bildung von NO im höheren ppm Bereich, daher ist es von besonderem Interesse, diesem Bildungsmechanismus durch Primärmaßnahmen entgegenzuwirken.

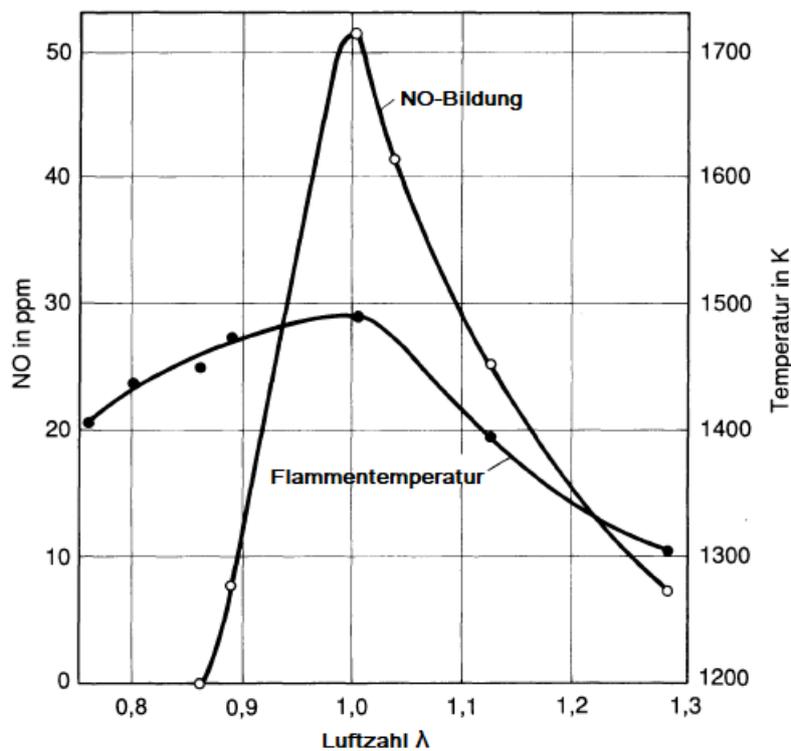
Unabhängig von den stöchiometrischen Bedingungen der Verbrennung, ist es erforderlich den Zeldovich-Mechanismus um die folgende Reaktionsgleichung zu erweitern. Diese gilt sowohl in brennstoffreichen Zonen der Flamme, sowie bei der Verbrennung bei Luftmangel [6].



Einflussgebend auf den Bildungsmechanismus sowie den Chemismus der thermischen NO-Bildung ist maßgeblich die direkte Reaktionszone der Verbrennung. Diese wird durch das Brennstoff-Luftverhältnis (Luftzahl  $\lambda$ )<sup>4</sup> charakterisiert. Bei der stöchiometrischen Verbrennung, also einer idealen Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone, resultiert ein hoher Anteil an NO. Es lässt sich hier eine starke Abhängigkeit (Affinität) des gebildeten NO vom lokalen Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft ableiten (siehe Abbildung 4, Seite 12). Des Weiteren ist die Bildung von NO stark von der vorherrschenden Temperatur in der Reaktionszone abhängig. Diese ist wie bereits erwähnt mitverantwortlich für die  $O_2$ -Dissoziation und folglich für das Aufkommen von Stickstoffmonoxid. Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Anteil der gebildeten thermischen Stickstoffoxide, ist der Verweilzeit des Brennstoff-Luftgemisches in den heißen Bereichen der Verbrennungszone geschuldet. Diesem ist durch intensiven Wärme- und Stoffaustausch in den heißen Zonen entgegenzuwirken, um die NO-Bildung zu mindern. Die soeben angeführten Mechanismen der thermischen Stickstoffoxidbildung sind keineswegs als eigenständig ablaufende Reaktionen zu sehen. Sie sind stark voneinander anhängig und treten simultan in einem ausgewogenen Zusammenspiel auf.

<sup>4</sup> Luftzahl ( $\lambda$ ) =  $\frac{\text{tatsächlich zur Verfügung stehende Luftmasse } m_L(\text{tatsächlich})}{\text{mindest. notwendige Luftmasse für stöchiometrische Verbrennung } m_L(\text{stöchiometrisch})}$

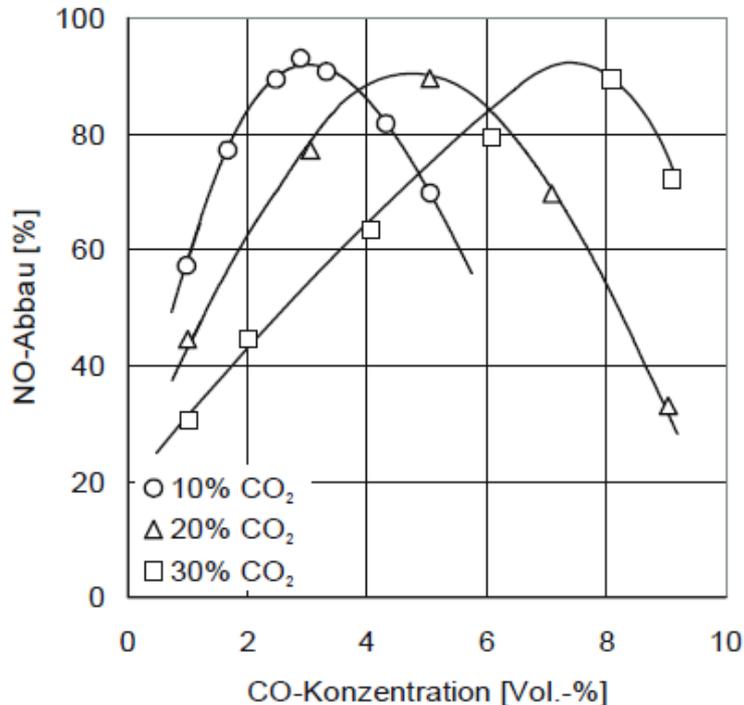
Der Anstieg des Sauerstoffgehalts bis zur stöchiometrischen Verbrennung hin, bewirkt einen Anstieg der Flammentemperatur. Ausschlaggebend für die tatsächlich gebildete Emissionslast sind die theoretische Gleichgewichtskonzentration bei der adiabaten Verbrennungstemperatur, sowie die Verweilzeit in den heißen Bereichen der Reaktionszone im Brennraum. Simultan lässt sich eine stark ansteigende NO-Bildung verzeichnen. Wird der stöchiometrische Luftbedarf überschritten, kommt es durch das zusätzlich eingebrachte Luft-Sauerstoff Gemisch zu einer Kühlung im Reaktionsbereich der Flamme. Diese resultiert in einer Abnahme der erreichbaren Flammentemperatur und einem Abfall des gebildeten thermischen NO. Es lässt sich eine Abhängigkeit der gebildeten thermischen NO-Konzentrationen von den stöchiometrischen Bedingungen der Verbrennung ableiten. Abbildung 4 verdeutlicht dabei den Zusammenhang der NO-Bildungsrate von der Flammentemperatur, in Abhängigkeit der stöchiometrischen Bedingungen der Verbrennung.



**Abb. 4: Thermische NO-Bildung in Abhängigkeit von Temperatur und Luftzahl  $\lambda$  [28]**

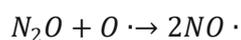
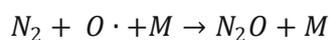
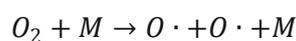
Die Prozessführung der Verbrennung ist daran gehalten die NO-Bildung möglichst zu unterbinden. Diese ist so zu optimieren, sodass der Schadstoffbildungsmechanismus abgeschwächt wird. Hierbei gilt es unerwünschte gegenläufige Schadstoffbildungsmechanismen, welche negative Auswirkungen auf die Vollständigkeit der Verbrennung haben können, zu unterbinden. Es sind daher verbrennungstechnische Grenzen gesetzt, innerhalb derer es möglich ist zu agieren, um eine Minderung der thermischen NO-Bildung zu erreichen. Eine Minderung der Stöchiometrie der Verbrennung kann in einer Unvollständigkeit der Verbrennung und einer erhöhten CO-Konzentration im Abgas resultieren. Dies hat direkte negative Auswirkungen auf die Vollständigkeit des

Verbrennungsprozesses. Allerdings lässt sich bei CO-Konzentrationen im Abgas eine erhöhte Minderung der gebildeten NO-Emissionen verzeichnen. Der Zusammenhang zwischen der Reduktionsrate des bereits gebildeten NO und der Konzentration von CO im Abgas ist Abbildung 5 zu entnehmen. Mit steigender CO-Konzentration lässt sich ein zunehmender NO-Umsatz verzeichnen. Dieser hat in etwa bei 3 – 8 Vol.-% CO (Abhängig von der CO<sub>2</sub>-Konzentration) sein Maximum und fällt außerhalb der genannten Grenzen rapide ab.



**Abb. 5: NO-Reduktion durch CO-Oxidation im Abgas [18]**

Ebenfalls von Zeldovich beschrieben ist der sekundäre thermische Bildungspfad über Lachgas (N<sub>2</sub>O). Dieser erfolgt ebenso unter Zuhilfenahme eines Stoßpartners (Dreizentrenreaktion). Ein Unterscheidungsmerkmal liegt darin, dass es zu keiner direkten Reaktion des molekularen Stickstoffs wie im Hauptpfad kommt, sondern die Bildung von NO hier über den Zwischenschritt der Lachgasbildung erfolgt. Durch die Reaktion des gebildeten N<sub>2</sub>O mit einem freien Sauerstoffradikal kommt es schließlich zur Bildung von NO. Der sekundäre Bildungspfad ist dem Hauptbildungspfad von Zeldovich zwar ähnlich, bildet zum Unterschied jedoch Lachgas als Zwischenprodukt. Dieses ist relativ stabil und muss vor der tatsächlichen Bildung von NO durch Sauerstoffradikale angegriffen werden.



Der Chemismus der Bildungsreaktionen hin zum thermisch gebildeten NO ist dank des großen Interesses an diesem Forschungsfeld gut beschrieben. Jedoch sind exakte Modellberechnungen zu den tatsächlich anfallenden Emissionen nur näherungsweise möglich. Neben den eigentlichen Bildungsmechanismen sind eine Vielzahl weiterer Einflussgrößen wie Turbulenzen und Diffusion nur mit sehr großem Aufwand in numerischen Rechenmodellen miteinzubeziehen.

Die NO-Bildungsraten sowie deren Gleichgewichtskonzentrationen werden maßgeblich von der Prozesstemperatur beeinflusst. Neben dem Dissoziationsvermögen von molekularem Sauerstoff ist das Anspringen der Bildungsreaktion nach dem Hauptpfad der thermischen NO<sub>x</sub>-Bildung nach Zeldovich streng temperaturabhängig. Die stöchiometrischen Bedingungen (Stöchiometrie) der Verbrennung sind zweitrangig. Aufgrund geringer Verweilzeiten werden die theoretischen Gleichgewichtskonzentrationen der NO-Fraktionen nicht erreicht. Niedrige thermische NO<sub>x</sub>-Emissionswerte lassen sich über die folgenden verbrennungstechnischen Parameter beeinflussen:

- Niedrige Flammentemperaturen
- Kurze Verweilzeit in heißen Zonen der Flamme und des Brennraums
- Niedriger Sauerstoffpartialdruck in der Verbrennungszone
- Bessere Homogenisierung und Vermischung der Reaktionspartner

Die Erforschung des Bildungsmechanismus der thermischen NO<sub>x</sub>-Bildung wurde vorrangig durch die Verbrennungsforschung der motorischen Verbrennung vorangetrieben. Ausschlaggebend für die tatsächlich gebildete Emissionsfracht sind die theoretische Gleichgewichtskonzentration bei adiabater Verbrennungstemperatur, sowie die Verweilzeit in den heißen Bereichen der Reaktionszone im Brennraum.

## 3.2 Bildung von Brennstoff-NO

Der im Brennstoff chemisch gebundene Stickstoff reagiert bei der Verbrennung gemäß dem Brennstoff-NO-Mechanismus. Die im Brennstoff gebundenen Stickstoffverbindungen weisen im Vergleich zum Stickstoffelementmolekül geringere Bindungsenergien auf, wodurch bereits bei Temperaturen > 800°C Brennstoff-NO-Bildungsreaktionen eintreten [6]. Die Art der im Brennstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen ist stark vom Aggregatzustand des Brennstoffs abhängig. Vor allem feste und flüssige Brennstoffe enthalten eine Vielzahl unterschiedlicher organischer Stickstoffverbindungen wie Amide, Amine, Nitrile, Pyridin, Pyrrol, sowie N-haltige aliphatische Seitenketten [4, 8]. Weiters sind anorganische Stickstoffverbindungen wie NH<sub>3</sub> oder HCN oftmals in Brennstoffen gebunden. Je nach Alter und Herkunft des Brennstoffs variieren sowohl der Gehalt, als auch die chemische

Zusammensetzung der organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen. Für Kohlen gilt im Allgemeinen ein N-Gehalt von 0,2 - 3,5 m.-%, wobei diese stets auf den wasser- und aschefreien Zustand bezogen werden (siehe Tabelle 2). Der Anteil an Stickstoffverbindungen in Rohölen liegt in der Regel zwischen 0,1 – 1m.-%, wobei sich dieser zumeist im unteren Bereich zwischen 0,1 - 0,2m.-% befindet [6]. Während der Verbrennung kommt es zur Umsetzung der enthaltenen N-Verbindungen mit Luftsauerstoff zu Stickstoffmonoxid. Die Quelle des Brennstoffstickstoffs ist unabhängig vom Stickstoffgehalt der Verbrennungsluft, sowie des im Brennstoff gebundenen molekularen Stickstoffs. Sie bezieht sich lediglich auf die im Brennstoff enthaltenen organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen.

**Tabelle 2: Typischer Stickstoffgehalt von Brennstoffen [18]**

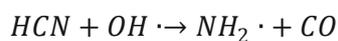
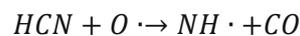
	Brennstoff-N-Gehalt [m.-%]
Braunkohle	0,4 – 2,5
Steinkohle	0,2 – 3,5
Steinkohlenkoks	1 – 1,45
Kunststoffe	0,3
Altreifen	0,4
HÖS	0,11 – 0,44
HEL	0,005 – 0,022

Charakteristisch für diese Bildungsreaktionen sind simultan ablaufende homogene Gasphasenreaktionen, sowie heterogene Feststoffreaktionen der im Brennstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen mit Reaktionspartnern. Die Freisetzung und Oxidation des gebundenen Stickstoffs findet beinahe zur Gänze direkt in der Flammenfront, also in der direkten Oxidationszone statt. In Bereichen außerhalb der Flammenfront kommt es zu keinen wesentlichen weiteren Umsetzungen mehr [7]. Kennzeichnend für den Bildungsmechanismus des Brennstoff-NO ist eine relativ schnell ablaufende Bildungsreaktion. Die tatsächlich anfallende Menge an NO korreliert in der Praxis jedoch nicht mit jener Menge an organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen, gebunden im Brennstoff. Durch simultan ablaufende Reduktionsreaktionen, also Rückreaktionen, wird ein Teil des bereits gebildeten NO zu molekularem Stickstoff reduziert und fällt daher nicht als Schadgasemission aus dem Verbrennungsprozess an. Daraus folgt, dass es zu keiner vollständigen Umsetzung des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs kommt<sup>5</sup>.

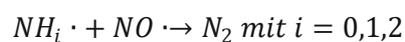
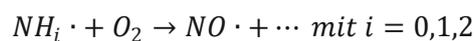
<sup>5</sup> Siehe 3.2.2 Rückreaktion NO zu N<sub>2</sub> (Seite 20)



ablaufenden Pyrolysereaktion verläuft abhängig von den gegebenen Aufheizraten des Brennstoffs im Brennraum, ist aber üblicherweise in wenigen Sekundenbruchteilen abgeschlossen [4]. Der freigesetzte Brennstoffstickstoff ist durch den petrochemischen Aufbau des Brennstoffs bedingt. Abhängig von den Prozesstemperaturen während der pyrolytischen Entgasung kommt es bei Temperaturen  $< 800^{\circ}\text{C}$  vorwiegend zur Abspaltung und gasförmigen Freisetzung von stickstoffhaltigen Seitenketten in Form von Aminogruppen, wohingegen es bei Temperaturen  $> 800^{\circ}\text{C}$  zur Abspaltung der fester gebundenen heterozyklischen Stickstoffverbindungen (wie z.B. Pyridin) kommt [9]. Die Abspaltungstemperatur sowie Abspaltungsraten des Brennstoffstickstoffs sind dabei an das Alter der Kohlen gebunden. Junge Kohlen weisen bei niedrigen Prozesstemperaturen eine höhere Abspaltungsrate organischer Stickstoffverbindungen auf, als es bei älteren Kohlen der Fall ist [10]. Die Freisetzung des im Brennstoff gebunden Stickstoffs erfolgt stufenweise und steigend mit zunehmender Prozesstemperatur. Die anschließende Oxidation der gasförmig vorliegenden Stickstoffverbindungen zu NO erfolgt stets über homogene Gasphasenreaktionen. Die NO-Bildungsreaktion erfolgt nicht direkt aus den flüchtigen Komponenten mit dem Sauerstoff aus der Verbrennungsluft. Bildungsbestimmend ist vielmehr die Oxidation über Ammoniakradikale ( $\text{NH}_i$ ) als Zwischenprodukte (siehe Abbildung 7, Seite 19) [9]. Die  $\text{NH}_i$ -Radikale entstehen entweder direkt aus den flüchtigen Stickstoffverbindungen, oder anschließend an die Bildungsreaktion von Blausäure (HCN) in der Gasphase. Die Bildung von HCN verläuft dabei über mehrere rasch ablaufende Zerfallsreaktionen, bei denen Wasserstoff- sowie Kohlenwasserstoffreste von den ursprünglichen Stickstoffverbindungen abgespalten werden. Verglichen dazu verläuft die Bildung von  $\text{NH}_i$ -Radikalen aus HCN vergleichsweise langsam und ist dem zu Folge der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des homogenen Brennstoff-NO Bildungsmechanismus [9, 11]. Die Spaltreaktionen von HCN werden wie folgt beschrieben:

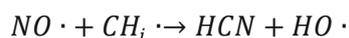


Die anschließende Oxidation der  $\text{NH}_i$ -Radikale erfolgt abhängig von den stöchiometrischen Reaktionsbedingungen ( $\lambda > 1$ ) zu NO, oder ( $\lambda < 1$ ) direkt zu  $\text{N}_2$ .



Um die gezielte Bildung von molekularem Stickstoff zu begünstigen, ist neben einer hohen Prozesstemperatur eine ausreichend lange Verweilzeit in der heißen Reaktionszone erforderlich. Diese wird durch die Geschwindigkeit der Abbaureaktion von HCN hin zu  $\text{NH}_i$  bestimmt.

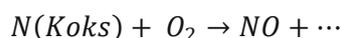
Das Wiedereintreten des gebildeten NO, bzw. N<sub>2</sub> in den Brennstoff-NO-Kreislauf ist durch anschließende Reaktion mit Kohlenwasserstoffen (CH<sub>i</sub>-Radikalen) unter erneuter Bildung von HCN möglich. So resultiert aus der Reaktion des bereits gebildeten molekularen Stickstoffs mit CH<sub>i</sub>-Radikalen die Startreaktion (Initiatorreaktion) des Prompten-NO-Bildungsmechanismus. Einer Reaktion aus dem bereits gebildeten NO mit CH<sub>i</sub>-Radikalen folgt direkt die Bildung von HCN.



Die Abhängigkeit der Brennstoff-NO-Bildungsraten ist stark an die vorliegende lokale Stöchiometrie der Verbrennung gekoppelt. So lässt sich eine abnehmende NO-Bildungsrate bei unterstöchiometrischen Bedingungen verzeichnen. Dies liegt daran, dass nicht mehr genügend Sauerstoff für die vollständige Oxidation der Stickstoffverbindungen zur Verfügung steht. Durch eine unterstöchiometrische Prozessführung lässt sich zwar gezielt die Bildung von NO mindern, jedoch werden auf diesem Weg die Bildungsraten von Zwischenprodukten wie HCN und NH<sub>i</sub>· erhöht, wodurch erneut die Bildung von Stickstoffmonoxid begünstigt wird. Neben der Prozessführung gibt es weitere Parameter, welche auf die NO<sub>x</sub>-Bildungsraten bei der thermischen Umsetzung von stickstoffhaltigen Brennstoffen Einfluss nehmen. So wirken beispielsweise Nebenreaktionen mit anderen Schadstoffgruppen unter Umständen emissionsmindernd [12]. Aus Gasphasenreaktionen zwischen Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Stickstoffmonoxid entsteht durch Oxidation der Schwefelkomponente und Reduktion der Stickstoffkomponente molekularer Stickstoff. Von der Oxidation des Schwefeldioxids zum Schwefeltrioxid abgesehen, kann bei der Reaktion mancher Stickstoffverbindungen mit Schwefelverbindungen die Bildung von Stickstoffmonoxid sogar gefördert werden [12].

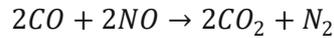
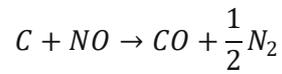
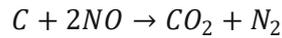
Anschließend an die homogenen Gasphasenreaktionen der flüchtigen Komponenten des bereits umgesetzten Brennstoffs kommt es beim thermischen Umsatz fester Brennstoffe zu heterogenen Gas-Feststoffreaktionen aus dem verbliebenen Restkohlenstoff.

Hierbei ist zu beachten, dass neben den chemischen Reaktionen der stickstoffhaltigen Komponenten auch diffusiven Effekten eine Rolle zukommt. Der am Restkoks gebundene Stickstoff (-CN) reagiert adsorptiv mit dem Luftsauerstoff, wobei es zu einer Oxidation der stickstoffhaltigen Kohlenstoffkomponente unter Bildung von Stickstoffmonoxid kommt.

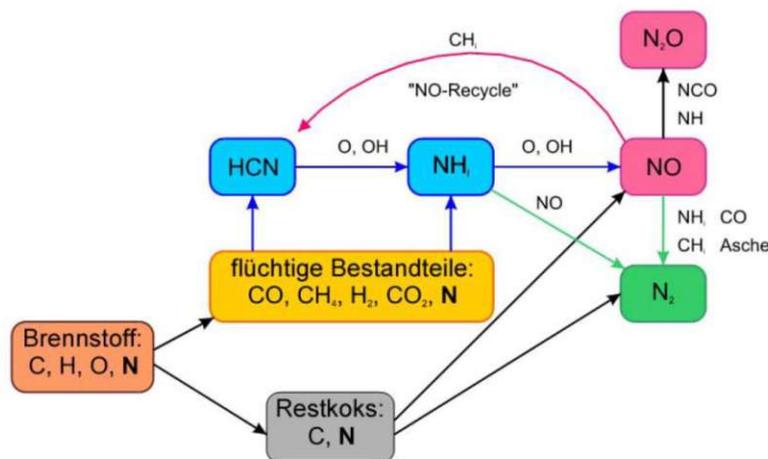


Bei Reaktion zwischen dem bereits oxidierten CN und einer Feststoffoberfläche (Koks, Ruß ua.), ist eine abermalige Reduktion möglich.

Dabei sind die folgenden Gas-Feststoffreaktionen an festen Partikeloberflächen möglich:



Die beschriebenen Gas-Feststoffreaktionen zwischen stickstoffhaltigen Verbindungen und der Oberfläche festen Kohlenstoffs sind in erster Linie von der Oberflächenbeschaffenheit des Feststoffpartikels abhängig. Diese agieren als eine Art Katalysator und gewinnen mit zunehmendem Feststoffanteil an Bedeutung. Es ist davon auszugehen, dass sämtliche stickstoffhaltige Brennstoffkomponenten durch Oxidationsreaktionen zu NO umgesetzt werden [12]. Anschließend wird ein Teil der NO-Fracht über Gas-Feststoff-Phasenreaktionen unter der Bildung von molekularem Stickstoff ( $N_2$ ) und teilweise Lachgas ( $N_2O$ ) reduziert.



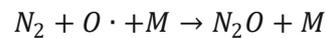
**Abb. 7: Bildungsmechanismen von NO, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> aus Brennstoff-Stickstoff [6]**

Abhängig von der Brennraumtemperatur zerfällt das entstandene N<sub>2</sub>O bei Temperaturen > 1000°C zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>.

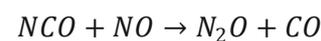
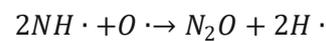
Die bei den heterogenen Brennstoff-NO-Bildungsreaktionen ablaufenden Reduktionsreaktionen führen dabei zu einer geringeren NO-Bildung, als es bei den homogenen Bildungsreaktionen der Fall ist. Durch eine Optimierung der Verbrennungsbedingungen und der Wahl eines geeigneten stickstoffarmen Brennstoffs lassen sich die NO-Bildungsraten zwar verringern, jedoch nicht vollständig vermeiden.

### 3.2.1 N<sub>2</sub>O-Bildungsmechanismus

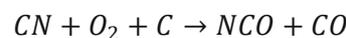
Der im Reaktionsgas enthaltene molekulare Stickstoff kann mit Hilfe eines inerten Stoßpartners M unter Reaktion mit atomarem Sauerstoff zu Distickstoffmonoxid reagieren [13].



Weitere N<sub>2</sub>O-Bildungsmechanismen sind dem Brennstoff-Stickstoff geschuldet, aber auch hier gilt wieder, dass bei Temperaturen > 1000°C das gebildete N<sub>2</sub>O in seine molekularen Bestandteile zerfällt [13]. Darüber hinaus sind über ablaufende homogene und heterogene Phasenreaktionen weitere N<sub>2</sub>O-Bildungsmöglichkeiten gegeben. Homogene Gasphasenreaktionen aus NH<sub>i</sub>-Radikalen und NCO-Radikalen mit NO bilden als Reaktionsprodukt N<sub>2</sub>O, wobei der Bildungsweg vermehrt über NCO-Radikale abläuft [11]:



Die NCO-Radikalbildung erfolgt durch homogene, sowie heterogene Reaktionen des im Restkoks gebundenen Stickstoffs mit Sauerstoff. Homogene Gasphasen-Bildungsreaktionen des NCO laufen über den HCN-Bildungspfad wie folgt ab [13]:

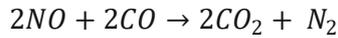
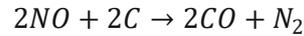
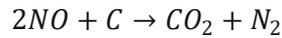


Die zu erwartenden Emissionslasten von Distickstoffmonoxid sind stark an das Temperaturprofil der Verbrennung gekoppelt. So ist das N<sub>2</sub>O-Molekül bei Temperaturen > 1000°C instabil und zerfällt größtenteils wieder in seine molekularen Bestandteile N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Bei niedrigeren Prozesstemperaturen sowie sauerstoffreichen Bedingungen ist eine direkte Reaktion zwischen N<sub>2</sub>O mit atomarem Sauerstoff zu NO ebenfalls möglich. Die N<sub>2</sub>O-Bildungsreaktion ist somit abhängig von der Sauerstoffkonzentration, und dem Verhältnis von H:N.

### 3.2.2 Rückreaktion NO zu N<sub>2</sub>

Geeignete Prozessbedingungen während der Verbrennung erlauben eine Reduktion des bereits gebildeten Stickstoffmonoxids zu molekularem Stickstoff. Grund dafür sind neben einer homogenen Umsetzung heterogene Gas-Feststoffreaktionen zwischen dem Reaktionsgas und Feststoffpartikeln im Abgas (Kohle-, Ruß-, Koks-, Aschepartikel). Durch die große spezifische Oberfläche der Feststoffe, bezogen auf das Volumen der Partikel, agieren diese als eine Art Katalysator. Die Reaktionen führen zur direkten Reduktion des

bereits gebildeten NO hin zum unschädlichen molekularen Stickstoff. Die Reaktionen laufen dabei wie folgt ab:



Auch bei den Rückreaktionen zu molekularem Stickstoff lässt sich eine stetige Abhängigkeit der Reaktionskinetik sowie der Reduktionsraten von der gegenwärtigen Prozesstemperatur verzeichnen. So ist die Gültigkeit auf Temperaturen  $< 450^\circ\text{C}$  beschränkt [10]. Bei einem höheren Temperaturniveau von  $650 - 1100^\circ\text{C}$  ist die NO-Zersetzung kinetisch bestimmt, bei noch höheren Temperaturen diffusionsbestimmt [10]. Eine indirekte Reduktion des Brennstoff-NO ist ebenfalls möglich, hierfür ist die Anwesenheit von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Blausäure (HCN) in der Reaktionszone notwendig (siehe Abbildung 8). Das im Reaktionsgas enthaltene  $\text{NH}_3$  wird mittels OH-Radikale zu  $\text{NH}_2$ -Radikale und Wasser (Dampf) reduziert. Die reduzierende Wirkung der entstandenen  $\text{NH}_2$ -Radikale führt bei anschließender Umsetzung mit NO zu molekularem Stickstoff sowie Wasser (Dampf) [4, 8].

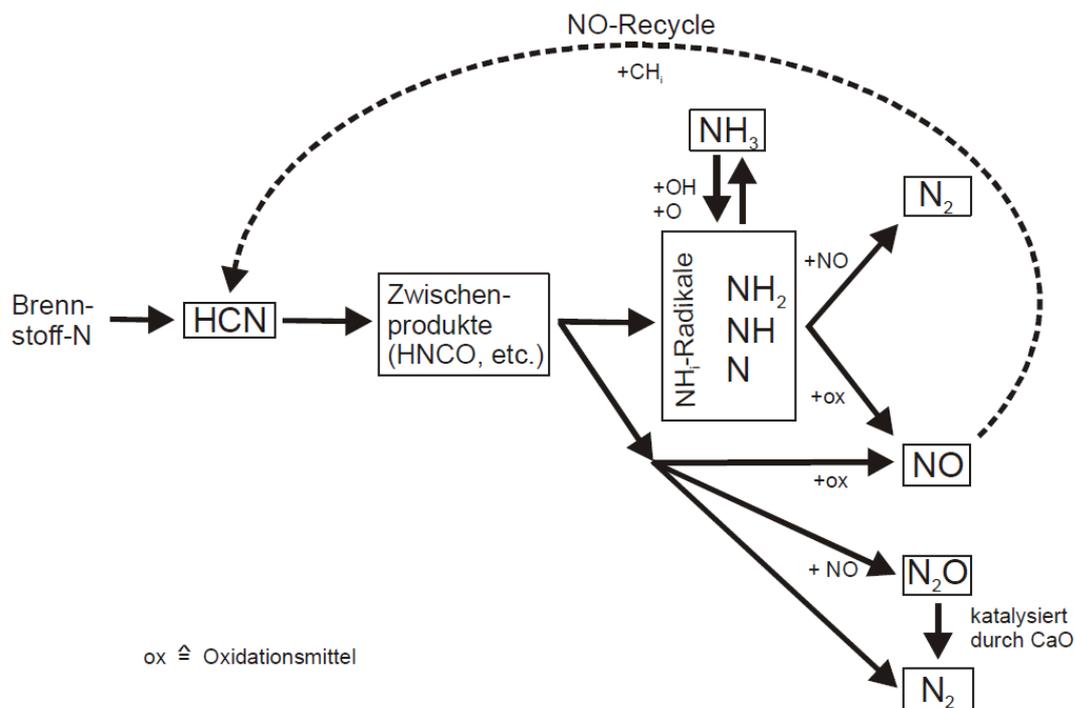
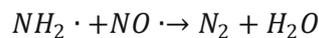
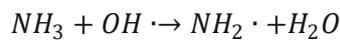


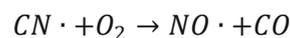
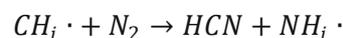
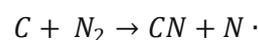
Abb. 8: Reaktionspfade von HCN und  $\text{NH}_3$  bei Temperaturen von  $850^\circ\text{C}$  [18]

### 3.3 Bildung von promptem NO

Der Bildungsmechanismus zu promptem NO ist stark an jenen des Brennstoff-NO geknüpft, kann jedoch als Sonderfall angesehen werden. Ausschlaggebend ist der in der Verbrennungsluft enthaltene Stickstoff und die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen (CH-Radikale). Diese verhalten sich ähnlich einer Brennstoffstickstoffverbindung. Die Bildung zu promptem NO erfolgt verglichen mit dem Thermischen-, bzw. Brennstoff-NO äußerst schnell, daher ist die Bildungsgeschwindigkeit namensgebend.

Die Stickstoffquelle zur Bildung von promptem NO ist der atmosphärische Stickstoff, enthalten in der Verbrennungsluft. Der Bildungsmechanismus zu promptem NO besteht aus drei nacheinander ablaufenden Schritten. Dazu zählen die Bildung von Kohlenwasserstoff-Radikalen, gefolgt vom Angriff des Kohlenwasserstoffradikals an die Dreifachbindung des molekularen Luft-Stickstoffmoleküls und schlussendlich die Bildung weiterer Stickstoffoxide aus den gebildeten Zwischenprodukten [13].

Bei unterstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen, bzw. in lokal sauerstoffarmen Bereichen der Verbrennungszone, kommt es über die Bildung von Kohlenwasserstoff-Radikalen mit molekularem Stickstoff zur Bildung von NO [14]. Bei Anwesenheit von  $\text{CH}_i$ -Radikalen in der Flammenfront kommt es zu einer Reaktion mit molekularem Luftstickstoff und der Bildung von CN-Radikalen (Cyan-Radikalen), Blausäure (HCN) sowie atomarem Stickstoff. Eine weitere Oxidation der Zwischenprodukte (Cyanverbindungen) mit atomarem sowie molekularem Sauerstoff führt schließlich zur Bildung von Stickstoffmonoxid. Wohingegen in sauerstoffreichen Bereichen der Flamme die prompte NO-Bildung über heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen an Rußpartikeln durch CN-Radikale und Luftstickstoff erfolgt [14].



Die Bildung des prompten Stickstoffmonoxids ist auf die direkte Reaktionszone der Flammenfront begrenzt, da hauptsächlich in diesem Bereich  $\text{CH}_i$ -Radikale auftreten [13]. Auch beim prompten Bildungsmechanismus lässt sich eine starke Abhängigkeit der NO-Bildungsrate vom Sauerstoffpartialdruck verzeichnen.

Durch die geringere Aktivierungsenergie der Startreaktion ist im Unterschied zu dem thermisch gebildeten  $\text{NO}_x$  die Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur geringer [7]. Das Auftreten von Brennstoffradikalen ist dabei auf die Flammenfront beschränkt, daher kommt es meistens in diesem Bereich der Flamme zur Bildung von promptem NO. Durch die vergleichbar geringen Konzentrationen an Radikalen in der Verbrennungszone (ppm) sowie den simultan ablaufenden Konkurrenzreaktionen zur Bildung von Thermischem-NO und Brennstoff-NO, ist die absolut gebildete Menge an promptem NO relativ gering. Daher wird nur ein geringer Anteil der gebildeten Stickstoffoxidemissionen dem prompten Bildungsmechanismus zugeschrieben. Dessen ungeachtet muss auch der Minderung von promptem NO-Emissionen bei Hochtemperaturprozessen Bedeutung beigemessen werden.

## 4 Gesetzgebung zur Minderung von Stickstoffoxidemissionen

Luftschadstoffe charakterisieren jene Stoffe, welche eine schädliche Auswirkung auf die menschliche Gesundheit sowie auf die Umwelt haben. Ausschlaggebend für die Schädlichkeit und damit einhergehende Folgen ist die Konzentration des Schadstoffs in der Atemluft. Es ist daher notwendig einen einheitlichen Ansatz zur Beurteilung der Luftqualität zu definieren, um gesetzte nationale Zielwerte von Schadstoffemissionen langfristig einhalten zu können. Um unerwünschte Auswirkungen auf Mensch und Umwelt möglichst gering zu halten, sind Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Als Emissionsgrenzwert versteht man die maximal zulässige Massenkonzentration eines luftverunreinigenden Schadstoffs bezogen auf die Volumeneinheit des anfallenden Abgases ( $\mu\text{g}/\text{m}^3 (V_n)_{tr}$ ). Der Grenzwert ergibt sich aufgrund aktueller wissenschaftlicher Erkenntnisse und strebt die Vermeidung schädlicher Auswirkungen auf den Organismus an. Dabei wird das Gasvolumen stets auf die Referenzbedingungen  $0^\circ\text{C}$  und  $1013 \text{ hPa}$ , trocken nach Abzug der Wasserdampfbeladung, sowie auf einen Referenzsauerstoffgehalt bezogen. Abhängig von den eingesetzten Brennstoffen und Feuerungstechniken ergeben sich als Bezugswert unterschiedliche Sauerstoffbezugsgelalte.

In den folgenden Abschnitten wird ausschließlich auf die industriellen und gewerblichen Ursprünge der Emissionen eingegangen. So werden im Speziellen die Industrien der Grundstoffproduktion bearbeitet. Ausgenommen ist der Wirtschaftszweig der reinen Energieerzeugung. Interessante Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der national gültigen Gesetzgebung. So unterliegen Betriebe der Grundstoffherstellung oftmals weniger strengen Umweltauflagen als es im Energiesektor der Fall ist. Die Grundstoffindustrie benötigt für die Herstellung der Zwischen- und Endprodukte eine Vielzahl unterschiedlicher thermischer Prozesse. Da es in der Hochtemperaturindustrie prozesstechnisch nicht möglich ist die Bildung von Stickstoffoxiden komplett zu unterbinden, ist hier auf die Begrenzung der Schadstoffkomponenten auf Grundlage des Umweltschutzes und von national gültigen Regelungen einzugehen.

Die in dieser Arbeit behandelten Hochtemperaturprozesse kommen alle samt in bewilligungspflichtigen Anlagen zum Einsatz. Diese unterliegen den national gültigen Bundesgesetzblättern und Rechtsvorschriften zur Einhaltung des Emissionsgesetzes-Luft aus dem Jahr 2018 (EG-L 2018)<sup>6</sup>.

---

6 BGBl. I Nr. 75/2018 Emissionsgesetz-Luft 2018 – EG-L 2018 in der jeweils gültigen Fassung

Darüber hinaus ergibt sich aus dem Emissionshöchstmengengesetz-Luft 2003<sup>7</sup> die jährliche nationale Höchstmenge von anfallenden Schadstoffen, wie Stickstoffoxide. Die Gesetze haben vorrangig das Bestreben, den Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit zu verbessern. Als nationale Höchstmenge von Stickstoffoxiden ist ein zulässiger Höchstwert von 103 kt pro Jahre festgelegt [20].

## 4.1 Nationales Luftreinhalteprogramm

Zur Begrenzung der schädlichen Auswirkungen luftverunreinigender Stoffe wurden in den vergangenen Jahren weitreichende national und international gültige Maßnahmen getroffen und ratifiziert. Dabei wurden Emissionsreduktionsverpflichtungen getroffen, die zur Verbesserung der Luftqualität beitragen sollen.

Schadstoffemissionen zählen laut der Weltgesundheitsorganisation (WHO) zu jenen Umwelteinflüssen, welche die größten direkten Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit haben [19]. Mögliche Folgen einer zu hohen Schadstoffkonzentration sind chronische Erkrankungen der Atmungsorgane, sowie des Herz-Kreislauf Systems. So stellt im Speziellen eine überhöhte Konzentration von Stickstoffoxiden in der Atemluft eine besondere Gefahr dar, da neben den oben genannten chronischen auch karzinogene Erkrankungen hinzukommen können [2].

Laut der Europäischen Umweltagentur (EEA) ist EU-weit im jährlichen Schnitt mit etwa 400.000 frühzeitigen Todesfällen, bedingt durch Luftverunreinigungen und einer ungenügenden Luftqualität, zu rechnen [19]. Neben den genannten gesundheitlichen Auswirkungen haben Luftschadstoffe auch schädliche Effekte auf Ökosysteme, sowie die gesamte Pflanzen- und Tierwelt.

Mit dem Entschluss und der Zielsetzung die jährlichen anthropogenen Emissionen bestimmter luftverunreinigender Schadstoffe in Österreich zu mindern, entstand in Zusammenarbeit mit europäischen Nachbarländern aus den NEC-Richtlinien<sup>8</sup> und dem Emissionsgesetz-Luft 2018 (EG-L 2018) ein Programm mit gültigem nationalen Recht. Neben der Minderung der Emissionen und der Festlegung einer Emissionshöchstmenge stellt die verabschiedete Richtlinie die dafür notwendigen Maßnahmen dar. Um die Sicherstellung zur Einhaltung der Richtlinie zu gewährleisten, ist auf Grundlage einer verpflichtenden Emissionsinventur eine Emissionsprognoseberechnung erforderlich [21]. So ist es möglich die gesetzten Maßnahmen auf nationaler Ebene mit der geforderten Zielsetzung abzugleichen und gegebenenfalls weitere Maßnahmen geltend zu machen.

---

<sup>7</sup> BGBl. I Nr. 34/2003 gesamte Rechtsvorschrift für Emissionshöchstmengengesetz-Luft EG-L, in der jeweils gültigen Fassung

<sup>8</sup> Nationale Emissionshöchstmengen bestimmter Luftschadstoffe, Richtlinie (EU) 2016/2284

Prinzipiell ist zwischen den nationalen Emissionen und Immissionen zu unterscheiden. So ist zu beachten, dass durch eine Minderung der Emissionslasten nicht mit einem gleichgroßen Rückgang der Belastung der atmosphärischen Umgebungsluft zu rechnen ist. Bei der Betrachtung der Immissionsbelastung spielt neben den nationalen Emissionen auch die Variabilität der meteorologischen Ereignisse in erdnahen Luftschichten eine entscheidende Rolle. Zudem machen Luftschadstoffe keinen Halt vor Länder- und Staatsgrenzen. Um ein Mindestmaß an Schutz der Bevölkerung und Umwelt der EU-Mitgliedsstaaten gegenüber emissionsbedingten Luftschadstoffen zu gewährleisten, wurde eine Luftqualitätsrichtlinie verabschiedet. Diese wurde in Österreich mit dem Immissionsschutzgesetz-Luft (IG-L)<sup>9</sup> in nationales Recht umgesetzt.

## 4.2 NEC-Richtlinie

Aus der Überarbeitung der Richtlinie zur Minderung der nationalen Emissionen bestimmter luftverunreinigender Schadstoffe aus dem Jahr 2005, wurde die bereits gültige Emissionsminderungsverpflichtung für das Kalenderjahr 2020, bzw. ab 2030 neu verabschiedet. Die Überarbeitungen der NEC-Richtlinie umfassen folgende fünf wichtige Luftschadstoffe, bzw. Luftschadstoffgruppen:

- Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>)
- Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>)
- Flüchtige organische Verbindungen, außer Methan (NMOVC)
- Ammoniak (NH<sub>3</sub>)
- Feinstaub (PM<sub>2,5</sub>)

So gilt für die Mitgliedsstaaten der NEC-Richtlinie, die Emissionen der genannten Schadstoffe, sowie Schadstoffgruppen zu mindern, um der geltenden Emissionsminderungsverpflichtung nachzukommen. Hierbei ist zu beachten, dass für jeden Mitgliedsstaat eine individuelle Regelung beschlossen wurde. Die Regelung zur Minderung der jährlich zulässigen Emissionsmenge errechnet sich jeweils prozentuell gegenüber dem Basisjahr 2005. Die für Österreich zu erzielenden Minderungsraten für Stickstoffoxide sind in der folgenden Tabelle 3, Seite 27 zusammengefasst:

<sup>9</sup> Bundesgesetz zum Schutz vor Immissionen durch Luftschadstoffe (Immissionsschutzgesetz – Luft)

**Tabelle 3: NO<sub>x</sub>-Emissionsreduktionsverpflichtung gemäß NEC-Richtlinie für Österreich [21]**

Luftschadstoff	Reduktion gegenüber dem Referenzjahr 2005 ab 2020	Reduktion gegenüber dem Referenzjahr 2005 ab 2030
Stickstoffoxide (NO <sub>x</sub> )	37%	69%

Eine weitere Anforderung der NEC-Richtlinie ist das Erarbeiten eines Maßnahmenprogramms zur möglichen Umsetzung der Emissionsminderung. Als Folge der Etablierung und Umsetzung der NEC-Richtlinien ist eine EU-weite Emissionsminderung für den Zeitraum 2005 – 2030 für SO<sub>2</sub> von 79%, für NO<sub>x</sub> von 63%, NMVOC von 40 %, NH<sub>3</sub> von 19 % und für PM<sub>2,5</sub> um 49 % zu erzielen [21]. Für das national gültige Minderungsprogramm gelten für den Zeitraum 2005 – 2030 folgende Minderungsraten: SO<sub>2</sub> -41%, NO<sub>x</sub> -69%, NMVOC -36%, NH<sub>3</sub> -12%, PM<sub>2,5</sub> -46% [21].

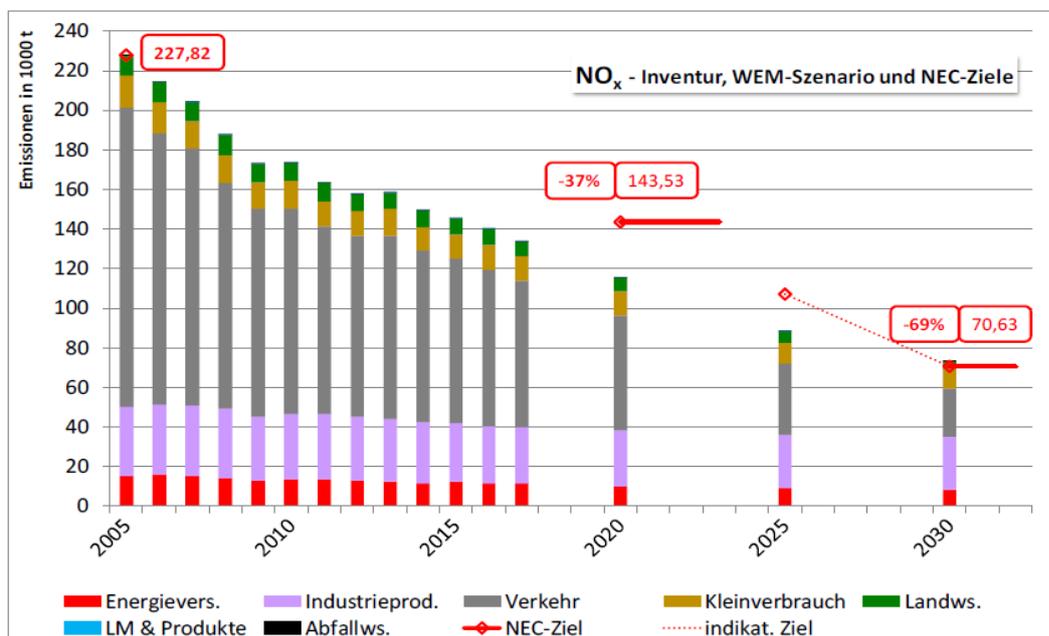
Die Ergebnisse und Fortschritte der verschiedenen Ansätze zur Minderung der Emissionen luftverunreinigender Schadstoffe werden jährlich durch das Umweltbundesamt (UBA) in der österreichischen Emissionsinventur zusammengefasst und quantifiziert [21]. Hier erfolgt die Darstellung der Emissionen gemäß den Vorgaben der NEC-Richtlinien.

#### 4.2.1 NO<sub>x</sub>-Emissionen des Industriesektors

Der Sektor der produzierenden Industrie liefert mit einem Anteil von etwa 21% einen erheblichen Teil der nationalen jährlichen NO<sub>x</sub>-Emissionen. Nur der Verkehrssektor hat mit knapp 55% einen größeren Teil der jährlichen anthropogenen, nationalen Emissionen zu verzeichnen [21]. Wesentliche Anteile von Stickstoffoxidemissionen aus der Industrie erklären sich durch die Größe und den Stellenwert des nationalen Industriesektors. So hat die Wertschöpfung aus der Industrie in Österreich im Kalenderjahr 2021 mit einem Anteil von 21,5% einen erheblichen Teil der nationalen Gesamtwertschöpfung. Ein direkter Vergleich des Sektors mit dem Durchschnitt der EU(27) Staaten zeigt, dass dieser mit 20,1% im Schnitt etwas geringer liegt [22]. Der industrielle Sektor zeichnet sich in Österreich neben seinem überdurchschnittlichen Anteil an der nationalen Wertschöpfung durch seine Leistungsfähigkeit und Vielfältigkeit aus. Dazu gehören sämtliche energie- und rohstoffintensiven Produktionsprozesse, zu denen die in dieser Arbeit behandelten Hochtemperaturprozesse zählen. Doch durch den erheblichen Emissionsbeitrag der Industrie ergeben sich gesellschaftspolitische Herausforderungen, die das Ziel einer emissionsarmen und ressourcenschonenden Wertschöpfung verfolgen. Zielführend sind daher die Integration und der Einsatz von Luftreinhaltetechniken, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen und so im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung wirken. Ein zweiter

wichtiger Ansatz ist die Verwendung von kohlenstoffarmen, erneuerbaren Energieträgern, sowie eine Steigerung der Energieeffizienz der Anlagen. Die politische Zielsetzung besteht darin, sowohl die Wertschöpfung als auch die Beschäftigung des industriellen Sektors aufrechtzuerhalten.

Um eine sinnvolle Darstellung der möglichen Emissionsminderungsmaßnahmen erarbeiten zu können, ist es notwendig, Emissionsfaktoren als Basis für einen qualitativen Vergleich zu verwenden. Der Rückgang der NO<sub>x</sub>-Emission aus dem Sektor Industrie wird in den kommenden Jahren, verglichen mit jenem aus den Sektoren Verkehr, Energieversorgung, sowie Kleinverbrauch geringer ausfallen [21]. Trotz all dem wird für den Zeitraum zwischen 2017 – 2030 nationaler NO<sub>x</sub>-Emissionsrückgang von bis zu 45% prognostiziert.



**Abb. 9: NO<sub>x</sub>-Emissionsinventur (2005-2017), WEM-Szenario<sup>10</sup> [21]**

Für das Basisjahr 2005 beliefen sich die nationalen NO<sub>x</sub>-Gesamtemissionen auf 227,8 kt (Abbildung 9). Mit einem Rückgang von 42% (133,8 kt) für 2017 wurde das Emissionsziel von -37% (143,5 kt) bis 2020 bereits unterboten. 2017 beliefen sich die NO<sub>x</sub>-Emissionen aus dem Sektor Industrie auf etwa 28,1 kt. Mit dem Inkrafttreten der EG-L 2018 wurden die jährlichen nationalen Höchstmengen von Stickstoffoxiden auf 103 kt zusätzlich verschärft. Sämtliche Prognosen unterliegen einem gewissen Schwankungsbereich, welcher stark von den Wirtschaftsentwicklungen, sowie der internationalen Preisgestaltung von primären Energieträgern und deren Verfügbarkeit beeinflusst wird. Daher sind die geforderten Ziele und deren Umsetzungspotentiale stets kritisch zu hinterfragen.

<sup>10</sup> WEM-Szenario: „With Existing Measurements“, Modellrechnung zur Abschätzung der Wirkung bereits beschlossener bzw. in Umsetzung befindlichen Maßnahmen zur Minderung von Emissionen

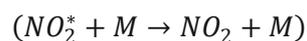
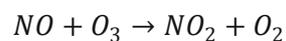
## 5 NO<sub>x</sub>-Messung

Eine repräsentative und standardisierte Messtechnik ist die Grundlage für die Messung und Erfassung aussagekräftiger Emissionswerte, welche in weiterer Folge die Basis für Höchstgrenzwerte und gegebenenfalls Minderungsmaßnahmen bilden. Das zuständige Technische Komitee für „Luftbeschaffenheit“ hat dabei den Grundstein zur Erarbeitung der EN 14792:2017 gelegt.

Die Bestimmung der Stickstoffoxidkonzentration aus dem Abgasstrom stationärer Industrieanlagen beruht auf dem Messverfahren der Chemolumineszenz. Der erforderliche Umfang der Messeinrichtung setzt sich aus einer Probenentnahme, einem Filter zur Entfernung jeglicher Staublasten, einer Probenaufbereitungseinrichtung, sowie dem Analysegerät zur finalen Auswertung der Schadstoffkomponenten zusammen (Abbildung 10, Seite 31) [30]. Bei der Probenentnahme ist u.a. darauf zu achten, den im Probengas enthaltenen Wasserdampf durch Kondensation oder Trocknung zu entfernen. Eine Wasserdampfkondensation im Inneren der Messeinrichtung würde zu einer unerwünschten Unschärfe der Messung führen. Laut EU-Richtlinie<sup>11</sup> erfolgt die Messung von Stickstoffoxiden stets als äquivalente NO<sub>2</sub>-Konzentration in Milligramm pro Kubikmeter [mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub>] für trockenes Gas unter Normalbedingungen [30].

### 5.1 Messprinzip

Das Prinzip der Chemolumineszenz zur Messung von Stickstoffoxiden beruht auf der Oxidationsreaktion zwischen NO und O<sub>3</sub>. Zur Bereitstellung des erforderlichen Ozons, ist ein Ozongenerator notwendig. Das Ozon wird hierbei direkt aus Sauerstoff mittels einer elektrischen Hochspannungsentladung, oder durch Ultraviolettstrahlung erzeugt [31].



Hierbei wird NO<sub>2</sub> durch die ablaufende Oxidationsreaktion zwischen NO und O<sub>3</sub> gebildet. Ein Teil davon (etwa 10%) befindet sich nach der Reaktion in einem angeregten Zustand (NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) [32]. Beim Übergang von NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> in den Grundzustand NO<sub>2</sub> entsteht durch die Abgabe eines Photons Lichtenergie  $h \cdot \nu$  (Chemolumineszenz-Energie).

<sup>11</sup> Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung)

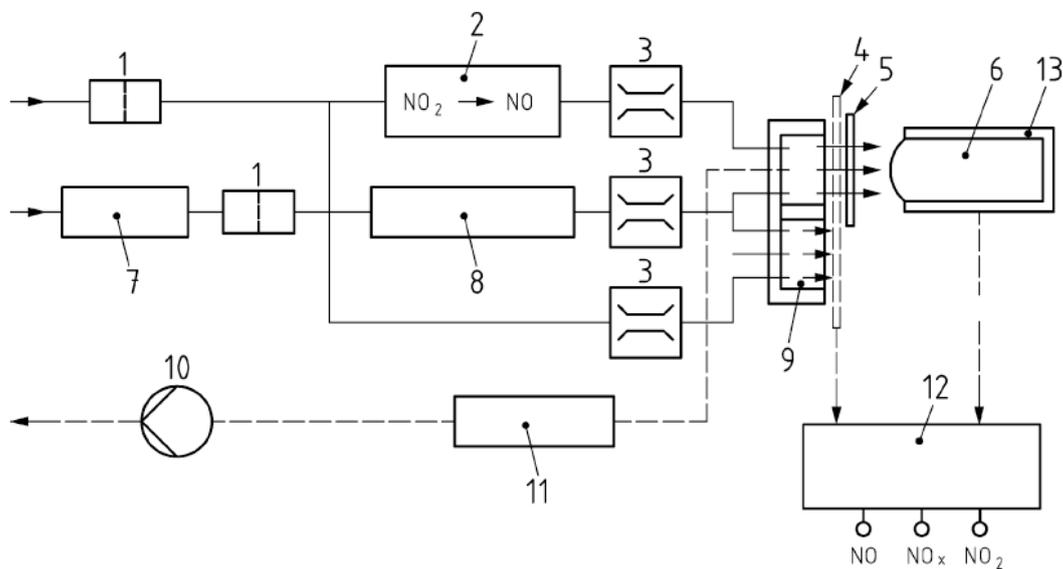
Hierbei wird Licht in einem Wellenlängenbereich von 600 – 3300nm freigesetzt [17]. Nicht alle angeregten Stickstoffdioxidmoleküle geben Lichtenergie ab. Die Energie wird an einen Stoßpartner (M) abgegeben, wodurch die Lumineszenz verhindert wird. Dieses unerwünschte Phänomen der strahlungslosen Abgabe der Anregungsenergie wird als Quenching bezeichnet. Abhilfe wird durch Minderung des Atmosphärendrucks im Analysegerät geschaffen [17]. Auf diese Weise wird die Anzahl an möglichen Stoßpartnern pro Rauminhalt gemindert und dadurch die Wahrscheinlichkeit eines unerwünschten Stoßes verringert.

Die Intensität des emittierten Lichts steht in linearem Zusammenhang mit der NO-Konzentration und wird dabei als Messeffekt genutzt [30]. Es gilt, dass die Intensität der emittierten Strahlung proportional zum NO-Gehalt im Probengas ist [30, 31]. Die detektierte Strahlung wird selektiv optisch gefiltert und mittels Photomultiplier in ein elektrisches Signal gewandelt. Um den Gehalt an NO<sub>2</sub> messen zu können, ist es erforderlich dieses vor der Chemolumineszenz-Reaktion mittels eines Molybdän-Katalysators (Konverter) zu NO zu reduzieren [32]. Die Messung erfolgt ebenfalls gemäß dem oben beschriebenen Messprinzip. Das vom Photomultiplier empfangene Signal ist in diesem Fall proportional der Summe der Konzentrationen aus NO und NO<sub>2</sub> [17, 30]. Die Messung des Gehalts an NO<sub>2</sub> im Abgas findet nicht direkt statt, sie wird final durch die Differenz der Gesamtstickstoffkonzentration NO + NO<sub>2</sub> minus der Konzentration an NO berechnet. Das Messverfahren kann bei einem Verhältnis geringer NO<sub>2</sub>-Konzentrationen zu NO zu größeren Messunsicherheiten, bzw. Kurzzeitschwankungen führen, weshalb die meisten Messgeräte mit einer zweiten Reaktionskammer arbeiten. So ist es möglich sowohl NO als auch NO<sub>2</sub> kontinuierlich zu bestimmen. Hier wird die Gasprobe in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein Teilstrom wird direkt in die Reaktionskammer zur Messung der Stickstoffmonoxid-Konzentration geleitet. Der zweite Teilstrom wird zuerst durch den Konverter geleitet, wobei sämtliches Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid reduziert wird. Das reduzierte Messgas wird nun in die zweite Reaktionskammer zur Messung des Gesamt-NO<sub>x</sub>-Gehalts geleitet.

Für eine korrekte Anwendung und Auswertung der erfassten Messdaten ist es vor Beginn der Messung notwendig, spezifische Abgasmerkmale wie den Wasserdampfgehalt und den Taupunkt des Messgases zu bestimmen [31]. Weiters ist die Abgastemperatur, die Staubbelastung, das Verhältnis NO:NO<sub>2</sub>, sowie die zu erwartenden Konzentrationen möglicher Störkomponenten von Relevanz, um mögliche Querempfindlichkeiten vorweg abschätzen zu können. So kann es bei Verwendung eines Molybdän-Katalysators zu einer signifikanten Messungenauigkeit durch Querempfindlichkeiten kommen [32]. Der Katalysator kann neben der gewünschten Reduktion von NO<sub>2</sub> weitere stickstoffhaltige Verbindungen aus

dem Abgasstrom zu NO reduzieren und das Messergebnis dadurch verfälschen. Man spricht in diesem Fall von einem nicht selektiven Katalysator.

Die Bestimmung von Stickstoffoxiden in Abgasen ist mit generellen Problemen der Luftschadstoffanalytik behaftet. So ist eine starke Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration im zu messenden Abgas zu beachten, da niedrige Konzentrationen (ppm) sehr hohe Anforderungen an das jeweilige Messverfahren stellen [30]. Ebenfalls ist das Auftreten von unerwünschten Querempfindlichkeiten durch die Vielzahl möglicher Gaskomponenten im Abgas zu berücksichtigen. Für die Auswahl eines geeigneten Messverfahrens zur kontinuierlichen Messung und Aufzeichnung von NO<sub>x</sub> sind ebenfalls deren Nachweisgrenzen von Relevanz.



**Abb. 10: Schematische Darstellung eines Chemolumineszenz-Messgerätes mit zwei Messzellen und einem Detektor [60]**

Legende:

- 1 Partikelfilter
- 2 Konverter
- 3 Volumenstromregler
- 4 Gleichspannungsverstärker
- 5 optischer Filter
- 6 Photomultiplier
- 7 Trockner
- 8 Ozongenerator
- 9 doppelte Reaktionskammer
- 10 Probengaspumpe
- 11 Ozonfilter
- 12 Synchronausgang
- 13 gekühltes Gehäuse

## 6 Maßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung in der Hochtemperaturindustrie

Die grundlegende Aufgabe der Schadgasemissionsminderung besteht darin umweltschädliche (toxikologisch relevante) Bestandteile aus dem Abgas zu entfernen, oder diese in unschädliche Komponenten überzuführen. Üblicherweise geschieht dies als Resultat aus dem Abtrennen bzw. aus chemischen Reaktionen der schädlichen Bestandteile im Abgas. Hierfür kommen eine Reihe unterschiedlicher Technologien und Methoden zum Einsatz, welche sowohl einzeln als auch in Kombination miteinander angewandt werden können. Neben der eigentlichen Emissionsminderung, der Entfernung und Abtrennung der Schadgaskomponente aus dem Abgasstrom, umfasst dieses Kapitel Mechanismen, welche es vorweg erlauben, eine Bildung der Schadstoffkomponenten zu unterbinden. Die Abtrennung von dem im Abgasstrom enthaltenen Schadgasen beruht auf physikalischen sowie chemischen Trenntechniken. Weitere Unterscheidungsmerkmale sind die beim Trennprozess miteinander reagierenden Phasen. So wird zwischen homogenen und heterogenen Phasenreaktionen unterschieden.

Um die anfallenden Emissionslasten an Stickstoffoxiden möglichst gering zu halten oder fast gänzlich zu unterbinden, werden primäre und sekundäre Minderungsmaßnahmen voneinander unterschieden. Primärmaßnahmen zielen darauf ab, die Bildung einzelner Schadstoffkomponenten, sowie des Schadstoffs selbst zu unterbinden. Prozesstechnisch ist das möglich, indem gezielt auf die Prozessführung und die Bedingungen während der Verbrennung eingegangen wird. Unter anderem wird durch primäre Minderungsmaßnahmen auf das Sauerstoffangebot bei der Verbrennung (Stöchiometrie), die Verbrennungstemperatur, sowie auf die Verweilzeiten der Gasbestandteile in Bereichen hoher Temperatur Einfluss genommen. Beim Eingreifen in den Verbrennungsprozess ist jedoch stets zu beachten, dass neben einer gezielten Minderung des Luftschadstoffs auch ungewollte Ereignisse eintreten können. Dazu zählt unter anderem die Bildung anderer Schadstoffkomponenten, oder eine unvollständige Verbrennung welche mit Wirkungsgradeinbußen einhergeht. Es ist stets darauf zu achten, dass die Betriebssicherheit gewährleistet und die Wirtschaftlichkeit sowie die Umweltverträglichkeit gegeben sind.

Ist das Minderungspotential primärer Maßnahmen ausgeschöpft, ist es über sekundäre Maßnahmen möglich höhere Trennschärfen der Schadstoffkomponenten zu realisieren. Sekundäre Maßnahmen zielen darauf ab die bereits gebildeten Schadstoffkomponenten unschädlich zu machen und ggf. aus dem anfallenden Prozessabgas zu entfernen. In Hinblick auf das Minderungspotential bereits entstandener NO<sub>x</sub>-Emissionen lassen sich Abbaumechanismen in oxidierende und reduzierende Verfahren unterscheiden.

Reduzierende Minderungsverfahren können wiederum in selektiv katalytische, sowie selektiv nicht-katalytische Verfahren unterschieden werden. Sekundärmaßnahmen sind im Vergleich zu Primärmaßnahmen in der Regel mit höheren Anschaffungskosten sowie Betriebskosten verbunden. Neben dem Einsatz von speziellen Betriebsmitteln ist das Einhalten von Temperaturprofilen für das Erreichen einer optimalen Trennschärfe oftmals mit einem zusätzlichen Aufwand sowie Kosten verbunden. Weiters ist eine begrenzte Standzeit und begrenzte Verfügbarkeit mancher sekundärer Minderungstechniken zu beachten. Neben möglichen Eingriffen in die Prozessführung, lassen sich ebenso durch eine Erhöhung der Verfügbarkeit (Nutzungsgrad), oder durch die Substitution emissionsreicher Brennstoffe durch den Einsatz emissionsarmer Brennstoffe (Fuel-Switch) die anfallenden Luftverunreinigungen mindern. Diese Maßnahmen unterliegen jedoch anlagenspezifischen Grenzen und sind daher nur bedingt anwendbar.

## 6.1 Primäre Maßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung

Primärmaßnahmen zielen darauf ab die Bildung von Stickstoffoxiden während der thermischen Umsetzung des Brennstoffs zu unterbinden bzw. möglichst gering zu halten. Die Minderungspotentiale verschiedener primärer Minderungstechniken sind von Brennstoffeigenschaften, sowie unterschiedlichen feuerungstechnischen Parametern abhängig. Im Falle der Stickstoffoxidbildung liegt das größte Potential darin, die stark prozessabhängige Bildung des thermisch gebildeten NO zu unterbinden. Es ist daher zweckmäßig die Minderungsansätze in den heißen Zonen der Flamme zu setzen, um so gezielt gegen die zuvor beschriebenen Bildungsmechanismen zu agieren. Die folgenden Ansätze haben sich dabei als zweckmäßig erwiesen:

- Substitution emissionsreicher Brennstoffe
- Verringerung des lokal bei der Verbrennung zur Verfügung stehenden freien Sauerstoffs in der Reaktionszone der Flamme - Abgasrezirkulierung<sup>12</sup>, nahstöchiometrische Verbrennung
- Minderung der Flammentemperatur und von örtlichen Temperaturmaxima (Reaktionszone)
- Verkürzung von Verweilzeiten der Reaktionspartner in heißen Zonen (Reaktionszone)
- Luftstufung
- Brennstoffstufung
- Innere Flammenkühlung

<sup>12</sup> Hier gilt es zu beachten, dass es durch einen örtlichen Sauerstoffmangel zu Beeinträchtigungen der Flammenstabilität kommen kann. Das Abreißen der Flamme ist unter allen Umständen zu vermeiden. Für die Verbrennung selbst gilt, dass die thermische Umsetzung des eingebrachten Brennstoffs möglichst vollständig abläuft.

Grundsätzliche Überlegungen zur Entstehung der Schadstoffgruppe NO<sub>x</sub> bei Verbrennungsprozessen lassen auf eine Vielzahl möglicher primärer Minderungsmaßnahmen schließen. Der wohl einfachste Ansatz ist eine Verminderung der eingesetzten Brennstoffmengen durch eine Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades der Anlage. Aus den daraus resultierenden Brennstoffeinsparungen kommt es zu einer verringerten Freisetzung von brennstoffbedingten Schadstoffen. Da eine Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades oftmals mit dem Anheben des Temperaturniveaus der Verbrennung einhergeht, ist dem eine Grenze durch die thermische NO-Bildung gesetzt. Eine weitere Möglichkeit der Schadstoffminderung ist die Substitution emissionsreicher Brennstoffe, um gezielt gegen den Eintrag von Brennstoff bedingten NO<sub>x</sub> zu agieren. Brennstoffe wie Steinkohle und Heizöl, die reich an organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen sind, können gezielt durch Erdgas substituiert werden (Fuel-Switch). Neben der Beschaffungssicherheit ist dabei auf die Heizwerte, sowie die damit in Verbindung stehenden Einsatzmengen des Brennstoffs zu achten.

### 6.1.1 Luftstufung

Das Konzept der Luftstufung bezieht sich nicht auf den Brenner selbst, sondern auf den gesamten Brennraum [15]. Die Verbrennungsluft wird hier gestuft in einer Haupt- und einer Nachverbrennungszone zugeführt. Das Prinzip der Luftstufung beruht darauf, den für die Verbrennung benötigten Luftstrom in eine brennstoffreiche Primärzone und eine sauerstoffreiche Sekundärzone aufzutrennen (Abbildung 11, Seite 35). Durch eine Senkung des örtlichen Sauerstoffangebots in der Primärzone und dem Schaffen einer sauerstoffarmen Reduktionszone, lässt sich unabhängig vom eingesetzten Brennstoff (Heizöl, Gas, Kohle) eine Minderung der anfallenden Stickstoffoxid-Emissionslast realisieren. Weiters wird die adiabate Verbrennungstemperatur des eingesetzten Brennstoffs nicht erreicht, wodurch der Anteil an thermischer NO-Bildung geringer ausfällt. Der Vorteil dieser primären Minderungsmaßnahme ist, dass sowohl die Bildung von thermischen NO<sub>x</sub>, als auch von Brennstoff-NO<sub>x</sub> beeinflusst werden kann. Eine Minderung des zur Verbrennung verfügbaren Sauerstoffangebots ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn eine gleichbleibende Mischgüte des Brennstoff-Luftgemisches und die Vollständigkeit der Verbrennung weiterhin erzielt werden kann. Anderenfalls kommt es zu einer Erhöhung der anfallenden CO-Last im Abgas, welche auf eine unvollständige Verbrennung hindeutet und mit Wirkungsgradeinbußen einhergeht. Das Konzept der Luftstufung erfolgt in der Regel als 2-stufige Verbrennung. So findet die Unterteilung stets nach dem lokalen Sauerstoffangebot in den einzelnen Verbrennungszonen statt. In der ersten Reaktionszone, der Primärzone, wird nur eine Teilluftmenge der zur vollständigen Verbrennung notwendigen Verbrennungsluft dem Brennstoff zugegeben. Hierbei stellen sich unterstöchiometrische Verbrennungsbedingungen ein, wodurch sich eine reduzierende Atmosphäre im Brennraum bildet und relativ niedrige Flammentemperaturen

erreicht werden ( $\lambda = 0,7 - 0,85$ ) [15]. Daraus resultiert, dass die durch den Brennstoff eingebrachten Stickstoffverbindungen bei entsprechend hoher Temperatur direkt zu molekularem Stickstoff umgesetzt werden. Auf diesem Reaktionsweg entstehen die Zwischenprodukte HCN, NH<sub>3</sub>, CO sowie deren Radikale. Schließlich kommt es in der Sekundärzone zur möglichst vollständigen thermischen Umsetzung durch Zugabe des benötigten Restsauerstoffs. Die zuvor gebildeten Brennstoffradikale dienen hierbei als Reduktionsmittel für die anfallenden Stickstoffoxide. Neben der Stöchiometrie ist der Ort der Luftstufung entlang des Reaktionsweges im Brennraum von großer Bedeutung. Dieser hat Einfluss auf die Verweilzeit des Brennstoffs in der reduzierenden Zone und der damit einhergehenden Reaktionskinetik der ablaufenden Radikalbildungsreaktionen. So kann es durch eine verfrühte Sekundärluftzugabe abermals zu einer unerwünscht hohen NO<sub>x</sub>-Emissionslast kommen. Der vollständige Ausbrand des eingebrachten Brennstoffs erfolgt erst bei Zugabe von Sekundär- oder Tertiärluft. Hierbei ist besonderes Augenmerk auf die zonenübergreifende Durchmischung des Brennstoff-Luftgemisches in den einzelnen Verbrennungszonen zu achten. So gilt es das Einbringen von NH<sub>i</sub>-Radikalen in die Oxidationszone zu unterbinden, um aktiv gegen eine Bildung von NO vorzugehen.

Weiters ist es möglich durch eine Gestaltung der Luftführung am Brenner (Axial-, Drall-, Förderluftführung) gezielt die Ausbildung der Flammenführung zu gestalten und damit Einfluss auf den direkten NO-Bildungsmechanismus bei der Verbrennung zu nehmen. Durch die Streckung der Flamme ist es möglich die Temperaturführung der Flamme zu adaptieren, wodurch es zu einer geringeren adiabaten Flammentemperatur und somit zu einer Minderung der Bildung von thermischen NO<sub>x</sub>-Emissionen kommt.

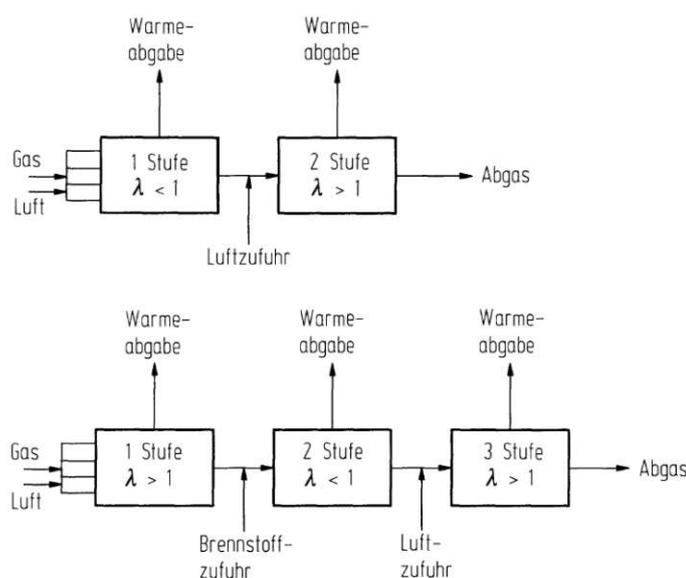


Abb. 11: Prinzip der Luft- und Brennstoffstufung [4]

Die wesentlichen Einflussgrößen der NO<sub>x</sub>-Minderung durch Luftstufung sind

- Luftzahl ( $\lambda$ ) in der Reduktionszone und der Ausbrandzone
- Eigenschaften und Zusammensetzung des Brennstoffs
- Temperaturen in den Verbrennungszonen
- Gasverweilzeiten in den Verbrennungszonen
- Durchmischung

### 6.1.2 Brennstoffstufung

Die Brennstoffstufung wird in der Regel in drei nacheinander ablaufende Verbrennungsvorgänge unterteilt (Abbindung 11, Seite 35). Um eine hohe Effizienz bei dieser primären Minderungstechnik zu erreichen, wird eine möglichst ideale Durchmischung des Brennstoff-Luft-Gemisches angestrebt. In der ersten Stufe findet eine nahstöchiometrische, bzw. überstöchiometrische Umsetzung des eingebrachten Brennstoffs statt. Hierbei wird nicht gezielt darauf geachtet die Bildung möglicher NO<sub>x</sub>-Emissionen zu unterbinden. Nach der Ausbrandstrecke der ersten Brennstoffstufung kommt es in der zweiten Zone, der Reduktionszone zur Verbrennung des zusätzlich eingebrachten Sekundärbrennstoffs. Dies geschieht in der Regel bei unterstöchiometrischen Bedingungen unter Luftmangel. Durch die thermische Umsetzung des neu eingebrachten Brennstoffs bei einer reduzierender Atmosphäre kommt es zur raschen Bildung von Kohlenwasserstoff-Radikalen (CH<sub>i</sub>-Radikale), wodurch bereits gebildetes NO zu N<sub>2</sub>, HCN, bzw. NH<sub>3</sub> reduziert wird. Dies geschieht üblicherweise über homogene, sowie heterogene NO-Abbaureaktionen in der Gasphase. Die dafür notwendigen Radikale entstehen bei der thermischen Umsetzung des zusätzlich eingebrachten Brennstoffs. Für den vollständigen Ausbrand wird in der dritten Zone die dafür notwendige Restluft, ähnlich der Luftstufung zugegeben. Um unerwünschte Neubildungsraten von NO möglichst gering zu halten, ist es prozesstechnisch notwendig, die dabei herrschenden Temperaturen entsprechend gering zu halten.

Prozessbedingt lassen sich je nach Verringerung des Sauerstoffangebots NO-Minderungsraten von etwa 10 - 20% erzielen [15].

### 6.1.3 Kombination aus Luft- und Brennstoffstufung

Eine Kombination aus den genannten verbrennungstechnischen, primären NO<sub>x</sub>-Minderungstechniken der Luft- und Brennstoffstufung ist ebenfalls möglich. Diese ist allgemein als LowNO<sub>x</sub>-Brennertechnik bekannt (Unterscheidungen hinsichtlich Patentnamen unterschiedlicher Anbieter). Zu beachten ist, dass diese im Vergleich zu konventionellen Brennern meist komplexer aufgebaut sind. Dies liegt daran, dass eine lastenabhängige Regelung und Aufteilung der notwendigen Luft- und Brennstoffströme erforderlich ist. Die zur

Anwendung kommenden Konzepte der LowNO<sub>x</sub>-Verbrennungstechnik teilen sich in die beiden Gruppen der Stufenmischbrenner (Kern-, Mantel- und Stufenluft), sowie der Wirbelstufenbrenner (Kern- und Sekundärluft) auf. In Abbildung 12 ist das Verbrennungskonzept des Mehrfachmisch-Stufenbrenners dargestellt. Ersichtlich ist eine Aufteilung der Luft- und Brennstoffströme, sowie die Ausbildung der unterschiedlichen Verbrennungszonen der Flamme. Die Primärflamme ist dabei durch eine nahstöchiometrische Verbrennung charakterisiert, es wird dabei vor allem Wert auf die Stabilität der Flamme gelegt. Die dabei zu verzeichnende Neigung zur Bildung von NO<sub>x</sub>-Emissionen ist sekundär. Die in der Primärzone gebildeten Stickstoffoxide werden qualitativ in der Sekundärflamme unter reduzierenden Bedingungen abgebaut. Der Luftmangel und die dadurch unterstöchiometrische Bedingungen kommen durch eine sekundäre Zufuhr von Brennstoff zu Stande. Der vollständige Ausbrand des zusätzlich eingebrachten Sekundärbrennstoffs erfolgt anschließend in der Ausbrennzone der Flamme. Diese ist durch relativ niedrige Temperaturen und einer damit einhergehenden langsamen Verbrennung gekennzeichnet. Das Verfahrensprinzip des LowNO<sub>x</sub>-Brenners ist Abbildung 13 zu entnehmen.

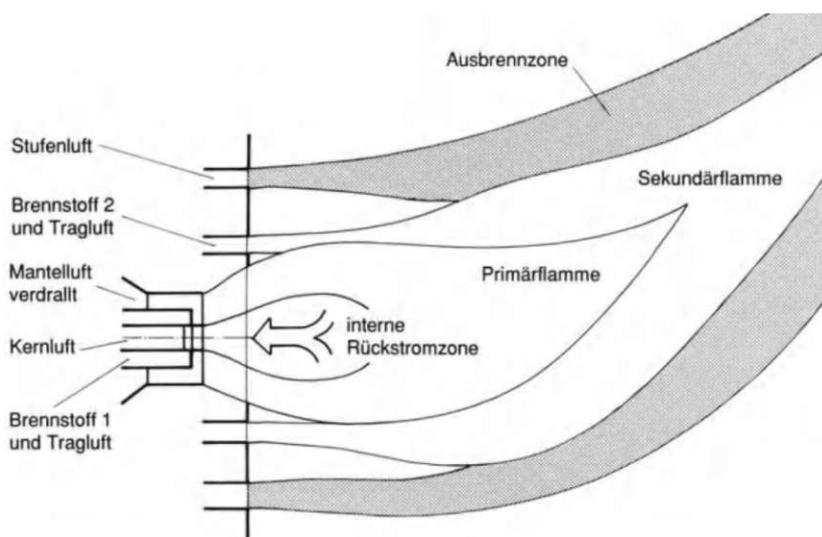


Abb. 12: Schematische Darstellung eines LowNO<sub>x</sub>-Stufenbrenners [4]

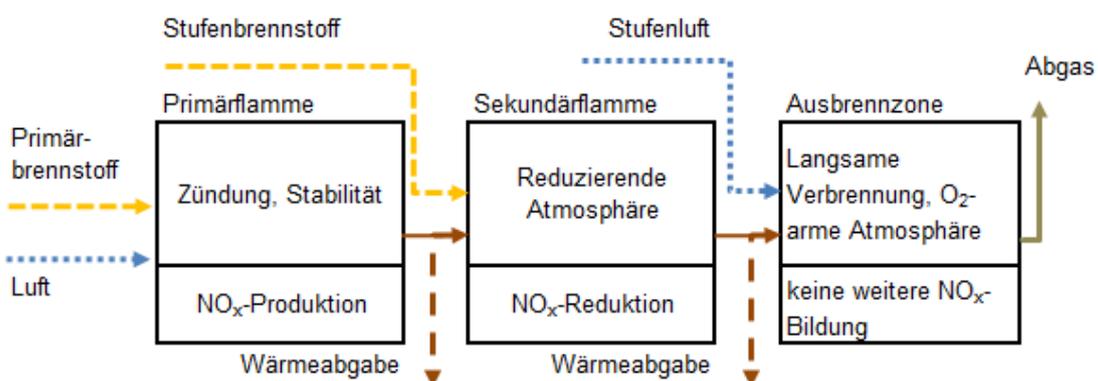


Abb. 13: Prinzip des LowNO<sub>x</sub>-Brenners

### 6.1.4 Flammenkühlung

Dieses primäre Minderungskonzept umfasst sämtliche Maßnahmen, die darauf abzielen die Flammentemperatur zu verringern und die Verweilzeit der schadstoffrelevanten Reaktionspartner in der heißen Reaktionszone zu verkürzen. Dies ist durch das gezielte Zumischen von inerten Reaktionsgasen in das Brennstoff-Luftgemisch, durch Eindüsen von Wasserdampf und durch eine geeignete Anordnung von Kühlstäben im Brennraum möglich.

### 6.1.5 Abgasrezirkulierung

Eine weitere Primärmaßnahme zur Minderung der anfallenden NO<sub>x</sub>-Lasten stellt die Abgasrückführung, bzw. Abgasrezirkulierung dar. Deren Ziel ist es, durch Rückführung der heißen Verbrennungsabgase den Anteil an reaktionsträgem Inertgas im Brennraum zu erhöhen. Folglich resultiert daraus eine Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks und des für die Verbrennung verfügbaren Angebots an Sauerstoff. Es ergibt sich eine Minderung der Spitzentemperaturen im Brennraum. Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Rauchgasrezirkulierung ist eine Zunahme des Kohlenstoffmonoxid-Gehalts im rückgeführten Rauchgas. Aufgrund der leicht reduzierenden Atmosphäre im Brennraum kommt es zur teilweisen Reduktion des bereits gebildeten Stickstoffmonoxids [6, 22]. Mittels der Abgasrückführung ist es möglich insbesondere dem Bildungsmechanismus der thermischen Stickstoffoxide gezielt entgegenzuwirken. Für die Bildung von Brennstoff-NO bringt diese Primärmaßnahme jedoch keine Vorteile. Bei der Abgasrückführung wird zwischen der internen und der externen Rezirkulierung unterschieden. Bei der internen Abgasrückführung kommt es durch einen strömungsbedingt induzierten Unterdruck in der Flamme zum Ansaugen und teilweisen Rückfließen des bereits entstandenen Abgasstroms im Brennraum. Die Rezirkulierung kann, bedingt durch eine geeignete Brennergeometrie, beispielsweise durch Verdrallung der Verbrennungsluft erzeugt werden. Im Gegensatz dazu wird bei der externen Abgasrückführung das bereits abgekühlte Abgas aus den hinteren Bereichen des Brennraums abgesaugt und als geregelter Luftmassenstrom wieder in die heißen Bereiche des Brennraums eingeleitet. Die Prozessführung hat neben dem Einfluss auf die Durchmischung von Brennstoff und Luft auch auf die auftretenden Temperaturniveaus, Stöchiometrie der Verbrennung, sowie auf die Verweilzeiten in den heißen Zonen der Verbrennung Einfluss. Weiters ist es möglich durch die Abgasrezirkulierung eine gewisse Einflussnahme auf das Vollast- und Teillastverhalten der Verbrennung zu nehmen.

## 6.2 Sekundäre Maßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung

Sekundäre Minderungsmaßnahmen kommen dann zum Einsatz, wenn die Verwendung von Primärtechniken alleine nicht ausreicht. In der sekundären Abgasreinigung werden die im Abgas enthaltenen Schadgase, möglichst vollständig in umweltneutrale Stoffe umgewandelt. Diese unterliegen im Idealfall keinen weiteren Umweltauflagen und können problemlos an die Umgebung abgegeben werden. Es ist auch möglich durch die Verwendung sekundärer Luftreinhalte-technik die anfallenden Schadstofflasten aus dem Abgasstrom zu trennen und anderwärtig zu verwenden. So können neue Wertschöpfungsketten entstehen, welche sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses, bzw. auf die Amortisierungskosten der Anlagen auswirken (z.B. Walther-Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat).

In der modernen Luftreinhalte-technik haben sich zwei gängige Konzepte von sekundären Minderungstechniken in Bezug auf die Minderung der anfallenden Stickstoffoxidlasten durchgesetzt. Diese lassen sich in die beiden Hauptgruppen der Reduktionsverfahren und der Oxidationsverfahren unterteilen, wobei die Gruppe der Reduktionsverfahren den aktuellen Stand der Technik darstellen.

Das zum Großteil im Abgas enthaltene Stickstoffmonoxid ist aufgrund seiner sehr geringen Wasserlöslichkeit, sowie seiner Reaktionsträge nur unter großem Aufwand aus dem Abgas zu entfernen.

Bei den Reduktionsverfahren kommt es zur Minderung des bereits im Abgas enthaltenen NO<sub>x</sub> durch den zusätzlichen Einsatz eines Reaktanten im Abgasstrom. Als gängige Reduktionsmittel haben sich in der industriellen Anwendung Ammoniak, wässrige Ammoniaklösungen und wässrigen Harnstofflösungen bewährt. Die Reduktion läuft hierbei entweder selektiv katalytisch (SCR) oder selektiv nichtkatalytisch (SNCR) ab. Die Reaktion von Stickstoffoxiden mit Reduktionsmitteln verläuft allgemein über zahlreiche Zwischenschritte, daher ist es schwierig die Kinetik der ablaufenden Reaktionen genau zu erfassen. Bei der Reduktion mit Ammoniak als Reaktant sind gegenwärtig über 31 Hauptreaktionen bekannt [16]. Dies lässt direkt auf die Komplexität dieser sekundären Minderungstechniken schließen.

Stickstoffmonoxid weist eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf, wodurch der Einsatz von Wäschern sowie einfachen Waschverfahren entfällt. Das Verfahrensprinzip hinter der oxidativen Schadstoffminderung beruht darauf, das reaktionsarme und schwerlösliche Stickstoffmonoxid in das weitaus löslichere Stickstoffdioxid zu überführen. NO<sub>2</sub> ist relativ gut wasserlöslich (Tabelle 1, Seite 5) und bildet bei Reaktion mit Wasser Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), bzw. bei Anwesenheit von Alkalien und NH<sub>3</sub>, oder Ca(OH)<sub>2</sub> nach erneuter Oxidation, Salze

(Nitrate) und Ester der Salpetersäure (R-O-NO<sub>2</sub>) aus [17]. Diese lassen sich durch anschließende Trocknung und Filtration aus dem Prozess ausschleusen. Die große Herausforderung liegt dabei in der Oxidation des im Abgas enthaltenen NO. Dieses reagiert mit Sauerstoff nur bei ausreichend hohen Konzentrationen, sowie einer ausreichenden Verweilzeit. Es ist daher erforderlich stärkere Oxidationsmittel, wie beispielsweise Ozon (O<sub>3</sub>) zu verwenden. Oxidationsverfahren nehmen gegenwärtig eine untergeordnete Rolle in der Abgasreinigung von stickstoffhaltigen Abgasen aus industriellen Hochtemperaturprozessen ein und werden deshalb in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

Die Verwendung sekundärer Minderungstechniken ist kostenintensiv. Neben den Anschaffungskosten kommen die laufenden Betriebskosten für den Einsatz der verschiedenen Betriebsmittel hinzu. Hier gilt es stets zu beachten, dass eine Minderung der anfallenden NO<sub>x</sub>-Lasten nicht mit der Emission anderer luftverunreinigender Stoffe wie beispielsweise Ammoniak, Harnstoff oder sonstigen emissionsrelevanten Schadstoffen einher geht (sekundäre Luftschadstoffe).

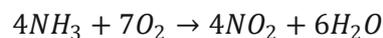
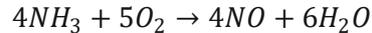
### **Reduktionsverfahren zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung**

NO<sub>x</sub>-Reduktionsverfahren stellen den Stand der Technik bei industriellen Hochtemperaturprozessen dar. Unterschieden wird in katalytische und nicht katalytische Reduktionsverfahren, wobei es bei beiden zum Einsatz von Ammoniak, Ammoniakwasser oder Harnstoff als Reduktionsmittel kommt. Ziel der Reduktionsverfahren ist es, die im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide in die umweltverträglichen Stoffe N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O überzuführen. Da es sich bei molekularem Stickstoff sowie Wasserdampf um natürliche Bestandteile der atmosphärischen Atemluft handelt, unterliegen diese keinen weiteren Umweltauflagen und können bedenkenlos an die Umwelt abgegeben werden. Abhängig von den Abgastemperaturen kann die Umwandlung der Stickstoffoxide unter Zuhilfenahme eines Katalysators (SCR), bzw. ohne Katalysator (SNCR) vollzogen werden.

### 6.2.1 SNCR-DeNO<sub>x</sub>ing

Bei ausreichend hohen Abgastemperaturen, als Optimum gilt hier ein Temperaturniveau von 900 - 1050°C, kann es durch die selektive nichtkatalytische Reduktion unter der Zuhilfenahme eines geeigneten Reduktionsmittels zur selektiven Reduktion der im Abgas enthaltenen NO<sub>x</sub>-Last in N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Dampf kommen. Die selektiv nichtkatalytische Reduktion ist in ihrer Kinetik und der Gleichgewichtslage stark temperaturabhängig, daher ist hier besonderes Augenmerk auf diese zu legen (Abbildung 14, Seite 43). Es kommt zur Eindüsung von Ammoniakwasser oder wässrigen Harnstofflösungen in das Rauchgas, um bereits gebildete Stickstoffoxide zu molekularem Stickstoff und Wasserdampf umzuwandeln, wobei dem Reduktionsmittel eine ausreichend lange Verweilzeit zur Verfügung stehen muss, um mit NO reagieren zu können. Der Temperaturbereich darf dabei weder unter-, noch überschritten werden. Übersteigt die Abgastemperatur ein Temperaturniveau von ca. 1050°C, kommt es zu einer unerwünschten Verbrennung des eingebrachten Reduktionsmittels Ammoniak mit dem im Abgas enthaltenen Luftsauerstoff zu N<sub>2</sub>, NO und NO<sub>2</sub>. Neben einem erhöhten Ammoniakverbrauch ist die Oxidationsreaktion als weitere NO<sub>x</sub>-Schadstoffquelle zu sehen.

Oxidation von Ammoniak:



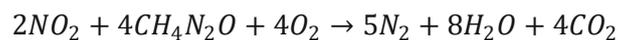
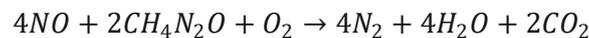
Dagegen führen Temperaturen unterhalb von ca. 850°C durch eine Abnahme der erforderlichen Reaktionsgeschwindigkeit nur zu einer teilweisen Umsetzung des eingebrachten Reduktionsmittels. Dieses Phänomen ist als Ammoniakschlupf (NH<sub>3</sub>-Durchbruch) bekannt und stellt eine unerwünschte Sekundäremission dar. Um eine möglichst vollständige Reduktion der im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide zu erreichen, ist eine stöchiometrische Umsetzung des eingebrachten NH<sub>3</sub> erforderlich. Um dies zu gewährleisten, ist stets die korrekte Menge an Reduktionsmittel in den Abgasstrom einzudüsen. Nur so ist es möglich einen Ammoniakschlupf und zugleich nicht reduziertes NO im Abgas zu vermeiden. Eine kontinuierliche Messung der NO<sub>x</sub>-Konzentration ist für die Bilanzierung des notwendigen Reduktionsmittelmassenstroms erforderlich.

Die Prozessführung der nicht katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden verlangt nach einer möglichst idealen Durchmischung des Rauchgases mit dem Reduktionsmittel. Daher ist besonderes Augenmerk auf die Zerstäubung des flüssig eingebrachten Reduktionsmittels (ggf. unter Einsatz von Statikmischern) zu legen. Ebenso wichtig sind die zur Reduktion benötigten Verweilzeiten des Reduktionsmittels mit den Stickstoffkomponenten im Abgas.

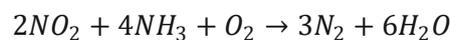
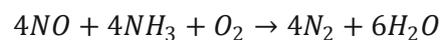
Um eine vollständige Reduktion des Stickstoffmonoxids zu gewährleisten sind Verweilzeiten von 0,2 - 0,5 Sekunden, bei optimalen Prozessbedingungen einzuhalten [4]. Ebenfalls von Bedeutung ist die Wahl des Aufgabeortes des Reduktionsmittels im Abgasstrang (Lage des Temperaturfensters).

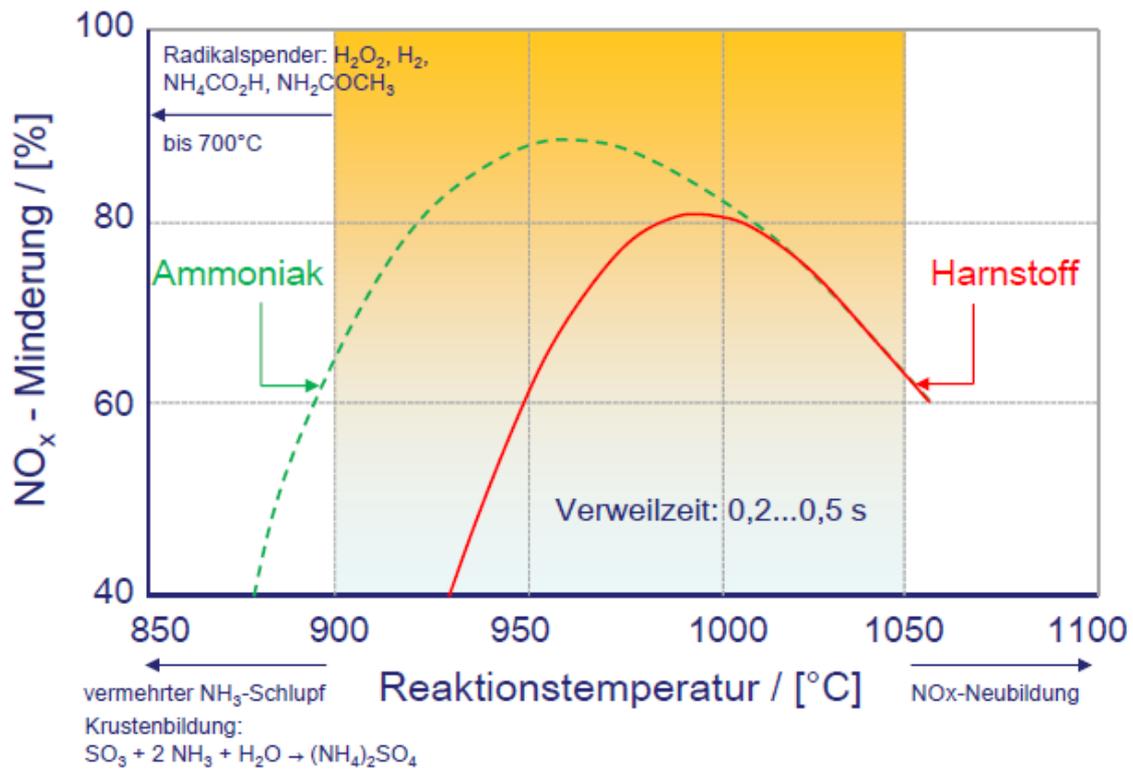
Bei der Verwendung von wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittel ist zu beachten, dass sich dieses erst nach dem Verdampfen der Wasserfraktion in reaktionsfähige Radikale spalten lässt [6]. Dies setzt ein genaues Wissen über den Aufgabeort der Eindüsung und der Tropfengrößenverteilung des aufgegebenen Reduktionsmittels, sowie über die Strömungsgeschwindigkeiten des Abgasstroms im Abgasstrang voraus. Ebenfalls zu beachten ist, dass die Bereitstellung der erforderlichen Verdampfungswärme für das Trägermedium mit einer Abnahme der Abgastemperatur einhergeht. Der große Vorteil bei der Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel ist, dass dieser kein Gefahrgut darstellt und daher einfacher in der Handhabung ist. Bei der Verwendung von gasförmigen Ammoniak ist es nicht erforderlich, Wasser vor der eigentlichen Reaktion zu verdampfen. Daher erfolgt die angestrebte Reduktionsreaktion direkt am Ort der Beimischung. Ammoniak ist ein giftiges und leicht brennbares Gas und gilt laut Verordnung als umweltgefährlich und ätzend. Als Folge ist eine Lagerung in Tanks mit entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen und besondere Maßnahmen zum Arbeitnehmerschutz vorausgesetzt.

- NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung bei Harnstoff als Reduktionsmittel (Summenreaktionen):



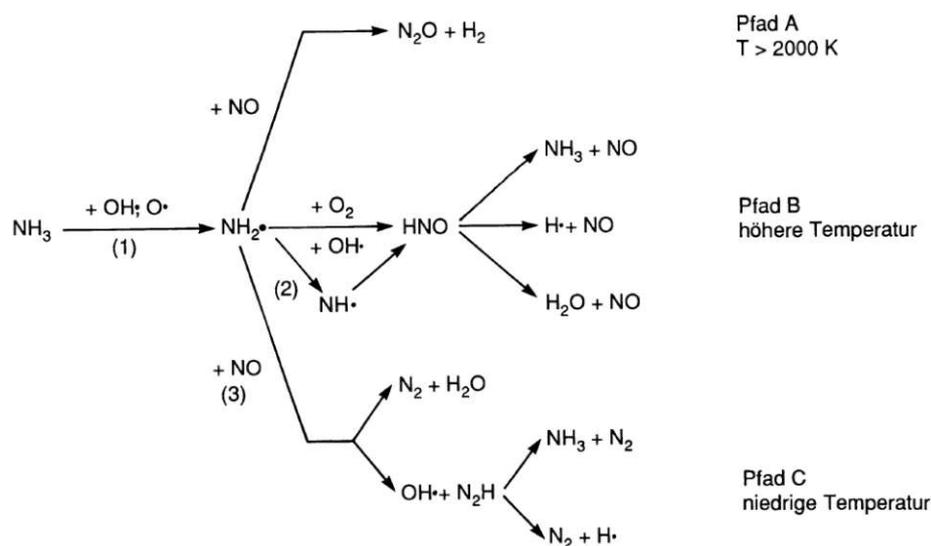
- NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung bei Ammoniak als Reduktionsmittel (Summenreaktionen):





**Abb. 14: Vergleich des Stoffumsatzes von NO<sub>x</sub> mittels wässriger Harnstofflösung und Ammoniakwasser als Reduktionsmittel [29]**

In der industriellen Gasreinigung findet u.a. der Einsatz von Ammoniak als Reduktionsmittel Anwendung. Für eine direkte Umsetzung von NO mit NH<sub>3</sub> ist die Reaktivität des Reaktanten allerdings zu gering [18]. Daher ist es für die eigentliche Reduktionreaktion erforderlich, NH<sub>2</sub>-Radikale zu bilden (Abbildung 15). Hierbei stellt die Bildung des NH<sub>2</sub>-Radikals eine Oxidationsreaktion dar, wobei die notwendigen O- und OH-Radikale durch den thermischen Zerfall von H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Molekülen, bzw. aus dem Brennstoff gebildet werden [18].



**Abb. 15: Reaktionsmechanismen der Reduktion von NO aus NH<sub>3</sub> gebildeter NH<sub>2</sub>-Radikale [28]**

Theoretisch ist ein äquivalentes Molverhältnis des eingesetzten Reduktionsmittels Ammoniak zu dem im Schadgas enthaltenen Stickstoffmonoxid erforderlich. Da die Gestaltung idealer Prozessbedingungen in industriellen Anlagen schwierig ist, kommt es prozessbedingt zu gewissen Abweichungen. Um eine möglichst optimale Reduktionsrate der im Abgas enthaltenen Schadgaskomponenten zu realisieren, ist eine überstöchiometrische Zudosierung des NO<sub>x</sub>-Reduktionsmittels erforderlich. Daraus resultiert häufig ein unerwünscht hoher NH<sub>3</sub>-Schlupf, den es wiederum zu verhindern gilt.

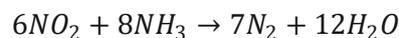
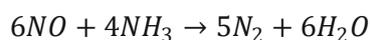
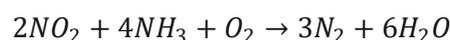
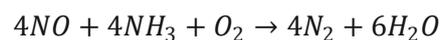
Das Zusammenspiel aus den selektiven NO-Abbaureaktionen in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur ist Abbildung 14, Seite 43 zu entnehmen. Es ist ersichtlich, dass ein Temperaturfenster von 900 – 1050°C (optimale Bedingungen 930 – 960°C für Ammoniak als Reduktionsmittel; 960 – 1000°C für Harnstofflösungen als Reduktionsmittel) einzuhalten ist, da außerhalb dieses Temperaturfensters die gewünschten NO-Reduktionsreaktionen zunehmend unterbleiben. Zu niedrige Temperaturen führen zu einer Abnahme der Konzentration von OH- und O-Radikalen im Abgas. In Folge dessen kommt es zu einer nicht ausreichenden Bildung von NH<sub>2</sub>-Radikalen im Abgas, welche für die Reduktion des Stickstoffmonoxids erforderlich sind. Die Folge ist ein erhöhter NH<sub>3</sub>-Schlupf. Übersteigen die Reaktionstemperaturen jedoch ca. 1050°C, kommt es in zunehmendem Ausmaß zur Oxidation des Reduktionsmittels zu NO. Es kommt dabei zu einer ungewollten NO<sub>x</sub>-Neubildung und einer Abnahme des Wirkungsgrades des SNCR-Reaktors.

## 6.2.2 SCR-DeNO<sub>x</sub>ing

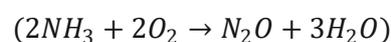
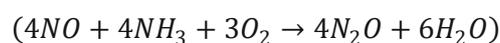
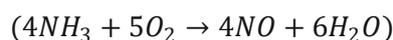
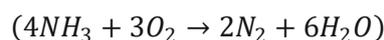
Das primäre Ziel der Abgasreinigung durch die selektiv katalytische Reduktion ist die Vermeidung von Stickstoffoxidemissionen bei gleichzeitiger Minderung des NH<sub>3</sub>-Schlupfs. Bei der Emissionsminderung unter der Zuhilfenahme katalytischer Reaktionen ist darauf zu achten, dass die Reaktionsprodukte der katalytischen Umsetzung ohne weitere Nachbehandlung im Abgas belassen werden können. Die Reaktionsprodukte müssen somit natürliche Bestandteile der Luft sein.

Bei der selektiv katalytischen Reduktion reagieren Stickstoffoxide ebenfalls mit den zuvor beschriebenen Reduktionsmitteln zu molekularem Stickstoff und Wasserdampf. Durch die Zuhilfenahme positiv katalytisch aktiver Substanzen wird die Aktivierungsenergie der Reduktionsreaktion soweit herabgesetzt, dass die Reaktion schon bei einem wesentlich niedrigeren Temperaturniveau von 300 – 400°C stattfindet. Hierbei kann eine praktisch stöchiometrische Reaktion zwischen NO und NH<sub>3</sub> erreicht werden, sodass nur sehr geringe NH<sub>3</sub>-Emissionen resultieren. In der modernen Luftreinhalteteknik sind Minderungsraten von 75 – 95% möglich, höhere Reduktionsraten werden durch einen möglichst geringen Einsatz von NH<sub>3</sub> limitiert [16]. Die Reaktionen an sich sind jenen der selektiv nichtkatalytischen Reduktionsreaktionen ähnlich, wobei es hier vermehrt zum Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen kommen kann. Diese gilt es durch eine geschickte Prozessführung zu vermeiden.

- Erwünschte positiv katalysierte NO<sub>x</sub>-Reduktionen (Summenreaktionen):

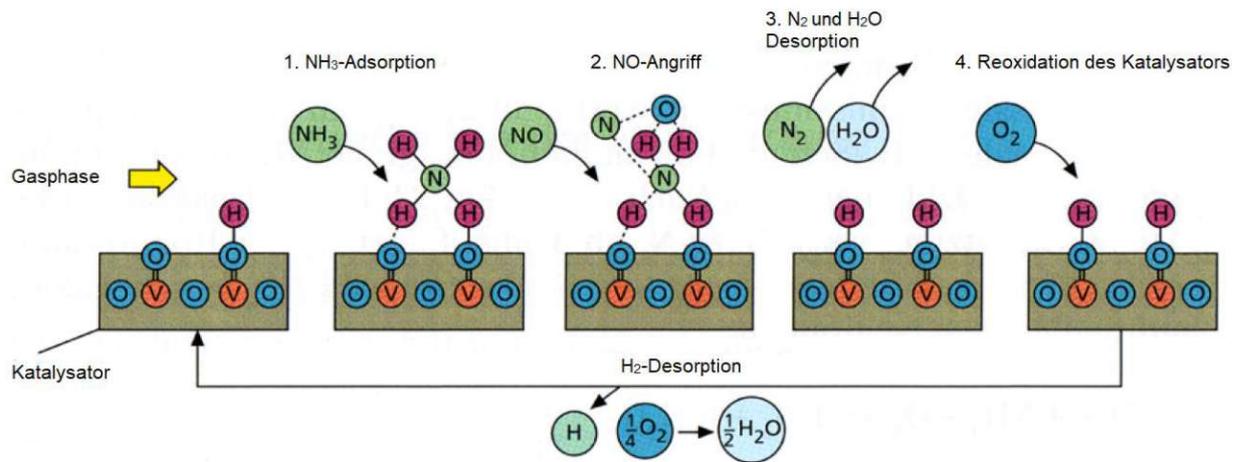


- Unerwünschte Nebenreaktionen (Summenreaktionen):



Der Reaktionsablauf beim SCR-DeNO<sub>x</sub>ing lässt sich in vier nacheinander ablaufende Schritte unterteilen (Abbildung 16) [6, 16]:

- 1) NH<sub>3</sub>-Adsorption und Aktivierung an den Brönsted- und/oder Lewiszentren
- 2) Reaktion des NO aus der Gasphase mit dem aktivierten NH<sub>3</sub> an der Katalysatoroberfläche
- 3) Desorption der Reaktionsprodukte N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O von der Katalysatoroberfläche
- 4) Reoxidation des Katalysators durch im Abgas enthaltenen O<sub>2</sub>

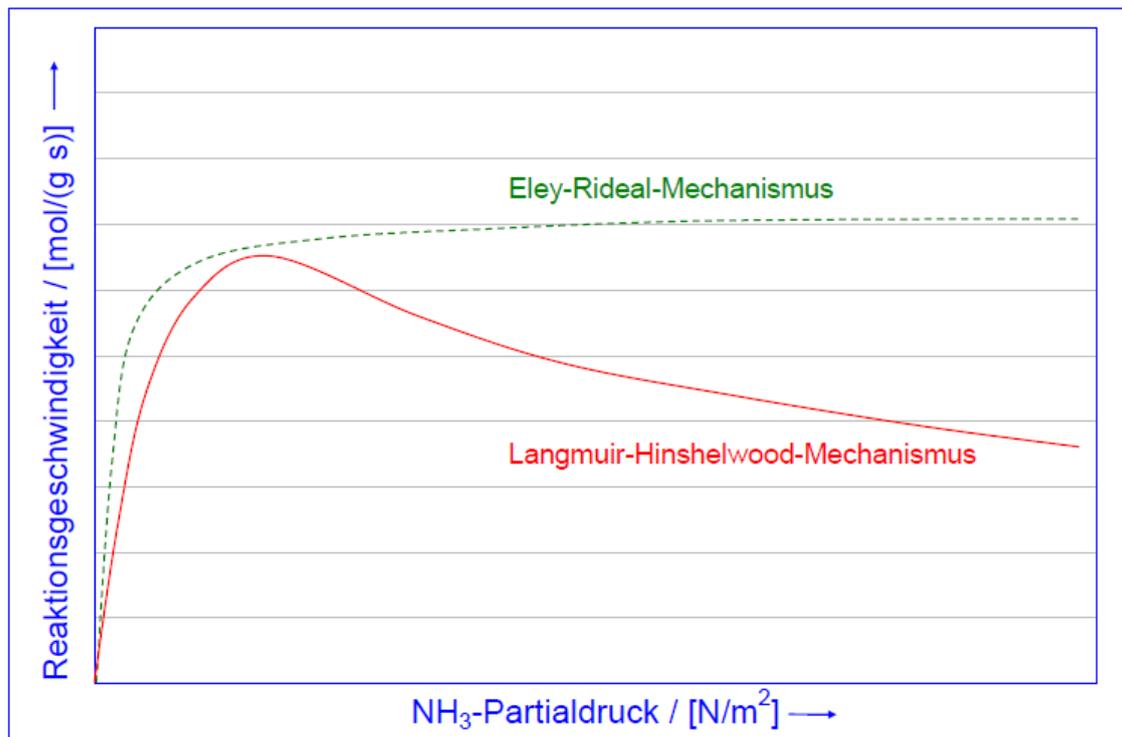


**Abb. 16: Schematische Darstellung der Reaktionsschritte an den aktiven Zentren eines ternären TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-Katalysators [6]**

Bei der selektiv katalytischen Reduktion NO<sub>x</sub>-haltiger Abgase aus der Hochtemperaturindustrie kommt es vorwiegend zum Einsatz von Ammoniak als Reduktionsmittel. Der katalytische Umwandlungsgrad stickstoffhaltiger Schadgas-komponenten ist stark von der Prozesstemperatur abhängig. So lässt sich im Allgemeinen mit steigender Temperatur eine Zunahme des NO-Abscheidegrades verzeichnen. Dieser ist jedoch durch das Oxidationspotential des eingesetzten Reduktionsmittels begrenzt [4, 6].

Prinzipiell wird zwischen der heterogenen und der homogenen Katalyse unterschieden. Die homogene Katalyse ist dadurch charakterisiert, dass die reagierenden Edukte, sowie der Katalysator selbst, phasengleich auftreten (fest/fest, oder flüssig/flüssig). Der homogenen Katalyse wird in der Abgasreinigung bei industriellen Anlagen eine weniger bedeutende Rolle zugeschrieben. Die heterogene Katalyse ist durch das Auftreten unterschiedlicher miteinander reagierender Phasen der Edukte und des Katalysators charakterisiert. Die heterogene Katalyse findet in der Abgasreinigung häufig Anwendung.

Bei katalytischen Reaktionen werden zwischen zwei möglichen Reaktionsmechanismen unterschieden, diese gliedern sich in den Eley-Rideal-Mechanismus<sup>13</sup> und den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus<sup>14</sup> (Abbildung 17). Der Eley-Rideal-Mechanismus (E-R) beschreibt eine heterogene Katalyse. Im Fall der selektiv katalytischen Reduktion ist der Mechanismus dadurch charakterisiert, dass das Reduktionsmittel Ammoniak durch Chemisorption an der Katalysatoroberfläche gebunden wird und mit dem im Abgasstrom enthaltenen NO einen instabilen Komplex bildet. Dieser zerfällt zu elementarem Stickstoff und Wasserdampf. Die dabei ablaufende Reaktion entspricht einer Reaktion pseudoerster Ordnung [28]. Die katalytische Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (L-H) beschreibt ebenfalls eine heterogene Katalyse. Hier werden sowohl das Reduktionsmittel NH<sub>3</sub> als auch die Schadgaskomponente NO gemeinsam an den aktiven Zentren adsorbiert und reagieren am Katalysator unter der Bildung von molekularem Stickstoff und Wasserdampf.



**Abb. 17: Gegenüberstellung Eley-Rideal-Mechanismus und Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [29]**

$$r_{E-R} = k * \theta_{NH_3} * p_{NO} = \frac{k * K_{NH_3} * p_{NH_3}}{(1 + K_{NH_3} * p_{NH_3})} * p_{NO}$$

$$r_{L-H} = k * \theta_{NH_3} * \theta_{NO} = \frac{k * K_{NH_3} * p_{NH_3} * K_{NO} * p_{NO}}{(1 + K_{NH_3} * p_{NH_3} + K_{NO} * p_{NO})^2}$$

r	Reaktionsgeschwindigkeit [ppm h <sup>-1</sup> ]
k	Geschwindigkeitskonstante [h <sup>-1</sup> ]
θ	Bedeckungsgrad der dissoziierten Spezies NH <sub>3</sub> und NO [ ]
p	Partialdruck von NO bzw. NH <sub>3</sub> [Pa]
K	Sorptionsgeschwindigkeit für NO bzw. NH <sub>3</sub> [ppm <sup>-1</sup> ]

<sup>13</sup> Eley-Rideal-Mechanismus: Zeolithe, Keramik-katalysatoren (aktive Komponente: V, Mo, W, Cr)

<sup>14</sup> Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus: Aktivkohle und Koks, Keramik-katalysatoren (aktive Komponente: Pt-Metalle)

## Aufbau und Anforderungen an einen Katalysator

Zu den wichtigsten Anforderungen eines Katalysators zählen eine möglichst hohe Selektivität, sowie Aktivität der katalytisch aktiven Zentren bei möglichst geringen Arbeitstemperaturen. Neben einer ausreichend hohen mechanischen Beständigkeit wird eine hohe Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit gefordert. Weiters ist eine Resistenz gegenüber potentiell deaktivierenden Chemikalien und mechanischem Abrieb durch Staub relevant. Ein weiteres charakteristisches Merkmal eines Katalysators ist dessen chemische Langzeitbeständigkeit. Diese gibt Auskunft über die Abnahme der Aktivität des Katalysators über einen gewissen Zeitraum hinweg.

Die Grundstruktur bildet hierbei der mechanische Festkörper des Katalysators. Diese besteht in der Regel aus einem festen Trägermaterial, auf dem die katalytisch aktiven Zentren homogen verteilt sind. Weitere Anforderungen an die Grundstruktur des Katalysators bestehen darin eine möglichst große aktiv wirkende Oberfläche bereitzustellen. Um die nutzbare Oberfläche des Katalysators weiter zu vergrößern, ist es möglich diese mit Hilfe einer aktiven Zwischenschicht zu erweitern. In der Zwischenschicht sitzen bereits teilweise katalytisch aktive Promotoren, wobei hier das katalytisch aktive Material die Grenzschicht nach außen hin bildet. Die eigentliche Reduktionsreaktion findet an den katalytisch aktiven Zentren der Katalysatorporen statt. Dabei kommt es zur Reduktion des Katalysators selbst, weshalb dieser durch Hydratation oder Oxidation reaktiviert werden muss, der katalytische Kreis schließt sich [15].

Um eine vorzeitige Deaktivierung des Katalysators durch chemischen Angriff vorzubeugen, bzw. den mechanischen Abrieb der katalytisch aktiven Schicht durch staubhaltige Abgase zu verringern, hat sich ein komplexer, vielschichtiger Aufbau der aktiven Außenschichten bewährt. Um die geforderten Abscheidegrade eines Katalysators zu erreichen, wird eine große spezifische Oberfläche gefordert. Die Oberfläche ist üblicherweise durch die Porosität des Trägermaterials gegeben. Hierfür haben sich silikatische und oxydische Keramiken als besonders brauchbar erwiesen. Neben der zur Verfügung stehenden Oberfläche, ist ein gut gaszugängliches Strömungskanalsystem von Bedeutung, um den resultierenden Druckverlust bei Durchströmung gering zu halten.

Unterscheidungsmerkmale verschiedener Katalysatortypen bestehen hinsichtlich der gerichteten Durchströmungsrichtung und der geometrischen Konfiguration des Katalysators. So gliedern sich heterogene Katalysatoren in die beiden Gruppen der Schüttgutkatalysatoren und Parallelstromkatalysatoren (Platten- und Wabenkatalysatoren). Erstere zeichnen sich durch ein hervorragendes Oberflächenverhältnis der Schüttung zum Grundkörper aus. Nachteilig ist jedoch der dem Abgasstrom entgegen wirkende Strömungswiderstand, welcher

einen erhöhten Druckverlust im Abgasstrang verursacht. Hohe Staubbelastungen im Abgas führen zu einer ungewollt schnellen Verstopfung und Deaktivierung des Schüttgutkatalysators. Konventionell zum Einsatz kommende Schüttungen liegen in der Regel in Form von Granulaten, Pellets, Kugeln, Ringen und Stiften vor.

Gängige Bauformen von Parallelstromkatalysatoren (Wabenkatalysatoren und Plattenkatalysatoren) unterscheiden sich in ihrem geometrischen Aufbau in quadratische, hexagonale, dreieckige, sinusförmige, runde Kanalquerschnitte. Der Formvielfalt dieser Katalysatorgruppe sind keine Grenzen gesetzt. Vorteile resultieren aus der geringeren Empfindlichkeit gegenüber Staublasten und einem geringeren Druckverlust während des Betriebs. Parallelstromkatalysatoren finden zumeist in der industriellen Abgasreinigung Anwendung. Hierzu werden die einzelnen Katalysatorelemente zu Modulen zusammengefasst (30 – 130 Elemente je Modul). In der modernen Luftreinhaltetechnik ist es üblich einen Katalysator aus 3 bis 5 aneinandergereihten Modulen aufzubauen und zu übereinander angeordneten Katalysatorlagen (3 – 5 Lagen) im katalytischen Reaktor zu positionieren. Dabei gilt, dass das Eindüsen des eingesetzten Reduktionsmittels möglichst weit vor der ersten Katalysatorlage an möglichst vielen Stellen des Abgaskanalquerschnittes zu erfolgen hat. Statische Mischer können zu einer gleichmäßigeren Reduktionsmittelverteilung im Rohgasstrom beitragen.

Die Auswahl eines geeigneten Katalysatormaterials richtet sich nach den oben genannten Anforderungen sowie den notwendigen Prozessspezifikationen. Für die Auswahl des Trägermaterials der Grundstruktur werden vorrangig Metalloxide wie TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, aktivierter Kohlenstoff, und natürliche sowie synthetische Zeolithe mit einem maßgeschneiderten Porensystem verwendet [29]. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der mechanisch-chemischen Eigenschaften, sowie dem Kaufpreis. Die aktiven Promotoren zur Minderung von Stickstoffoxidlasten bilden im Speziellen TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und WO<sub>3</sub>, welche homogen auf den metallischen oder keramischen Substraten aufgetragen oder in der Trägermatrix eingearbeitet werden (Monolithe) [22, 29].

Für die Minderung der im Abgasstrom enthaltenen Stickstoffoxide bildet ein aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und TiO<sub>2</sub> bestehendes Binärsystem die beiden bedeutendsten Aktivkomponenten. Die Aktivkomponente TiO<sub>2</sub> findet mitunter wegen ihrer Beständigkeit und Resistenz gegenüber SO<sub>2</sub> im Abgas Anwendung. Für den Einsatz von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> spricht eine hohe Temperaturbeständigkeit und ein hoher NO<sub>x</sub>-Reduktionsgrad. Nachteilig ist jedoch die nicht zu vernachlässigende Konversionsrate von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> im Abgas. Abhilfe ist hier durch eine zusätzliche Dotierung des binären V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Katalysatorpromotorensystems mit WO<sub>3</sub> gegeben [29]. Die Aufgabe der zusätzlich eingebrachten WO<sub>3</sub>-Dotierung umfasst dabei die gezielte Minderung der SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Konversion durch die Verdrängung von basischen Gruppen



## Zeolith (Molekularsieb) als Katalysatormatrix

Zeolithe sind durch ihren mikroporösen kristallinen Aufbau gekennzeichnet, welcher von einem homogenen Poren-Hohlraum, bzw. Kanalsystemen durchzogen ist. In die Feststoffmatrix werden die katalytisch aktiven Promotoren eingearbeitet. Die katalytische Wirkung eines Molekularsiebs beruht daher auf dessen molekularem Aufbau. Durch definierte Porengrößen im Wertebereich von etwa 50 - 70nm besteht eine hohe Selektivität, da nur Moleküle bestimmter Größe wie Stickstoffmonoxid in die Poren eindiffundieren können [17]. Größere Moleküle beispielsweise CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, oder Halogenide können die Reaktion daher nicht beeinflussen. Man spricht hierbei auch von Formselektivität. Optimale Umsetzungsraten lassen sich in einem Temperaturbereich von ca. 300 - 480°C verzeichnen [4, 17]. Dies liegt mitunter an der hohen elektrostatischen Aufladung und den daraus resultierenden elektrostatischen Kräften im Innern des Porensystems. Die Reaktionsprodukte N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O werden nach der vollständigen NO<sub>x</sub>-Reduktion wieder aus dem Porensystem abgegeben und in den Abgasstrom freigesetzt.

## Charakterisierung eines katalytisch aktiven Materials

Es ist möglich, Katalysatoren nach ihren chemischen und physikalischen Kenngrößen zu charakterisieren, um so auf die Tauglichkeit unterschiedlicher Katalysatormaterialien bei diversen Anwendungen schließen zu können. Hierbei bestimmt der Umwandlungsgrad  $\epsilon$  die Funktion.

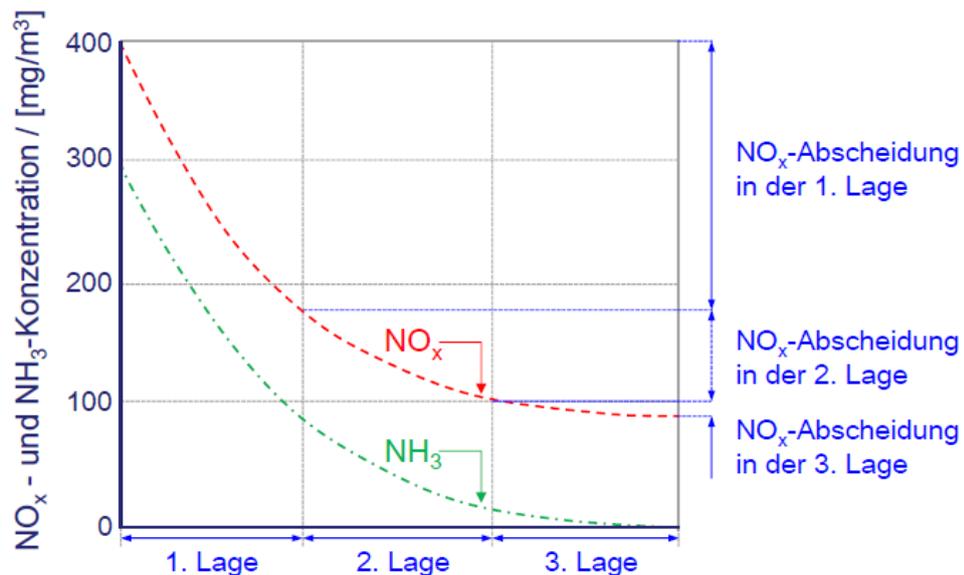
$$\epsilon = \frac{c_v - c_n}{c_v} * 100 \text{ in } [\%]$$

Der Umwandlungsgrad ist definiert als der Quotient der Eintrittskonzentration des Schadstoffs im Rohgas ( $c_v$ ) minus dem Schadstoffgehalt im Reingas ( $c_n$ ), bezogen auf die Eintrittskonzentration ( $c_v$ ) [4]. Einfluss auf den Umwandlungsgrad eines katalytisch wirkenden Mediums hat das stöchiometrische Verhältnis zwischen NO und NH<sub>3</sub>, sowie die Katalysatorbelastung. Der zu erreichende Umwandlungsgrad eines Katalysators ist maßgebend für dessen Auslegung und Dimensionierung. Hierbei gilt, dass mit zunehmender Belastung (Raumgeschwindigkeit<sup>15</sup> [m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>h)]) des Katalysators dessen Umwandlungsgrad abnimmt. Abhilfe ist durch zusätzliches Einbringen von Ammoniak gegeben, dadurch steigt jedoch der unerwünschte Schlupf des Reduktionsmittels an. In der industriellen Anwendung sind drei oder mehr Katalysatorlagen zur Entstickung erforderlich. Entlang der einzelnen Katalysatorlagen lässt sich eine Abnahme der Stickstoffmonoxid-, sowie Ammoniak-

<sup>15</sup> Raumgeschwindigkeit RG: Charakterisiert die durchgesetzte Rauchgasmenge pro Katalysatorvolumen

$$RG[1/h] = \frac{\text{Rauchgasmenge } V_A}{\text{Katalysatorvolumen}} = \left[ \frac{m^3/h (0^\circ C, 1013mbar)}{m^3} \right]$$

konzentration verzeichnen. Der NO<sub>x</sub>-Umwandlungsgrad nimmt dabei asymptotisch ab und erreicht erst mit der dritten Katalysatorlage eine Umwandlungsgrad > 80%, zu sehen in Abbildung 19 [29]. Die Abbildung verdeutlicht die prozentuelle Zunahme der NO<sub>x</sub>-Reduktionsreaktionen bei gleichzeitiger Umsetzung des eingebrachten NH<sub>3</sub>-Reduktionsmittels. Aus der Darstellung ist ebenfalls ersichtlich, dass das eingedüste Ammoniak nahezu vollständig umgesetzt wird. Eine weitere Minderung der NO<sub>x</sub>-Fracht im Abgas ist daher nicht mehr möglich. Ein NH<sub>3</sub>-Schlupf wird verhindert.



**Abb. 19: NO<sub>x</sub>-Abscheidegrad einzelner Katalysatorlagen eines SCR DeNO<sub>x</sub>-Reaktors [29]**

Die korrekte Einspeisung von Ammoniak ist bei der SCR von besonderer Bedeutung, da es unter Umständen zur unerwünschten Bildung von Ammoniumsalzen kommen kann. Diese können zu Ablagerungen am Katalysator und an nachgeschalteten Anlagenteilen führen. Unmittelbare Folge ist eine Maskierung der aktiven Zentren des Katalysators, wodurch die Reduktionsaktivität herabgesetzt wird.

### Deaktivierungsarten eines katalytisch aktiven Materials

Die in technischen Anwendungen eingesetzten selektiven DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren sind einer Reihe physikalisch-chemischen Einflüssen unterworfen. Diese können mitunter zu einer dauerhaften Deaktivierung der katalytisch aktiven Materialien des Katalysators führen und diesen somit für weitere Anwendungen unbrauchbar machen. Die Deaktivierungsarten eines katalytisch aktiven Materials lassen sich in vier Wirkungsgruppen unterteilen [29]:

- Physikalische Blockade der katalytisch aktiven Zentren (Maskierung)
- Irreversible chemische Reaktionen an den katalytisch aktiven Zentren (Vergiftung)
- Thermische Zersetzung des Katalysators (Sintern)
- Austrag der aktiven Komponenten (Verflüchtigung)

Die genannten Deaktivierungsarten haben zumeist irreversible Schäden zur Folge, wodurch großes Interesse besteht, diese zu verhindern bzw. weitmöglichst zu unterbinden.

Unter der Maskierung eines Katalysators versteht man eine teilweise reversible, bzw. irreversible Bedeckung der katalytisch aktiven Promotoren. Diese sind die aktiven Zentren des Reaktors und damit für die gewünschten, katalytisch selektiven Reaktionen verantwortlich. Eine Maskierung kann eintreten, wenn es zu unerwünschten Ablagerungen von Metallkristalliten und Salzen im Porensystem des katalytisch aktiven Materials kommt. Das Verstopfen der Porenkanäle verursacht eine Blockade der aktiven Oberflächenzentren durch Ablagerungen, wodurch die katalytische Aktivität des Reaktors abnimmt. Abhilfe kann dabei eine gezielte vorgelagerte Konzeption von Abgasnachbehandlungsanlagen zur Minderung von Maskierungsedukten durch Rohgasreinigung schaffen. Eine weitere Maßnahme zur Minderung der Tendenz zur Maskierung ist durch den Einsatz speziell adaptierter Poren (größere Porenquerschnitte) und breiterer Kanalquerschnitte am Porenmund gegeben. Es ist ebenfalls möglich, durch eine gezielte Erhöhung der Prozesstemperatur im Katalysator einer Salzkrustenbildung entgegenzuwirken und somit eine ungewünschte Maskierung zu verhindern. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, die Thermostabilität der katalytischen Zentren nicht zu überschreiten, da es sonst zu einer thermischen Zersetzung und zu dauerhaften Umsetzungsverlust kommen kann. Weiters ist es möglich durch zyklische Reinigung (Abblasen, Temperaturerhöhung) fortschreitenden Ablagerungen entgegenzuwirken.

Die Vergiftung eines katalytischen Reaktors beschreibt einen irreversiblen Verlust der katalytisch aktiven Zentren durch unerwünschte chemische Reaktionen der Promotoren mit Schadstoffen (Katalysatorgiften), enthalten im Abgasstrom. Dabei entstehen neue Verbindungen die nicht katalytisch aktiv sind. Diesen Reaktionen ist verpflichtend durch Rohgasreinigungsmaßnahmen entgegenzuwirken. Es ist ebenfalls möglich durch die gezielte

Verwendung von Additiven, eingelagert im Porensystem, eine adsorptive Bindung der Katalysatorgifte aus der Gasphase anzustreben und damit der Vergiftung des Katalysators vorzubeugen.

Ebenfalls von Belang ist die thermische Deaktivierung der katalytisch wirkenden Promotoren durch Sintervorgänge (Zusammenbruch des Porensystems) und der Migration von Kristalliten in der Feststoffmatrix (Verringerung der spezifischen Promotorenoberfläche durch Kristallvergrößerung) bei zu hohen Prozesstemperaturen. Diese Vorgänge der Deaktivierung des Katalysators sind ebenfalls irreversibel und daher zu vermeiden. Abhilfe kann durch die Senkung der Prozesstemperatur im katalytischen Reaktor geschaffen werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass es nicht zur unerwünschter Salzbildung und Maskierung des Katalysators kommt. Die Einarbeitung von Thermostabilisatoren für die katalytisch aktiven Zentren, sowie die Einarbeitung von Modifikationsstabilisatoren des Trägermaterials ist ebenfalls eine Möglichkeit, der Deaktivierung des katalytischen Reaktors durch Sinterung und Kristallitmigration entgegenzuwirken.

Der dauerhafte Verlust der katalytischen Reaktivität kann ebenfalls einer Verflüchtigung des katalytisch aktiven Materials geschuldet sein, wie dies z.B. bei der Reaktion von CO mit Nickelkatalysatoren der Fall ist, wobei flüchtiges Ni(CO)<sub>4</sub> entsteht.

Mechanischer Abrieb der katalytisch aktiven Materialien durch harte und scharfkantige Staubpartikel im Abgas kann zu einer Erosion führen und irreversible Schäden zur Folge haben. Eine Verbesserung der vorangehenden Entstaubungsmaßnahmen kann Abhilfe schaffen.

### **Schaltungsvarianten des Katalysatorreaktors**

Die Anordnung einer SCR-Anlage variiert in der Verfahrenskette einer Abgasreinigungsanlage je nach Staubgehalt des Abgasstroms. Daraus ergeben sich die folgenden drei Anordnungsmöglichkeiten: High-Dust-, Low-Dust-, Tail-End-Schaltung.

#### **I. High-Dust-Schaltungsvariante**

Das Temperaturniveau von Abgasen in der anlagentechnischen High-Dust-Anordnung liefert mit 300 – 400°C ideale Bedingungen für die Entstickung selektiv wirkender DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren. Eine dem Reaktor vorgeschaltete Abgasreinigung oder Entstaubung ist hierbei nicht vorgesehen, weshalb der Abgasstrom eine prozessbedingt hohe Staub- (>100mg/m<sup>3</sup>) und Schadstoffbelastung aufweist. Für den Aufbau des Katalysators haben sich Anordnungen von bis zu fünf übereinander liegenden Katalysatorlagen als zweckmäßig erwiesen. Der große Vorteil der High-Dust Schaltung ist, dass kein Wiederaufwärmen des Rohgasstroms auf die Arbeitstemperaturen des Katalysators

erforderlich ist, wodurch geringere Betriebskosten entstehen. Der hohe Staubgehalt im Rohgas führt jedoch vermehrt zu Staubablagerungen am Katalysator, wodurch eine erhöhte Gefahr der Verstopfung gegeben ist. Zusätzlich findet vermehrte Erosion an der Katalysatoroberfläche statt. Es ist daher erforderlich effiziente Reinigungskonzepte in den einzelnen Katalysatorlagen zu implementieren, welche auch während des Anlagenbetriebs funktionstüchtig sind. Anderenfalls ist mit einer verkürzten Standzeit des Katalysators und höheren Betriebskosten zu rechnen. Eine Verringerung der Erosion des Katalysatormaterials kann dadurch erreicht werden, in dem der Einlauf des Parallelstromkatalysatorelements mit hartem Verbundstoff versehen wird. Damit wird jedoch das Turbulenzgebiet am Einlauf der Kanäle verkürzt und infolge der NO-Umwandlungsgrad verschlechtert.

## II. Low-Dust-Schaltungsvariante

Bei dieser Anordnung des Katalysators hinter einer effizienten Entstaubungsanlage ist das Temperaturniveau des entstaubten Abgases zu gering, um es einer direkten katalytischen Entstickung zu unterziehen. Der große Vorteil dieser anlagentechnischen Katalysatoranordnung ist, dass durch die relativ geringen Staubbelastungen (wenige mg/m<sup>3</sup>) des Abgases vergleichsweise kleine Katalysatorvolumen zur Anwendung kommen können, wodurch die Anschaffungskosten für diesen geringer ausfallen. Weitere Vorteile der Schaltungsvariante sind, dass durch die geringere Staubbelastung eine geringere Verstopfungsgefahr des Katalysators durch Staub besteht und geringere Erosionen während des Betriebs entstehen. Ferner wird durch die geringere Staubkonzentration auch einer Vergiftung des Katalysatormaterials durch Staub beträchtlich verringert. Daraus ergibt sich eine geringere Tendenz zu Aktivitätsverlusten und somit zu längeren Standzeiten des Katalysators. Das Abgas muss für die katalytische Reduktion jedoch wieder erwärmt werden, wodurch ein höherer Energieverbrauch und somit zusätzliche Betriebskosten anfallen. Bei zu niedrigen Abgastemperaturen besteht Gefahr der unerwünschten Ausscheidung von Ammoniumsalzen, wodurch es zu einer erhöhten Verstopfungs- und Korrosionsgefahr am Katalysator kommen kann. Das vorgeschaltete Staubfiltermedium ist auf Betriebstemperaturen < 200°C ausgelegt, wodurch ein starkes Wiedererwärmen des Abgasstroms für die katalytische Reduktionsreaktion erforderlich ist. Bei einer Unterschreitung von 250°C Abgastemperatur besteht die Gefahr, dass in SO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-haltigen Abgasen sich vermehrt Ammoniumsulfate am Katalysatormaterial abscheiden können und damit das Katalysatormaterial durch Maskierung temporär deaktiviert wird. Der Einsatz von sogenannten Niedertemperaturkatalysatoren (Betriebstemperatur < 200°C) ist nur dann möglich, wenn dem katalytischem DeNO<sub>x</sub>ing eine intensive Rauchgasvorreinigung in Hinblick auf Schwefelverbindungen und Halogeniden vorgeschaltet wird.

### III. Tail-End-Schaltungsvariante

Bei der Tail-End-Schaltung ist der katalytische Reaktor nach einer anschließend an die Entstaubungs- und einer Entschwefelungseinrichtung positioniert. In dieser Anordnung verfügt der Katalysator über relativ lange Standzeiten, da weder Staub, Schwermetalle, oder sonstige Schadstoffe im Abgasstrom enthalten sind, die sich negativ auf die Aktivität des Katalysators auswirken können. Der Nachteil an dieser Schaltungsvariante ist ähnlich jener der Low-Dust-Schaltung. Durch die vorhergehende Abgasreinigung ist das Temperaturniveau des Abgases gering (nach einer vorangehenden Abgaswäsche < 50°C), wodurch dieses vor der katalytischen Reaktion zuerst wieder auf die Betriebstemperatur des Katalysators gebracht werden muss.

Der Einbau eines Katalysators in den Abgasstrang verursacht stets einen höheren Druckverlust und dem damit einhergehenden zusätzlichen Energieeinsatz durch die Verwendung leistungsstärkerer Saugzuggebläse. Zudem besteht speziell bei der Verwendung von Niedertemperaturkatalysatoren die Notwendigkeit einer zusätzlichen Implementierung von Rauchgaskondensations- und Wärmeverschiebungssystemen. Neben den damit verbundenen Anschaffungskosten, ist der zusätzliche Energiebedarf zum Überwinden des anfallenden Druckverlusts zu erbringen.

#### Gegenüberstellung der SNCR- und SCR-Technik

Ein qualitativer Vergleich der SNCR- und der SCR-Technik zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Anlagen der Hochtemperaturindustrie lässt darauf schließen, dass beide Konzepte mit Vor- und Nachteilen behaftet sind. Wichtige Erkenntnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

**Tabelle 4: Vergleich zwischen SNCR- und SCR-Technik**

	<b>SNCR</b>	<b>SCR</b>
NO <sub>x</sub> -Umwandlungsrate [%]	40 – 60	75 – 95
Betriebstemperatur [°C]	850 -1050	300 - 400
NH <sub>3</sub> -Schlupf [ppm]	5 – 20	< 5
Investmentkosten	mäßig	hoch
Betriebskosten	mäßig	hoch
Katalysator	nein	ja

Ein direkter Vergleich der prozentuellen NO<sub>x</sub>-Minderungsgrade ist in Abbildung 20 dargestellt. Hier ist ersichtlich, dass diese sowohl von den Prozesstemperaturen, als auch vom stöchiometrischen Verhältnis zwischen dem eingebrachten Reduktionsmittel NH<sub>3</sub> zu NO<sub>x</sub> abhängt. Vergleicht man die beiden sekundären Luftreinhaltetechniken bei jeweils optimalen Prozesstemperaturen fällt auf, dass das stöchiometrische Verhältnis bei der SCR-Technik bei einem Verhältnis von 0,9, mit etwa 90%-Umsatz, nahe an eine vollständige Reduktion der Stickstoffoxide, enthalten im Rauchgas, herankommt. Bei den selben Prozessbedingungen resultiert aus der SNCR-Technik eine NO<sub>x</sub>-Minderung von etwa 30% der im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide. Um den gewünschten NO<sub>x</sub>-Reduktionsgrad ebenfalls auf Werte > 90% zu steigern ist eine stark überstöchiometrische Zugabe des Reduktionsmittels notwendig. Diese kann jedoch bei unzureichendem Umsatz als zusätzliche NO<sub>x</sub>-Quelle fungieren (NH<sub>3</sub>-Schlupf).

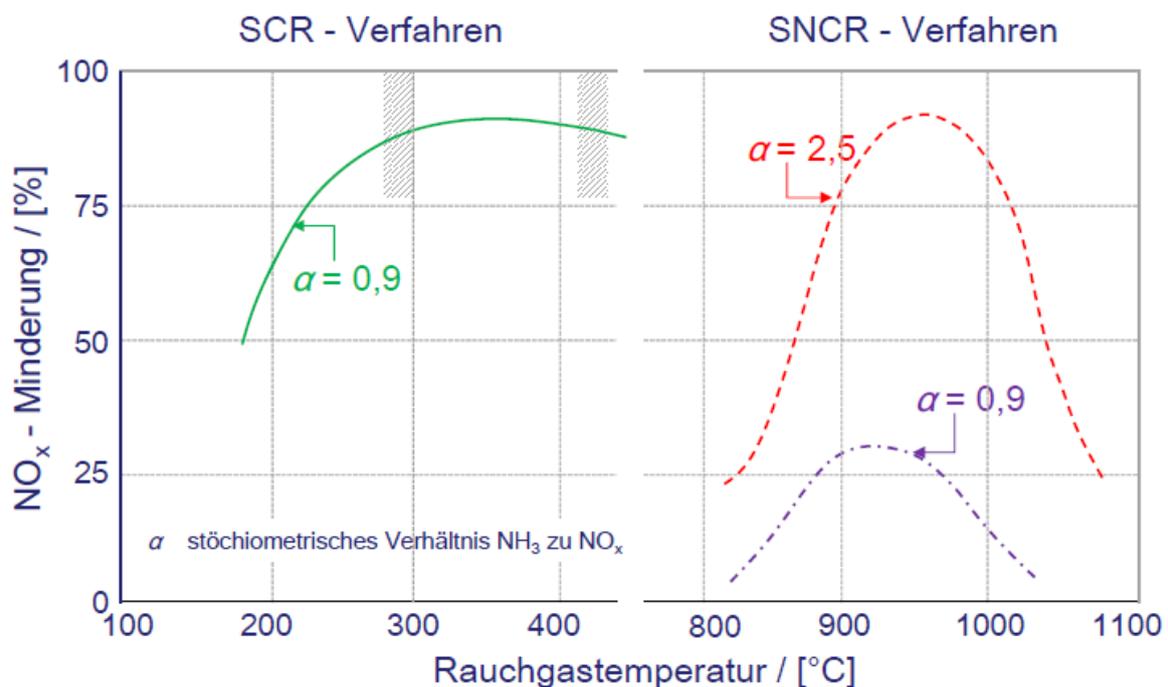


Abb. 20: Vergleich des NO<sub>x</sub>-Minderungsgrades von SCR- und SNCR-Technik in Abhängigkeit von der Temperatur und dem stöchiometrischen Verhältnis NH<sub>3</sub> zu NO<sub>x</sub> [29]

## 7 NO<sub>x</sub> in der Zementindustrie

Zement hat durch seine produktspezifischen Eigenschaften einen besonderen Stellenwert in der Grundstoffindustrie. Im Allgemeinen versteht man unter Zement ein unter Zugabe von Wasser erhärtendes hydraulisches Bindemittel, welches auf der Grundlage eines 4-Stoffsystems- bestehend aus CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- aufgebaut ist. Im Wesentlichen besteht Portlandzementklinker aus vier kristallinen Klinkerphasen in enger Verwachsung - Alit, Belit, Aluminat und Ferrit. Dabei sticht besonders hervor, dass Zement sowohl an Land unter Einfluss der Umgebungsluft, als auch unter Wasser erhärtet und dabei festen Zementstein bildet. Der erstarrte Zementstein weist eine hohe Festigkeit vor allem gegenüber Druckbeanspruchungen auf und ist weitgehend wasserunlöslich. Der Hauptbestandteil von Zement ist Portlandzementklinker. Die Herstellung des Klinkers ist stets mit einem energieintensiven Hochtemperaturprozess verbunden, daher ist es üblich Zementklinker je nach Anforderungen mit Zumahlstoffen zu versehen. Diese sind für die gezielten Produkteigenschaften des ausgehärteten Zementsteins, sowie für die preisliche Gestaltung des Endprodukts mitverantwortlich. Abhängig von der Art und Menge der Korrektur- und Zumahlstoffe, bzw. dem Anteil an Portlandzementklinker im Zement lassen sich unterschiedliche Hauptzementarten unterscheiden. Diese unterliegen dem Reglement der europäischen Zementnorm [26]. Da Zement als wichtigster Ausgangsstoff für die Herstellung von Beton zählt, ist die Bauindustrie global der größte Abnehmer des Wertstoffes<sup>16</sup>.

Der Herstellungsprozess von Portlandzementklinker beginnt mit dem Abbau der eingesetzten Rohmaterialien Kalkstein, Ton und Mergel im Tagebau. Hierbei liefert der Kalkstein die notwendige Kalziumkomponente, wohingegen Ton und Mergel die benötigten Quellen der Einsatzstoffe Silizium, Aluminium und Eisen sind. Aus wirtschaftlichen und logistischen Gründen ist die Errichtung eines Zementwerks stets an die Lokalität und der Lagerstätten gebunden. Die Rohmaterialien werden mittels Brecher grobzerkleinert, in Mischbetten homogenisiert und durch Rohmühlen (Walzenmühlen) zu Rohmehl definierter Korngröße (85 - 90% des Rohmehls < 90µm) feinzerkleinert. Bereits hier werden die geforderten chemischen Eigenschaften des Rohmehls durch die Einstellung des Mengenverhältnisses von (Kalzium/Silizium/Aluminium/Eisen = 9/3/1/0,5) bestimmt [26, 27]. Kommt es jedoch durch Inhomogenität der natürlichen Gesteinszusammensetzung in Lagerstätten zu Abweichungen, ist gegebenenfalls die Zugabe von Korrekturstoffen, wie Quarzsand (als Silizium-Träger) und/oder Eisenerz (als Eisen-Träger) erforderlich.

<sup>16</sup> Globale Produktionsmenge 2021: 4,4 Mrd. Tonnen

Nationale Produktionsmenge 2021: 5,56 Mio. Tonnen produziert in 9 Zementwerken [24]

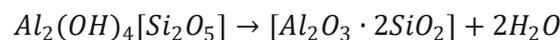
Deutsche Produktionsmenge 2019: 34,2 Mio. Tonnen produziert in 54 Zementwerken [25]

Bei der Mahlung und der weiteren Aufbereitung des Rohmehls wird zwischen dem Trockenverfahren, dem Halbtrockenverfahren und dem Nassverfahren unterschieden. Die genannten Verfahren unterscheiden sich namensgebend im Feuchtegehalt der eingebrachten Rohstoffe. Das Nassverfahren ist mittlerweile selten anzutreffen (marine Lagerstätten) anzusehen. Hier werden die Einsatzstoffe bei einem typischen Wasseranteil von 30 - 40% nass vermahlen. Der große Nachteil am Nassverfahren ist, dass ein höherer Energieeinsatz notwendig ist, um die überschüssige Feuchte aus dem Rohmehl zu entfernen. Anlagentechnisch werden daher längere Drehrohre benötigt (über 100m). Im Trockenverfahren kommt es bei der Mahlung des Rohmehls durch Reibung zwischen den Mahlkörpern und den Gesteinskörnern temperaturbedingt zu einer ersten Vortrocknung des Mahlgutes. Um den Effekt der Trocknung des Rohmehls weiter zu verstärken, wird eine Rückführung der heißen Ofenabgase genutzt, um den Feuchtegehalt des Rohmehls weiter zu verringern. Österreicherweit erfolgt die Aufbereitung der Rohstoffe in allen neun gegenwärtig produzierenden Zementwerken nach dem Trockenverfahren, bzw. dem Halbtrockenverfahren (Lepolverfahren im Zementwerk Peggau). Im europäischen Raum lässt sich ebenfalls ein Trend hin zum Trockenverfahren verzeichnen, etwa 78% aller bestehenden Zementwerke erzeugen im Trockenverfahren [27]. Bei der Errichtung neuer Anlagen wird ebenfalls aus Gründen der Energieeffizienz ausschließlich auf das Trockenverfahren gesetzt.

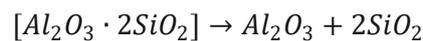
Um das aufbereitete Rohmehl zum fertigen Zementklinker zu brennen, sind Temperaturen von ca. 1450°C erforderlich. Der Brennvorgang stellt den zentralen Schritt der Wertschöpfungskette dar und ist prozessbedingt mit den höchsten Schadstofflasten und Stickstoffoxidemissionen verbunden. Um den thermischen Gesamtwirkungsgrad der Anlage möglichst hoch zu gestalten, ist die thermische Nutzung der anfallenden Abwärme im zementherstellenden Prozess nicht nur auf die Rohmühle zu beschränken. Hierbei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das getrocknete Rohmehl mittels Wärmetauschern im kontinuierlichen Gegenstromverfahren mit dem heißen Ofenabgas zu erwärmen. Dies geschieht üblicherweise in einer seriellen Aneinanderreihung von Hochtemperatur-Zyklonen, welche als Wärmetauscher (Zyklonwärmetauscher) fungieren (Abbildung 22, Seite 62). Typischerweise besteht ein moderner Wärmetauscherturm aus vier bzw. fünf seriell nacheinander geschalteten Zyklonstufen. Die heißen Ofenabgase verlassen das Drehrohr und durchströmen die Zyklone dabei von unten nach oben. Die Zugabe des zu erwärmenden Rohmehls erfolgt stets im Gegenstrom von der obersten Zyklonstufe abwärts. Abhängig vom Abscheidegrad des Zyklons wird das zu erwärmende Gut vom aufsteigenden Gasstrom abgeschieden und fällt in die darunterliegende Zyklonstufe. Dieser sich stufenweise wiederholende Vorgang ermöglicht einen intensiven Wärmeaustausch zwischen dem heißen Ofenabgas und dem zu erwärmenden Brenngut.

Dabei wird das Rohmehl auf Temperaturen zwischen 950 - 1100°C vorgewärmt, bevor es dem nachgeschalteten Drehrohrofen aufgegeben wird [25, 26]. Nach dem Verlassen der obersten Zyklonstufe beträgt die Abgastemperatur ca. 300 – 400°C. Um die Wärmeenergie der Drehrohrofenabgase nach dem Verlassen des Zyklonwärmetauschers zu nutzen, werden die heißen Abgase für die Mahltrocknung des eingesetzten Rohmehls in der Rohmühle verwendet. Der Betrieb der Rohmühle ist dabei vorausgesetzt. Diese Betriebsart ist als Verbundbetrieb bekannt und wird ca. mit 90 – 95% der Ofenlaufzeit gefahren. Im Unterschied dazu, ist beim Direktbetrieb (ca. 5 – 10% der Ofenlaufzeit) die Rohmühle außer Betrieb (Rohmehlsilos sind gefüllt). Die heißen Ofenabgase werden daher nach dem Verlassen des Zyklonwärmetauschers direkt den Anlagen zur Abgasreinigung zugeführt. Eine Nutzung der Restwärme innerhalb des Wärmevershubes (SCR-Anlage) ist möglich.

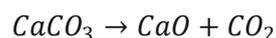
In den oberen Stufen des Zyklon-Wärmetauscherturms findet die vollständige Entwässerung des eingebrachten Rohmehls statt. Typische Prozesstemperaturen < 200°C reichen aufgrund des feinen Mahlgrads der Einsatzstoffe aus, um das oberflächlich gebundene Wasser zu verdampfen und das Rohmehl oberflächlich zu trocknen. Bei Temperaturen bis 400°C wird das sorptiv gebundene Wasser aus den Rohstoffen entfernt und diese zur Gänze getrocknet. Die eingebrachten Tonmineralien beginnen sich bei Temperaturen zwischen 400 - 750°C zu zersetzen, wobei es zur Bildung von Metakaolinit kommt [33].



Metakaolinit und andere im Rohmehl enthaltene Puzzolane zersetzen sich im Temperaturbereich von 600 - 900°C, wobei sie reaktionsfähige Oxidmischungen bilden.



Die Zersetzung des im Rohmehl enthaltenen Kalksteins ( $CaCO_3$ ) setzt bei Temperaturen von 600 - 1000°C ein. Hier kommt es zur Entsäuerung des Rohmehls durch Reaktion des Kalziumcarbonats unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ). Es bildet sich freier Kalk ( $CaO$ ), der in den folgenden Reaktionsschritten für die Bildung der Klinkerphasen verantwortlich ist.



Das eigentliche Brennen des zuvor kalzinierten Rohmehls erfolgt anschließend im nachgeschalteten Drehrohrofen. Ein Drehrohrofen ist ein zylindrisches Rohr mit einem negativen Neigungswinkel von ca. 3 - 4°. Abhängig vom Feuchtegehalt des eingebrachten Rohmehls (Trockenverfahren, Nassverfahren) ergeben sich Rohrlängen von 40 – 180m,

wobei für die meisten Anwendungen Ofenlängen von 40 – 80m mit einem Rohrdurchmesser von 4 – 7m benötigt werden (Trockenverfahren). Durch die negative Neigung des Ofenrohrs und einer kontinuierlichen Drehbewegung läuft das am Ofeneinlauf aufgebraute Gut der am unteren Ofenende positionierten Feuerungsanlage kontinuierlich entgegen. Dabei kommt es innerhalb des Ofens zur Ausbildung unterschiedlicher Temperaturzonen, die für eine kontinuierliche Erwärmung des Rohmehls verantwortlich sind. Für die finale Klinkerbildung sind Temperaturen von ca. 1450°C erforderlich, diese werden im Bereich der Sinterzone des Ofens erreicht. Verantwortlich sind Flammentemperaturen der Hauptbrennaggregate von 2000°C. Um eine optimale Klinkerphasenbildung zu gewährleisten, ist eine oxidierende Atmosphäre im Inneren des Ofens mit einem Sauerstoffgehalt von 2 – 5 Vol.-% erforderlich [27]. Die oxidierenden Bedingungen begünstigen jedoch die Bildung von Stickstoffmonoxid. Um den geforderten produktspezifischen Anforderungen des Portlandzementklinkers gerecht zu werden, wird trotz anfallender höherer Stickstoffoxidemissionen eine oxidierende Ofenatmosphäre aufrechterhalten. Die Verweilzeiten zur vollständigen Klinkerbildung sind in der Regel von der Rohmehlzusammensetzung und den zu erreichenden Produkteigenschaften abhängig. Sie betragen typischerweise zwischen 20 – 30 Minuten, für Spezialzemente bis zu mehr als 60 Minuten (Bor-Tonerde-Zementklinker). In der Sinterzone des Drehrohrofens beginnt das eingebrachte Rohmehl bei etwa 1300°C teilweise zu schmelzen und zu agglomerieren. Die sich dabei bildende schmelzflüssige Phase wird als Alit (Tricalciumsilikat) bezeichnet. Alit<sup>17</sup> ist die Hauptkomponente des fertigen Portlandzementklinkers (Abbildung 21, Seite 62). Bei einer Temperatur von 1450°C ist der Prozess der Alitbildung weitgehend abgeschlossen. Während der Sinterung kommt es zu einer Vergrößerung des Einsatzstoffes, auf ca. 0,5 – 5cm. Der glühende Portlandzementklinker verlässt das Drehrohr und wird dem Klinkerkühler übergeben. In diesen Rost-, Pendelrost-, Trommel-, Satellitenkühlern wird der glühende Mineralphasenbestand durch Umgebungsluft rasch auf Temperaturen < 100°C abgekühlt und damit mineralogische Gleichgewichte eingefroren. Dabei resultieren in etwa 1 – 5cm große, runde, fest erstarrte Granulate – der fertige Portlandzementklinker. Die richtige Kühlung des heißen Zementklinkers ist aus mineralogischer und verfahrenstechnischer Sicht entscheidend. Ein zu langsames Abkühlen würde eine unerwünschte Zersetzung des gebildeten Alits in Belit<sup>18</sup> begünstigen, dies gilt es durch rasches Abkühlen und dem „Einfrieren“ des Schmelzgleichgewichts zu vermeiden. Ein weiterer Vorteil eines schnellen Abkühlvorgangs ist das Auftreten von Spannungsrissen in den Klinkergranulaten, welche eine leichtere Mahlung zum Produkt ermöglichen.

<sup>17</sup> Alit (Tricalciumsilikat): bestimmt u.a. die Festigkeit des Portlandzements

<sup>18</sup> Belit (Dicalciumsilikat): bestimmt u.a. die Festigkeitsentwicklung im höheren Alter

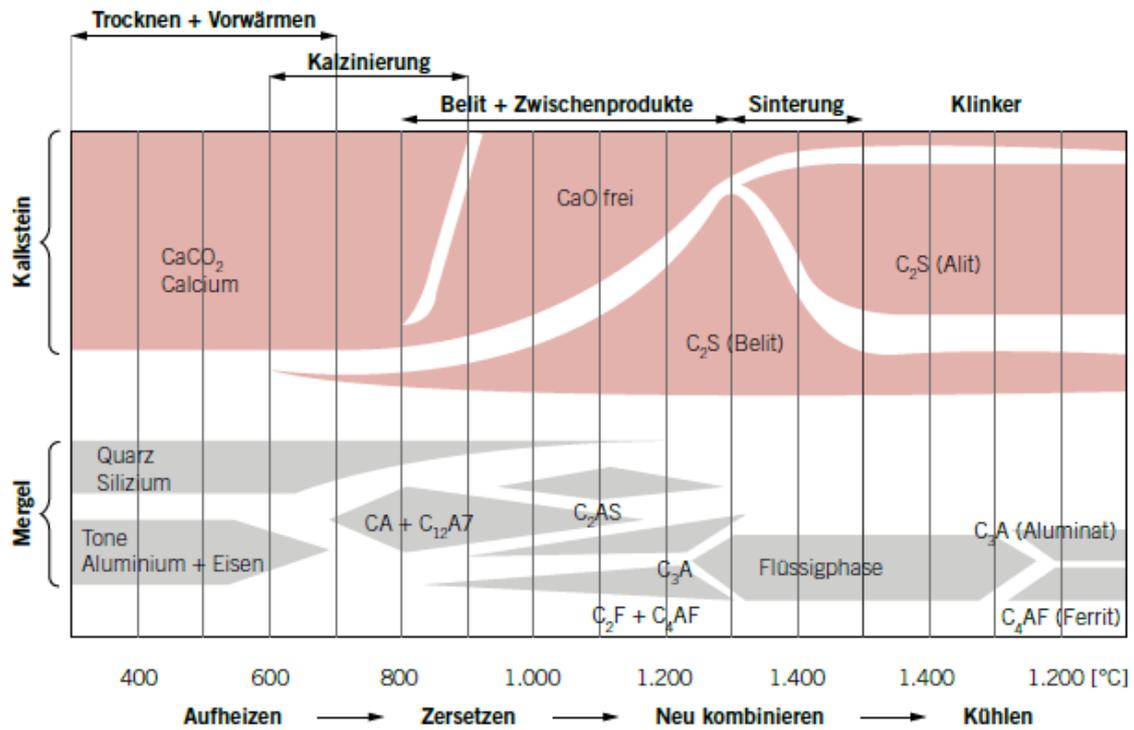


Abb. 21: Entstehung der Klinkerphasen in Abhängigkeit von den Einsatzstoffen und des Temperaturprofils im Drehrohrföfen [26]

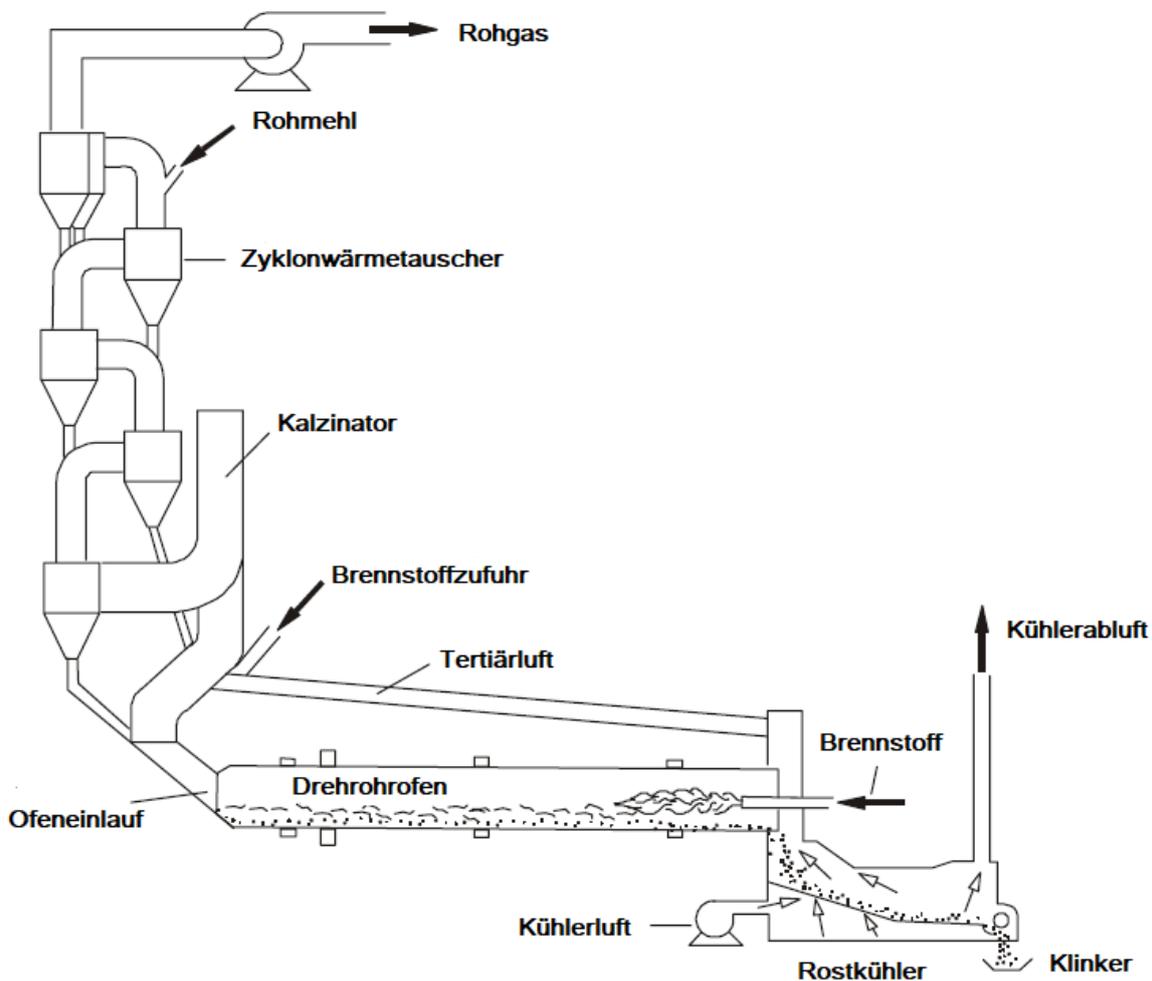


Abb. 22: Drehrohrföfen mit Zyclonwärmetauscher, Vorkalzinators und Tertiärluftleitung [18]

Bei der Herstellung von Zement fallen neben Schadgasemissionen auch Staub (abgasgetragene Feststoffteilchen) als weiterer Schadstoff an. Diese umweltrelevanten Schadstoffe bilden sich hauptsächlich beim Klinkerbrennprozess, bei der Wärmebehandlung im Zyklonwärmetauscher und im Mühlenbereich.

Die Stickstoffoxidemissionen im Abgasstrom eines Zementwerkes (pyrogene Anlagenteile) bestehen zu mehr als 95% aus der Schadstoffkomponente NO. Aufgrund der großen Abgasvolumenströme reicht die Zeit nicht aus um NO innerhalb der Abgasrohrleitungen nach Bodenstein<sup>19</sup> vollständig zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren, dies geschieht erst in der freien Atmosphäre.

Durch die Vorkalzinierung des eingebrachten Rohmehls, sollte es zu einer günstigeren thermischen Wärmenutzung aus den verfeuerten Brennstoffen und zu einem höheren Gesamt-Anlagenwirkungsgrad aufgrund geringerer Abstrahlungsverlusten am Drehrohr kommen. Der Einsatz eines Kalzinators vervollständigt die Decarbonatisierung der carbonatischen Rohmehlbestandteile vor Eintritt des Rohmehls in das Drehrohr. Eine damit verbundene Verkürzung der Drehrohrofenlängen führt zu geringeren Abstrahlungsverlusten und begünstigt damit die Wärmebilanz. Ein weiterer Vorteil der dem Drehrohrofen vorgelagerten Vorkalzinierung des Brenngutes besteht darin, einen gleichmäßigeren Ofenbetrieb zu realisieren. Dieser ist mitverantwortlich für das Erreichen eines geringeren Brennstoffenergieverbrauchs und den damit gekoppelten Emissionslasten.

## 7.1 Maßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung in der Zementherstellung

Die Ursache für das Auftreten von NO<sub>x</sub>-Emissionen bei der Herstellung von Zement liegt an den prozessbedingt hohen Temperaturen zur Bildung der Klinkerphasen. Der zementherstellende Prozess ist ein Hochtemperaturprozess, bei dem Flammentemperaturen von über 2000°C zur vollständigen Sinterung des Portlandzementklinkers vorausgesetzt werden. Der Bildungsmechanismus der thermischen Stickstoffoxide ist somit maßgebend. Ein weiterer Grund für die hohen Stickstoffoxidlasten ist die Notwendigkeit einer oxidierenden Atmosphäre im Ofeninneren, um eine möglichst vollständige Klinkerbildung durch das eingesetzte Rohmehl zu ermöglichen. Die dabei gebildete Menge an thermischem NO ist sowohl von der Temperatur der Flammen- und Kalzinierungszone, als auch vom Sauerstoffgehalt der Ofenatmosphäre abhängig. Dies gilt ebenfalls für die Bildungsgeschwindigkeit des Luftschadstoffs, denn mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Sauerstoffgehalt steigt zugleich deren Bildungsgeschwindigkeit. Daher ist es von besonderem Interesse den Sauerstoffgehalt in der Ofenatmosphäre auf ein Optimum zu

<sup>19</sup> Bodenstein:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

regeln. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen sollte die Minderung der anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen vor allem durch das Implementieren primärer Minderungstechniken vollzogen werden. Folgende primäre Minderungstechniken finden zur Senkung der Stickstoffoxidemissionslasten bei der Herstellung von Portlandzementklinker Anwendung:

- Prozessoptimierung (MSR)
- NO<sub>x</sub>-arme Brenner
- Gestufte Verbrennung
- Flammenkühlung durch Verwendung von Sekundärbrennstoffen
- Zentrale Feuerung in der Ofenmitte (Sinterzone)
- Verwendung von Mineralisatoren (CaF<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) im Rohmehl um u.a. die Sintertemperatur herabzusetzen

Die Bildung der Stickstoffoxidfracht im zementherstellenden Prozess unterliegt denselben Gesetzmäßigkeiten wie sie bereits im Allgemeinen Teil dieser Arbeit beschrieben wurden. Trotz alledem bietet die Zementherstellung einige spezifische Besonderheiten bezüglich der Minderung der anfallenden Emissionslasten.

Im zementherstellenden Prozess ist die Minderung der anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen durch das Einbringen von primären Maßnahmen vorzuziehen. Hierzu zählen die prozessintegrierten oben genannten Techniken. Sollte es durch diese nicht möglich sein die gesetzlich geforderten Emissionshöchstwerte dauerhaft einzuhalten, ist auf sekundäre Minderungstechniken zurückzugreifen. Für beide gilt, dass neben den Anschaffungskosten die laufenden Betriebskosten stets zu berücksichtigen sind.

### 7.1.1 Primäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen

#### Emissionsminderung durch Prozessoptimierung

Eine einfache und zugleich sehr effiziente Primärmaßnahme zur Minderung der anfallenden Stickstoffoxidemissionen im zementherstellenden Prozess ist das Homogenisieren und Vergleichmäßigen des Ofenbetriebs. Dieser muss jedoch für jede Anlage (und Anlagenbetrieb) gesondert und individuell erarbeitet werden, um neben einer Optimierung des Ofenbetriebs eine Minderung der eingesetzten Brennstoffe und letztendlich eine Minderung der anfallenden Emissionslasten zu erreichen. Eine weitgehende Homogenisierung der Einsatzstoffe, sowie eine gleichmäßige Dosierung der Brennstoffe führen in Kombination mit einer entsprechenden Prozessregelung zur Vermeidung von ungewollten Temperaturspitzen und den damit einhergehenden günstigen Bedingungen zur Bildung von thermischem NO.

Ein erster Ansatz zur Optimierung des Ofenbetriebs besteht darin den Luftüberschuss im Drehrohr zu senken. Dies hat ohne Verschlechterung der zu erzielenden Produktqualität des Portlandzementklinkers zu erfolgen. Weitere Möglichkeiten ergeben sich hinsichtlich einer Vergleichmäßigung und Kontinuität des stationären Ofenbetriebs, durch die Optimierung der Steuer- und Regelungstechnik, sowie einer gleichmäßigen Brennstoffzufuhr. Unterschiedliche Lastzyklen gilt es zu vermeiden, da sich diese negativ auf die Qualität der Feuerung auswirken können. Einen weiteren Regelparameter liefert das Einbringen von unterschiedlichen Volllast- und Teillastzyklen, wodurch gegenwärtig eintretende negative Auswirkungen auf die Emissionslasten abgefedert werden können. Gleiches gilt für die Verfeuerung der eingesetzten Brennstoffe. Die österreichische Zementindustrie setzt im hohen Maß auf den Einsatz von Ersatzbrennstoffen. Ein damit verbundener Nachteil ist ihre stoffliche Inhomogenität und infolge schwankende Heizwerte, sowie eine unregelmäßige Wärmeabgabe der Flamme an das zu erwärmende Rohmehl. Ebenso gilt es die Temperaturen und die Verweildauer des Rohmehls im Drehrohr an die geforderten Produkteigenschaften anzupassen. So muss das Überbrennen des Zementklinkers vermieden werden, sowie der Energieinput durch Senken der Flammentemperatur produktspezifisch verringert werden. Ein größerer emissionsmindernder Beitrag wird in der Regel durch die thermische Nutzung der in der Abwärme enthaltenen Energie gewonnen. So hat sich die Vorkalzinerung des Rohmehls in Heißgas-Zyklonwärmetauschern als zweckmäßig erwiesen und gilt als aktueller Stand der Technik jedes neu errichteten Zementwerks. Es ist notwendig ein optimiertes Anlagenkonzept für den zementherstellenden Prozess zu entwickeln, welches auf die Minderung der anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen ausgelegt ist. Aus der Sicht der modernen Luftreinhalte-technik ist eine stufenweise Anwendung von Einzelmaßnahmen (Primär- und Sekundärmaßnahmen) zweckmäßig, wobei primäre Minderungsmaßnahmen in erster Linie aus Kostengründen vorzuziehen sind. Es ist darauf zu achten, keine unerwünschten Emissionen durch eine Erhöhung des Energieverbrauchs der Anlage zu bewirken. Dies gilt ebenfalls in Hinblick auf die Anlagensicherheit sowie die zu erzielende Produktqualität. Eine Minderung der Schadstofflast unter den vom Gesetzgeber geforderten Grenzwert darf nicht auf Kosten der Produktionssicherheit gehen.

Auch in der Zementindustrie ist es möglich, über die Stöchiometrie der Verbrennung einen Einfluss auf die verbrennungsbedingt resultierenden gasförmigen Schadstoffemissionen zu nehmen. Eine Senkung des Luftüberschusses im Bereich der Primärfeuerung ist jedoch nur bei einem sehr gleichmäßigen Ofenbetrieb möglich. Da für eine optimale Verklinkerung des Rohmehls stets eine oxidierende Ofenatmosphäre erforderlich ist, muss prozessbedingt mit Luftüberschuss gearbeitet werden. Erschwerend kommen die Inhomogenität der Prozessführung, sowie Abweichungen der Rohmehlzusammensetzungen und des

Luftmassenstroms hinzu, welche zu Änderungen des Flammenverhaltens und dadurch zur Stöchiometrie der Verbrennung führen. Eine mögliche Minderung und Unterbindung der Bildung von thermischen NO ist in erster Linie durch eine langsame Mischung des Brennstoffs und dem freien Sauerstoff aus der atmosphärischen Verbrennungsluft zu erreichen [25]. Daraus resultiert eine unterstöchiometrische Verbrennung der flüchtigen Bestandteile der verfeuerten Brennstoffe.

Um die Effektivität dieser primären Minderungstechnik bestmöglich zu nutzen, werden möglichst geringe Mengen an Primärluft sowie eine hohe Brennstoffkonzentration veranschlagt. Die für den vollständigen Ausbrand der eingesetzten Brennstoffe benötigte Sekundärluft wird erst im Anschluss an die vollständige Entgasung der festen Brennstoffe beigemischt. Das Ziel der Verbrennungsführung ist es, möglichst kurze Verweilzeiten in den kritischen Hochtemperaturbereichen der Flammen zu generieren. Diese haben letztendlich großen Einfluss auf den NO<sub>x</sub>-Bildungsmechanismus.

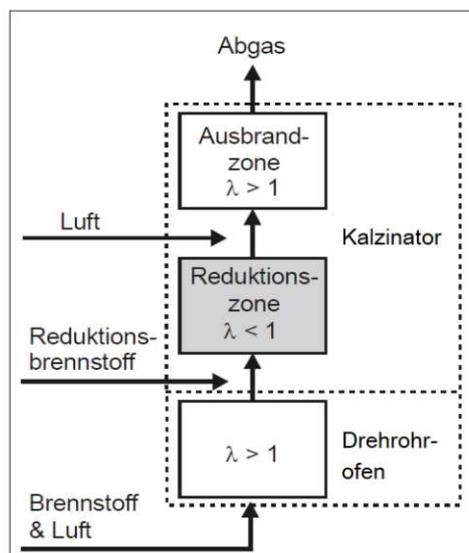
### Flammenkühlung

Das Ziel einer technischen Flammenkühlung ist es, die Temperatur in der reduzierenden Verbrennungszone zu senken und gleichzeitig die Bildung und Konzentration von Hydroxyl-Radikalen (OH-Radikalen) zu erhöhen [6]. Dies kann einen positiven Effekt auf die Minderung von thermischen Stickstoffoxiden in der Brennzone haben (siehe Kapitel 3.2.2 „Rückreaktion NO zu N<sub>2</sub>“, Seite 20). Eine Flammenkühlung lässt sich bei sämtlichen Ofentypen in der Zementindustrie anwenden. Die Umsetzung ist durch die gezielte Zugabe von Wasser in den Brennstoff, oder direkt über Wassereindüsung in die Flamme, möglich. Die Gestaltung eines Eindüseverfahrens ist von den physikalischen Eigenschaften des Fluids und des Brennstoffs abhängig.

Durch den Einsatz und die Verwendung von Sekundärbrennstoffen (Abfallstoffen) im zementherstellenden Prozess ergeben sich besondere Gegebenheiten, welche Einfluss auf die Bildungsmechanismen der Stickstoffoxide haben. Da der Feuchtegehalt einiger ausgewählter Sekundärbrennstoffe höher ist, als es beispielsweise bei fossilen Steinkohlen oder Erdgas der Fall ist, kommt es durch die enthaltene Wasserbeladung zu Effekten, vergleichbar mit einer Flammenkühlung. Der zusätzliche Wärmebedarf, der für die Verdampfung des eingebrachten Wassers benötigt wird, verursacht jedoch einen höheren Brennstoffverbrauch, wodurch die Energieeffizienz der Ofenanlage sinkt. Der höhere Anteil an Wasserdampf in der Ofenatmosphäre kann zudem negative Auswirkungen auf die Produkteigenschaften des Portlandzementklinkers haben [27]. Mit dieser primären Minderungstechnik lassen sich Stickstoffoxid-Minderungsraten von bis zu 10% realisieren [35].

## Stufenverbrennung

Das Ziel der gestuften Verbrennung ist eine optimale Klinkerphasenbildung bei einem möglichst geringen Schadstoffaufkommen im Abgasstrom. Das Konzept der zweistufigen Verbrennung scheidet im zementherstellenden Prozess aufgrund des geforderten Luftüberschusses im Drehrohr als primäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahme aus, da sich eine reduzierende Ofenatmosphäre negativ auf die Produktqualität des Klinkers auswirken würde. Durch Adaptionen kann das Verbrennungskonzept jedoch dreistufig in den Klinkerbrennprozess eingebunden werden (Abbildung 23). Beschränkungen gibt es allerdings, da sich diese primäre Minderungstechnik nur bei Ofenanlagen mit Vorkalzinators integrieren lässt. In Zyklonwärmetauschern ohne Vorkalzinators wäre der Aufwand für eine Modifikation der Anlage beträchtlich [27, 35].

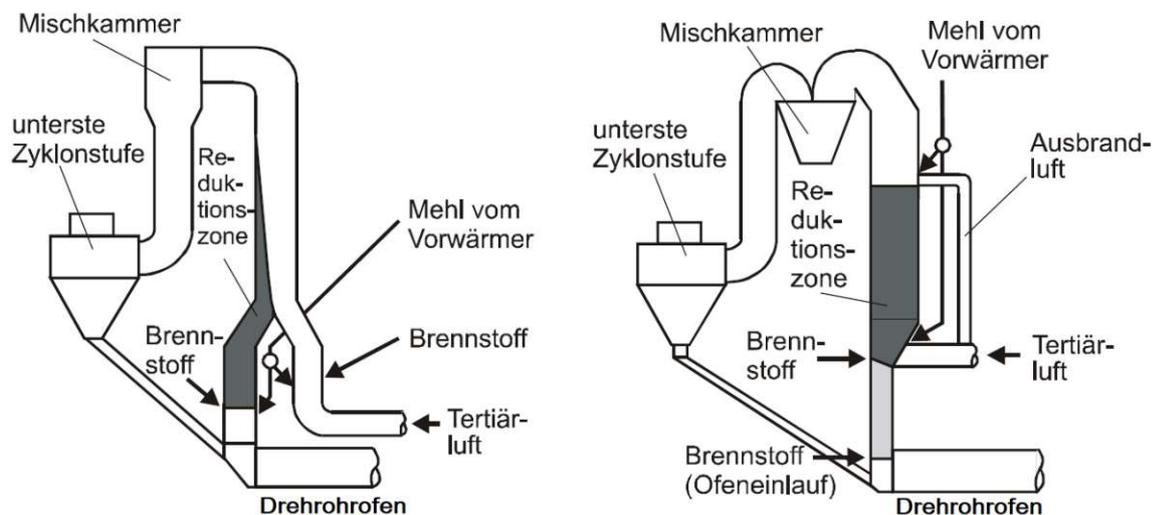


**Abb. 23: Dreistufige Verbrennungsführung im Drehrohr mit vorgeschaltetem Kalzinators [18]**

Durch eine Aufteilung der Brennstoffmassenströme und der Verbrennungsluftströme lässt sich eine Stufung des Verbrennungsprozesses realisieren. Das Ziel der gestuften Verbrennung besteht darin, örtlich begrenzte Bereiche im Inneren des Drehrohrs zu schaffen, in denen entweder oxidierende oder reduzierende Bedingungen vorherrschen, um so Einfluss auf die Bildungsmechanismen der Schadstoffe nehmen zu können, oder die bereits gebildeten Schadstoffe im Abgas zu reduzieren. Der Ofeneinlauf des Drehrohrs, bzw. die erste Stufe des Kalzinators, haben sich hierbei als zweckmäßig für das zusätzliche Einbringen eines „Reduktionsbrennstoffes“ erwiesen. So ist sichergestellt, dass keine negativen Einflüsse auf die gewünschte Produktqualität des Zementklinkers durch eine reduzierende Atmosphäre im Drehrohr resultieren. In der Hauptfeuerung des Drehrohr-ofens wird durch Luftüberschuss eine oxidierende Ofenatmosphäre geschaffen. Hierbei ist das primäre Ziel, oxidierende Bedingungen im Inneren des Drehrohrs zu schaffen

und gleichzeitig die geforderten Temperaturen für das Sintern des eingebrachten Rohmehls sicherzustellen. Der NO-Bildung wird dabei nicht gezielt entgegengewirkt, es kommt daher sowohl zur Bildung von Brennstoff-NO, als auch von thermischem NO. Um die NO<sub>x</sub>-Emissionen dennoch gering zu halten, ist es erforderlich, einen Reduktionsbrennstoff bei unterstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen in den Prozess einzubringen. So ist es möglich, bereits gebildete Stickstoffoxide zu reduzieren, sowie die Neubildung von NO bei der Umsetzung des eingebrachten Reduktionsbrennstoffs zu unterbinden. Um einen vollständigen Ausbrand des eingebrachten Brennstoffes zu erreichen, ist ein sekundärer Luftstrom erforderlich. So gelingt es anschließend bei Luftüberschuss nicht umgesetzten Brennstoff bei relativ niedrigen Temperaturen energetisch zu verwerten. Die dabei anfallende Wärmeenergie wird für die zusätzliche Trocknung und Vorkalzierung des eingebrachten Rohmehls verwendet und so im Prozess nutzbar gemacht. Die Prozessführung der stufenweisen Verbrennung im Kalzinator erschwert aufgrund der anfallend niedrigeren Prozesstemperaturen die Bildung von thermischem NO. Dadurch kommt dem Mechanismus der Brennstoff-NO-Bildung eine gesonderte Rolle zu.

Im zementerzeugenden Prozess sind unterschiedliche Varianten dieser primären Minderungsmaßnahme möglich, welche sich hinsichtlich der baulichen Anordnung der sekundären Brennstoffzugabe unterscheiden (Abbildung 24, links).



**Abb. 24: Brennstoff-Aufgabemöglichkeiten bei der mehrstufigen Verbrennung im Drehrohrofen mit vorgeschaltetem Kalzinator [18]**

So ist es möglich, den zusätzlich eingebrachten Reduktionsbrennstoff in zwei Teilströme zu splitten. Ein Teilstrom wird durch die gezielte Zufuhr eines tertiären Luftstroms überstöchiometrisch umgesetzt, wohingegen der zweite Brennstoffteilstrom im Auslauf des Ofenstrangs unter Sauerstoffmangel unterstöchiometrisch verbrannt wird. Die Verbrennungszone des unterstöchiometrisch umgesetzten Brennstoffs im Auslauf des Ofenstrangs stellt hierbei die Reduktionszone der gestuften Verbrennung dar.

Der sauerstoffreichere tertiäre Luftstrom wird mit dem sauerstoffarmen zusammengeführt, wodurch es prozessbedingt zu einer Durchmischung und einer gezielten Minderung der im Abgasstrom enthaltenen NO<sub>x</sub>-Lasten durch Reduktionsreaktionen kommt. Eine zusätzlich installierte Mischkammer sorgt für einen möglichst vollständigen Ausbrand des eingebrachten Brennstoffs.

Eine weitere im zementherstellenden Prozess zur Anwendung kommende Verfahrensordnung ist ebenso durch eine zweistufige Brennstoffzufuhr charakterisiert, wobei ein Teil des zusätzlich eingebrachten Reduktionsbrennstoffs direkt am Ofeneinlauf zugegeben und umgesetzt wird (Abbildung 24 rechts, Seite 70). Dabei stellt sich am Ofeneinlauf eine reduzierende Atmosphäre ein. Die Temperaturen am Ofeneinlauf liegen dabei bereits bei ca. 1100°C und damit deutlich höher als im Kalzinator. Der restliche eingebrachte Brennstoff wird direkt in den Kalzinator bei gleichzeitiger Zugabe von Tertiärluft zugegeben, wodurch der geforderte Brennstoffausbrand in der Mischkammer sichergestellt wird.

Der Bildungsweg des thermischen NO<sub>x</sub> ist im zementherstellenden Prozess maßgebend. Der Stellenwert des brennstoffgebundenen NO<sub>x</sub> hat in der Hauptfeuerung eine untergeordnete Rolle, ist aber dennoch nicht zu vernachlässigen, da der Stickstoffgehalt je nach den eingesetzten Brennstoffen stark variieren kann. Allgemein gilt, dass Ofensysteme mit Zweitfeuerung und der dafür typischen Temperaturen < 1000°C einen erheblich größeren Anteil an Brennstoff-NO<sub>x</sub> an den gesamten NO<sub>x</sub>-Emissionen haben. Dennoch ist es durch das Implementieren dieser Primärmaßnahme möglich, NO<sub>x</sub>-Emissionswerte < 450 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> im kontinuierlichen Dauerbetrieb zu erreichen [34, 35].

### **Mineralisatoren in der Klinkererzeugung (Flussmittel)**

Durch die gezielte Zugabe von Mineralisatoren ist es möglich die benötigten Temperaturen zur Ausbildung der gewünschten Klinkerphasen in der Sinterzone herabzusetzen. Als gängiger Mineralisator hat sich in der Zementindustrie der Einsatz von Kalziumfluorid (CaF<sub>2</sub>) als Additiv erwiesen [26, 27]. Das Absenken der Brennertemperatur führt dabei zu einer direkten Minderung der thermischen NO<sub>x</sub>-Bildung in der Flammenfront. Jedoch ist bei einer übermäßigen Zugabe von Mineralisatoren mit weiteren potenziellen Schadstoffemissionen zu rechnen. So auch im Fall von Kalziumfluorid. Hier kann es zu einem erhöhten Aufkommen von Fluorwasserstoff-Emissionen (HF) kommen, dies gilt es zu verhindern [34, 35]. Abhängig von der Ofenfeuerung und den eingesetzten primären Minderungsmaßnahmen lassen sich bei der Verwendung von Mineralisatoren, Schadstoffminderungen von etwa 10 – 15% realisieren [35].

## 7.1.2 Sekundäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen

Um die Reglements des Gesetzgebers erfüllen zu können, sind für den zementherstellenden Prozess neben den zuvor genannten primären Minderungsmaßnahmen zusätzlich sekundäre Schadstoffminderungstechniken gefordert. Wie bereits im Allgemeinen Teil dieser Arbeit beschrieben, haben sich hierfür die beiden Reduktionsverfahren der selektiv katalytischen Reduktion (SCR), sowie die selektiv nichtkatalytische Reduktion (SNCR) als zweckmäßig erwiesen. Dies ist auch im zementherstellenden Prozess der Fall und gegenwärtig als Stand der Technik zu sehen. Seit mittlerweile über 15 Jahren ist es in der österreichischen Zementindustrie üblich im Abgas enthaltene Stickstoffoxidfraktionen selektiv nicht katalytisch zu reduzieren. In Kombination mit den oben genannten primären Minderungsmaßnahmen, einer geeigneten Auswahl an Brennstoffen und der unterstöchiometrischen Zugabe von NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel ist es sektoral gelungen, ein NO<sub>x</sub>-Emissionsniveau von ca. 280 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> bei einer Bezugssauerstoffkonzentration von 10 Vol.-% im kontinuierlichen Dauerbetrieb zu erreichen [24].

### SNCR-Verfahren

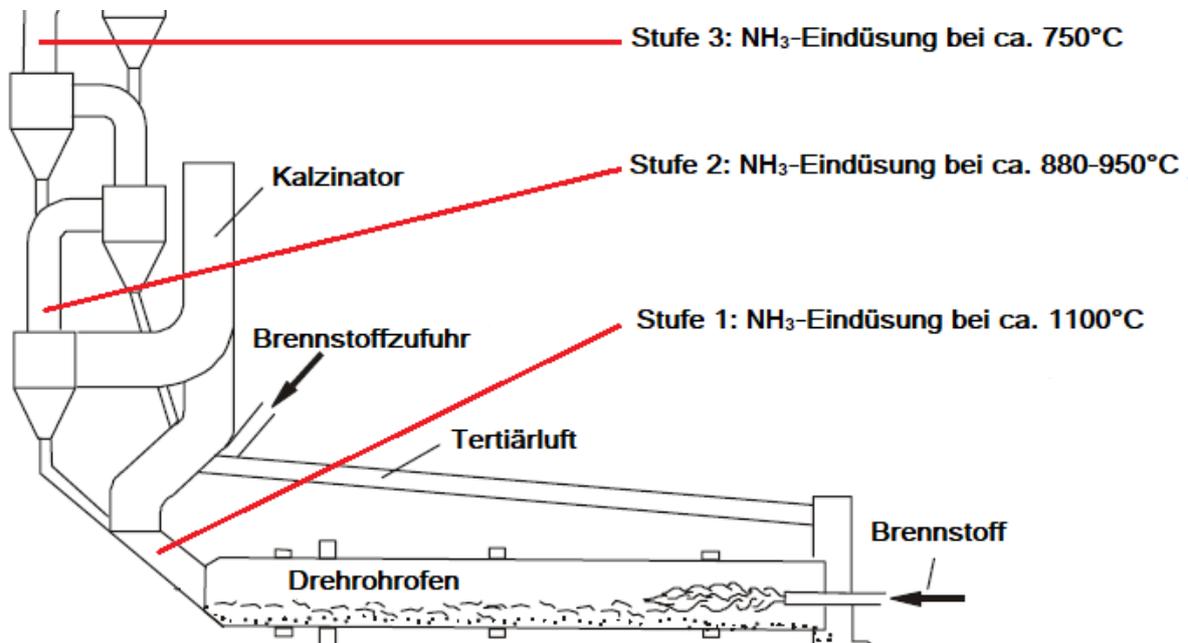
Für eine optimale Schadstoffminderung durch die selektiv nichtkatalytische Reduktion sind Abgastemperaturen zwischen 850 - 1000°C gefordert. Im zementherstellenden Prozess haben Anlagen mit Rohmehlvorwärmung im Wärmetauscherturm dieses Temperaturfenster stets im unteren Anlagenbereich, zwischen dem Drehrohr und der untersten Zyklonstufe des Wärmetauschers. Daher hat es sich als zweckmäßig erwiesen das Reduktionsmittel in diesem Bereich in das Abgas einzudüsen (Abbildung 25, Seite 72). Durch das sehr hohe Staubaufkommen im Inneren der Ofenanlage ist neben dem Einhalten des geforderten Temperaturoptimums, ein besonderes Augenmerk auf die Verteilung des Reduktionsmittels im Kanalquerschnitt, sowie auf die optimale Dosiermenge zu legen [27]. Abhängig von der Menge, sowie den Umsetzungsraten des eingebrachten Reduktionsmittels, kann es bei der SNCR zu erheblichen sekundäre Ammoniakemissionen kommen. Dies ist vor allem einer zu geringen Prozesstemperatur, oder einem zu hoch eingestellten Verhältnis von NH<sub>3</sub>/NO geschuldet. Weiters gilt es zu beachten, dass Ammoniumverbindungen bei ungünstigen Prozessbedingungen adsorptiv an das Rohmehl gebunden werden können und das Reduktionsmittel so teilweise aus dem Vorwärmerturm ausgetragen wird [35]. Der ammoniumhaltige Rohmehlstaub gelangt über den Gasstrom in die Rohmühle (Mahltröcknungsanlage), wo es zu NH<sub>3</sub>-Anreicherungen im Rohmehl kommt. Bei erneutem Einbringen des angereicherten Rohmehls in die Wärmetauscher kommt es abermals zur Freisetzung und führt somit zur Ausbildung eines inneren Kreislaufs (Verbundbetrieb). Beim Direktbetrieb wird das NH<sub>3</sub>-beladene Rohmehl aus dem Prozess teilweise ausgetragen und kann dadurch zu einer Erhöhung der NH<sub>3</sub>-Emissionen über den Abgasstrang (NH<sub>3</sub>-Schlupf)

führen [36]. Eine zusätzliche Herausforderung ist durch die Adsorption des eingebrachten Ammoniaks an die prozessbedingte Staublast gegeben. So ist es möglich, dass adsorptiv gebundenes NH<sub>3</sub> ungewollt in heißere Bereiche des Drehrohrofens gelangt und dort zu N<sub>2</sub>, NO und NO<sub>2</sub> verbrennt.

Um der Gefahr der Verstopfung der NH<sub>3</sub>-Einspritzdüsen entgegenzuwirken, ist es erforderlich das eingesetzte Reduktionsmittel mit einem möglichst hohen Austrittsimpuls in das Rauchgas zu transferieren. Durch den Einsatz von Druckluftbläsern wird Staubansammlungen an den NH<sub>3</sub>-Einspritzdüsen entgegengewirkt. Eine feine NH<sub>3</sub>-Zerstäubung ergibt obendrein eine relativ gute Vermischung zwischen Reduktionsmittel und dem zu reinigenden Rauchgas. Ebenso wichtig ist eine variable und intelligente Volumenstrom-Regelung der Reduktionsmittelaufgabe, da durch eine möglichst geringe Reduktoraufgabe der bestmögliche Umsatz erzielt werden soll. Es ist daher primär Wert auf die Steuerung und Regelung der aktuell erforderlichen NH<sub>3</sub>-Menge zu legen, um die festgelegten Grenzwerte von NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub> im Abgas sicher einhalten zu können. Dies verlangt ein komplexes Zusammenspiel aus den maximal zulässigen NO<sub>x</sub>-Emissionen bei minimalem NH<sub>3</sub>-Einsatz und dem Einhalten der vom Gesetzgeber geforderten Emissionsgrenzwerte, die kontinuierlich erfasst und abgeglichen werden müssen. So ist es möglich, bei minimalem Verbrauch des Reduktionsmittels die bestmöglichen NO<sub>x</sub>-Umsatzraten zu erzielen. Schwierigkeiten sind dadurch gegeben, dass die NO<sub>x</sub>- und NH<sub>3</sub>-Emissionserfassung oft erst am Kamin durchgeführt wird. Daher liegt zwischen der Reduktionsmittelaufgabe und der Emissionserfassung ein größerer Zeitraum. Dieser Umstand hat negative Auswirkungen auf die Prozessregelung, da erst verspätet auf Änderungen im Prozess reagiert werden kann.

Das Einbinden der SNCR-Minderungstechnik in Zementwerken, die über eine gestufte Verbrennung im Kalzinator verfügen, gestaltet sich in der Regel schwierig. Aufgrund der oxidierenden Atmosphäre vor der sekundären Verbrennungsstufe und der anschließend reduzierenden Atmosphäre, ergeben sich neue Herausforderungen hinsichtlich Temperatur, Verweilzeit und der notwendigen Atmosphäre in der Reaktionszone. Es hat sich gezeigt, dass beim Einbringen des Reduktionsmittels in die Reduktionszone die Verweilzeiten im geforderten Temperaturbereich von 850 – 1050°C nicht mehr ausreichen und eine signifikante Reduktion von NO<sub>x</sub> nicht mehr möglich ist [35, 36]. Folglich resultiert ein erhöhter NH<sub>3</sub>-Schlupf, welcher zusätzlich die Emissionsbilanz verschlechtert. Des Weiteren ist ein Eindüsen des Reduktionsmittels in die Oxidationszone der Verbrennung ebenfalls kritisch zu sehen, da es aufgrund niedriger Verbrennungstemperaturen zu einer nicht vollständigen Verbrennung des zusätzlich eingebrachten Brennstoffs und zu einem Anstieg von CO-Emissionen kommen kann, was es ebenfalls zu verhindern gilt.

Der alleinige Einsatz des SNCR-DeNO<sub>x</sub>ing reicht in Anlagen der Zementindustrie mitunter nicht aus, um die geforderten NO<sub>x</sub>-Grenzwerte dauerhaft einhalten zu können, sodass an ihrer Stelle SCR-DeNO<sub>x</sub>ing-Anlagen in den Abgasstrom implementiert werden müssen.



**Abb. 25:** Mögliche Implementierung der SNCR-Technik in den zementherstellenden Prozess [64]

### SCR-Verfahren

Die SCR-Technik findet im Kraftwerkswesen und bei Müllverbrennungsanlagen großtechnische Anwendung. In der Zementindustrie hat sie trotz großem NO<sub>x</sub>-Minderungspotential gegenwärtig einen relativ geringen Stellenwert. Dem möchte die österreichische Zementindustrie entgegenwirken und hat es sich daher zur Aufgabe gemacht, diese sekundäre Minderungstechnik maßgebend im zementherstellenden Sektor zu etablieren. Mit der Hilfe von Pilotanlagen gelang es mittlerweile in drei Zementwerken SCR-Reaktoren zu implementieren [16, 31]. Die katalytische Reduktion der im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide erfolgt unter Zuhilfenahme des Reduktionsmittels Ammoniak (aus wässrigen Harnstofflösungen oder Ammoniakwasser). Durch den Katalysator ist es möglich, das optimale Temperaturfenster für die Umsetzungs- und Abbaureaktion der Schadstoffkomponenten auf ein Temperaturniveau von 300 - 400°C herabzusetzen. Diese Abgastemperaturen herrschen am gaseitigen Austritt des Vorwärmerturms, wodurch es sich als zweckmäßig erwiesen hat, den Katalysator hier zu stationieren (Abbildung 26, Seite 74). Die möglichst stöchiometrische Eindüsung des Reduktionsmittels erfolgt vor der ersten Katalysatorlage, sodass der eingedüste Ammoniak in den Mikroporen des Katalysators adsorptiv aufgenommen wird. Durch den Einsatz eines Katalysators zur Reduktion der im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide ist es möglich 85 – 95% des NO<sub>x</sub> bei einem geringen NH<sub>3</sub>-Schlupf von < 5 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> zu mindern [16].

Die Nutzung eines Katalysators ist in der Zementherstellung wegen den sehr hohen Staubkonzentrationen im Rohgas von  $> 100 \text{ g/m}^3 (V_n)_{tr}$  stets kritisch zu sehen, da die Katalysatorelemente leicht verstopfen können, was zu einem ungewollt hohen Druckverlust im System führen kann. Ein erhöhtes Aufkommen an staubgetragenen Katalysatorgiften kann ebenfalls ein Nachteil dieser Technik sein. Als Folge ist eine ständige Reinigung des Katalysators u.a. mittels Staubbläsern erforderlich, wobei bereits verstopfte Kanalsysteme nur äußerst aufwändig zu reinigen sind. Aufgrund dessen haben sich im zementherstellenden Prozess die beiden anlagentechnischen Katalysatoranordnungen der Low-Dust- und Tail-End-Schaltung als vorteilhaft erwiesen (Abbildung 27, Seite 74). Sie unterscheiden sich, wie zuvor beschrieben (siehe Kapitel 6.2.2, „SCR-DeNOx von Stickstoffoxiden“, Seite 45), im Einbauort des Katalysators im Abgasstrang. Der Vorteil der Low-Dust-Schaltung ist, dass das Staubaufkommen im Katalysator durch die vorgeschaltete Entstaubungsanlage auf ein Minimum abgesenkt wird und so ein übermäßiger Verschleiß, bzw. ein Verstopfen der Katalysatorelemente verhindert wird. Nachteilig ist jedoch, dass ein Wiederaufheizen des Abgasstroms auf die Betriebstemperatur des Katalysators erforderlich ist, wodurch ein höherer Energieverbrauch und zusätzliche Betriebskosten anfallen.

Durch das hohe Staubaufkommen im Inneren des Katalysators sind sehr hohe Anforderungen bezüglich der Standzeit und Verschleißsicherheit zu setzen. Sowohl die Bauform, als auch die chemische Zusammensetzung des Katalysatormaterials stellen besondere Herausforderungen für den Einsatz im zementherstellenden Prozess dar. So ist es nur bedingt möglich, einen für andere Industriezweige ausgelegten Katalysator für den Betrieb in einem Zementwerk zu verwenden [15]. Der Katalysator im High-Dust Betrieb ist einem hohen Staubeintrag bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten ausgesetzt, wodurch eine hohe mechanische Beständigkeit gegenüber oberflächlichem Abrieb gefordert ist. Weiteres ist für den High-Dust Betrieb ein integriertes Entstaubungssystem erforderlich, um ein Verstopfen der Kanalquerschnitte sowie Aktivitätsverluste der katalytisch aktiven Oberfläche zu vermeiden. Die Reinigung der belegten Katalysatoroberfläche hat automatisch in kontinuierlichen Intervallen durch das Einblasen von Druckluftimpulsen zu erfolgen (Staubbläser).

Bei der Verwendung von Katalysatoren im zementherstellenden Prozess ist mit einem erhöhten Aufkommen von schädlichen Substanzen zu rechnen, welche eine Deaktivierung der Promotoren bewirken können. Thallium, Quecksilber sowie weitere potentiell schädliche leichtflüchtigere Stoffe können sowohl über die verwendeten Rohstoffe, als auch die eingesetzten Ersatzstoffe in das Ofensystem gelangen und über den Abgasstrom zum Katalysator befördert werden. Diese Schadstoffe stellen vor allem in Hinblick auf die Implementierung der SCR-Technik in der Zementindustrie einen wesentlichen Faktor dar.

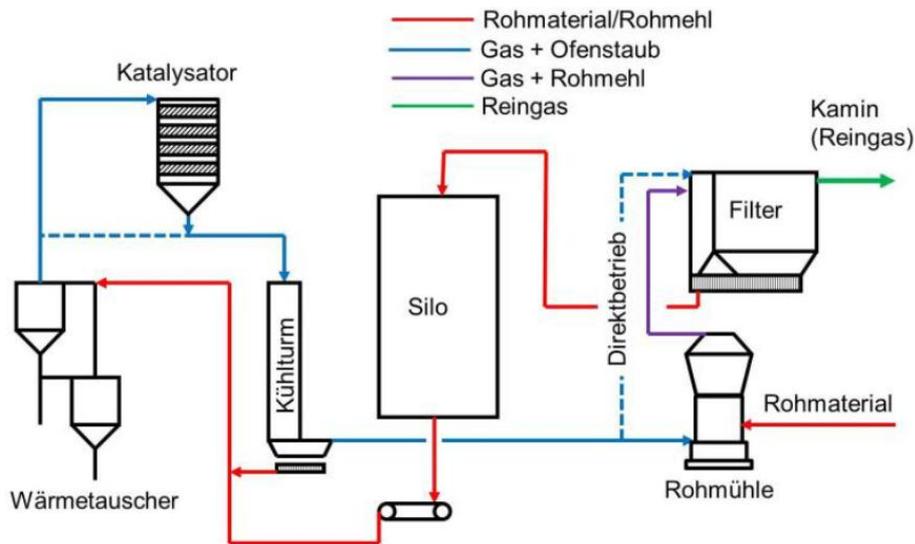


Abb. 26: Mögliche Implementierung eines High-Dust-SCR-Katalysators in den zementherstellenden Prozess [61]

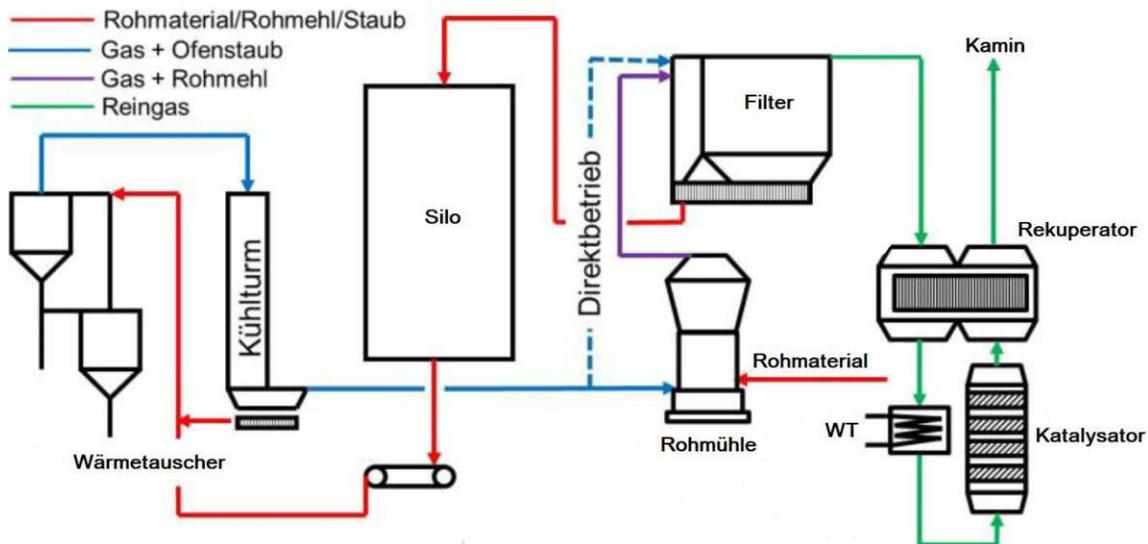


Abb. 27: Mögliche Implementierung eines Low-Dust-SCR-Katalysators in den zementherstellenden Prozess [61]

### DeCONO<sub>x</sub>-Verfahren

Das DeCONO<sub>x</sub>-Verfahren ist ein Kombinationsverfahren aus einer thermischen Nachverbrennungsanlage und einer SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlage zur gezielten Minderung der anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen unter Zuhilfenahme eines Katalysators und der Verbrennung von im Abgas enthaltenen unverbrannten Kohlenstoffverbindungen (VOC, CO) (Abbildung 28, Seite 76) [38]. Das Ziel ist eine Emissionsminderung beim Klinkerbrennprozess und eine gleichzeitige Abwärmenutzung der dabei anfallenden Prozessgase. Die Anordnung des Katalysators erfolgt im Low-Dust-Verfahren, also erst im Anschluss an die Entstaubungseinrichtung. Die zum Einsatz kommenden ternären Katalysatoren bestehen aus einer TiO<sub>2</sub>-Matrix mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und WO<sub>3</sub> als katalytisch aktive Komponenten [37].

Als Entstaubungseinrichtung haben sich für den zementherstellenden Sektor, aufgrund des geringen Druckverlustes, filternde Abscheider wie Schlauchfilter und Elektroentstauber als zweckmäßig erwiesen. Das entstaubte Rohgas strömt mit etwa 150 – 250°C in die DeCONO<sub>x</sub>-Anlage ein [38]. Eine katalytische Spaltung der enthaltenen Stickstoffoxidlast ist bei diesem Temperaturniveau jedoch nicht mehr möglich. Das Rohgas muss daher auf 300 – 400°C wiedererwärmt werden, um die enthaltenen Stickstoffoxide mit NH<sub>3</sub> effektiv in molekularen Stickstoff und Wasserdampf umzuwandeln. Um die anfallenden Kosten für die Wiederaufwärmung des Abgasstroms möglichst gering zu halten, wird das Verfahren der selektiv katalytischen Reduktion (SCR) durch das lokale Einbinden einer thermischen Regenerationsanlage mit Brennkammer zum Abbau von unverbrannten Kohlenwasserstoffverbindungen, durch thermische Oxidation erweitert. Die bei der Nachverbrennung entstehende Wärme kann dabei den benötigten Wärmebedarf zur Wiederaufwärmung des stickstoffoxidhaltigen Rohgases auf die erforderliche Betriebstemperatur des Katalysators abdecken. Das Kombinationsverfahren läuft daher im Idealfall ohne weiteren thermischen Primärenergiebedarf ab (autotherme Betriebsweise). Das zusätzliche Einbringen von Brennstoff stellt hierbei eine Herausforderung dar, da dieser möglichst „sauber“ sein soll, um nicht für ein zusätzliches Einbringen von Brennstoff-NO verantwortlich zu sein. Um den zusätzlichen Energieaufwand für den Betrieb der DeCONO<sub>x</sub>-Anlage, insbesondere der thermischen Nachverbrennung zu vermindern, wird der Ofenbetrieb gezielt so gefahren, dass im Abgas CO erzeugt wird. Damit soll ein weitgehend autothermer Betrieb der DeCONO<sub>x</sub>-Anlage erreicht werden.

Der Vorteil des DeCONO<sub>x</sub>-Verfahrens ist ein minimaler Ausstoß von Stickstoffoxiden, organischen Kohlenwasserstoffen (VOC) und Kohlenstoffmonoxid, bei vergleichsweise geringen Betriebsmittelkosten und relativ geringem Energiebedarf. Die DeCONO<sub>x</sub>-Anlage besteht in großtechnischen Anlagen aus einem Verbund aus drei, fünf oder sieben seriellen nebeneinander angeordneten Türmen. Die benötigte Anzahl der Türme und die tatsächliche Anlagengröße richten sich nach dem zu reinigenden Abgasvolumenstrom des Zementwerks. Jeder Turm ist mit zumindest einer Katalysatorlage, welche sich zwischen zwei Regeneratorlagen befindet, bestückt. Die Einspeisung des Reduktionsmittels (NH<sub>3</sub>) erfolgt stets zwischen der unteren Regeneratorlage und dem Katalysator. Die Türme sind sowohl im oberen Bereich, der Verbrennungszone (Brennkammer), als auch über eine Zuleitung des Rohgases miteinander verbunden, wobei jeder Turm am Gaseinlauf eine variable Klappenanordnung besitzt, um so die Strömungsrichtung des Gasstroms zu steuern. Das entstaubte Rohgas tritt mit 150 – 250°C über das sperrluftbeaufschlagte Klappensystem in einen der Türme ein. Eine katalytische Spaltung der NO<sub>x</sub> ist zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht möglich. Über die beiden Regeneratoren findet ein kontinuierlicher Wärmeaustausch des zu erwärmenden Rohgases statt. Beim Erreichen der Brennkammer wird das

vorgewärmte Rohgas bei Temperaturen von  $> 850^{\circ}\text{C}$  mittels eines erdgasbefuerter Brenner, bzw. Lanzen thermisch umgesetzt, wobei nahezu sämtliche verbliebene Kohlenstoffverbindungen und unverbranntes Kohlenstoffmonoxid umgesetzt werden. Bei der thermischen Oxidation der im Rohgas verbliebenen Schadstoffkomponenten ist darauf zu achten das Temperaturniveau des Gasstroms nicht unter  $850^{\circ}\text{C}$  absinken zu lassen, da sonst unverbrannte Kohlenwasserstoffe nur unzulänglich verbrannt werden können und eine Dioxin-/Furanbildung möglich wird. Das heiße Gas durchströmt im nächsten Schritt die beiden Regeneratorlagen und den dazwischen liegenden Katalysator. Dabei gibt es die enthaltene Wärmeenergie an die Regeneratoren ab und kühlt dabei auf ein Temperaturniveau von  $300 - 400^{\circ}\text{C}$  ab. Nach dem Durchströmen der ersten Regeneratorlage erfolgt die Zugabe des Reduktionsmittels Ammoniak und die katalytische Spaltung der im Gasstrom enthaltenen Stickstoffoxidverbindungen am Katalysator findet statt. Zur Vermeidung von Rohgaskonzentrationsspitzen in den einzelnen Türmen erfolgt die rohgasseitige Durchströmung zeitlich gestaffelt in allen zur Verfügung stehenden Türmen. Dabei ist darauf zu achten, dass jeweils einer der Türme mit Spülluft beaufschlagt wird. Das schadstoffarme Reingas hat beim Verlassen der DeCONO<sub>x</sub>-Anlage ein Temperaturniveau von ca.  $250^{\circ}\text{C}$ . Die im Reingasstrom enthaltene Restwärme kann nun über einen Wärmetauscher teilweise zurückgewonnen werden, bevor das Reingas mit ca.  $110^{\circ}\text{C}$  über den Kamin an die Atmosphäre abgegeben wird. Durch das DeCONO<sub>x</sub>-Verfahren lassen sich NO<sub>x</sub>-Reingaskonzentrationen  $< 200 \text{ mg/m}^3 (V_n)_{tr}$  erreichen. Die Beladung mit unverbrannten Kohlenstoffverbindungen (TOC) kann reingasseitig Konzentrationswerte von  $10 \text{ mg/m}^3 (V_n)_{tr}$  unterschreiten [39].

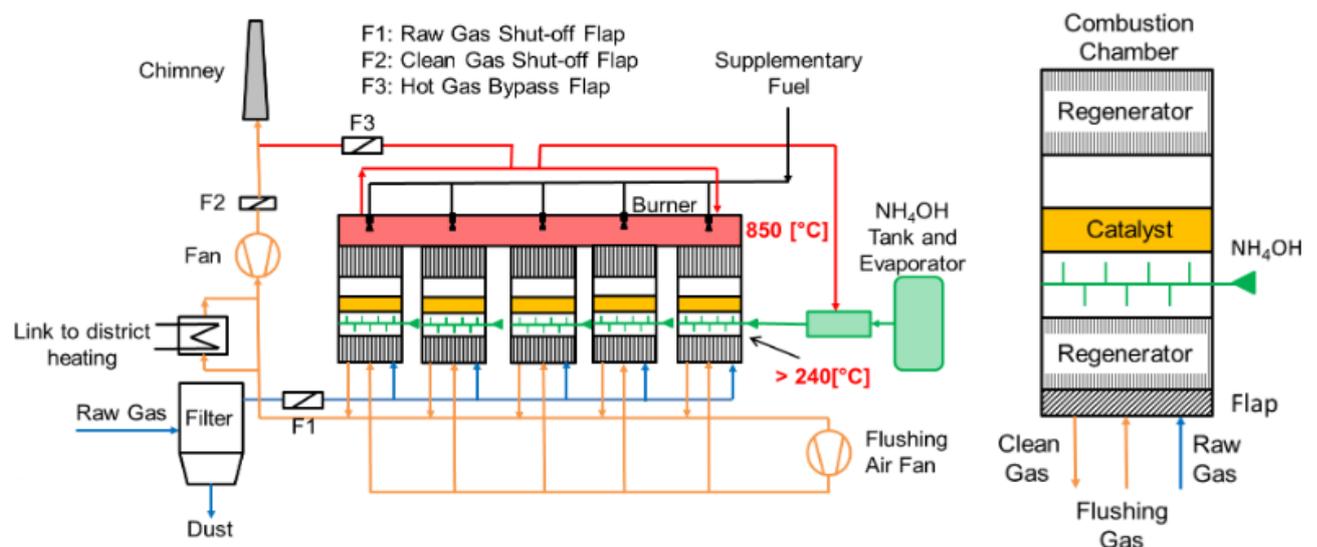


Abb. 28: DeCONO<sub>x</sub>-Verfahren im zementherstellenden Prozess [62]

## 7.2 Zementindustrie in Österreich

Die für österreichische Anlagenbetreiber gültigen Emissionshöchstwerte werden durch die Zementverordnung aus dem Jahr 2007 und die Abfallverbrennungsverordnung von 2002 geregelt. Die Zementverordnung gibt vor, dass „Ofenanlagen zur Zementklinkererzeugung, die nicht der Abfallverbrennungsverordnung (AVV) unterliegen, derart zu betreiben sind, dass Emissionsgrenzwerte bezogen auf trockenes Abgas bei einer Temperatur von 0°C, einem Druck von 1013 mbar und einer 10%igen Volumenkonzentration an Sauerstoff nicht überschritten werden“ [50]. Der Grenzwert für Stickstoffoxide wird als NO<sub>2</sub>-Äquivalent berechnet und liegt bei 500 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> [50]<sup>20</sup>. Wird zur Minderung der Stickstoffoxidemissionen Ammoniak verwendet, hat die Behörde einen Grenzwert für die Ammoniakemissionen bei der Entstickung vorzuschreiben [50]. Die Emissionsmessung hat dabei kontinuierlich zu erfolgen, um daraus Halbstunden- und Tagesmittelwert ableiten zu können.

Österreichweit gibt es 9 Zementwerke mit betriebsbereiten Ofenanlagen (Abbildung 29)

- Zementwerk Leube GmbH (Gartenau – Salzburg)
- Zementwerk Hatschek GmbH (Gmunden – Oberösterreich)
- Kirchdorfer Zementwerk Hofmann GmbH (Kirchdorf a.d. Krems – Oberösterreich)
- Lafarge Zementwerke GmbH (Mannersdorf – Niederösterreich)
- Lafarge Zementwerke GmbH (Retznei – Steiermark)
- Schretter & Cie GmbH & Co KG (Vils – Tirol)
- w&p Zement GmbH (Peggau – Steiermark)
- w&p Zement GmbH (Wietersdorf – Kärnten)
- Baumit GmbH (Wopfing – Niederösterreich)



Abb. 29: Standorte der österreichischen Zementindustrie [63]

<sup>20</sup> Gültig für neu errichtete Zementwerke, sowie Altanlagen in denen neben fossilen Brennstoffen auch Sekundärbrennstoffe (Abfallstoffe) thermisch verwertet werden.

Anlagenspiegel mit 31.12.2021										
Betreiber	Standort	Ofentechnik	Klinkerkühler	Zementmühlen	Abgasentstaubung	SNCR	SCR	SO <sub>2</sub> -Abgas Wäsche	Hg-Minderung	RTO
Zementwerk Leube GmbH	Gartenau	5-stufiger WT-DO mit Brennkammer und Kalzinator	Pendelrostkühler	2 KM	DO, KÜ, RM4 und RM5 in Schlauchfiltern	(✓)	✓****			✓****
Zementwerk Hatschek GmbH	Gmunden	5-stufiger WT-DO mit Kalzinator	Satellitenkühler	3 KM	DO und KÜ mit Schlauchfilter	✓				
Kirchdorfer Zementwerk Hofmann Ges.m.b.H.	Kirchdorf	4-stufiger WT-DO mit Kalzinator	Pendelrostkühler	2 KM	DO und 2 MTA mit Schlauchfilter, KÜ mit E-Entstauber	(✓)	✓*			✓*
Lange Zementwerke GmbH	Mannersdorf	5-stufiger 2-strangiger WT-DO mit Kalzinator	2-teiliger Rostkühler	2 KM	DO mit Schlauchfilter, KÜ mit E-Entstauber	(✓)	✓			
w&p Zement GmbH	Peggau	Lepolverfahren	Rostkühler	3 KM	DO und KÜ im Schlauchfilter	✓				
Lange Zementwerke GmbH	Retznei	4-stufiger WT-DO Kalzinator*****	Horizontalrostkühler	3 KM	E-Entstauber, Alkalibypass mit Schlauchfilter	✓		✓		
Schreier & Cie GmbH & Co KG	Vils	4-stufiger WT-DO	Rostkühler	2 KM	DO mit Schlauchfilter, KÜ mit E-Entstauber	✓				
w&p Zement GmbH	Wietersdorf	5-stufiger WT-DO mit Kalzinator	Rostkühler	2 KM	DO und KÜ in einem Schlauchfilter	✓			✓**	✓***
Baum GmbH	Wopfing	5-stufiger WT-DO mit Kalzinator	2-teiliger Rostkühler	KM+2 RP	DO in Schlauchfilter, Schlauchfilter für KÜ	✓				✓

Legende:	DO	Drehrohrofen	RP	Rollenpresse
	E-Entstauber	Elektrostaubabscheider	SCR	Anlage zur selektiven, katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden
	KM	Kugelmühle	SNCR	Anlage zur selektiven, nichtkatalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden
	KÜ	Klinkerkühler	RTO	regenerative, thermische Nachverbrennungsanlage
	MTA	Mahltröpfungsanlage	WT-DO	Drehrohrofen mit Zyklonwärmetauscher RM
		Rohmühle		

\* DeCONOX-Anlage (Kopplungsverfahren einer thermischen Nachverbrennungsanlage und einer SCR-DeNOx-Anlage in Reingasschaltung); Versuchsbetrieb ohne SCR-DeNOx ab 27.08.2015; mit SCR-DeNOx ab 07.12.2015.  
 \*\* ExMercury-Anlage zur Hg-Entfrachtung mit einem kohlenstoffhaltigen Adsorbens; Inbetriebnahme: Mitte 2015  
 \*\*\* Die RTO am w&p - Betriebsstandort Wietersdorf hat im Oktober 2017 den Betrieb aufgenommen.  
 \*\*\*\* DeCONOX-Anlage (Kopplungsverfahren einer thermischen Nachverbrennungsanlage und einer SCR-DeNOx Anlage in Reingasschaltung); Inbetriebnahme März 2019  
 \*\*\*\*\* Kalzinator seit 2019

Abb. 30: Anlagenspiegel der österreichischen Zementwerke mit Ofenbetrieb (Stand 2021) [24]

Für eine qualitative Abschätzung und Aufbereitung der zuvor genannten Minderungspotentiale in der Zementindustrie ist es erforderlich, die gegenwärtigen Emissionskonzentrationen der zementklinkerproduzierenden Werke, in Kombination mit den verwendeten Minderungstechniken, zu kennen (Abbildung 30, Seite 78). Für die österreichische Zementindustrie erfolgt eine jährliche Emissionsinventur, wobei zu beachten ist, dass die ausgewiesenen sektoralen Kollektivwerte nicht auf einzelne Zementwerke umgelegt werden können [24].

Eine Vereinbarung zwischen der Vereinigung der österreichischen Zementindustrie (VÖZ) und den Ministerien BMLFUW (Bundesministerium – Landwirtschaft, Region und Tourismus), sowie dem BMWFJ (Bundesministerium – Bildung, Wissenschaft und Forschung) aus dem Jahr 2008 sieht eine freiwillige Minderung der anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen auf < 395 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> Abgas vor [23]. Diese Vereinbarung gilt seit 2012. Seit 2012 wurden an den Betriebsstandorten Mannersdorf, Kirchdorf und Gartenau Anlagen zur selektiv katalytischen Reduktion (SCR, DeCONO<sub>x</sub>) von Stickstoffoxiden errichtet, wodurch eine weitere NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung möglich wurde (Abbildung 30, Seite 78).

Seit Inbetriebnahme der innovativen NO<sub>x</sub>-Abgasreinigungssysteme gelang es, die jährliche nationale NO<sub>x</sub>-Gesamtfracht aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie mit pyrogenen Anlagenbetrieb auf ca. 2.470 t/a (Betriebsjahr 2021) zu senken, das entspricht einer NO<sub>x</sub>-Emissionskonzentration von ca. 275 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> [21]. Durch die von der österreichischen Zementindustrie erfolgreich umgesetzten NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen wurde im Jahresvergleich 2012 mit 2021 der zementbezogene NO<sub>x</sub>-Emissionsfaktor von ca. 583 g/t<sub>Zement</sub> um ca. 23,8% auf ca. 444 g/t<sub>Zement</sub> verbessert [24].

**Tabelle 5: Ausgewählte Emissionsfaktoren der österreichischen Zementindustrie [24]**

Jahr	2020	2021
E-Faktor - NO <sub>2</sub> [g/t <sub>Zement</sub> ]	454,41	444,16
E-Faktor - NO <sub>2</sub> [g/t <sub>Klinker</sub> ]	673,84	674,39
Konzentration - NO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ] (Jahresmittelwert, 10 Vol.-% O <sub>2</sub> )	280	275
Massenstrom NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> [t/a]	2.373	2.470
Zementproduktion [t/a]	5.223.206	5.561.049

## 8 NO<sub>x</sub> in der Keramik- und Feuerfestindustrie

Der Begriff Keramik bezeichnet sämtliche nichtmetallische Erzeugnisse, welche mittels Brennprozessen dauerhaft und beständig gemacht werden. Keramiken bestehen zum Großteil aus anorganischen Materialien, wobei durch Zugabe geringer Mengen organischer Stoffe die spezifischen Produkteigenschaften beeinflusst werden können. Gemäß Definition bestehen Keramiken mindestens zu 30% aus kristalliner Struktur.

Beim Brennen der eingesetzten Rohstoffe kommt es durch zeit- und temperaturbestimmter Umwandlung zur Ausbildung neuer Verbunde sowie Glasphasen, welche für die charakteristischen Eigenschaften der Werkstoffgruppe verantwortlich sind. Hierzu zählen eine hohe Härte und Verschleißfestigkeit, eine hohe Temperaturbeständigkeit, gute Isoliereigenschaften, eine gute chemische Beständigkeit, sowie gute tribologische Eigenschaften. Keramische Werkstoffe verhalten sich spröde, weisen eine geringe Zugbelastbarkeit auf und haben eine mäßige bis schlechte Temperaturwechselbeständigkeit. Sie lassen sich in die Gruppen der Silikatkeramiken, Oxidkeramiken und Nichtoxidkeramiken unterteilen. Keramische Werkstoffe haben keinen definierten Schmelzpunkt, sondern ein bestimmtes Temperaturintervall indem die Schmelze einsetzt.

Zur Gruppe der Keramiken zählt auch jene der feuerfesten Werkstoffe, welche in diesem Kapitel näher beschrieben werden. Feuerfeste Werkstoffe finden aufgrund ihrer hohen thermischen Widerstandsfähigkeit und einer Temperaturbeständigkeit von mindestens 1500°C, sowie einer ausgezeichneten mechanischen und chemischen Beständigkeit Anwendung in der Auskleidung und Isolierung von Öfen, wie beispielsweise Schmelz-, oder Verbrennungsöfen in der Eisen- und Stahlindustrie, sowie in der Zement-, Kalk-, Glas- und chemischen Industrie [42]. Durch die Vielzahl an unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten von feuerfesten Materialien, ergeben sich eine Reihe unterschiedlicher Produkthanforderungen. Diese werden durch den Einsatz verschiedener Rohstoffe gedeckt, wodurch gezielt Einfluss auf die gewünschten Produkteigenschaften genommen werden kann. Zu den wichtigsten Rohstoffen zählen Magnesiumoxid (MgO, Sintermagnesia, Schmelzmagnesia), Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>), Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Calciumoxid (CaO), Chrom(III)-oxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Zirconium(IV)-oxid (ZrO<sub>2</sub>) [41]. Diese kommen in natürlicher Form gebunden in Magnesit, Chromerze, Tone, Siliciumcabid und Perlite vor. Weiters können abhängig von der geforderten Reinheit und den zu erzielenden Produkteigenschaften synthetisch hergestellte Grundstoffe eingesetzt werden. Abhängig von der Zusammensetzung der eingesetzten Rohstoffe, ergeben sich erforderliche Prozesstemperaturen von 1250 – 1850°C für das Brennen zum einsatzfertigen Produkt. Um die hohe Festigkeit verschiedener keramischer

Feuerfestmaterialien zu gewährleisten ist der Einsatz von Bindemitteln erforderlich. Diese können beispielsweise auf Basis verschiedener stickstoffhaltiger Nitride, wie Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), sein [42]. Im Unterschied zu den Flussmitteln aus der Glasindustrie werden hier die Bindemittel in der kristallinen Keramik-Feststoffmatrix eingebunden und stellen daher keine nitrose Schadstoffquelle dar (siehe Kapitel 10.2.1 „Primäre  $\text{NO}_x$ -Minderungsmaßnahmen - Batchmaterial“, Seite 101).

Die Einteilung verschiedener feuerfester Materialien erfolgt gemäß ihrer physikalischen sowie chemischen Eigenschaften. So unterscheiden sie sich in die beiden Hauptgruppen der geformten Steine und der ungeformten Erzeugnisse. Chemisch werden sie in oxidische und nichtoxidische Werkstoffe unterteilt. Ausschlaggebend für die Eignung als feuerfester Werkstoff ist die Beständigkeit gegenüber sehr hohen Temperaturen, speziell gegenüber offenen Flammen. Diese ist die wesentliche Voraussetzung für die weitere Verwendung in der Hochtemperaturindustrie. Die Eigenschaften von Feuerfestprodukten werden durch den makrostrukturellen Aufbau des fertigen Produkts definiert. So ist es möglich, die zu erzielenden Produkteigenschaften über die Art und Anordnung der Phasen und Porensysteme zu beeinflussen.

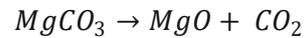
### **Magnesiumoxid**

Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), auch als Magnesia bezeichnet, ist einer der meistverwendeten Ausgangsstoffe für die Herstellung von feuerfesten Materialien. Durch seine gute Verfügbarkeit und dem hohen Schmelzpunkt von ca.  $2800^\circ\text{C}$  wird es bevorzugt im Hochtemperaturbereich der Feuerfestindustrie eingesetzt [40]. Magnesiumoxid besitzt drei Modifikationen, dazu zählen: Kauster, Sintermagnesia und Schmelzmagnesia.

Die industrielle Verwendung von Kauster findet vorwiegend in Futter und Düngemittelindustrie, sowie für Anwendungen in der Bau-, Stahl- und Elektronikindustrie statt. Sintermagnesia wird als Rohstoff für die Weiterverarbeitung zu formfesten Feuerfestprodukten, sowie ungeformten Massen verwendet. Schmelzmagnesia findet fast ausschließlich in der feuerfesten Ausmauerung von Drehrohröfen der Zementindustrie und als Isolierung in Schmelzöfen Anwendung.

Magnesiumoxid ist kein natürlich vorkommender Rohstoff. Er kann sowohl über natürliche, als auch synthetische Verfahren aus dem natürlich vorkommenden Magnesiumcarbonat ( $\text{MgCO}_3$ , Magnesit) gewonnen werden, wobei dem synthetischen Verfahren am österreichischen Industriemarkt eine untergeordnete Rolle zugeschrieben wird. Magnesit ist ein in Österreich weitläufig vorkommendes Mineral. Im Kalenderjahr 2020 wurden landesweit > 815.000 Tonnen abgebaut, wodurch Österreich zu einem der bedeutendsten globalen Fördergebiete zählt [43]. In Österreich kommt fast ausschließlich das natürliche Verfahren

zur Herstellung von MgO zur Anwendung [40, 43]. Das Verfahren stellt einen Hochtemperaturprozess dar, bei dem durch thermische Dekarbonatisierung von Magesiumcarbonat, Magnesiumoxid gewonnen wird.



Die dabei ablaufende Reaktion ist endotherm und benötigt eine Energiezufuhr von außen ( $\Delta H = 113 \text{ kJ/mol}$ ;  $2803 \text{ MJ/t}$ ) [35]. Ähnlich dem zementherstellenden Prozess, beginnt mit dem Erreichen von Prozesstemperaturen von  $550 - 800^\circ\text{C}$  eine Entsäuerung des eingesetzten Edukts. Das dadurch gebildete Produkt wird als Kaustermagnesia bezeichnet. Kauster ist ein entsäuerter Magnesit, bei dem die ursprüngliche Kristallmodifikation des Edukts (trigonal) vollständig erhalten bleibt [40].

Eine anschließende thermische Behandlung im Drehrohrofen, oder Schachtofen bei Temperaturen von  $1800 - 2200^\circ\text{C}$  führt durch Sinterung zu einer weiteren Modifikation von Magnesiumoxid, dem Sintermagnesia. Die zu erwartenden Produkteigenschaften richten sich hierbei nach der Brenndauer sowie den gefahrenen Prozesstemperaturen. Das Umklappen der Kristallmodifikation in ein kubisches Kristallsystem resultiert in einer starken Zunahme der Produktdichte und Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften [33].

Durch eine weitere Erhöhung der Prozesstemperatur  $> 2800^\circ\text{C}$  kommt es anschließend zur Bildung von Schmelzmagnesia. Die sich dabei einstellenden physikalischen Materialeigenschaften ähneln stark jenen des Sintermagnesia. Unterscheidungsmerkmale zu Sintermagnesia liegen in der Kristallgröße, sowie einer höheren Produktdichte. Durch eine höhere Beständigkeit gegenüber Schlacken findet Schmelzmagnesia vorwiegend in Spezialanwendungen der Eisen- und Stahlindustrie Einsatz.

Der Brennprozess kann hierbei ein-, bzw. mehrstufig ablaufen. Beim einstufigen Brennprozess wird das zu erwärmende Magnesiumcarbonat direkt im Ofen zu Sintermagnesia gebrannt. Wohingegen beim zweistufigen Brennprozess Kauster als Zwischenprodukt anfällt. Der wesentliche Vorteil des zweistufigen Brennprozesses liegt darin, dass die Sintereigenschaften durch Adaption der Korngröße, Dichte, sowie der chemischen Zusammensetzung des Kausters maßgeblich beeinflusst werden können. Diese haben wesentliche Einflüsse auf die zu erzielenden Produktqualitäten des gebrannten Sintermagnesia. Jedoch verursachen die nacheinander ablaufenden Wärmebehandlungen einen erheblich höheren Energiebedarf.

Der Sinterprozess findet im Drehrohr-, oder Schachtofen bei Ofentemperaturen zwischen 1800 – 2200°C statt. Durch den primären Einsatz von Erdgas als Energiequelle und den hohen Prozesstemperaturen kommt es hauptsächlich zur Bildung von thermischem Stickstoffmonoxid als nitrose Schadstoffquelle. In Österreich wird auch Petrolkoks, sowie Heizöl S als Energieträger eingesetzt [40]. Dabei ist ebenfalls mit der Bildung von Brennstoff-NO zu rechnen. Die Verwendung von sekundären Brennstoffen, wie es etwa im zementherstellenden Sektor der Fall ist, findet aufgrund der hohen Produkthanforderungen keine Anwendung. Hierbei ist die Gefahr des ungewollten Einbringens von Verunreinigungen, wie beispielsweise durch Aschen, zu hoch.

Die überdurchschnittlich hohen NO<sub>x</sub>-Bildungsraten in der Magnesiumoxidindustrie sind zu einem Großteil den hohen Prozesstemperaturen des Sinterprozesses geschuldet. Die erforderlichen Brenntemperaturen sind, verglichen mit anderen Industriezweigen, wie beispielsweise der Zementindustrie, deutlich höher, können allerdings aufgrund der hohen Qualitätsanforderungen nicht gemindert werden. Laut der aktuell gültigen BVT-Richtlinien (beste verfügbare Techniken) für die Produktion und Herstellung von MgO liegen die Emissionswerte zwischen 650 – 2500 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub>, können bei der Produktion von Schmelzmagnesia jedoch über 5000 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> ansteigen [35]. Für die Herstellung von Kauster wird eine durchschnittliche NO<sub>x</sub>-Emission von 400 – 600 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> angegeben. Die Emissionswerte für Sintermagnesia liegen durchschnittlich bei 1000 – 2500 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> [35, 40]. Die Produktion von Sinter- und Schmelzmagnesia hat daher einen signifikanten Anteil an der österreichweiten Gesamt-NO<sub>x</sub>-Emission. So ist durch die Produktion von MgO mit jährlichen Stickstoffoxidfrachten von > 2 kt zu rechnen [40].

## 8.1 Primäre und Sekundäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen bei der Produktion von Magnesiumoxid

Die Anwendung und Etablierung von primären und sekundären Minderungstechniken zur Verringerung der im Abgasstrom enthaltenen Stickstoffoxidlasten aus Drehrohr- und Schachtofen gestaltet sich speziell bei der Produktion von Magnesiumoxid als komplex. Durch die hohen Prozesstemperaturen ist es nicht möglich die Flammentemperatur der Brenner zu verringern, wodurch die Konzepte der NO<sub>x</sub> armen Brennertechnik, der externen Flammenkühlung, sowie der Abgasrückführung nicht anwendbar sind. Der Einsatz der SNCR-Technik ist wenig gebräuchlich.

Eine geläufige primäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahme bei der Herstellung von MgO ist die Luftstufung. Durch eine unterstöchiometrische Verbrennung bei der Hauptfeuerung ist es möglich, eine reduzierend wirkende Atmosphäre in der Flammenfront zu schaffen. Das dabei entstehende Kohlenstoffmonoxid wirkt reduzierend auf die bereits gebildeten

Stickstoffoxide, wodurch es möglich ist, die NO<sub>x</sub>-Konzentration auf Werte < 1000mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> zu verringern [40]. Um dabei unerwünschte CO-Emissionen zu vermeiden, ist eine Nachverbrennung durch sekundäre Sauerstoffzugabe erforderlich. Durch die niedrigen Verbrennungstemperaturen von CO bei 800 – 900°C ist mit keinen weiteren thermischen NO<sub>x</sub>-Bildungsraten zu rechnen [35]. Weiters ist bei der primären Minderung von Stickstoffoxiden besonderes Augenmerk auf die Optimierung der ablaufenden Prozesse, sowie auf eine Minderung der prozessinternen Falschluffströme zu legen.

Die bei der Herstellung von ungebranntem Magnesiakauster anfallenden Abgastemperaturen sind mit einem Temperaturniveau von < 800°C für die nicht katalytische Entstickung ungeeignet, da mit einem überdurchschnittlich hohen Ammoniakschlupf zu rechnen ist. Bei Erhöhung der Abgastemperaturen auf ein Temperaturniveau > 800°C ist mit einem zusätzlichen Energieaufwand und hohen Prozesskosten zu rechnen. Zudem ist bei niedrigen Prozesstemperaturen von 550 – 800°C mit keinen erhöhten NO<sub>x</sub>-Bildungsraten zu rechnen. Bei der Kaustermagnesiaherstellung betragen die durchschnittlich emittierten NO<sub>x</sub>-Emissionswerte 400 – 600 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> [35, 40].

Bei der Herstellung von Sinter- und Schmelzmagnesia sind Prozesstemperaturen bis zu 2200°C erforderlich. Sowohl die SNCR-, als auch die SCR-Technik würden hier prinzipiell anwendbar sein. Gängige Katalysatoren sind gegenüber den Abgasen bei der MgO-Produktion jedoch sehr empfindlich. Das hohe Staubaufkommen, enthalten im Abgasstrom, und dessen chemische Zusammensetzung ist für die katalytische Reduktion der NO<sub>x</sub>-Fracht nicht zulässig, wodurch eine High-Dust-Schaltung ausscheidet. Um den Abgasstrom zu entstauben und von potentiellen Katalysatorgiften zu reinigen, sind entweder teure keramische Hochtemperatur-Filterkerzen, Heißgaszyklone oder eine mehrfeldige Elektroentstauber notwendig. Bei der Verwendung von konventionellen filternden Abscheidern mit textilen Hochleistungsfiltermedien ist darauf zu achten, dass diese einem Temperaturmaximum von ca. 220°C im Dauerbetrieb unterliegen. Das heiße Abgas muss daher vor der Entstaubung stark abgekühlt werden und anschließend wieder auf die Betriebstemperatur des Katalysators erwärmt werden. Theoretische Minderungen der NO<sub>x</sub>-Emissionen auf Emissionswerte von 100 – 200 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> (ähnlich der Zementindustrie) sind durch Integration der SCR-Technik denkbar, dies bleibt jedoch aufgrund der Ungewissheit der Einsatzdauer der Katalysatoren durch die schädlichen Eigenschaften der Abgase ein Entwicklungsprojekt.

Am Standort Trieben der Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG gelang es, das SCR-Verfahren in den Herstellungsprozess von MgO (Sinter) im Schachtofen miteinzubeziehen. Somit nimmt das Werk Trieben eine Vorreiterrolle am österreichischen Industriesektor ein. Hierbei wird das aus dem Schachtofen kommende Rauchgas mittels Zyklonen entstaubt.

Durch die Zugabe von Kalkhydrat als Sorbens erfolgt anschließend eine Entschwefelung des Rauchgases. Unter Zuhilfenahme filternder Abscheider gelingt es abermals die Feststoffbeladung ( $\text{CaSO}_4$ ) aus dem Rauchgas zu entfernen. Um den entstaubten und entschwefelten Abgasstrom auf die Betriebstemperaturen des Katalysators anzuheben wird ein Gasbrennerherangezogen, gefolgt von der katalytischen Entstickung mit  $\text{NH}_3$  als Reduktionsmittel.

## 8.2 Magnesiaindustrie in Österreich

- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG (Radenthein - Kärnten)
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG (Breitenau - Steiermark)
- Magnifin Magnesitprodukte GmbH & Co KG (Breitenau - Steiermark)
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG (Hochfilzen - Tirol)
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG (Trieben - Steiermark)
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG (Veitsch - Steiermark)
- Styromagnesit Steirische Magnesitindustrie GmbH (Styromag) (Oberdorf a.d. Laming - Steiermark)

Gegenwärtig verfügt die österreichische Magnesitindustrie über 7 Betriebsstandorte zur Herstellung von Magnesiaprodukten. Sämtliche Betriebe fallen in den Geltungsbereich der österreichischen Gewerbeordnung. Diese hat bei Anlagen mit Produktionskapazitäten  $> 50$  t/d Gültigkeit (IPPC-Anlagen<sup>21</sup>).

Die bei der Herstellung von Magnesia gebildeten Stickstoffoxidlasten tragen signifikant zu den österreichischen  $\text{NO}_x$ -Gesamtemissionen bei (2007: 1,8 kt). Bemerkenswert ist, dass die meisten österreichischen Magnesiaproduzenten keinen gesetzlichen Emissionshöchstmengen unterliegen. Dies widerspricht jedoch der Gewerbeverordnung stationärer Anlagen. Emissionsgrenzwerte relevanter Schadstoffe sind daher nach dem Stand der Technik festzulegen und nach diesem anzupassen. Die Grenzwertsetzung der Luftemissionen erfolgt gemäß Genehmigungsbescheiden durch die zuständige Behörde. Laut der aktuellen BVT Richtlinie sind die  $\text{NO}_x$ -Emissionen aus den Abgasen der Ofenfeuerungen auf mittlere Konzentrationswerte von  $650 - 2500 \text{ mg/m}^3$  ( $(V_n)_{tr}$ ) (maximale Konzentration  $5000 \text{ mg/m}^3$  ( $(V_n)_{tr}$ ) berechnet als  $\text{NO}_2$ -Äquivalent zu mindern. Hier besteht Nachholbedarf.

<sup>21</sup> IPPC-Anlagen: Integrated Pollution Prevention and Control – genehmigungspflichtige Anlagen, in ihnen werden Tätigkeiten ausgeführt, welche negative Auswirkungen auf die Umwelt haben können. Anlage 3 der Gewerbeordnung 1994 (GewO 1994)

### 8.3 Herstellung formfester feuerfester Produkte

Der allgemeine Herstellungsprozess von formfesten, feuerfesten Produkten wie etwa bei Steinen ist relativ einheitlich. So werden die Rohstoffe unter Beigabe von Wasser durch Mischen homogenisiert und anschließend in Form gegossen, gepresst, oder extrudiert. Das beigemischte Wasser entweicht aus der Rohmasse beim anschließenden Trocknen durch Verdunstung. Für das anschließende Brennen ist es erforderlich eine enge vordefinierte Temperaturführung einzuhalten, sodass es zu keinen unerwünschten Formfehlern und Schädigungen am Bauteil kommt. Das dem Brennvorgang anschließende Abkühlen, ist ebenfalls von Relevanz und hat kontrolliert zu erfolgen.

Das Brennen der feuerfesten Steine erfolgt typischerweise in Tunnelöfen bei Temperaturen von 1400 – 1800°C, oder in kontinuierlich, bzw. diskontinuierlich betriebenen Hauben- und Herdwagenöfen bei Temperaturen von 900 – 1050°C [41]. Weitere Ofenkonzepte bei der Herstellung von feuerfesten Steinen sind Schachöfen, Kammeröfen, sowie Spezialkonzepte. Die beim Trocknen, Kalzinieren und Brennen entstehenden gasförmigen Schadstoffverbindungen stammen dabei größtenteils aus den eingesetzten Brennstoffen. Der wesentliche Anteil von NO<sub>x</sub> entstammt der Bildung thermischer Stickstoffoxide beim Brennvorgang von Feuerfestprodukten bei erforderlichen Ofentemperaturen von > 1300°C. Die Bildung von thermischen NO<sub>x</sub> wird neben den erforderlichen hohen Prozesstemperaturen auch durch den prozessbedingten Sauerstoffüberschuss beim Brennen begünstigt.

Die beiden emissionsrelevanten Prozessschritte bei der Herstellung feuerfester Steine sind die Trocknung und das Brennen. Die für die Keramikindustrie eingesetzte Primärenergie dient fast ausschließlich der Befeuerung der Öfen und dem direkten Brennprozess. Ein kleiner Teil der Primärenergie wird für die davor ablaufenden Trocknungs- und Entwässerungsprozesse aufgewandt. Die Trocknung erfolgt dabei zumeist im Wärmeverbund durch die direkte Wärmenutzung des Abwärmestroms des Brennofens. Hierbei ist darauf zu achten, dass die geformten Presslinge möglichst gleichmäßig und vollständig trocknen.

Der eigentliche Brennvorgang erfolgt anschließend im Tunnelofen. Ein Tunnelofen ist als Gegenstromwärmetauscher konzipiert (Materialfluss - Wärmestrom), wobei sich dieser in die Vorwärmzone, Brennzone, und Kühlzone unterteilt. Die heißen Rauchgase aus der Brennzone dienen dabei als Wärmeträger in der Vorwärmzone, sodass die eingebrachte, getrocknete Produktcharge durch das heiße Rauchgas erhitzt wird. Dabei wird das Brenngut auf einem Ofenwagen durch die gasdichte Einstoßschleuse befördert und im Gegenstrom zu den heißen Ofengasen durch den Tunnelofen gefördert. Die Anordnung der einzelnen

Brenngüter auf dem Ofenwagen stellt dabei eine besondere Herausforderung dar, da diese für den späteren Wärme- und Stoffaustausch der zu brennenden Güter mitverantwortlich ist.

Die charakteristische Gefügebildung von feuerfesten Keramiken erfolgt in der Brennzone. Es kommt zur Ausgasung der eingebrachten Brenngüter, sowie Rekristallisation und dem Einsetzen von Schmelzphasenbildungen. Die notwendige Verweildauer der Wärmebehandlung im Ofen richtet sich nach der Produktzusammensetzung und der Bauteilgröße. Typische Verweilzeiten liegen dabei zwischen drei bis acht Tagen.

Um die erforderlichen Brenntemperaturen im Brennofen zu erreichen, ist der Einsatz fossiler Energieträger unerlässlich. Erdgas wird dabei die größte Bedeutung zugeschrieben. Wie bereits dargelegt, kommt es auch bei der Produktion von feuerfesten Materialien prozessbedingt zum überwiegenden Teil zur Bildung von thermischem Stickstoffmonoxid. Hier ist der Beitrag aus Brennstoff-NO durch die Verwendung von Erdgas als Brennstoff vernachlässigbar klein. Die Verfahrensauswahl zur Minderung von Stickstoffoxiden aus der Feuerfestindustrie unterscheidet auch hierbei zwischen primären und sekundären Minderungstechniken, wobei die folgenden Kriterien die Verfahrensauswahl beeinflussen:

- Abgasvolumenstrom
- Konzentration der abzuscheidenden Schadstoffkomponenten
- Stoffumsatz
- Anlagen- und Betriebskosten

## 8.4 Primäre und Sekundäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen bei der Produktion von feuerfesten Erzeugnissen

In der modernen Feuerfestindustrie haben sich eine Vielzahl unterschiedlicher primärer Schadstoffminderungstechniken durchsetzen können. Diese unterscheiden sich jedoch nicht grundlegend von den bereits in dieser Arbeit behandelten Verfahren. Hinsichtlich der Minderung des stöchiometrischen Verhältnisses der Verbrennung sind jedoch grundlegende Grenzen gesetzt, da die erforderlich hohen Prozesstemperaturen nicht durch understöchiometrische Verbrennung erreichbar sind. Der Einsatz NO<sub>x</sub>-armer Brennertechnik hat sich hier besonders für den Einsatz im Tunnelofen als Minderungstechnik gezeigt. Durch die Minderung der maximalen Flammentemperatur, kombiniert mit einem gepulsten Brennerbetrieb, lässt sich speziell die Bildung des thermischen Stickstoffmonoxids verringern. Dieser Anwendung sind jedoch produktspezifische Grenzen gesetzt, so hängt der NO<sub>x</sub>-Minderungsgrad stark von den Produkthanforderungen und damit einhergehenden von erforderlichen Brennraumtemperaturen ab. Ein weiteres NO<sub>x</sub>-Schadstoff-minderungspotential liegt in der Verringerung der eingebrachten Falschlufmengen durch eine Optimierung der

prozess technisch notwendigen Durchbrüche in der Ofenausmauerung (Anordnung der Brenner und Ofengasumwälzaggregate). Hier liegt gegenwärtig ein hohes Potential, dem prozessbedingten NO<sub>x</sub>-Schadstoffausstoß nachhaltig entgegenzuwirken. Das Werk der Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG am Standort Trieben verfügt gegenwärtig als einziges über einen selektiv katalytischen Reduktionsreaktor. Dabei werden die Abgasvolumenströme aus den beiden Tunnelöfen mit jenen aus dem Schachtofen zur MgO-Sinterproduktion zusammengeführt und katalytisch entstickt. Als Begrenzung der NO<sub>x</sub>-Emissionen aus den Abgasen von Brennöfen für einen Temperaturbereich von < 1300°C gilt nach BAT ein Tagesmittelwert von 250 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub>, berechnet als NO<sub>2</sub> [42]. Für Temperaturen von > 1300°C gilt ein Tagesmittelwert von 500 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub>, welcher in Österreich in der keramischen Industrie zur Umsetzung gelangt [42].

## 8.5 Feuerfestindustrie in Österreich

- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG (Veitsch – Steiermark)
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG (Triebeben – Steiermark)
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG (Radenthein – Kärnten)
- Aug. Rath jun. GmbH (Krummnussbaum – Niederösterreich)

**Tabelle 6: Luftemissionswerte aus Öfen der österreichischen Feuerfestindustrie**

Parameter	Messverfahren	Messwerte (HMW)	BREF 2007 (HMW)	BREF 2007 (TMW)	Bezugssauerstoffgehalt	
NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]	ÖNORM EN 14792	251 247 251		500 bei T > 1300°C	18 Vol.-%	Luftemissionswerte aus dem Tunnelofen 162m 1430 - 1750°C Veitsch Radex GmbH & Co OG, Veitsch
NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]	ÖNORM EN 14792	359 295 280	500	500 bei T > 1300°C	18 Vol.-%	Luftemissionswerte aus den beiden Tunnelöfen 150m 1400 - 1850°C Veitsch Radex GmbH & Co OG, Triebeben
NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]	ÖNORM EN 14792	181, 208 205, 202 182, 198	< 500	< 667 bei T > 1300°C	18 Vol.-%	Luftemissionswerte aus dem Tunnelofen I und II 150m 1500 - 1800°C Veitsch Radex GmbH & Co OG, Radenthein
NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]	ÖNORM EN 14792	70 80 78	300	500 bei T > 1300°C	18 Vol.-%	Luftemissionen aus HTO 1, 1400 - 1750°C Aug. Rath jun. GmbH
NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]	ÖNORM EN 14792	27 28 29	500	< 500 bei T > 1300°C	18 Vol.-%	Luftemissionen aus HTO 2 & 3 T < 1000°C, LowNOx Brenner Aug. Rath jun. GmbH
NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]	ÖNORM EN 14792	28 30 30	500	< 500 bei T > 1300°C	18 Vol.-%	Luftemissionen aus HTO 1, 1400 - 1750°C Aug. Rath jun. GmbH

Die Produktionskapazitäten der oben genannten Betriebe gliedern sich für die Produktionsjahre 2016, bzw. 2017 wie folgt:

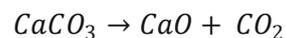
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG Veitsch (2017): 75.000 t/a gebrannte Steine
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG Triebeben (2017): 70.000 t/a gebrannte Steine
- Veitsch-Radex GmbH & Co, RHI AG Radenthein (2017): 60.000 t/a gebrannte Steine
- Aug. Rath jun. GmbH Krummnussbaum (2016): 6.980 t Massen, 1.625 t gebrannte Steine, 4.800 t Hafnerschamotten, 517 t vakuumgeformte Produkte

## 9 NO<sub>x</sub> in der Kalkindustrie

Der Begriff Kalk bezeichnet in technischen Anwendungen das Produkt Branntkalk (CaO). Das natürliche Ausgangsprodukt zur Herstellung von Branntkalk und in Folge Löschkalk (Ca(OH)<sub>2</sub>) ist Kalkstein. Zur Gruppe Kalkstein gehören u.a. Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>), Dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), sowie Marmor und Kreide. Kalkstein wird fast ausschließlich im Tagebau bergmännisch abgebaut. Das natürlich vorkommende Kalziumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) bildet dabei den natürlichen Grundstoff bei der Herstellung von Branntkalk (CaO) und Löschkalk (Ca(OH)<sub>2</sub>). Kalkprodukte werden in einer Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen eingesetzt, unter anderem in der Eisen- und Stahlindustrie zur Sinterung und Entschwefelung von Roheisen, der Luftreinhaltetechnik zur Abgasentschwefelung, im Bauwesen zur Kalkmörtelherstellung, der Nicht-Eisenmetallindustrie, sowie der Papierproduktion als Füllstoff und Weißpigment und als Pflanzendünger in der Land- und Forstwirtschaft um der Bodenversäuerung entgegenzuwirken.

### 9.1 Herstellung von Branntkalk

Um aus den oben genannten natürlich vorkommenden Rohstoffen CaO zu gewinnen, ist ein energieintensiver thermischer Brennvorgang notwendig. Dabei kommt es unterhalb der Sintertemperatur zur thermischen Zersetzung der eingesetzten Rohstoffe.

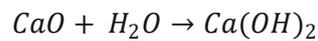


Bei der Dekarbonisierung (Dissoziationsreaktion) von natürlichem Kalkstein handelt es sich um einen endothermen Prozess, der durch äußere Energiezufuhr (ca. 3.150 MJ/t) abläuft [40]. Die Dissoziationstemperatur<sup>22</sup> von Calcit liegt bei ca. 900°C. Dabei kommt es zur temperaturbedingten Zersetzung der Carbonatkristalle und der Neubildung feiner ungeordneter Oxidkristalle. Hier gilt, dass es mit Zunahme der Temperatur zum Wachstum der Oxidkristalle und einer zunehmenden Ordnung des Kristallgitters kommt. Weiters entsteht durch das entweichende CO<sub>2</sub> ein feines Porensystem. Beide Parameter haben Einfluss auf die zu erwartende Produktreaktivität und -qualität.

Technische Anwendungen laufen typischerweise bei Ofentemperaturen zwischen 900 – 1500°C ab, können bei speziellen Anwendungen wie der Herstellung von totgebranntem Kalk bis 1800°C erreichen. Die Brenntemperatur wird vom Partialdruck des Kohlenstoffdioxids bestimmt, da dieser einen maßgebenden Einfluss auf die Dissoziationsreaktion hat [33]. Es gilt, je höher die Temperatur und die Verweilzeit der Edukte beim Brennvorgang, desto härter und reaktionsärmer werden die Kalkerzeugnisse

<sup>22</sup> Bei der Dissoziationstemperatur erreicht der CO<sub>2</sub>-Partialdruck den Umgebungsdruck von 1 bar

gebrannt. Die dabei entstehenden Produkte gliedern sich abhängig von ihren Eigenschaften in Weichbrand, Hartbrand und Totbrand. Einen weiteren Einfluss auf die benötigten Brenntemperaturen haben Verunreinigungen im Kalkstein, sowie der Feuchtegehalt und die Korngröße der Rohstoffe. Sämtliche Parameter haben Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit von CaO mit Wasser und der dabei resultierenden Bildung von Kalkhydrat.



Die ablaufende Reaktion ist stark exotherm. Es wird zwischen dem Nasslöschen und dem Trockenlöschen unterschieden.

## 9.2 Primäre und Sekundäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen bei der Produktion von Branntkalk

Bei der thermischen Herstellung von Branntkalk kommen hauptsächlich fossile Brennstoffe zur Deckung des notwendigen Energiebedarfs zum Einsatz. Gegenwärtig spielt die Verwendung von Sekundärbrennstoffen, im Gegensatz zur Zementherstellung, eine sehr geringe Rolle. Als wichtigster Brennstoff kommt in der österreichischen Kalkindustrie Erdgas zur Anwendung. Weiters wird zu einem sehr geringen Teil auch Braunkohlestaub verfeuert.

Durch den Brennprozess und den dabei benötigten hohen Temperaturen kommt es großteils zur Bildung von thermischen NO<sub>x</sub>. Ausschlaggebend für die tatsächlich gebildeten Emissionslasten sind die zu erreichende Brenntemperatur im Inneren des Ofens (Weichbrand, Hartbrand, Totbrand) und der dabei zur Verfügung stehende Sauerstoffgehalt (Falschluff). Speziell bei der Herstellung von Branntkalk kann über den Ofentyp Einfluss auf die zu erwartenden Emissionslasten genommen werden.

Die in Österreich in Verwendung stehenden Öfen (Ring-, Mehrkammerschachtföfen und GGR-Öfen) kommen laut Anlagenbetreibern durch die Verwendung von Primärmaßnahmen auf ein Emissionsniveau unterhalb der einzuhaltenen Höchstwerte [40]. Dies ist vor allem einer optimierten Prozessführung zu verdanken. So ist es möglich, die anfallenden Emissionswerte moderner Schachtföfen bei der gasbefeuchten Produktion von Weichbrand < 150 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> im kontinuierlichen Dauerbetrieb einzuhalten [35]. Bei der Herstellung von Hartbrand liegen die NO<sub>x</sub>-Emissionen generell höher und werden mit Emissionskonzentrationen bis zu 250 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> als Höchstwert angegeben [35, 40]. Geringe Emissionslasten sind bei der Dekarbonisierung in Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativöfen (GGR-Öfen) zu verzeichnen. Hier liegen die NO<sub>x</sub>-Emissionslasten für Weichbrand < 50 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub> [42].

In Österreich liegen die NO<sub>x</sub>-Emissionen beim Kalkbrennen ohne die Verwendung von Minderungstechniken bei  $< 250 \text{ mg/m}^3 (V_n)_{tr}$  bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>. Aufgrund dieser niedrigen Emissionslevels wird daher nicht auf die zusätzliche Implementierung sekundärer NO<sub>x</sub>-Minderungstechniken gesetzt.

Gegenwärtig eingesetzte primäre NO<sub>x</sub>-Minderungstechniken zielen durch eine optimierte Prozessführung auf einen gleichmäßigen und stabilen Ofenbetrieb ab. Ein wesentlicher Punkt für das Entstehen minimaler NO<sub>x</sub>-Emissionen ist durch das Unterbinden von Falschluff im Ofen gegeben.

In Österreich findet die Herstellung von Branntkalk in Drehrohröfen sehr selten Anwendung. Hier ist aufgrund der höheren Flammentemperaturen des Hauptbrenners am Auslauf des Drehrohrs mit erheblich höheren NO<sub>x</sub>-Emissionslasten im Bereich von  $300 - 2000 \text{ mg/m}^3 (V_n)_{tr}$  zu rechnen [40]. Diese sind somit vergleichbar mit jenen aus der Magnesiumoxidindustrie und liegen deutlich über den zu erreichenden Emissionswerten moderner Ofentypen. Auch hier gilt, dass gängige Sekundärmaßnahmen, wie die SNCR und die SCR bedingt zur Anwendung kommen können. So ist es laut dem österreichischen Umweltbundesamt möglich, die zu erwartenden Emissionslasten durch selektiv katalytische Reduktion bei der thermischen Dekarbonisierung in einem Drehrohr zu senken und NO<sub>x</sub>-Höchstwerte zwischen  $100 - 200 \text{ mg/m}^3 (V_n)_{tr}$  im Dauerbetrieb zu erreichen [40, 41]. Gegenwärtig gibt es bei der Herstellung von Branntkalk jedoch keine industrielle Anwendung von Drehrohrofenanlagen in Kombination mit der SCR-Technik. Da mit einem erheblichen Staubaufkommen beim Kalkbrannt zu rechnen ist, wäre wenn überhaupt nur eine Reingasschaltung in Low-Dust-Anordnung denkbar. Bei Implementierung der SNCR würden sich ebenfalls Schwierigkeiten aufgrund des engen einzuhaltenden Temperaturfensters der ablaufenden NO<sub>x</sub>-Reduktionsreaktionen von  $900 - 1050^\circ\text{C}$  ergeben.

### 9.3 Kalkindustrie in Österreich

Gegenwärtig stellt die österreichische Kalkindustrie an sieben Standorten, mit insgesamt 14 Ofenanlagen Branntkalk im industriellen Maßstab her [35, 40]. Die dabei zur Anwendung kommenden Schachtofen sind Mischfeueröfen, Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativöfen, Ringschachtofen, Mehrkammerschachtofen, sowie herkömmliche Schachtofen [40]<sup>23</sup>. Diese haben Kapazitäten zwischen 110 – 390 Tagedonnen an gebrannten Kalkprodukten und fallen somit in den Gültigkeitsbereich, in dem IPPC-Richtlinien von Produktionskapazitäten  $> 50$  Tonnen pro Tag geltend werden. Die Produktion von Branntkalk wird ebenfalls wie die Zementherstellung im BAT-Dokument zur Zement- Kalk- und Magnesiumoxidindustrie aus

<sup>23</sup> In Österreich sind 14 aktive Kalkbrennöfen betriebsbereit; 8 Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativöfen und 6 Schachtofen unterschiedlicher Typen

2001 beschrieben. Laut der österreichischen Gewerbeverordnung gilt ein NO<sub>x</sub>-Emissionsgrenzwert (berechnet als NO<sub>2</sub>) von 250 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 10 Vol.-% [58].

Kommt es zur thermischen Nutzung sekundärer Brennstoffe in Form von Abfällen, gelten zusätzlich die Bestimmungen der Abfallverbrennungsverordnung. Die Grenzwertsetzung der Luftemissionen erfolgt hierbei gemäß der Einsatzmenge des Sekundärbrennstoffs und liegt in Bereich von 70 – 200 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> als Tagesmittelwert, bzw. 100 – 300 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> als Halbstundenmittelwert [40].

Die österreichische Kalkindustrie verfügt über folgende Betriebsstandorte:

- Profibaustoffe Austria GmbH (Ernstbrunn – Niederösterreich)
- Calmit GmbH (Bad Ischl – Oberösterreich)
- voestalpine Stahl GmbH (Steyrting – Oberösterreich)
- Baunit GmbH (Wopfing – Niederösterreich)
- Intercal Austria GmbH (Peggau – Steiermark)
- Schretter und Cie GmbH & Co KG (Vils – Tirol)
- Leube Zement GmbH (Golling – Salzburg)

**Tabelle 7: Auszug aus der Umwelterklärung der voestalpine Stahl GmbH Kalkwerk Steyrting, zur Herstellung von Branntkalk (BK) für die Eisen- und Stahlindustrie – absolute und spezifische Emissionsmengen [57]**

Betriebsjahr	Produktionsmenge Branntkalk [Mio. t]	NO <sub>x</sub> -Fracht berechnet als NO <sub>2</sub> [t]	NO <sub>x</sub> -Emissionsfaktor berechnet als NO <sub>2</sub> [kg/t <sub>BK</sub> ]
2018	0,287	13,7	0,048
2019	0,315	16,6	0,053
2020	0,301	43,2	0,143

**Tabelle 8: Auszug aus der Umwelterklärung der voestalpine Stahl GmbH für den Betriebsstandort Steyrting, zur Herstellung von Branntkalk für die Eisen- und Stahlindustrie - Emissionsmessung an den Anlagen [57]**

Anlage	NO <sub>x</sub> -Emissionskonzentration [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ] bez. 10% O <sub>2</sub>		
	2018	2019	2020
Ofen 4	16,5	Stand By	Stand By
Ofen 5	16,0	15,7	39,9
Ofen 6	-	23,7	44
Ofen 7	24,3	22	46,7

**Tabelle 9: Auszug (Teil I) aus der Umwelterklärung von Intercal Austria GmbH für den Standort Peggau, zur Herstellung von Branntkalk [58]**

Betriebsjahr	Produktionsmenge Branntkalk [kt]	NO <sub>x</sub> -Fracht berechnet als NO <sub>2</sub> [t]	NO <sub>x</sub> -Emissionsfaktor berechnet als NO <sub>2</sub> [kg/t <sub>BK</sub> ]
2018	95,910	22,2	0,2315
2019	95,560	13,5	0,1413
2020	111,079	15,1	0,1359

**Tabelle 10: Auszug (Teil II) aus der Umwelterklärung von Intercal Austria GmbH für den Standort Peggau, zur Herstellung von Branntkalk [58]**

Anlage	NO <sub>x</sub> -Emissionskonzentration [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ] bez. 11% O <sub>2</sub>		
	2018	2019	2020
GGR-Ofen	47,4	39,7	40,8

## 10 NO<sub>x</sub> in der Glasindustrie

Die Glasherstellung zählt zur Grundstoffindustrie und bildet nur einen geringen Teil der gesamten Wertschöpfungskette der Glasindustrie ab. Durch die große Variabilität der mechanischen Produkteigenschaften wird ein Großteil der Produktion direkt in die Industrie weiterverkauft. Die größten Umweltprobleme bei der Herstellung von Gläsern ergeben sich aufgrund des benötigten Energieeinsatzes sowie durch die dabei anfallenden Luftschadstoffemissionen. Die Produktion von Glas ist ein energieintensiver Hochtemperaturprozess, bei dem Emissionen aus Verbrennungsprodukten und der Hochtemperaturoxidation der eingesetzten Rohstoffe anfallen. Staubemissionen sind hierbei ebenfalls von Relevanz, da diese bei der Verflüchtigung und anschließenden Kondensation der eingesetzten Rohstoffe anfallen. 2005 wurden von der europäischen Glasproduktionsindustrie in etwa 105 kt NO<sub>x</sub>, als direkte Emissionen emittiert. Dies entspricht ca. 0,8% der EU-NO<sub>x</sub>-Gesamtemissionen [44]. Der Gesamtenergieverbrauch der Glasindustrie betrug etwa 86,5 Mio. MWh [45]. Von der Gesamtenergie werden 15% aus Strom, 30% aus Heizöl und 55 % aus Erdgas bereitgestellt.

Bei Glas handelt es sich um ein großtechnisch hergestelltes Massenprodukt, welches in der Fertigung durch den hohen Schmelzpunkt des Grundmaterials Quarz (SiO<sub>2</sub>) von bis zu 1700°C sehr energieintensiv ist. Charakteristisch für den Werkstoff ist eine amorphe, nichtkristalline Struktur. Sowohl chemisch als auch physikalisch lassen sich Gläser als hochviskose, unterkühlte vitroide<sup>24</sup> Flüssigkeiten mit variabler Zusammensetzung beschreiben. Infolge der Unterkühlung aus der Schmelze bildet sich durch Ausbleiben der Kristallisation ein nichtkristalliner, glasartig fester Werkstoff, ungeordneten Aufbaus. Durch die sehr hohe Viskosität von Gläsern bei Umgebungstemperatur erscheinen diese in der Praxis als Festkörper (amorphe Festkörper), sind im Allgemeinen jedoch spröde. Die Ursache liegt in mikroskopisch kleinen Oberflächendefekten wie Kerbstellen, die als Rissauslöser dienen. Durch oberflächliche Nachbearbeitung, wie Ätzen oder durch Wärmebehandlungen kann dem gezielt entgegengesteuert werden.

Glas ist im festen Zustand ein ausgezeichneter elektrischer Isolator und ausgezeichnetes Dielektrikum. Weiters zeichnen sich Gläser durch eine hohe Beständigkeit gegenüber verschiedenster Chemikalien aus, mit Ausnahme von Flusssäure (HF) und alkalischen Schmelzen. Hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung weisen Gläser eine große Vielfalt auf. Daher gibt es für diese Werkstoffgruppe keine spezifischen stöchiometrischen Verbindung, sowie keine festen molekularen Massenverhältnisse (verschiedener Gläser). Charakteristisch für Gläser ist die Abhängigkeit ihrer mechanischen Eigenschaften von der

<sup>24</sup>amorpher Zustand, bei niedrigen Temperaturen starr und spröde, bei höheren Temperaturen weich

Temperatur. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Abnahme der Viskosität. Sie verhalten sich bei tiefen Temperaturen wie spröde Feststoffe die dem Hook'schen Gesetz<sup>25</sup> unterliegen, und bei hohen Temperaturen wie eine Newtonsche Flüssigkeit [48]. Gläser sind im Vergleich zu einem kristallinen Festkörper mit derselben chemischen Zusammensetzung energetisch instabil [48]. Ein kristalliner Festkörper entsteht im Allgemeinen durch die Kristallisation beim Unterschreiten der Schmelztemperatur. Bei Gläsern ist dies nicht der Fall, da die molekularen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder Bausteine räumlich miteinander vernetzt sind. Für die Bildung eines Kristallkeims, müssten diese Vernetzungen zuerst aufgebrochen werden. Durch die hohe Viskosität der Gläser ist eine solche Umstrukturierung jedoch nicht möglich. Kristalline Festkörper bilden eine Nah- als auch eine Fernordnung, im Unterschied dazu kommt es bei Gläsern lediglich zur Ausbildung einer Nahordnung.

Die Zusammensetzung verschiedener Gläser variiert stark nach den erforderlichen Anforderungen des Endprodukts. Gemeinsam haben alle, dass sie aus unterschiedlichen Oxiden zusammengesetzt sind. Technische Gläser bestehen aus den Hauptkomponenten Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) [33, 48]. Um speziellen Anforderungen stand halten zu können, werden zusätzlich unterschiedliche Mengen weiterer Oxide beigemischt. Hierbei unterscheidet man die drei Hauptgruppen: Netzworkebildner, Netzworkewandler, Stabilisatoren.

- Netzworkebildner (*Anionenoxide*):  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$   
Sie erstarren glasig-amorph aus der Schmelze und bilden als Grundgerüst des Glases ein dreidimensionales Netzwerk aus. Der am häufigsten zur Anwendung kommende Netzworkebildner ist  $\text{SiO}_2$ . Dieses bildet ein ungeordnetes, dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder aus.
- Netzworkewandler, Flussmittel (*Alkalioxide*):  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$   
Diese spalten das Netzwerk der Netzworkebildner unter Veränderung der Gefüge und Eigenschaften des Netzwerkes auf. Durch eine simultane Verringerung der Verknüpfungsstellen im Netzwerk kommt es zu einer verminderten Viskosität der Glasschmelze, sodass das Glas schon bei tieferen Temperaturen schmelzen kann.
- Stabilisatoren (*Erdalkalioxide*):  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$   
Sie machen Gläser u.a. wasserunlöslich.

Bei der Produktion von technischen Gläsern werden die Untergruppen der Behältergläser, Flachgläser, gepressten-, geblasenen Gläser, sowie Glasfasern unterschieden.

<sup>25</sup> Das Hook'sche Gesetz beschreibt die elastische Verformung von Festkörpern, dabei verhält sich die eintretende Verformung proportional zur wirkenden Belastung.

Unterscheidungsmerkmale bei der Produktion bestehen hinsichtlich der verwendeten Ofengeometrien, der Gestaltung der Brennergeometrien, Wärmerückgewinnungstechniken und der spezifischen Prozesstemperaturen, nach Art der hergestellten Gläser. Die Glasindustrie umfasst eine große Produktpalette, dazu zählen: Kalknatron-Gläser, Alkali-Erdalkali-Silikatgläser, Borosilikatgläser, Bleisilikatgläser, Alumosilikatgläser, Kieselglas, bzw. Behälter-, Mineralfaser-, Gebrauchs- Spezial-, Flach-, sowie Bleikristall- und Wirtschaftsgläser. Etwa 90% der gesamten Glasfertigung entfallen auf Kalknatron-Gläser [44].

## 10.1 Glasherstellungsprozess

Trotz der unterschiedlichen Spezifikationen und Zusammensetzung verschiedener Gläser werden alle Gläser in einem Verfahren hergestellt, bei dem die Rohstoffe homogenisiert und anschließend im Ofen geschmolzen werden. Bei der Homogenisierung werden zunächst die Ausgangsstoffe zu einem Gemenge vermischt. Als Rohstoff für die Herstellung von Gläsern wird ein Gemisch aus Quarzsand, Kalkstein, Soda, Dolomit, Feldspat, sowie diverse Silikate wie Aluminiumsilikate, Borsäure und Bormineralien verwendet [44, 45]. Je nach Anforderung und der zu erzielenden Qualität der Gläser erfolgt außerdem der Einsatz von Altglas sowie Ausschusswaren. Zusätzlich werden abhängig von den Produktspezifikationen Zuschlagstoffe sowie Läuter-, Fluss-, Entfärbe- bzw. Trübemittel beigemischt. Die Auswahl der verwendeten Rohstoffe erfolgt abhängig von der Reinheit sowie deren Korngröße. Die eingesetzten Korngrößen weisen einen Größenbereich von 0,01 – 2mm auf [44]. Bei der Mahlung und Homogenisierung des Rezepturgemenges kommt es, um die anfallenden Staubemissionen möglichst gering zu halten, zum Einsatz von etwa 3 – 4 m.-% Wasser als Bindemittel. Weiters wird dadurch der anschließende Einschmelzvorgang erleichtert. Durch kontinuierliche Zugabe des Gemenges in den industriellen Schmelzofen erfolgen chemische Reaktionen zwischen den Bestandteilen der Charge. Das Einbringen der benötigten Wärmeenergie für die chemische Umsetzung wird in der Regel durch die thermische Umsetzung von Erdgas als Brennstoff geliefert. Dafür werden Gasbrenner an der Decke des Schmelzofens angebracht. Der Wärmeübergang von der Flamme an das Produkt erfolgt hierbei hauptsächlich durch Wärmestrahlung.

Nach dem Einbringen des homogenisierten Gemenges in den Schmelzofen, wird dieses in einem Temperaturbereich von 1550 - 1600°C eingeschmolzen [33]. Unterschieden wird hierbei zwischen der Rauhschmelze (Silikat- und Glasbildung) und der Feinschmelze (Läutern und Homogenisieren). Das Einschmelzen und die finale Ausbildung der Glasmatrix erfolgt in fünf nacheinander ablaufenden Schritten. Diese umfassen: Silikatbildung, Glasbildung, Läuterung, Homogenisierung und Konditionierung.

Die Silikatbildung ist charakterisiert durch nacheinander ablaufende Reaktionen und der Zersetzung von Hydraten, Hydroxiden, Nitraten, Carbonaten und Sulfaten unter starker Gasbildung [44]. Durch die Zersetzung kommt es zur Bildung von stark hygroskopischen, eutektischen Silikaten. Die Silikatbildung erfolgt abhängig von den eingesetzten Rohstoffen, üblicherweise bei Temperaturen zwischen 800 - 900°C, kann bei sodahaltigen Gemengen jedoch deutlich höher liegen. Die eigentliche Glasbildung erfolgt bei Temperaturen ab ca. 1200°C. Der restliche Quarz aus dem Gemenge löst sich unter starker Gasbildung in den bereits aufgeschmolzenen Silikaten auf. Der dafür notwendige Zeitbedarf wird maßgeblich von der Korngröße des Größtkorns des Gemenges bestimmt. Als Produkt der Glasbildung fällt hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung eine inhomogene von Gasblasen durchsetzte Glasmasse an. Bei der Läuterung wird durch gezieltes Erhöhen der Temperatur die Löslichkeit der Gase in der Glasschmelze herabgesetzt, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase stark erhöht wird [33]. Dies geschieht üblicherweise bei Temperaturen zwischen 1400 - 1500°C. Der Zusatz von Läuterungsmitteln im Glasgemenge ist ebenfalls möglich. Diese zielen darauf ab, den Zersetzungsdruck der gebundenen Gase zu erhöhen und beim Verdampfen kleinste Gasblasen aus dem flüssigen Gemenge mit herauszureißen ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{SO}_3$ ). Ebenfalls möglich ist das sogenannte „Bubbling“, bei dem große Gasblasen in die Schmelze eingeblasen werden. Hierbei liegt das Ziel darin, durch große Blasen (Luft,  $\text{O}_2$ ) die kleinen aus dem schmelzflüssigen Gemenge herauszureißen. Zusätzlich wird ein Homogenisieren, sowie ein Ausgleich der Glaszusammensetzung der Glasschmelze durch längeres Verweilen des Glasgemenges bei hohen Temperaturen erreicht. Im Anschluss wird das homogene und blasenfreie Produkt durch gezielte Temperaturführung gekühlt und konditioniert. Dabei vermindert sich die Temperatur der Glasschmelze auf ca. 1200°C, wodurch sich für die anschließende Weiterverarbeitung und Formgebung eine günstige Produktviskosität ergibt.

Sowohl in der Behälter- als auch in der Flachglasindustrie werden im größeren Umfang Glasscherben als Grundstoff verwendet. Scherben können aus intern recyceltem Glas bestehen, welche aus nachgelagerten Prozessen wie Schneiden und Formen anfallen, bzw. aus externen Gläsern recycelt werden. Da die für die Glasbildung notwendigen chemischen Umwandlungsprozesse in den Scherben bereits stattgefunden haben, wird für das Aufschmelzen der Scherben nur etwa die Hälfte der Energie zur Bildung der neuen Glasmatrix benötigt [45].

Die industrielle Glasherstellung erfolgt in Schmelzwannen unterschiedlicher Bauformen. Laut aktuellem Stand der Technik werden kontinuierlich arbeitende Wannenöfen, sowie diskontinuierliche Hafenöfen eingesetzt [44, 45]. Kontinuierlich betriebene Schmelzaggregate finden zumeist bei der Herstellung von Massengläsern Anwendung.

Der Hafenofen zählt zu den am frühesten entwickelten Schmelzaggregaten im Glasherstellungsprozess. Der Hafen unterteilt sich in mehrere Schmelzwannen, wodurch ein simultanes Einschmelzen verschiedener Gläser mit ähnlichen Arbeitstemperaturen gleichzeitig möglich ist. Der Hafenofen zeichnet sich durch seine diskontinuierliche Betriebsweise aus. Diese ist auf die Volumenabnahme des eingesetzten Glasgemenges beim Einschmelzen zurückzuführen. Ausschlaggebend ist, dass sämtliche Prozesse nacheinander räumlich in derselben Wanne ablaufen. Aktuell werden Hafenöfen zur Herstellung hochwertiger Gläser eingesetzt. Als Limitierung gilt eine maximale Prozess-temperatur von 1480°C, da es bei höheren Temperaturen zu irreversiblen Beschädigungen an der Schmelzwanne und der Ofenauskleidung kommen kann [45]. Die Beheizung der Ofenwannen eines Hafenofens erfolgt in der Regel indirekt über Brenner. Gängige Brennstoffe für das Erreichen der geforderten Prozess- und Schmelztemperaturen sind durch den Einsatz von Erdgas, Flüssiggas, Heizöl EL, sowie elektrisch beheizte Aggregate möglich. Als spezifischer Wärmeverbrauch pro kg Glasprodukt werden bei Hafenöfen Werte zwischen 12 – 30 MJ/kg angegeben [44, 45].

Der Wannenofen zeichnet sich dadurch aus, dass die einzelnen Prozessschritte des Einschmelzens und der Glasbildung simultan in räumlich voneinander getrennten Zonen ablaufen. Diese unterteilen sich in die Schmelzwanne und die Arbeitswanne. In die Schmelzwanne wird das einzuschmelzende Glasgemenge kontinuierlich eingebracht. Aus der Arbeitswanne wird das fertig eingeschmolzene Produkt entnommen und für die Weiterverarbeitung aufbereitet. Wannenöfen werden im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Hafenöfen stets kontinuierlich betrieben, wodurch es jedoch nicht möglich ist, unterschiedliche Gläser gleichzeitig herzustellen. Außerdem kann nicht kurzfristig auf veränderte Produktspezifikationen eingegangen werden. Es ist jedoch möglich bedeutend höhere Produktionsleistungen zu erbringen, wodurch sich ein günstigerer Betrieb mit geringeren Energieverbräuchen einstellt. Typische Einschmelzleistungen von Wannenöfen liegen zwischen 5 und 900 Tagedonnen Glas [45]. Wannenöfen finden Anwendung bei der Herstellung von Behältergläsern, Spiegelglas, Hohlglas, sowie Flachglas. Diese werden üblicherweise durch den Einsatz fossiler Brennstoffe betrieben, zu den gängigsten zählen Erdgas und Heizöl S. Ein alternatives Konzept für den Wärmeeintrag in die Glasschmelze ist die elektrische Beheizung. Für die Umsetzung als elektrische Schmelzwanne sind die physikalischen- und chemischen Eigenschaften der herzustellenden Gläser zu beachten.

Als gängige Brenneranordnung haben sich bei Wannenöfen die U-Flammenwanne und die Querbrennerwanne etabliert. In beiden Fällen erfolgt der Wärmeaustausch vorwiegend über Wärmestrahlung direkt in das Produkt. Betriebstemperaturen von 1500 - 1600°C in der Läuterzone sind dabei problemlos erreichbar. Um diesen hohen Prozess-temperaturen Stand

zu halten, ist der Einsatz spezieller feuerfester Isolierungen erforderlich (siehe Kapitel 8, „Keramik und Feuerfestindustrie“, Seite 80). Der spezifische Wärmeverbrauch moderner Wannenöfen beträgt 5 – 7 MJ/t Glasprodukt bei kontinuierlichem Betrieb, bzw. 15 – 20 MJ/t Glasprodukt bei diskontinuierlich betriebenen Tageswannen [45]. Weiters ist das Einschmelzen des Glasgemenges ebenfalls über Büttensöfen und Rundöfen möglich.

Der emissionsintensivste Schritt bei der technischen Herstellung von Gläsern ist das Einschmelzen des Gemenges. Dabei fallen gasförmige Emissionen und Staubemissionen an. Hauptemittenten sind neben den umgesetzten Brennstoffen die eingebrachten Rohmaterialien selbst. Durch temperaturbedingte Zersetzungsreaktionen innerhalb des Glasgemenges kommt es ebenfalls zur Bildung von Schadstoffen, welche über den Abgasstrang an die umliegende Atmosphäre abgegeben werden. In kühleren Bereichen des Abgasstrangs kommt es teilweise zur Salzbildung, welche als Feststoffpartikel erfasst werden und zu den anfallenden Staubemissionen beitragen. Die wichtigsten gasförmigen Emissionen sind: CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl und HF [44].

## 10.2 Maßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung in der Glasherstellung

Die hohen Prozesstemperaturen welche für das Einschmelzen, die Silikat-, sowie die Glasbildung des eingesetzten Glasgemenges erforderlich sind, werden in technischen Schmelzöfen durch sehr hohen Energieeinsatz erreicht. Üblicherweise erfolgt das Einbringen der Energie indirekt über Flammen oder elektrisch. Durch die dafür notwendigen Flammentemperaturen kommt es zu einer überdurchschnittlich hohen Emissionslast an thermisch gebildeten Stickstoffoxiden, welche durch die Oxidation in der Verbrennungsumgebung bei Temperaturen > 1300°C entstehen. Homogene Gasphasenreaktionen zwischen molekularem Sauerstoff und Stickstoff im Verbrennungsgas führen zur Bildung von thermischen Stickstoffoxiden. Diese liegen zum überwiegenden Teil (90 - 95%) als NO vor, wobei sich ebenfalls geringe NO<sub>2</sub>-Bildungsraten verzeichnen lassen. Der Großteil der anfallenden NO<sub>2</sub>-Emissionen wird erst durch die atmosphärische Oxidation mit dem Luftsauerstoff gebildet. Der Bildung von N<sub>2</sub>O wird hingegen beim glasherstellenden Prozess keine Bedeutung zugeschrieben [57]. Der durch die Brennstoffe eingebrachte Anteil der Stickstoffoxide ist im Vergleich zu dem thermisch gebildeten NO<sub>x</sub> als Gesamtbetrag relativ gering.

Dem Bildungsweg des prompten NO wird hierbei ebenfalls eine relativ unbedeutende Rolle zugeschrieben. Die Betriebsweise des Schmelzofens ist hinsichtlich der thermischen NO<sub>x</sub>-Bildung von besonderer Relevanz. Eine Reihe miteinander verknüpfter Prozessparameter geben Aufschluss über die prozessbedingt anfallenden Stickstoffoxidemissionslasten.

Prozessparameter sind u.a. die Flammentemperatur, der Sauerstoffgehalt in der Reaktionszone der Verbrennung und die Verweilzeit des Brennstoff-Luft-Gemisches in Bereichen hoher Temperatur. Weiters ist eine Abhängigkeit von Betriebsparametern wie der lokalen Stöchiometrie der Verbrennung, der Temperatur der Verbrennungsluft, der Art des eingesetzten Brennstoffs, sowie der Mischungsgüte von Brennstoff und Luft ausschlaggebend für die anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionslasten. Ebenso können je nach Standort und Ofenbauart Variationen der anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen auftreten. Richtwerte für die anfallenden Stickstoffoxidemissionen variieren stark von der Art der herzustellenden Gläser und dem produktspezifisch zu erbringenden Wärmebedarf bei der Herstellung. Nicht außer Acht zu lassen ist der durch verwendete Einsatzstoffe eingebrachte Anteil an Nitraten (N<sup>(+V)</sup>O<sub>3</sub><sup>-</sup>). Diese werden bei den gegebenen Prozesstemperaturen zu N<sup>(+II)</sup>O und N<sup>(+IV)</sup>O<sub>2</sub> reduziert und sind daher ebenfalls emissionsrelevant.

### 10.2.1 Primäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen

Allgemein gilt, dass die anfallenden Emissionslasten durch eine Minderung des Brennstoffverbrauchs bei der Glasproduktion reduziert werden können. Daher führen Techniken, welche die Energieeffizienz verbessern, zumeist auch zu einer Minderung der Emission. Die Minderung der Bildungsraten von thermischen NO<sub>x</sub> ist das Ergebnis einer Kombination aus geringeren Prozesstemperaturen und einer verminderten Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone der Flamme.

Geeignete Primärmaßnahmen, welche Einfluss auf die Betriebsweise der Schmelzaggregate nehmen können, haben auch im glasproduzierenden Sektor das größte Potential die anfallenden Schadstoffemissionen möglichst gering zu halten. Durchschnittliche Emissionslasten aus dem Sektor der Glasindustrie in Österreich bewegen sich zwischen 500 – 1500 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> NO<sub>x</sub> [45]. Folglich sollen mögliche Minderungspotentiale aufgezeigt und bezüglich deren Effizienz miteinander verglichen werden. Dies soll unter Rücksichtnahme der IPPC-Richtlinien erfolgen.

Die Glasindustrie hat in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte bei der Minderung der NO<sub>x</sub> Lasten durch primäre Prozessmodifikationen verzeichnen können. Durch den Einsatz von geeigneten primären Minderungstechnologien konnten die NO<sub>x</sub>-Schadstoffemissionen bereits auf Werte zwischen 700 – 800 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> verringert werden [44]. Durch die Kombination mit sekundären Minderungstechnologien lassen sich zudem noch geringere NO<sub>x</sub>-Reingaskonzentrationen realisieren. Bei der Verwendung von selektiv katalytischen Verfahren sind bereits Reingaskonzentrationen von bis zu 100 – 200 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> möglich [44]. Unerwünschte Nebenerscheinungen bei der Auslegung von modifizierten stickstoffoxidarmen Glasschmelzöfen sind jedoch höhere CO-Emissionslasten (geringerer

Anlagenwirkungsgrad) sowie ein erhöhtes Aufkommen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen.

Als die gängigsten primären Minderungsmaßnahmen in der Glasindustrie finden die bereits vorgestellten und beschriebenen primären Minderungstechniken Anwendung. Dazu zählen eine Absenkung des Luft-Brennstoffverhältnisses, eine Minderung der Verbrennungstemperaturen, eine Stufung der Verbrennung, die Rezikulierung der Abgase um den Anteil an Inertgas in der Reaktionszone zu erhöhen und die Wahl der Einsatz- und Brennstoffe. Durch den gezielten Eingriff in die verwendeten Rohstoffe ist eine Minderung des zugrunde liegenden Nitratsatzes denkbar, jedoch in den Anwendungen limitiert. Die dadurch realisierbaren Emissions-Minderungspotentiale variieren dabei stark. Kombinationen der oben genannten primären Maßnahmen sind ebenfalls möglich.

### Batchmaterial

Nitrate werden in der Glasherstellung als Oxidationsmittel eingesetzt. Das am häufigsten verwendete Nitrat ist Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ). Für spezielle Anwendungen kommen weitere Nitrate wie z.B. Kalium- und Bariumnitrat  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  zum Einsatz [44]. Die Verwendung von Natriumnitrat erfolgt häufig in Kombination mit Läutermitteln ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), da diese in der Regel vor dem Einsetzen der Glasläuterung oxidiert werden müssen. Aufgrund dessen nimmt Natriumnitrat eine entscheidende Rolle für das Einsetzen der Läuterung ein. Ein Nachteil bei der Verwendung von  $\text{NaNO}_3$  als Oxidationsmittel ist jedoch, dass während des Einschmelzens ein Teil des Nitrats unter der Bildung von  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2$  dissoziiert [44]. Die Verwendung von Nitraten als Oxidationsmittel ist daher sehr produktspezifisch und dessen Einsatz hängt in der Regel stark von der zu erzielenden Produktqualität ab. Abhängig von den gewünschten Produkteigenschaften wird ein Nitratanteil von 0,5 – 4 m.-% den Glasrohstoffen beigemischt [47]. Beim Einschmelzen bildet sich in erster Linie  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$  aus und nur geringe Mengen an  $\text{N}_2$  und  $\text{NO}_2$ .

Bei einem Anteil von 1 m.-% Nitrat im Rohgemenge liegt die maximale  $\text{NO}_x$ -Emission bei ca. 5,4 kg/t Glas [44]. Dies entspricht in etwa  $2200 \text{ mg/m}^3$  ( $V_n$ )<sub>tr</sub> bei einem  $\text{O}_2$ -Bezugsgehalt von 8 Vol.-% [44]. Die tatsächlich anfallende  $\text{NO}$ -Emissionsmenge aus den eingesetzten Nitraten schwankt in der Regel zwischen 30 - 80% des oben genannten Wertes. Diese ist abhängig von den Heizraten, dem Redoxzustand der Rohschmelze und der Atmosphäre im Ofen welche im ständigen Stoffaustausch mit der nitrathaltigen Oberflächengrenzschicht der Charge steht [44, 45].

Wirksame Alternativen zum Einsatz von Nitraten als Oxidationsmittel sind aus ökologischen sowie wirtschaftlichen Gesichtspunkten begrenzt. Eine Substitution durch Sulfate ist zwar möglich, die dafür benötigten Einsatzmengen sind jedoch signifikant höher [44]. Andere mögliche Substituenten kommen aufgrund zu hoher Kosten nicht in Frage. Zu unterscheiden sind demnach Emissionen für Gläser, denen Nitrat zugesetzt wird und nitratfreie Gläser. Dies birgt wiederum einige Schwierigkeiten, da ein höherer zulässiger Emissionsgrenzwert für Gläser mit geringem Nitratzusatz anfallende thermische NO<sub>x</sub>-Emissionen verschleiern könnte. Die Zugabe von Nitraten sollte demnach nicht alleine ausschlaggebend für die einzuhaltenden Emissionslasten sein. Gläser, die als Oxidationsmittel Nitrate benötigen, unterliegen aufgrund von Spezialanwendungen oft spezifischen Prozessparametern wie beispielsweise einer längeren Ofenverweilzeit (teilweise +50%), stark oxidierenden Bedingungen in der Schmelze sowie der Ofenatmosphäre und höheren Prozess-temperaturen, welche ebenfalls direkten Einfluss auf die NO-Bildungsraten haben [44].

### **Brennstoff-Luft-Verhältnis bei Schmelzöfen aus der Glasindustrie**

In der Regel werden Schmelzöfen in der Glasindustrie bei leichtem Luftüberschuss ( $\lambda > 1$ ) betrieben, um dadurch den vollständigen Ausbrand des eingesetzten Brennstoffs zu gewährleisten. Durch eine Verringerung des Luft-Brennstoffverhältnisses auf nahezu stöchiometrische Verhältnisse können NO<sub>x</sub>-Minderungsraten erzielt werden. Sollte dadurch jedoch der Ausbrand verschlechtert werden, sind unerwünschte Wirkungsgradeinbußen die Folge. Ebenfalls hat das Sauerstoffangebot in der Schmelzwanne Einfluss auf das Läuterverhalten der Glasschmelze und somit direkte Folgen für die zu erzielende Qualität der Gläser. Bei unterstöchiometrischer Verbrennung kommt es neben erheblichen CO-Emissionen zu einem vermehrten Verschleiß der Feuerfestmaterialien der Ofenauskleidung, wodurch bedeutende Mehrkosten für den Ofenbetreiber entstehen können. Eine Minderung des Sauerstoffgehalts hat eine Minderung der adiabaten Flammentemperatur zur Folge und hat damit direkt Einfluss auf den thermischen NO<sub>x</sub>-Bildungsmechanismus. Weiters sind mögliche Leckagen aufgrund von Luftdurchbrüchen für die Anordnung von Brennern im Brennraum von Bedeutung. Diese Durchbrüche können eine Quelle für größere Mengen an Falschluff darstellen und so die Brennumatmosphäre und mögliche NO<sub>x</sub>-Bildungsmechanismen beeinflussen. Sämtliche Änderungen, die einen möglichen Einfluss auf die stöchiometrischen Bedingungen der Verbrennung haben, müssen sorgfältig bedacht und schrittweise an die jeweilige Anlage angepasst werden.

Durch ein gezieltes Eingreifen in die Positionen der Brenner im Brennraum ist es zusätzlich möglich, unterschiedliche Temperaturzonen im Schmelzofen zu gestalten, wodurch die Bildung von NO<sub>x</sub> ebenfalls beeinflusst werden kann. Die Temperatur der Verbrennungsluft hat zudem einen großen Einfluss auf die Flammentemperatur. Durch Absenken dieser lässt

sich eine Erniedrigung der Flammentemperatur erreichen, die sich in einer geminderten Bildung von thermischem NO auswirkt. Eine niedrigere Vorwärmtemperatur der Verbrennungsluft führt jedoch auch zu einer Minderung der Brennstoffausnutzung und daher zu einem höheren Brennstoffbedarf, der schließlich zu einer höheren brennstoffbedingten NO-Emissionslast führen kann.

Ein möglicher Ansatz den Sauerstoffpartialdruck bei Erdölfeuerungen möglichst gering zu halten, ist die Substitution des Zerstäubungsmediums Luft durch Dampf oder Erdgas. Die Ergebnisse dieser Anwendung zeigen als NO<sub>x</sub>-Minderungspotential im industriellen Sektor nur geringe Wirkung [44]. Durch eine variable Stufung der Verbrennung ist es gezielt möglich, die Bildung einer Primär-, sowie einer Sekundärzone der Flamme zu erreichen. Es kann also durch Änderung des Luftanteils und des eingebrachten Brennstoffs Einfluss auf die maximal auftretenden Flammentemperaturen genommen werden. Das Ziel dabei ist es, die Temperaturen in der Primärzone möglichst gering zu halten. Damit es trotzdem zu einer vollständigen Umsetzung des eingebrachten Brennstoffs kommt, wird die notwendige Verbrennungsluft nachträglich in die Brennkammer zugeführt. Diese Technik bildet die Grundlage der gestuften Verbrennung und ist im glasherstellenden Sektor sowohl als Luftstufung, als auch Brennstoffstufung möglich. Bei der Luftstufung wird anfangs unterstöchiometrisch verbrannt. Der notwendige Restsauerstoff zur vollständigen thermischen Umsetzung des eingebrachten Brennstoffs wird in einer zweiten Stufe zugeführt. Die Brennstoffstufung ist in der Glasindustrie weit verbreitet. Sie kommt vorwiegend bei der thermischen Umsetzung von Erdgas als Primärbrennstoff zur Anwendung. Die Primärzone der Verbrennung liefert hier einen geringen Teil der freigesetzten Gesamtenergie. Der Großteil wird von der Sekundärflamme bereitgestellt. Die Sekundärflamme überdeckt dabei die Primärflamme und mindert dabei den Sauerstoffgehalt dieser, sowie deren maximal erreichbare Flammentemperatur. Die Folge ist eine geringere thermische NO<sub>x</sub>-Bildungsrate.

Die Rezirkulierung bereits umgesetzter Ofenabgase kommt bei der Glasherstellung ebenfalls zum Einsatz. Die Ofenabgase können der Flamme direkt zugemischt werden und auf diese Weise den Sauerstoffgehalt der Flammenatmosphäre nachhaltig senken. Dabei kommt es zu einer Absenkung der Flammentemperatur im Brennraum und somit zu einer Minderung der thermischen NO-Bildungsrate.

### **Wahl des Brennstoffs**

Die beiden gängigsten fossilen Brennstoffe, die in der industriellen Glasherstellung Anwendung finden sind Erdgas und Heizöl S. Es hat sich gezeigt, dass gasbefeuerte Wannen im Schnitt um 25 - 40% höhere NO<sub>x</sub>-Emissionswerte aufweisen, als es bei ölbefeuerten Öfen der Fall ist [44]. Ein direkter Vergleich der beiden fossilen Energieträger

zeigt, dass der Einsatz von Erdgas als Brennstoff mit einem etwa 5% höherem Brennstoffverbrauch einhergeht [44]. Grund dafür ist die geringere thermische Strahlung einer Gasflamme, wodurch höhere Flammentemperaturen für dieselbe Wärmestrahlung in die Glasschmelze erforderlich sind. Der Gehalt an im Erdgas enthaltenem molekularem Stickstoff hat einen sehr geringen Einfluss auf die Bildung von Brennstoff-NO. Anders steht es um die organischen, sowie anorganischen stickstoffhaltigen Bestandteile im Heizöl. Bei der Verwendung unterschiedlicher fossiler Brennstoffe ist daher das Verhältnis zwischen thermisch- und brennstoffbedingten Emissionen zu berücksichtigen. Eine Substitution von Erdgas durch Heizöl, zwecks Verringerung der anfallenden thermischen NO<sub>x</sub>-Emissionen, führt aufgrund des Schwefelgehalts im Heizöl zu einem unerwünschten Anstieg von SO<sub>x</sub>-Emissionen. Außerdem ist bei der Verwendung von Heizöl aufgrund höherer CO<sub>2</sub>-Emissionsfaktoren mit höheren CO<sub>2</sub>-Emissionen im Abgas zu rechnen. Die Wahl eines geeigneten Brennstoffs hängt neben dessen Verfügbarkeit auch von den lokalen energiepolitischen, sowie wirtschaftlichen Bedingungen ab. Probleme in der Versorgungssicherheit von Brennstoffen dürfen im industriellen Sektor nicht auftreten.

Wichtige zu nennende Effekte, welche mit den oben genannten Primärmaßnahmen einhergehen, sind die simultanen Auswirkungen auf die anfallenden CO-Lasten im Abgasstrom. Durch Eingriffe in die Stöchiometrie der Verbrennung kommt es teilweise zu geringeren thermischen CO-Umsetzungsraten, welche sich in Wirkungsgradeinbußen äußern. Ebenfalls mit negativen Folgen behaftet ist das Einstellen einer reduzierenden Ofenatmosphäre, da diese für eine erhöhte Verdampfung aus der Glasschmelze und infolge zu erhöhten Partikelemissionen führen kann. Darüber hinaus kann sich eine unerwünscht frühe Zersetzung des Glasgemenges negativ auf die zu erzielende Glasqualität auswirken.

### **Oxy-Fuel-Technik in Anlagen zur Glasherstellung**

Im glasherstellenden Sektor gilt die Oxy-Fuel-Feuerung bereits als technisch und wirtschaftlich erprobt. Neben einem hohen Energieeinsparungspotential, ist sie als Primärtechnik zur Minderung anfallender NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Glasschmelzwannen etabliert. Bei der Oxy-Fuel-Verbrennung wird die atmosphärische Verbrennungsluft durch sauerstoffangereichertes Gas ersetzt. Hierbei sind Sauerstoffkonzentrationen von > 90 Vol.-% üblich. Als eingesetzte Brennstoffe kommen sowohl Erdgas als auch Heizöl zur Anwendung, wobei sich ein klarer Trend hin zu Erdgas entwickelt hat [44, 47]. Das Entfernen des molekularen Stickstoffs aus der Verbrennungsluft (78,08 Vol.-%) hat erhebliche Auswirkungen auf die Abgaszusammensetzung, sowie den aus der Verbrennung resultierenden Abgasmassenstrom. Der Einsatz von Oxy-Fuel-Brennern hat daher einen erheblichen Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Bildung im Schmelzofen und stellt in der modernen Luftreinhalte-technik eine wichtige Schadstoffminderungsmaßnahme mit hohem Potential dar.

Neben dem primären Minderungspotential auf anfallende Stickstoffoxide ist eine Senkung des Energieverbrauchs simultan möglich, da es nicht mehr notwendig ist den in der Verbrennungsluft enthaltenen „Ballast-Stickstoff“ auf die Verbrennungstemperatur mitzuerwärmen. Das Bildungspotential thermischer Stickstoffoxide fällt aufgrund des Wegfallens deutlich geringer aus. Die Bildung von thermischem NO<sub>x</sub> ist jedoch nicht gänzlich auszuschließen, da die sauerstoffangereicherte Verbrennungsluft zu einem geringen Maße über Reststickstoff verfügt ist und daher weiterhin als Stickstoffquelle agiert. Zudem stellt der eingesetzte Brennstoff eine weitere Stickstoffquelle dar, wodurch bei den hohen Prozesstemperaturen brennstoffbedingt NO gebildet werden kann. Weitere zu berücksichtigende Stickstoffquellen sind die zuvor beschriebene Zersetzung der Nitrates aus dem Glasgemenge, sowie Falschluff durch Leckagen im Schmelzofen. Abhängig von der technischen Sauerstoffanreicherung im Verbrennungsluftstrom sind Stickstoffgehalte von 1 – 6 Vol.-% in der O<sub>2</sub>-angereicherten Verbrennungsluft möglich [44]. Aufgrund der hohen Flammentemperaturen im Schmelzofen ist davon auszugehen, dass sämtlicher eingebrachter molekularer Stickstoff oxidiert und über den Zeldovich-Mechanismus zu thermischem NO umgesetzt wird. Daher stellen bereits geringe N<sub>2</sub>-Anteile im System ein hohes Emissionspotential dar. Dies lässt auf die Wichtigkeit der Minderung von Falschluffmengen schließen.

Durch die höheren erreichbaren Flammentemperaturen werden besondere Anforderungen an die zum Einsatz kommenden Oxy-Fuel-Brenner gestellt. Verglichen mit konventionell betriebenen Schmelzwannen kommt es durch Substitution der Verbrennungsluft mit nahezu reinem Sauerstoff zu einer Verringerung des Abgasvolumenstroms um den Faktor 3 – 7 [44]. Abgastemperaturen zwischen 1200 – 1450°C sind aufgrund der hohen Flammentemperaturen eines Oxy-Fuel-Brenners möglich, weshalb der Abgasstrom über ein hohes Energiepotential verfügt. Die Implementierung von Wärmerückgewinnungssystemen zur Vorwärmung der Verbrennungsluft hat daher ein hohes Potential, da die Bereitstellung von industriellen Mengen an Sauerstoff hoher Reinheit mit sehr hohen Prozesskosten verbunden ist und die Wirtschaftlichkeit des Oxy-Fuel-Verfahrens verschlechtern kann. Problematisch ist jedoch, dass das Abgas vor jeglicher Abgasnachbehandlung einer Kühlung bedarf. In der Praxis wird dies zumeist durch Verdünnung mit Umgebungsluft gehandhabt. Für die Nutzung der im Abgas enthaltenen Abwärme ist speziell im glasherstellenden Sektor zu beachten, dass das Abgas Feststoffpartikel enthält, welche in nachgeschalteten Wärmetauschern zu Ablagerungen und unter Umständen zu Korrosion führen können.

Speziell bei der Oxy-Fuel-Verbrennungstechnologie werden durch die höheren Flammentemperaturen höhere Wärmeleistungen realisiert. Weiters bringt die Technologie zusätzlich eine Verbesserung der Wärmeübertragung in die Glasschmelze sowie der daraus

resultierenden Konvektionsströmung. Dies ist im Speziellen wichtig, da so bei gleichem Wannenquerschnitt eine Kapazitätssteigerung realisierbar ist. Neben einem deutlich geringeren Abgasvolumenstrom ist durch die Oxy-Fuel-Verbrennungstechnik auch eine Minderung der Emission flüchtiger Stoffe wie Chloride, Fluoride und eine Verringerung der Staubemissionen möglich [44]. Zu beachten ist jedoch, dass durch die höheren Flammentemperaturen auch mit einer stärkeren thermischen Beanspruchung der Feuerfestmaterialien im Wanneninnenraum zu rechnen ist, wodurch sich deren Standzeit verkürzen kann.

Bei der Oxy-Fuel-Technologie gilt es stets zu beachten, dass die Schadstoffkonzentrationen im Abgas erhöht sind. Diese Tatsache beruht auf dem prozessbedingt deutlich geringeren Abgasvolumenstrom. Eine numerische Korrektur der Schadstoffkonzentration im Abgas auf einen durchschnittlichen Sauerstoffbezugsgehalt von 8 Vol.-% ist aufgrund von Verfälschung, wie zum Beispiel durch eingebrachte Falschluff im Abgasstrang, nicht möglich. Aus diesem Grund ist im Falle der Oxy-Fuel-Verbrennungstechnologie die Verwendung eines NO<sub>x</sub>-Emissionsfaktors [ $\text{kgNO}_x/\text{t}_{\text{Glasprodukt}}$ ] sinnvoll. Ein wichtiger technischer Aspekt der Oxy-Fuel-Verbrennungstechnik ist die damit realisierbare Brennstoffeinsparung. Dies ist neben dem hohen Potential zur Minderung der anfallenden Emissionslasten ein wirtschaftlich und ökonomisch wichtiger Faktor, welcher für die Aufrüstung und Implementierung der Technik in konventionellen Schmelzwannen ausschlaggebend sein kann.

Mittels der Oxy-Fuel-Feuerung ist es möglich einen erheblichen Teil der anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen zu verringern. So sind, ohne Einbezug von anderen primären, bzw. sekundären Minderungsmaßnahmen, Minderungspotentiale von > 70% verglichen mit konventionell betriebenen Brennern realisierbar [44]. Durch die Oxy-Fuel-Technologie und der starken Emissionsminderung des thermisch gebildeten Stickstoffmonoxids ist es möglich, den spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionsfaktor auf unter 0,5 kg/t Glasprodukt zu senken [44]. Der Emissionsfaktor ist dabei stets vom Energiebedarf, der Art des eingesetzten Brennstoffs, sowie der Qualität des eingesetzten Sauerstoffs abhängig.

Bei einer Erweiterung der betrachteten Emissionslasten (Erweiterung der Bilanzgrenzen), welche bei der Oxy-Fuel-Feuerungstechnologie indirekt anfallen (Luftzerlegung), muss stets kritisch hinterfragt werden, woher die Energie für die Gewinnung des Sauerstoffs als Prozessgas bezogen wird. So sind für die Luftzerlegung ca. 1 kWh/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> O<sub>2</sub> erforderlich [44]. Die Bereitstellung des benötigten Sauerstoffs als Prozessgas für die thermische Umsetzung des Brennstoffs kann zentral durch die Eigenversorgung bzw. dezentral durch eine industrielle Versorgungsleitung erfolgen. Bei der zentralen Sauerstoffversorgung vor Ort haben sich Verfahren wie die kryogene fraktionierte Luftdestillation, sowie Membran- und Druckwechseladsorptionsanlagen bewährt [44].

## 10.2.2 Sekundäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen

### 3R-Prozess in Anlagen zur Glaserzeugung

Durch das Einbringen von zusätzlichem kohlenwasserstoffhaltigem Brennstoff in den Abgastrakt (Regenerator) ist es möglich, die dortige Atmosphäre prozessgünstig zu beeinflussen. Das Einstellen einer reduzierenden Atmosphäre ermöglicht es, die im Abgasstrom enthaltenen Stickstoffoxide zu molekularem Stickstoff zu reduzieren. Die vorherrschenden Abgastemperaturen führen zu keiner thermischen Verbrennung des eingebrachten Brennstoffs, temperaturbedingt wird dieser lediglich pyrolytisch dissoziiert und dabei unter der Bildung von Kohlenwasserstoffradikalen umgesetzt.

Dies führt zu einer aktiven Umsetzung des im Abgas enthaltenen NO<sub>x</sub> zu molekularem Stickstoff und Wasserdampf. Diese Form der Abgasnachbehandlung ist unter dem Namen „3R-Prozess“ bekannt und zählt durch die gezielte Minderung der bereits bestehenden Stickstoffemissionslast zu den sekundären Minderungsmaßnahmen im glaserzeugenden Sektor. Der Prozess basiert auf einer Reihe von nacheinander ablaufenden mehrstufigen chemischen Reaktionen, welche sich zwischen dem Eindüsen des Brennstoffs und den im Abgas befindlichen NO<sub>x</sub> abspielen. Entscheidend sind die Bildung und das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffradikalen aus der pyrolytischen Umsetzung des Brennstoffs. Diese reagieren mit den im Abgas enthaltenen Stickstoffoxidverbindungen unter der Bildung von reaktionsfreudigen N-Verbindungen wie HCN und NH<sub>3</sub>. Folglich kommt es zu weiteren Reduktionsreaktionen des im Abgas enthaltenen NO mit den neugebildeten reaktionsfreudigen Verbindungen. Der 3R-Prozess wurde speziell für den industriellen Einsatz in regenerativen Glaswannen entwickelt, da der Regenerator die idealen Prozessbedingungen zur selektiven Reduktion liefert. Dazu zählen das Temperaturniveau im Regenerator, in Kombination mit der notwendigen Verweilzeit, um die ablaufenden Reduktionsreaktionen vollständig ablaufen zu lassen, sowie die Vermischung des eingebrachten Brennstoffs mit dem Abgasstrom durch Turbulenzen [44, 46]. Namensgebend für diese sekundäre Minderungstechnik sind Reaktion, Reduktion und Regeneration. Der 3R-Prozess gliedert sich in zwei nacheinander ablaufende Prozessschritte, die Entstickung des Abgases und dem anschließenden Ausbrand des eingebrachten Brennstoffs. Bestimmend für die Qualität dieser sekundären Minderungstechnik ist die benötigte Zeit für die erstmalige Bildung von Kohlenwasserstoffradikalen nach dem Einbringen des Brennstoffs. Typischerweise wird der eingebrachte Brennstoff bei Abgastemperaturen zwischen 1300 - 1400°C in den Prozess eingebracht [46]. Abhängig vom verfügbaren Sauerstoff im Abgasstrom kommt es zu einer mehr oder weniger kompletten Aufspaltung des eingebrachten Brennstoffs in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-Dampf und reaktionsfähige CH-Radikale. Für den optimalen Betrieb des 3R-Prozesses wird ein zusätzlicher

Brennstoffeinsatz von etwa 10% der zuvor eingesetzten Brennstoffenergie veranschlagt, wodurch zusätzliche Kosten für den Anlagenbetreiber entstehen [44].

Die eigentliche Reduktion findet im Inneren des Gitterwerks des Regenerators statt. Durch die relativ lange Aufenthaltsdauer des Abgases im Inneren des Regenerators steht genügend Zeit bei einem angemessenen Temperaturniveau zur Verfügung, um die im Abgas enthaltenen NO<sub>x</sub> zu molekularem Stickstoff zu reduzieren. Typische NO<sub>x</sub>-Minderungsraten von 70 - 85% der ursprünglich im Abgas enthaltenen Stickstoffoxidlasten sind durch den 3R-Prozess realisierbar [47]. Der im Abgasstrang enthaltene nicht umgesetzte Brennstoff muss anschließend zur Gänze oxidiert werden. Das Abgas-Brennstoffgemisch besteht nach dem Austritt aus dem Regenerator zum Großteil aus nicht brennbarem Abgas, sowie CO und H<sub>2</sub>. Diese gilt es gezielt zu verbrennen, wobei darauf zu achten ist, die Temperaturen bei der Verbrennungsreaktion möglichst gering zu halten, um thermische NO-Bildungsreaktionen zu unterbinden.

Der Nachteil am Konzept des 3R-Prozesses ist der zusätzliche Verbrauch von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen. Dieser führt zu einer Zunahme der Brennstoffkosten, sowie der anfallenden CO<sub>2</sub>-Last im Abgas. Durch geschickte Kombinationen aus primären Maßnahmen zur Minderung des Brennstoffeinsatzes und der 3R-Technik lässt sich dieser kompensieren und die anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen gezielt senken. Das Minderungspotential des 3R-Prozesses hängt zum Großteil von der Art und Menge des zusätzlich eingebrachten Brennstoffs ab. NO<sub>x</sub>-Konzentrationen von < 500 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> im Abgas sind bei einer Sauerstoffkonzentration von 8 Vol.-% durch diese sekundäre Minderungstechnik realisierbar [44]. Nicht außer Acht zu lassen ist jedoch ein erhöhtes Verschleißverhalten des Regenerators. Durch das Einstellen einer reduzierenden Atmosphäre kann es zu unerwünschten alkalischen Ablagerungen im Inneren des Regenerators kommen. Diese haben direkte negative Auswirkungen auf dessen Standzeit.

### **SCR-DeNO<sub>x</sub>ing in der Glasindustrie**

Die selektiv katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden kann prinzipiell an bestehenden Anlagen, sowie Neuanlagen angewandt werden. In der glasherstellenden Industrie kommen hauptsächlich Katalysatoren mit Wabenstruktur zum Einsatz. Schüttgutkatalysatoren konnten sich aufgrund höherer Druckverluste in den Reaktoren im glasherstellenden Sektor nicht durchsetzen. In der Glasindustrie sind sowohl High-Dust, als auch Low-Dust Anordnungen des Katalysators anzutreffen. Letztere findet, besonders in Kombination mit einem elektrischen Entstauber, um die anfallenden Betriebskosten für die Wiedererwärmung des Abgases möglichst gering zu halten, favorisiert Anwendung. Die Größe des eingesetzten Katalysators ist üblicherweise von dem zu reinigenden Abgasmassenstrom und dem zu

erzielenden Reduktionsgrad abhängig. Um einen möglichst hohen Umwandlungsgrad zu erreichen, ist es auch in diesem Industriezweig üblich, mehrere übereinander angeordnete Katalysatorlagen im katalytischen Reaktor einzusetzen. Besondere Herausforderungen für den glasherstellenden Sektor ergeben sich aufgrund borhaltiger Abgase. Diese entstehen durch die prozessbedingte Verflüchtigung borhaltiger Einsatzstoffe und haben negative Auswirkungen auf die Lebensdauer des Katalysators. Flüchtige Borverbindungen, insbesondere Borsäure ( $H_3BO_3$ ) im Abgas, kann bei Kondensation zur Bildung von Boraten führen, wodurch eine Deaktivierung des Katalysators durch Maskierung die Folge ist. Weiters existiert bei Produktion von Gläsern mit hohem Kaliumanteil die Gefahr einer dauerhaften Alkali-Vergiftung des Katalysatormaterials.

### **SNCR-DeNO<sub>x</sub>ing in der Glasindustrie**

Die besten Resultate der selektiv nicht katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden aus Anlagen der Glasindustrie sind in Kombination mit den bereits genannten primären Minderungstechniken gegeben. Die Vorteile der SNCR-Technik (Abbildung 31, Seite 110) sind die relativ niedrigen Investitionskosten und ein relativ geringer Platzbedarf. Weiters erfordert die nicht katalytische Entstickung keine vorgelagerte Entstaubungseinrichtung, wodurch geringere Betriebskosten resultieren, da keine Wiedererwärmung des Abgasstroms erforderlich ist. Negativ äußert sich jedoch die Implementierung der SNCR-Technik in bereits bestehenden Anlagen. Aufgrund der Tatsache, dass das Temperaturoptimum der NO<sub>x</sub>-Reduktionsreaktionen zumeist in Anlagenbereichen des Regenerators zum Liegen kommt. Die Eindüsung des Reduktionsmittels z.B. Ammoniak in den Regenerator ist zwar prinzipiell möglich, aber eine möglichst gute Durchmischung mit dem zu reinigenden Abgasstrom ist schwierig. Abhilfe kann durch einen geteilten, zweistufigen Regenerator geschaffen werden. Die Eindüsung des Reduktionsmittels erfolgt zwischen den beiden Regeneratorstufen, um so eine möglichst optimale Verteilung im Abgasstrom zu erreichen. Doch auch hier ergeben sich Probleme hinsichtlich des Temperaturfensters des SNCR-Betriebs durch zyklische Temperaturschwankungen in den Regeneratoren.

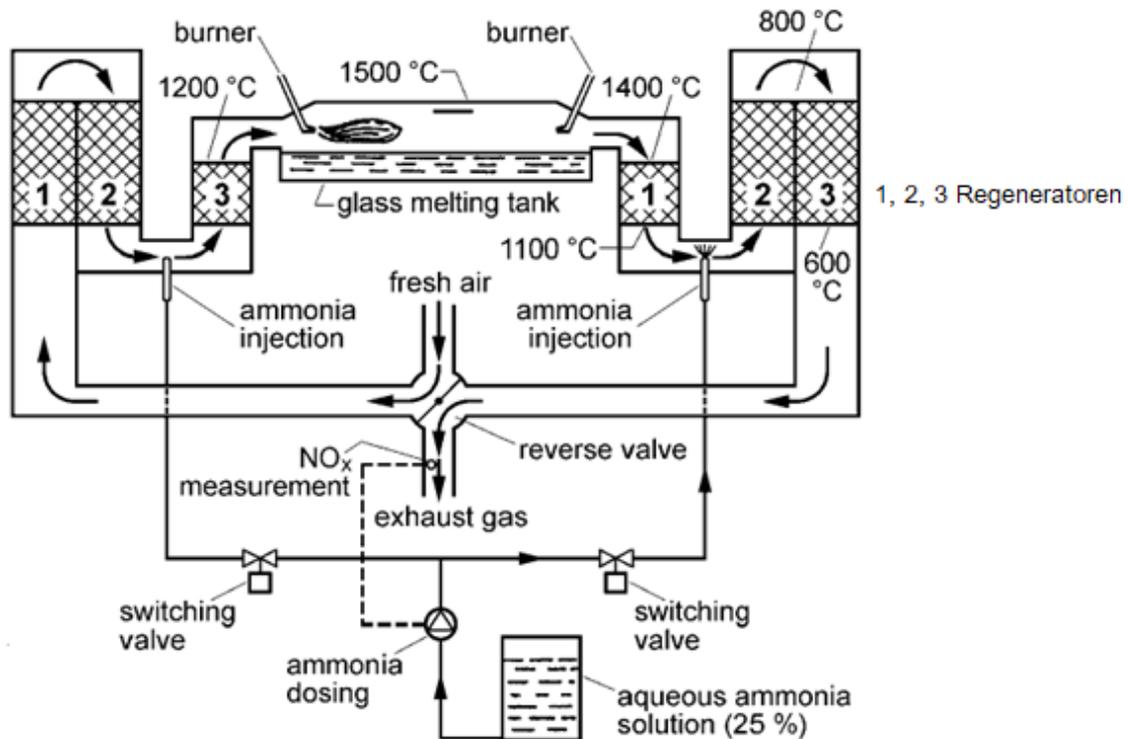


Abb. 31: Implementierung des SNCR-DeNO<sub>x</sub>ings in der Glasproduktion mit regenerativer Wärmerückgewinnung [45]

### 10.3 Glasindustrie in Österreich

Im folgendem sind die glaserzeugenden Betriebe in Österreich mit einer Produktionskapazität von > 20 Tonnen pro Tag aufgelistet:

- Vetropack Austria GmbH (Kremsmünster) - Oberösterreich
- Vetropack Austria GmbH (Pöchlarn) - Niederösterreich
- Saint-Gobain Iover Austria AG (Stockerau) - Niederösterreich
- Stölzle Oberglas AG & Co KG (Köflach) - Steiermark
- Inn Crystal Glass GmbH (Braunau am Inn) - Oberösterreich
- Technoglas Production GmbH (Voitsberg) - Steiermark
- D. Swarovski & Co (Wattens) - Tirol

Die Kapazitäten der oben genannten glasherstellenden Betriebe belaufen sich auf 20 – 250 Tonnen Glasprodukte pro Tag. Die meisten der genannten Betriebe haben Produktionskapazitäten < 100 Tagedstonnen.

2020 produzierte die österreichische Glasindustrie laut Fachverband rund 524.033 Tonnen Glas [49]. Mit einer Anzahl von 7 österreichischen Glashütten und ca. 5900 Arbeitnehmer\*innen im Geschäftsjahr 2020, ist die Glasindustrie ein kleinerer Vertreter am

österreichischen Wirtschaftsmarkt (Produktionswert: 1,035 Mrd. EUR) [49]. Dieser Trend lässt sich auch auf globaler Ebene feststellen. Die Glasindustrie bzw. glasherstellende Hütten konzentrieren sich auf eine geringe Anzahl von Unternehmen. Grund dafür ist der teure Produktionsprozess, sowie die damit einhergehenden Investitionen und strengen Umweltauflagen.

Anlagen zur industriellen Glasherstellung unterliegen in Österreich einem konsolidierten Bundesrecht, mit dem Ziel der Begrenzung der Freisetzung von luftverunreinigenden Stoffen in die Atmosphäre. Im Speziellen handelt es sich um ein anlagenrechtliches Regime der Gewerbeordnung, der Glasanlagenverordnung<sup>26</sup>. Diese umfasst die beiden Teilgebiete der Limitierung von luftverunreinigenden Stoffen sowie der Begrenzung von anfallenden Abwasseremissionen bei der Glasherstellung. Im Vergleich zu der in Deutschland gültigen TA-Luft<sup>27</sup> wird in der Gewerbeordnung nicht zwischen den unterschiedlichen Glasarten unterschieden. Die Emissionsgrenzwerte sind allgemein gültig und auf jegliche Glasprodukte anzuwenden. Im Sinne der Glasanlagenverordnung sind die beim Produktionsprozess anfallenden Luftemissionswerte nach dem aktuellen Stand der Technik durch Festlegung der höchstzulässigen Emissionsgrenzwerte zusammen mit einer Koppelung von definierten Mess- und Betriebsbedingungen der festgelegten emittierten Stoffe zu begrenzen. Die einzuhaltenden Emissionshöchstwerte beziehen sich dabei stets auf trockenes Abgas, bei einer Temperatur von 0°C und einem Umgebungsdruck von 1013 hPa, bei ungestörtem kontinuierlichem Dauerbetrieb. Einzig unterschieden wird bezüglich des Sauerstoffgehalts der Abgase. Abhängig von der jeweiligen Produktion variieren hier die Werte zwischen 8 – 21 Vol.-% O<sub>2</sub> im Abgas.

**Tabelle 11: Bezugssauerstoffgehalt verschiedener Anlagen zur Glaserzeugung<sup>28</sup>**

Anlagentyp	Bezugssauerstoffgehalt in [Vol.-%]
Flammenbeheizte Glaswannen	8
Hafenöfen und Tageswannen	13
Geschlossen betriebene Elektrowannen, Schmelzöfen mit gemeinsamer Absaugung	Bezieht sich auf O <sub>2</sub> -Gehalt der Abgase
Verbrennung mit reinem Sauerstoff (Oxy-Fuel-Verbrennung)	21, bzw. bezieht sich auf O <sub>2</sub> -Gehalt der Abgase

Um eine unabhängige Beurteilung der Einhaltung der zulässigen Grenzwerte durchführen zu können, sind jeweils mindestens drei Halbstundenmittelwerte kontinuierlich zu bestimmen, wobei keiner der Messwerte den Emissionsgrenzwert überschreiten darf.

<sup>26</sup> Glasanlagenverordnung [51]

<sup>27</sup> TA-Luft: Technische Anleitung zur Reinhaltung von Luft

<sup>28</sup> Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Glaserzeugung, Fassung 31.12.2018, §4.

Des Weiteren fallen Anlagen zur Herstellung von Glas, soweit die Produktion aus Altglas hergestellt wird, mit Schmelzkapazitäten von > 20 Tagedestonnen unter den Gültigkeitsbereich der österreichischen Gewerbeverordnung.

Laut der gültigen Fassung der Glasanlagenverordnung sind Anlagen zur Glasherstellung so zu betreiben, dass prozessbedingte Luftschadstoffemissionen durch die Verringerung ihrer Massenkonzentration, bzw. ihres Massenstroms möglichst gering zu halten sind. Für Stickstoffoxide (berechnet als NO<sub>2</sub>) gilt bei einem Massenstrom von > 2,5 kg/h die in Tabelle 12 zusammengefassten NO<sub>x</sub>-Grenzwerte:

**Tabelle 12: Zulässige NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Anlagen zur Glaserzeugung in Österreich [51]**

a	bei U-Flammen-Glaswannen mit regenerativer oder keramischer rekuperativer Luftvorwärmung	1500 [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]
b	bei Querbrennerglasswannen mit regenerativer oder keramischer rekuperativer Luftvorwärmung	1500 [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]
c	bei Glaswannen mit sonstiger rekuperativer Luftvorwärmung	900 [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]
d	bei Hafenoöfen und Tageswannen	800 [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]
e	bei nicht unter a, b, c oder d fallenden Schmelzeinrichtungen	500 [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ]
Die festgelegten Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf trockenes Abgas bei 0°C, 1013hPa, O <sub>2</sub> -Gehalte sind Tabelle 11, Seite 111 zu entnehmen		

Die angegebenen Emissionsgrenzwerte gelten unabhängig vom Alter der Anlage. Eigene Anforderungen für Altanlagen sind somit weder formuliert, noch vorgesehen.

**Tabelle 13: Exemplarische Zusammenstellung von NO<sub>x</sub>-Emissionsbegrenzungen ausgesuchter österreichischer Glasproduzenten [53]**

Betreiber	Parameter	Emissionskonzentration [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ] (HMW)	Grenzwert [mg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> ) <sub>tr</sub> ] (HMW)	NO <sub>x</sub> - Fracht [kg/h]
Stölzle Oberglas	NO <sub>x</sub>	999 - 1238	1500 (8 Vol.-% O <sub>2</sub> )	-
Technoglas	NO <sub>x</sub>	159	500 <sup>29</sup>	2,079
Vetropack	NO <sub>x</sub>	506 - 754	1500 (8 Vol.-% O <sub>2</sub> )	-

<sup>29</sup> Bezugssauerstoffgehalt: Bei geschlossen betriebenen Elektrowannen jeweils auf den angegebenen O<sub>2</sub>-Gehalt der Abgase

# 11 NO<sub>x</sub> in der Eisen- und Stahlindustrie

Bei der Produktion von Eisen und Stahl in österreichischen Unternehmen ist davon auszugehen, dass sämtliche gebildeten Stickstoffoxide durch die Oxidation des in der Verbrennungsluft enthaltenen Stickstoffs, sowie aus der thermischen Umsetzung der eingesetzten Brennstoffe stammen. Die konventionelle Erzeugung von Stahl ist nach wie vor an die Verwendung von fossilen Energieträgern gebunden. Diese Brennstoffe bestehen in der Regel aus einer Mischung aus Gas, Koks, Kohle und Öl, wobei Gas neben Koks den weitaus größten Anteil ausmacht. Das dabei gebildete NO nimmt auch in diesem Industriezweig den mit Abstand größten prozentuellen Anteil an Emissionen ein. Es ist ebenso mit der Bildung von NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O zu rechnen, wobei zu sagen ist, dass der überwiegende Teil des gebildeten NO<sub>2</sub> erst bei ausreichend hohem Sauerstoffgehalt durch Umwandlungsreaktionen in der Atmosphäre und nicht im Abgasstrang entsteht.

## 11.1 Herstellungsprozesse

Die wesentlichen Umweltprobleme des Sektors lassen sich auf die Prozessbereiche der Sinterherstellung, der Kokerei, den Hochofenprozess und der finalen Stahlherstellung im Konverter zusammenfassen. Hierbei sind die Schadstoffemissionen an die Atmosphäre, sowie der prozessbedingte Energieverbrauch von Bedeutung.

### Kokerei

In der Kokerei der Hüttenwerke wird aus fein gemahlene Kohlen der für den Hochofenprozess benötigte Koks erzeugt. Dieser stellt die wichtigste Energiequelle im Hochofen dar. Des Weiteren dient Koks im Hochofenprozess der Reduktionsgaserzeugung und ist damit ausschlaggebend für die Reduktion der eingebrachten Eisenoxide zu metallischem Eisen. Koks stellt etwa 50% des Schüttungsvolumens im Hochofen dar und hat damit eine entscheidende Stützwirkung. Um die Produktqualität des zu erzeugenden Koks zu gewährleisten ist der Einsatz hochwertiger Kohlen erforderlich. Bei der Verkokung werden die eingebrachten Kohlen über einen Zeitraum von 14 – 18 Stunden bei Temperaturen zwischen 1150 – 1350°C entgast und verkocht. Das dabei freigesetzte 7 – 10 Vol.-% CO-haltige Kokereigas ist als Wertstoff zu sehen und wird nach einer aufwändigen Gasreinigung als Brenngas thermisch verwertet. Die für den Verkokungsprozess notwendige Wärmeenergie wird dabei üblicherweise indirekt über gasbefeuerte Brenner in den Heizkammern an das Wärmegut abgegeben. Dabei kommt es über Wärmeleitung durch das feuerfeste Mauerwerk in die Ofenkammer des Koksofens.

Die Bildung von NO<sub>x</sub> beruht nahezu ausschließlich auf dem Bildungsmechanismus des thermischen NO. Dessen Bildungsrate steht in direkter Beziehung zu den maximal auftretenden Spitzentemperaturen, dem Sauerstoffgehalt der Flamme, sowie den Verweilzeiten in den heißen Zonen der Flamme. Weiters ist auch hier der Beitrag durch brennstoffbedingte NO-Emissionen zu berücksichtigen. Die thermische Umsetzung von Hochofengas, sowie von brennbarem Kokereigas führt zu einer Zunahme der brennstoffbedingten NO<sub>x</sub>-Emissionen. Aus der Kombination primärer und sekundärer Minderungsmaßnahmen kann eine relativ konstante Schadstoffbildungsrate von ca. 0,53kg NO<sub>2</sub>/t<sub>Koks</sub> erreicht werden [53].

### Sinterprozess

Unter Sintern versteht man im metallurgischen Sinn das Agglomerieren von Feinerzen. Dies ist notwendig, um die Wirtschaftlichkeit des anschließenden Hochofenverfahrens zu steigern. Sinter wird aus einer definierten Mischung aus Feinerzen, anderen eisenhaltigen Rohstoffen und Zuschlagstoffen wie Kalkstein und Branntkalk (die den Verhüttungsprozess unterstützen), sowie Koks als Brennstoff hergestellt. Das eingesetzte Rohstoff- und Brennstoffgemisch wird dafür auf ein kontinuierlich laufendes Band aufgegeben und durch eine gasbeheizte Zündhaube gezündet. Am Band selbst herrscht ein Unterdruck, wodurch ein kontinuierlicher Luftstrom durch das gezündete Sinterbett strömt. Die sich bei der Verbrennung bildenden Abgase werden über Windkästen abgezogen. Der angesaugte Luftstrom liefert dabei den für die Verbrennung notwendigen Sauerstoff und ist in weiterer Folge für den kontinuierlichen Durchbrand der Brennfrost durch das Sinterbett verantwortlich. Bei Temperaturen von 1300 - 1480°C kommt es infolge partiellen Schmelzens der eingesetzten Rohstoffe zur Bildung von Agglomeraten, dem gesinterten Eisenerz. Der durch das Sinterband gesaugte Luftstrom ist dabei wesentlich größer als für die vollständige thermische Umsetzung der Brennstoffe notwendig, wodurch die Gestaltung einer möglichst hohen Flammenfrontgeschwindigkeit durch das Bettmaterial ermöglicht wird. Daraus resultiert ein relativ hoher Restsauerstoffgehalt im Abgas. Dieser liegt typischerweise zwischen 12 – 13 Vol.-% und kann somit im Sinterprozess unter Zumischung von Frischluft rückgeführt und abermals verwendet werden [56]. Als direkte Folge lässt sich eine verminderte Abgasmenge pro erzeugte Menge Sinter verzeichnen, was sich sowohl positiv auf den Brennstoffeinsatz als auch in einer Emissionsverbesserung bemerkbar macht.

Die Korngrößen des fertig gebrannten Sinters liegen zwischen 30 – 50 mm und müssen für die weitere Verwendung im Hochofen grob gebrochen werden. Der dabei anfallende Staub und Feinanteile bis Korngrößen von 5 mm werden im Prozess rückgeführt und abermals dem Sinterband aufgegeben. Die Zusammensetzung und Menge der gebildeten

Emissionslasten ist hierbei stark von der Qualität der eingesetzten Rohstoffe abhängig und kann stark variieren.

Bei der Herstellung von Sinter entstehen ca.  $0,4 - 1,0 \text{ kg NO}_2/\text{t}_{\text{Sinter}}$  [54, 55].

Die Bildung von Stickstoffoxiden findet bei der thermischen Sinterung aufgrund der hohen Flammentemperatur von bis zu  $1480^\circ\text{C}$  ausschließlich in der vertikalen Flammenfront im Sinterbett statt. Die Bildung nitroser Gase läuft hierbei vorwiegend durch die thermische Umsetzung der eingesetzten Brennstoffe sowie über den thermischen NO-Bildungsmechanismus ab. Der Anteil am brennstoffbedingten NO ist mit etwa 80% der größte Anteil [55]. Abhängig vom Koksanteil im Sinterbett und den maximal auftretenden Flammentemperaturen kann dem Anteil an thermischem NO ebenfalls eine entscheidende Rolle zugeschrieben werden. Mit einer Erhöhung des Kohleanteils am Sinterband wird eine Zunahme der Verbrennungstemperatur verzeichnet. Eine Reduktion des gebildeten  $\text{NO}_x$  durch unverbranntes CO lässt sich aufgrund der überstöchiometrischen Verbrennung im Sinterbett nicht verzeichnen [59].

### Hochofenprozess

Der Hochofen ist anlagentechnisch das Herzstück der Roheisengewinnung. Dieser ist als ein kontinuierlich arbeitender Gegenstromreaktor in Schachtofenbauweise zu verstehen. Der Schmelz-Reduktionsofen wird bis zum oberen Schachtende mit einer Mischung aus bereits gesintertem Eisenerz, Koks, sowie Zuschlagsstoffen und Schlackenbildnern bestückt. Dem eingesetzten Koks kommt dabei eine entscheidende Rolle zu. Dieser dient dabei sowohl als Brennstoff, als auch als Reduktionsmittel und bildet mit einem Anteil von etwa 50% des Schüttungsvolumens das Stützgerüst im Ofeninneren. Am unteren Ende des Hochofens wird Heißwind<sup>30</sup> eingeblasen. Der zuvor gebildete Sinter bzw. die in den Eisenerzen enthaltenen Oxide werden dabei reduziert, sowie unerwünschte Begleitstoffe aus dem Roheisen in die Schlacke ausgeschieden und aus dem Wertstoff abgetrennt. Die erforderliche Wärmeenergie für den eigentlichen Schmelzprozess, sowie für die Reduktion der eingebrachten Edukte erfolgt dabei hauptsächlich durch die Umsetzung von Koks. Dieses bildet bei der thermischen Umsetzung CO als Reduktionsmittel. Weiters kommt es, um die geforderten Prozesstemperaturen bereitzustellen, zum Einsatz von Kohle, Gas und Heizöl. Das erzeugte Produkt ist flüssiges Roheisen, welches entkohlt und zu Rohstahl weiterverarbeitet wird. Die bei der Herstellung von Roheisen anfallende Hochofenschlacke kann nach einer Aufbereitung als Zuschlagsstoff in der Zementindustrie oder im Straßenbau verwendet werden.

<sup>30</sup> Heißwind bezeichnet mit Sauerstoff angereicherte Luft mit einem Temperaturniveau von etwa  $1000 - 1350^\circ\text{C}$ .

Im Hochofen werden die Rohstoffe oben an der Gicht zugeführt, während das Produkt am unteren Ende des Schmelzofens abgezogen wird (Abstich). Der zu schmelzende Eduktstrom durchläuft dabei den Hochofen von oben nach unten, wobei den zu reduzierenden Erzen das heiße Reduktionsgas entgegenströmt und dabei die enthaltene Wärme an das Eisenerz abgegeben wird. Eine stufenweise Erwärmung der eingebrachten Erze ist die Folge. Bei Prozesstemperaturen von  $> 950^{\circ}\text{C}$  kommt es zu einer Reduktion der Edukte. Als Nebenprodukt aus dem Hochofenprozess fällt Gichtgas an. Mit einem CO-Gehalt von etwa 25 Vol.-% stellt es einen weiteren Wertstoff dar und kann als Energieträger (Brenngas) verwendet werden.

Roheisen hat einen relativ hohen Kohlenstoffanteil. Um diesen und den Anteil unerwünschter Begleitstoffe zu verringern, ist für die Herstellung von einsatzfähigem Stahl ein weiterer Prozessschritt erforderlich. Hierzu zählt das von der voestalpine entwickelte Linz-Donawitz Verfahren (LD-Verfahren). Hierbei wird der im Roheisen gelöste Kohlenstoff durch Oxidation in einem Konverter ausgeblasen. Unerwünschte Begleitstoffe in der Roheisenschmelze wie Silicium (Si) und Mangan (Mn) werden ebenfalls oxidiert und gehen in die Schlacke über. Um den Gehalt an Schwefel in der Metallschmelze zu verringern ist der Einsatz von Kalk (CaO) als Schlackenbildner notwendig. Das LD-Verfahren ist dadurch charakterisiert, dass reiner Sauerstoff durch eine Kupferlanze in die flüssige Metallschmelze eingeblasen wird. Die Lanze taucht dabei nicht in die Metallschmelze ein. Ein Druck von 6 – 10 bar ist erforderlich um das Stahlbad zu durchmischen und eine homogene Oxidation zu erreichen. Da es sich bei der Oxidation um eine stark exotherme Reaktion handelt, steigt die Prozesstemperatur auf ca.  $1650^{\circ}\text{C}$  an und muss durch das Einbringen von Stahlschrott gekühlt werden. Dieser macht in Summe etwa einen Anteil von 25 m.-% aus.

### **Verstromung von Prozessgasen**

Bei der thermischen Verwertung von anfallenden brennbaren Abgasen hängt der Anteil der dabei gebildeten Stickstoffoxide stark vom Stickstoffgehalt des Brennstoffs, dem jeweiligen Sauerstoffgehalt im Abgas und der Effizienz der Anlage ab. Relevante thermisch verwertbare Gase aus der Eisenherstellung liefern die Kokerei sowie der Hochofen. Bei Hochofengas handelt es sich um ein brennbares Gas mit relativ niedriger Flammentemperatur. Daher kommt dem Bildungsmechanismus des thermischen NO nur eine untergeordnete Rolle zu. Die relevante Menge des bei der Verbrennung von Hochofengas gebildeten NO<sub>x</sub> ist dem Gehalt an Stickstoffverbindungen, enthalten im Brenngas, geschuldet. Typische brennstoffbedingte NO<sub>x</sub>-Konzentrationen von  $40 - 90 \text{ mg/m}^3 (V_n)_{tr}$  sind möglich [55].

Ein weiteres brennbares Abgas mit dem Potential zur thermischen Nutzung ist das anfallende Kokereigas. Durch den hohen Anteil an NH<sub>3</sub> und organischen Stickstoffverbindungen ist bei der thermischen Umsetzung der Bildungsweg von Brennstoff-NO<sub>x</sub> ebenfalls von besonderer Relevanz. Aufgrund des hohen Heizwertes und den daraus resultierenden Verbrennungstemperaturen ist eine weitere NO<sub>x</sub>-Bildung durch den thermischen Bildungsweg gegeben. Bei der thermischen Umsetzung von Kokereigas ist mit NO<sub>x</sub>-Emissionen von 240 – 440 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> zu rechnen [55].

Prozessbedingt lassen sich Schadstoffemissionen wie die der Stickstoffoxide in der Eisen- und Stahlherstellung nicht gänzlich vermeiden. Aufgrund chemisch-physikalischer Reaktionen bei der Eisen- und Stahlherstellung und der Notwendigkeit des Einsatzes von fossilen Brennstoffen, in Kombination mit den hohen Prozesstemperaturen, kann die Bildung von NO<sub>x</sub> nicht vollständig unterbunden werden. Doch durch die Verwendung verfügbarer Emissionsminderungsmaßnahmen nach aktuellem Stand der Technik, einer Effizienzsteigerung beim Herstellungsprozess, sowie den damit einhergehenden Einsparungen an eingesetzten Brennstoffen, ist es möglich die prozessbedingten Emissionen von Luftschadstoffen auf ein Minimum zu senken.

## 11.2 Primäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen in der Eisen- und Stahlherstellung

Die Minderung von prozessbedingten NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Abgasen in der Eisen- und Stahlindustrie kann durch primäre und sekundäre Maßnahmen erreicht werden. Mögliche Primärmaßnahmen in der Stahlindustrie ähneln jenen aus den bereits beschriebenen Sektoren (u.a. Glas, Zement). So ist es möglich, die temperaturbedingten Stickstoffoxidemissionen durch den Einsatz der folgenden primären Minderungstechniken zu verringern:

- gestufte Verbrennung (Luft-, Brennstoffstufung)
- Brennertechnologie
- Abgasrezirkulierung
- Zugabe von reduzierenden Brennstoffen

Primäre Schadstoff-Minderungstechniken in der Eisen- und Stahlherstellung zielen in erster Linie auf die Vermeidung der Bildung von thermischen Stickstoffoxiden ab. Wie bereits in den vorherigen Abschnitten beschrieben, geschieht dies am effizientesten über das Absenken der Verbrennungstemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks in der Flamme. Für den Sektor der Eisen- und Stahlherstellung kommt erschwerend hinzu, dass eine Vielzahl simultan zur Verbrennung ablaufender Prozesse, komplexe Einflüsse auf die NO<sub>x</sub>-

Bildungsraten haben können. Dazu gehören unter anderem das Lastverhalten des Schmelzofens (Volllast, Teillast), der gleichzeitige Einsatz verschiedener brennbarer Ofengase wie z.B. Hochofen- oder Kokereigas, oder eine sekundäre Luftzufuhr im Hochofen. Bei der thermischen Verwertung von brennbaren Ofenabgasen kommt es durch den verringerten Heizwert der eingesetzten Brennstoffe zu einem Absenken der erreichbaren Flammentemperatur im Brennraum. Als direkte Folge ist eine Abnahme der thermischen NO<sub>x</sub>-Bildungsraten zu vermerken. Dem steht jedoch eine Zunahme des Brennstoff-NO durch den zusätzlich verwendeten Brennstoff gegenüber.

Zu den effektivsten NO<sub>x</sub>-Emissionsminderungstechniken in der Eisen- und Stahlherstellung zählt die Kombination einer abgestimmten Verbrennungstechnik aus den beiden Primärtechniken einer NO<sub>x</sub> armen Verbrennungstechnik und der Abgasrezirkulation. So können in Summe relativ geringe thermische und brennstoffbedingte NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Abgas erreicht werden. Die Höhe der tatsächlich auftretenden Stickstoffoxidemissionen hängt jedoch stark vom verwendeten Brennstoff ab. So kann durch den Einsatz von stickstoffreichem Kokerei- oder Hochofengas eine höhere Emissionslast an Brennstoff-NO auftreten, wohingegen die Emissionslast an thermischem NO aufgrund der niedrigeren Verbrennungstemperatur sinkt. Prinzipiell lässt sich durch eine Kombination der beiden Primärtechniken eine theoretische NO<sub>x</sub>-Schadstoffminderungsrate von bis zu 40% erzielen. Eine durchschnittliche Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Emissionswerte liegt bei der Mitverbrennung von Kokereigas etwa bei ca. 200 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> [55].

Eine weitere Option der primären Emissionsminderung dieser Schadstoffgruppe stellt die gestufte Verbrennung mit Abgasnachverbrennung durch Oberluft (Sekundärluft) dar. Hier erfolgt die primäre Verbrennung des eingebrachten Brennstoffs bei einem unterstöchiometrischen Luftbedarf. Der für die vollständige Verbrennung benötigte Restsauerstoff wird in einem zweiten Verbrennungsschritt als Sekundärluft beigemischt. Im Vergleich mit der beschriebenen LowNO<sub>x</sub>-Brennertechnologie und der Abgasrezirkulierung, lässt sich durch die Luftstufung eine um rund 30% effektivere NO<sub>x</sub>-Minderungsrate realisieren [54, 55].

### **Kokerei**

Um die Bildungsraten von Stickstoffoxiden bei der Verkokung gering zu halten, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Flammentemperaturen in den Heizkammern möglichst niedrig zu halten. Als primäre Minderungstechniken sind daher eine Abgasrückführung<sup>31</sup>, sowie ein

---

<sup>31</sup> um durch Erhöhung des Anteils an Inertgas den Sauerstoffpartialdruck im Brennraum gering zu halten

stufenweises Einbringen der notwendigen Verbrennungsluft möglich. Ein Absenken der erforderlichen Verkokungstemperatur im Koksofen durch Minderung der Flammentemperatur in der Heizkammer ist durch eine Anpassung der Verkokungszeit prozesstechnisch ebenfalls möglich und hat direkte Auswirkungen auf die zu erwartenden NO<sub>x</sub>-Konzentrationen.

### Sintern

Der Einsatz primärer Emissionsminderungstechniken ist am Sinterband stark eingeschränkt, denn diese können prozesstechnisch nur durch die Verwendung eines festen Brennstoffs mit geringem Stickstoffgehalt erfolgen. Organische und anorganische Stickstoffverbindungen in den eingesetzten Brennstoffen sind somit für die Bildung von Stickstoffoxiden verantwortlich. Folglich ist ein hohes Minderungspotential durch die Substitution von stickstoffreichen Brennstoffen, wie dem präferiert zum Einsatz kommenden Koksgrus, durch stickstoffarme Anthrazite gegeben. Weiters spielt der Gehalt an Brennstoff im Sinterbett eine entscheidende Rolle, da dieser für die maximal auftretenden Brenntemperaturen im Sinterbett verantwortlich ist. Es gilt die Verfügbarkeit und die zusätzlichen Prozesskosten mit dem tatsächlichen NO<sub>x</sub>-Minderungspotential abzugleichen.

## 11.3 Sekundäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen in der Eisen- und Stahlherstellung

Sekundäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen beschränken sich in der Eisen- und Stahlindustrie vorwiegend auf die SCR- und SNCR-Technik sowie speziell auf die Anwendung am Sinterband entwickelte Verfahren.

Die NO<sub>x</sub>-Minderung durch die sekundäre Minderungsmaßnahme einer selektiv katalytischen Reduktion hat sich im eisen- und stahlerzeugenden Sektor als zweckdienlich erwiesen. Je nach Anordnung und Konfiguration des Katalysators unterscheidet man auch hier zwischen High-Dust- und Low-Dust-Schaltungsvariante. Die notwendige Betriebstemperatur von 300 – 400°C des Katalysators ist jedoch aufgrund von Temperaturschwankungen eines integrierten Stahlwerks nicht konstant gegeben. Bei dem Low-Dust-Verfahren erfolgt die Anordnung des Katalysators erst nach der Staubabscheidung. Für die meisten Anwendungen hat sich die Verwendung eines Elektroentstaubers durchgesetzt. Das Abgas ist nahezu staubfrei, hat jedoch ein Temperaturniveau von etwa 50 - 150°C. Für die katalytische Spaltung der im Abgas enthaltenen NO<sub>x</sub>-Komponenten ist daher ein Wiederaufwärmen auf ein Temperaturniveau von > 300°C erforderlich. Dies kann durch Heizanlagen, Brenner oder Dampf erfolgen. Die SCR-Technik ist prinzipiell in Alt- und Neuanlagen möglich. Zu beachten ist jedoch, dass sie kostenintensiv ist und viel Platz benötigt.

## Kokerei

Der Einsatz sekundärer NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen findet in der Kokerei üblicherweise keine Anwendung. Hier wird vorwiegend auf den Einsatz prozessintegrierter Primärtechniken zurückgegriffen. Nichtsdestotrotz ist es möglich die emittierten Prozessabgase durch sekundäre Minderungstechniken wie der SNCR-, oder SCR-Technik von den NO<sub>x</sub>-Lasten zu befreien. Speziell bei der Verwendung von Katalysatoren ist darauf zu achten, eine vorzeitige Deaktivierung durch Katalysatorgifte zu vermeiden.

## Sintern (Eposint):

Beim „Eposint“-Verfahren (Emission Process Optimised Sintering) handelt es sich um eine sekundäre Minderungstechnik der im Sinterabgas enthaltenen Luftschadstoffe durch eine selektiv, partielle Abgasrückführung aus den hinteren Bereichen des Sinterbandes, sowie aus der Abluft des Sinterkühlers (siehe Abbildung 32, Seite 121). Die Besonderheit des Eposint-Verfahrens besteht darin, dass die Absaugkästen der Sinteranlage variabel angesteuert werden können und so Abgase im Bereich des Temperaturoptimums selektiv rückgeführt und dem Prozess erneut zugeführt werden können. Es hat sich als praktikabel gezeigt, die Abgasrückführung im hinteren Bereich des Sinterbandes zu platzieren, da sich hier die Flammenfront durch das Sinterbett bereits im Bodenbereich des Sinterbandes befindet, wodurch das abgezogene Abgas ein hohes Temperaturniveau besitzt. Weiters ist es möglich, die Saugkästen zwischen Gasrückführung und der Ausschleusung zum Kamin umzuschalten. Dies ermöglicht ein geringes Temperaturgefälle zwischen den rückgeführten und den abgeleiteten Gasströmen, wodurch Unterschreitungen von Säuretaupunkten der im Gasstrom enthaltenen Schadstoffkomponenten gezielt unterbunden werden können. Ebenso ist es möglich, auf Variabilität und Schwankungen bei der Sinterherstellung bestmöglich zu reagieren.

Der Vorteil der Eposint-Sinterung liegt, verglichen mit herkömmlichen Anlagen ohne Abgasrückführung, in einer Minderung des prozessbedingt notwendigen Brennstoffeinsatzes und führt damit verbunden zu einer Senkung des Abgasvolumenstroms. Weiters können die spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen pro Mengeneinheit Sinter deutlich verringert werden. Es gilt zu beachten, dass der rückgeführte Abgasstrom einen relativ hohen Anteil an NO<sub>x</sub> aufweist, während das Abgas am Ende des Sinterbandes mit einem erhöhten Sauerstoffgehalt und einem relativ niedrigen Gehalt an Stickstoffoxiden über den Kamin aus dem Prozess abgeführt wird. Verglichen mit herkömmlichen Sinterbandanlagen ohne selektiver Abgasrückführung lassen sich so NO<sub>x</sub>-Minderungsraten von 25 – 30% verzeichnen [56]. Ein weiterer zu nennender Grund für die erfolgreiche Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen ist der geringere Sauerstoffpartialdruck an der Brennfrost des Bettmaterials, wodurch gezielt den Bildungsreaktionen von thermischen NO entgegengewirkt werden kann.

Durch die Steigerung der Sintertemperatur ist mit einer Zunahme der gebildeten NO<sub>x</sub>-Konzentration im Prozessabgas zu rechnen. Stoffliche Stickstoffquellen sind abermals die im Brennstoff enthaltenen organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen, sowie der elementare Stickstoff in der prozessbedingten atmosphärischen Verbrennungsluft. Die Zusammensetzung der sich bildenden NO<sub>x</sub>-Fraktionen besteht dabei aus NO, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O, wobei NO mit > 95% den größten Anteil ausmacht.

Sekundäre Minderungstechniken, wie die selektiv katalytische Reduktion, sind in der Reingasschaltung als aktueller Stand der Technik zu sehen. Besondere Vorsicht ist hinsichtlich der Standzeit des Katalysators geboten. Hier gilt, dass das hohe Staubaufkommen und die Vielzahl an potentiellen Schadstoffen und Katalysatorgiften im Abgasstrom der Sinteranlage zu einer frühzeitigen und dauerhaften Deaktivierung des Katalysatormaterials führen können. Um den Gehalt an Staub und Schwermetallen am Katalysator möglichst gering zu halten, hat sich die Low-Dust-Konfiguration durchsetzen können. Abhängig von den verwendeten Katalysatormaterialien, der Betriebstemperatur und dem Betriebsmitteleinsatz von NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel, lassen sich NO<sub>x</sub>-Minderungsraten von > 80% erreichen [56]. So ist es möglich, NO<sub>x</sub>-Reingaskonzentrationen von < 120 mg/m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>)<sub>tr</sub> zu erzielen [56]. Die SCR-Technik zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Anlagen zur Sinterung von Erzen kann sowohl in Neu- als auch in Altanlagen implementiert werden.

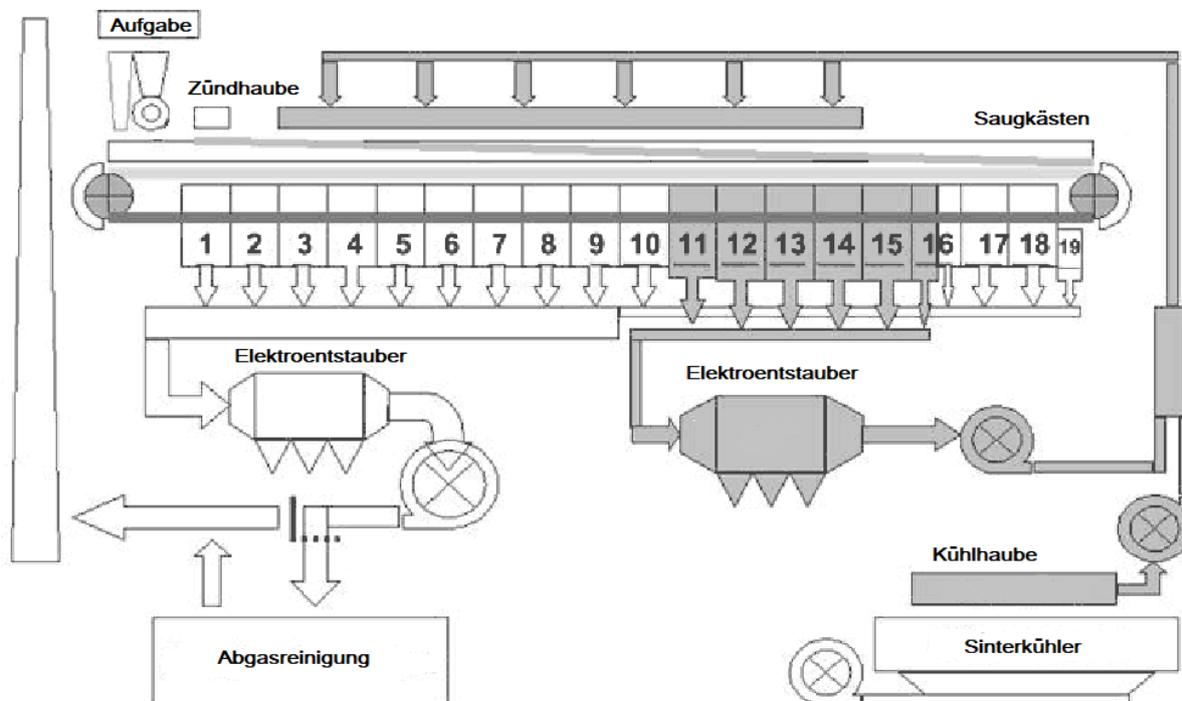


Abb. 32: Schematische Darstellung der selektiven Abgasrückführung „Eposint“ bei voestalpine Stahl GmbH – Linz [55]

## 11.4 Eisen- und Stahlindustrie in Österreich

Die Wertschöpfungskette der österreichischen Eisen- und Stahlproduktion konzentriert sich auf die beiden Werke der voestalpine AG in Linz und Donawitz. In Summe entfallen auf die beiden Standorte fünf Hochöfen, wobei drei davon in Linz und zwei in Donawitz betrieben werden. Für den österreichischen Industriesektor der Eisen- und Stahlerzeugung ergaben sich für das Kalenderjahr 2019 NO<sub>x</sub>-Gesamtemissionen von ca. 6,1 kt (berechnet als NO<sub>2</sub>) [58]. Die Emissionslast ergibt sich hierbei aus der Addition des anfallenden Luftschadstoffs während des Betriebs der Industrieöfen, sowie aus der thermischen Verwertung der verfügbaren Kuppelgase im Hüttenwerk. Daraus lässt sich ein NO<sub>x</sub>-Emissionsfaktor von ca. 0,64 kg NO<sub>x</sub>/t Rohstahl berechnen. Aufgrund der geringeren Produktionsmengen im Kalenderjahr 2020 sanken die Stickstoffoxidemissionen auf 5,0 kt, die spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen gingen für den besagten Zeitraum auf 0,53 kg NO<sub>x</sub>/t Rohstahl zurück. Auf den Produktionsstandort Linz entfielen für 2019 absolute NO<sub>x</sub>-Frachten von 2,58 kt, knapp 42% der Gesamtemissionen. 2020 sanken diese am Standort Linz auf ca. 2,51 kt und machten damit 50,2% der Gesamtemissionen aus.

Im Vergleich mit anderen Hochtemperaturindustriebetrieben in Österreich entfallen auf die beiden österreichischen Standorte der voestalpine AG zur Eisen- und Stahlproduktion die höchsten Stickstoffoxid-Emissionen. Allein der Standort Linz emittiert jährlich mehr NO<sub>x</sub> als alle Anlagen der österreichischen Zementindustrie zusammen. Daher ist es besonders wichtig die NO<sub>x</sub>-Emissionen der österreichischen Eisen- und Stahlproduktion zu vermindern. Erste Schritte wurden bereits im Kalenderjahr 2012 gesetzt, als die Sinteranlage am Standort Linz um eine SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlage erweitert wurde [56]. Damit nahm die österreichische Eisen- und Stahlproduktion eine internationale Vorreiterrolle am europäischen Wirtschaftsmarkt ein, da ein solches System zur Minderung der anfallenden NO<sub>x</sub>-Emissionen speziell für die Anwendung am Sinterband noch nicht eingesetzt wurde. Als Resultat dieser sekundären Minderungsmaßnahme lassen sich jährliche NO<sub>x</sub>-Emissionsminderungen von ca. 100 t verzeichnen [21].

Ein weiterer wesentlicher Schritt der voestalpine AG ist die Substitution der konventionellen kohlebasierten Hochofenroute durch den Einsatz der modernen Elektrolichtbogentechnik. Geplant ist jeweils ein Elektrolichtbogenofen an den beiden österreichischen Standorten. Diese sollen je einen der in Betrieb befindlichen Hochöfen ablösen. Ein besonderes Minderungspotential gilt hierbei den zu erwartenden CO<sub>2</sub>-Emissionen. Durch die hohen Prozesstemperaturen von 3500°C im Lichtbogen sind besonders hohe Bildungsraten von thermischen NO<sub>x</sub> zu erwarten. Jedoch wird durch die Inbetriebnahme der neuen Ofentechnologie mit einem Rückgang der brennstoffbedingten Stickstoffoxidlasten gerechnet.

## 12 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Diplomarbeit wurde mit dem Ziel in Angriff genommen, die wesentlichen Reaktionsschritte bei der Bildung und der Formation von Stickstoffoxiden während und nach der Verbrennung konventioneller und sekundärer Energieträger aufzuzeigen und zu beschreiben. Die dabei erlangten Erkenntnisse galt es auf den industriellen Faktor der Wertstoffindustrie umzulegen und dadurch in einem weiteren Schritt die Minderungspotentiale primärer, sowie sekundärer Abgasminderungstechniken aufzuzeigen.

Die Komplexität der dabei ablaufenden Reaktionen und das Ineinandergreifen der Reaktionsmechanismen haben verdeutlicht, dass es nicht möglich ist, pauschale Aussagen über die zu erwartenden  $\text{NO}_x$ -Bildungscharakteristiken zu treffen. Noch komplexer ist die Skalierung der dabei erlangten Erkenntnisse auf industrielle Anwendungen. Das Ableiten theoretischer Ansätze auf die tatsächlich ablaufenden Prozesse ist ebenso schwer möglich, da die Vielzahl an voneinander abhängigen Parametern der Stickstoffoxidbildung und -reduktion es nicht ermöglicht, konkrete Aussagen darüber zu treffen. Bereits geringe Änderungen der bildungsrelevanten Kriterien wie der Sauerstoffgehalt, die Temperaturen im Brennraum, sowie die Verweilzeiten in der Reaktionszone haben großen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen. Es besteht nach wie vor ein großer Forschungsbedarf sowohl in der Charakterisierung als auch Quantifizierung der synchron ablaufenden  $\text{NO}_x$ -Bildungsreaktionen und dem Einfluss der zuletzt genannten Parameter auf mögliche primäre und sekundäre Minderungstechniken.

Fest steht jedoch, dass die Implementierung von  $\text{NO}_x$ -Minderungstechniken die tatsächlich anfallende Schadstofflast in Prozessabgasen beeinflussen kann und der Fokus daher auf die Präzisierung und Weiterentwicklung dieser Techniken gelegt werden muss.

Die Rauchgasrezirkulierung wird für die Minderung der auftretenden Temperaturspitzen bei der Verbrennung durch die gezielte Absenkung des für die Verbrennung zur Verfügung stehenden Sauerstoffpartialdrucks und einer gleichzeitigen Erhöhung des Inertgasanteils in der Reaktionszone des Brennraums herangezogen. Die Effizienz dieser primären Minderungstechnik ist vor allem bei Prozessen die sehr hohe Temperaturen verlangen von besonderem Interesse. Denn sie stellt eine anlagentechnisch einfach zu implementierende Möglichkeit zur Minderung der anfallenden Stickstoffoxidemissionen dar. Die Implementierung in eine bestehende Anlage ist jedoch mit einem hohen technischen Aufwand verbunden, welcher sich in steigenden Anschaffungskosten bemerkbar macht.

Das Schaffen voneinander unabhängiger Verbrennungszonen durch eine Luft- und/oder Brennstoffstufung, birgt in sich ebenfalls ein großes Minderungspotential der prozessgebundenen Stickstoffoxidfrachten. Durch das geschickte Einbinden reduzierender Zonen im Brennraum gelingt es, bereits gebildetes  $\text{NO}_x$  am Entstehungsort zu molekularem Stickstoff zu reduzieren, ohne dabei direkten Einfluss auf die geforderten Parameter der Verbrennung und dem Erreichen der benötigten Prozesstemperaturen zu nehmen. Eine brennstoffreiche Primärverbrennungszone, gekoppelt mit einer brennstoffarmen Sekundärverbrennungszone, führen zu einer gehemmten  $\text{NO}_x$ -Bildung aufgrund der geringeren Sauerstoffverfügbarkeit und dem geringeren Auftreten von Temperaturspitzen in der Flamme.

Die Auseinandersetzung mit dem Forschungsthema hat gezeigt, dass primäre Minderungstechniken in Anwendungen der Hochtemperaturindustrie prozessbedingt an ihre physikalisch-chemischen Grenzen stoßen. Um dennoch die verpflichtenden Forderungen der zulässigen Emissionshöchstwerte des Gesetzgebers einhalten zu können, bedarf es der kostenintensiven Implementierung von Sekundärmaßnahmen. Von besonderem Interesse für zukünftige Anwendungen hat sich dabei die selektiv katalytische Reduktion der im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide erwiesen. Reduktionspotentiale von bis zu 90% bei geringem Reduktionsmitteleinsatz und niedrigem  $\text{NO}_x$ -Schlupf verdeutlichen das Potential dieser sekundären  $\text{NO}_x$ -Minderungstechnik. Für eine mögliche Implementierung dieser Technologie in der Hochtemperaturindustrie gilt es vorerst eine Reihe möglicher Herausforderungen zu meistern, die sich gegenwärtig negativ auf die Standzeit des Katalysators auswirken können. Dazu zählen ungewollte physikalische und chemische Effekte wie Maskierung, Vergiftung, mechanischer Abrieb und Sintern des Katalysatormaterials, die zu einer vorzeitigen temporären oder dauerhaften Deaktivierung der katalytisch aktiven Zentren des Katalysatormaterials führen. Diese gilt es durch die Entwicklung resistenterer Katalysatormaterialien mit breiteren Temperaturfenstern zu unterbinden.

Die selektiv nicht katalytische Reduktion hat in der Abgasreinigung von Anlagen aus der Hochtemperaturindustrie ebenfalls ein großes Potential, da die Implementierung in bereits bestehenden Anlagen, sowie in Neuanlagen einfach möglich ist und mit relativ niedrigen Anschaffungskosten einhergeht. Zudem zeichnet sich diese sekundäre Minderungstechnik durch ein hohes  $\text{NO}_x$ -Reduktionspotential aus. Eine große Herausforderung stellt jedoch das Einstellen der optimalen Betriebsbedingungen während des kontinuierlichen Anlagenbetriebs dar. Bereits kleine Änderungen des Lastverhaltens der Anlage können zu ungewollten Diskontinuitäten im Abgasstrang führen und die Betriebsbedingungen negativ beeinflussen. Nachteilig ist ebenfalls die Trägheit des Systems, da zwischen den eigentlich ablaufenden

Reduktionsreaktionen und der Detektion der im Abgas verbliebenen Schadgaskomponenten mitunter eine längere Zeitspanne liegt.

Um dem entgegenzuwirken ist es erforderlich, das Verhältnis zwischen dem Reduktionsmitteleinsatz und dem im Abgas vorliegenden NO überstöchiometrisch zu bemessen. Nachteilig ergeben sich daraus ein höherer Schlupf an nicht umgesetztem Reduktionsmittel ( $\text{NH}_3$ -Sekundäremissionen,  $\text{NH}_3$ -Schlupf) und höhere Kosten für den Reduktionsmitteleinsatz.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einsatz von verschiedenen primären und sekundären Minderungstechniken ein hohes Potential zur Minderung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen in sich birgt. Die Weiterentwicklung bestehender und neuer  $\text{NO}_x$ -Minderungstechniken soll auch in Zukunft gezielt vorangetrieben werden. Die österreichische Zementindustrie kann in dieser Hinsicht als Vorreiter gesehen werden, da sie bemüht ist auf Basis von grundlegenden Pilotversuchen und mittels Pilotanlagen die prozesstechnische Implementierung von Katalysatoren zur gezielten Minderung der Stickstoffoxidlasten in großtechnischen Anlagen voranzutreiben.

## 13 Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt, Berlin-Dessau, Fachgebiet II, Luftreinhaltung und terrestrische Ökosysteme: „*Stickstoff – Element mit Wirkung, ein intelligenter Zielwert setzt einen Rahmen*“, URL <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/stickstoff-element-wirkung>, Mai 2021
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Luftverunreinigung-Immissionsmessung: „*Stickoxide in der Atmosphäre: Luftqualitätskriterien NO<sub>2</sub>*“, Wien 1988
- [3] World Health Organization. (2021). „*WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*“. World Health Organization. URL <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>. Lizenz: CC BY-NC-SA 3.0 IGO
- [4] Kolar, J.: „*Stickstoffoxide und Luftreinhaltung Grundlagen, Emissionen, Transmissionen, Immissionen, Wirkung*“, Springer-Verlag 1990, S. 19-40, 118-156
- [5] Kremer, H.: „*Grundlagen der NO<sub>x</sub>-Entstehung und –Minderung in Feueranlagen*“, Gas Wärme International 35,1986
- [6] Umweltbundesamt, Berlin-Dessau, Fachgebiet III, Abfalltechnik Abfalltechniktransfer: „*Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Kosten und Energieverbrauch*“, URL <http://www.uba.de/uba-info-medien/4196.html>, März 2011, S. 28-84
- [7] Soete, G.: „*Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickstoffoxidbildung in industriellen Flammen*“, Gas Wärme International 30, 1981
- [8] Hofbauer, H.: „*Basic Engineering Auslegung verfahrenstechnischer Prozesse und Anlagen IV – Verbrennungsanlagen*“, Lehrbehelf zur Lehrveranstaltung VO 166.032, Technische Universität Wien 2020, Teil A, S. 8-11
- [9] Jansohn, P.: „*Bildung und Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere HCN, NH<sub>3</sub>, und NO, in turbulenten Diffusionsflammen*“, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991
- [10] Zelkowski, J.: „*Kohleverbrennung*“, VGB Kraftwerkstechnik, 1986
- [11] Kolb, T.: „*Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen technischer Feuerungen durch gestufte Verbrennungsführung*“, Dissertation, Universität Karlsruhe, Dissertation, Universität Bochum, 1990
- [12] Dürselen, HJ.: „*Feuerungsseitige NO<sub>x</sub>-Minderung bei Braunkohlefeuerungen – Einfluss von brennstoff- und betriebsseitigen Parametern*“, 1992
- [13] Wofrum, J.: „*Bildung von Stickoxiden bei der Verbrennung*“, Chem. Ing. Tech. 44, 1972, S. 656-659

- [14] Kremer, H.: „*Grundlagen der NO<sub>x</sub>-Entstehung und –Minderung*“, Gas Wärme International 35, 1986, S. 239-246
- [15] Werner, A.: „*Umweltschutz bei thermischen Anlagen*“, Lehrbehelf zur Lehrveranstaltung VO 302.061 – Entstickung, Technische Universität Wien, 2021
- [16] Mauschitz, G.; Hagn, S.; Philipp, G.; Secklehner, A.: „*Pilotversuche zur katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden in Abgasen von österreichischen Zementwerken*“, Cement International, Wien 2012, S. 1-4
- [17] Görner, K.; Hübner, K.: „*Gasreinigung und Luftreinhaltung*“, Springer VDI-Buch, 2002
- [18] Bodendiek, N.: „*NO<sub>x</sub>-Minderung durch gestufte Verbrennung und deren Wechselwirkung mit dem SNCR-Verfahren bei Vorcalcineranlagen der Zementindustrie*“, Dissertation TU Clausthal, 2004
- [19] European Environment Agency: „*Air quality in Europe – 2020 report*“, URL <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report>, 2020, S. 71-77
- [20] Rechtsinformationssystem des Bundes, Bundesrecht konsolidiert: Gesamte Rechtsvorschrift für Emissionshöchstmengengesetz-Luft, Fassung vom 22.11.2018, „Bundesgesetz über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe (Emissionshöchstmengengesetz-Luft, EG-L)“, StF: BGBl. I Nr. 34/2003
- [21] Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus: „*Nationales Luftreinhaltprogramm 2019, gemäß §6 Emissionsgesetz-Luft 2018*“, URL <https://www.bmk.gv.at/dam/jcr:ba847ddf-45bd-4edd-ba0df9b04cfa9f72/Luftreinhaltprogramm.pdf>, Wien 2019, S. 26-48
- [22] Wirtschaftskammer Österreich: „*Wertschöpfung nach Sektoren, Industriewertschöpfung 2021 im EU-Vergleich*“, URL <http://wko.at/statistik/eu/europawertschoepfung.pdf>, 2022
- [23] Umweltbundesamt, „*NEC-Programm Umsetzungsbericht Monitoring des nationalen Programms*“, REP-0362, Wien 2012, S. 28-29
- [24] Mauschitz, G.: „*Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie Berichtsjahr 2021*“, URL [https://www.zement.at/downloads/downloads\\_2022/Emissionen\\_aus\\_Anlagen\\_der\\_oesterr.\\_Zementindustrie\\_Berichtsjahr\\_2021\\_1.pdf](https://www.zement.at/downloads/downloads_2022/Emissionen_aus_Anlagen_der_oesterr._Zementindustrie_Berichtsjahr_2021_1.pdf) Wien 2022, S. 5-30
- [25] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg): „*Zementindustrie im Überblick 2021/2022*“, URL <https://vdz.info/ziue21>, Düsseldorf 2021
- [26] Horvath, J.: „*Handbuch Betonpraxis, Österreich-Ausgabe 2021*“, URL [https://www.lafarge.at/fileadmin/Bibliothek/Publikationen/Lafarge\\_Handbuch-Betonpraxis-06-2021\\_WEB.pdf](https://www.lafarge.at/fileadmin/Bibliothek/Publikationen/Lafarge_Handbuch-Betonpraxis-06-2021_WEB.pdf), Wien 2021, S. 8-21
- [27] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg): „*Zement-Taschenbuch 2008, 51. Ausgabe*“, URL [https://www.vdz-online.de/fileadmin/wissensportal/publikationen/zementindustrie/Zement-Taschenbuch\\_2008.pdf](https://www.vdz-online.de/fileadmin/wissensportal/publikationen/zementindustrie/Zement-Taschenbuch_2008.pdf), Verlag Bau+Technik GmbH, 2008

- [28] Baumbach, G.: „*Luftreinhaltung – Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen – Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*“, Springer-Verlag 1994, S. 110-112, 371-386
- [29] Mauschitz, G.: „*Luftreinhaltetechnik*“, Lehrbehelf zur Lehrveranstaltung VO 166.184, Kapitel 2 – Entstickung, Kapitel 3 – SCR im Zementwerk, Technische Universität Wien, 2021
- [30] VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft, Deutsches Institut für Normen: „*Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden, Standardreferenzverfahren: Chemilumineszenz*“, Ref.Nr.EN14792:2017“, Brüssel 2017, S.13-19
- [31] Deutscher Bundestag, Sachstand: „Stationäre NO<sub>x</sub>-Messung, Einzelfragen zu Messmethoden“, Aktenzeichen WD 8-3000-047/17, Umwelt, Naturschutz, Reaktorsicherheit, Bildung und Forschung, 2018
- [32] Gutt, E.: „*Stickoxide (NO<sub>x</sub>) Grenzwerte und Messverfahren zur Überwachung der Stickstoffkonzentration in der Luft*“, URL [https://atenekom.eu/wp-content/uploads/2018/05/180503\\_atene\\_Schriftenreihe\\_Artikel\\_2\\_final.pdf](https://atenekom.eu/wp-content/uploads/2018/05/180503_atene_Schriftenreihe_Artikel_2_final.pdf), 2018, S. 1-3
- [33] Kronegger, T.: „*Chemische Technologien anorganischer Stoffe*“, Lehrbehelf zur Lehrveranstaltung VO 164.211, Technische Universität Wien 2021
- [34] Brinkmann, T.: „*JRC Reference Report on Monitoring of Emissions to Air and Water from IED Installations*“, EUR 29261 EN; doi 10.2760/344197, 2018
- [35] Umweltbundesamt, Berlin-Dessau, IPPC: „*Merkblatt für die Besten Verfügbaren Techniken in der Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie*“ URL [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/bvt\\_zement-kalk-magnesiumoxidindustrie\\_vv.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/bvt_zement-kalk-magnesiumoxidindustrie_vv.pdf) , 2010
- [36] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg): „*Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Technik bei einer klassischen Drehrohofenanlage in der Zementindustrie*“, URL [www.lfu.bayern.de/luft/mustergutachten/doc/sncr\\_endfassung\\_2008.pdf](http://www.lfu.bayern.de/luft/mustergutachten/doc/sncr_endfassung_2008.pdf), 2008, S. 11-16
- [37] Waltisberg, J.: „*Verfahren zur Reduktion von Schadstoffen in Zementofensystemen*“, Verein für Natur- und Umweltschutz Zollernalb, 2021, S. 32
- [38] Scheuch GmbH: „*DeCONOX Patentiertes Verfahren zur kombinierten Entstickung und VOC Abscheidung*“, URL <https://www.scheuch.com/download/deconox-patentiertes-verfahren-zur-kombinierten-entstickung-und-voc-abscheidung/>, Auroldmünster 2017, S. 1-2
- [39] Kirchdorfer – Zementwerk Hofmann GmbH: „*Abluftreinigung & Energierückgewinnung durch DeCONOX-Anlage*“, URL <https://www.kirchdorfer-zement.at/umwelt/abluftreinigung-energierueckgewinnung-durch-deconox-anlage/>, Kirchdorf
- [40] Umweltbundesamt, Szednyj, I.: „*Stand der Technik zur Kalk-, Gips- und Magnesiaherstellung, Beschreibung der Anlagen in Österreich*“, URL [www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/rep0128.pdf](http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/rep0128.pdf), REP-0128, Wien 2007

- [41] Umweltbundesamt, Fallmann, K.: „*Stand der Technik für Anlagen zur Herstellung von keramischen Erzeugnissen, Anlagen in Österreich*“, URL <https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0655.pdf>, REP-0655, Wien 2018, S. 83-122
- [42] European Commission, Institute for prospective technological studies: „*Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry*“, Seville 2007, S. 155-176
- [43] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft, „*World Mining Data 2022*“, URL <https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2022.pdf>, Wien 2022
- [44] European Commission, Institute for prospective technological studies: „*Best Available Techniques (BAT) Reference Document for The Manufacture of Glass Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control*“, Seville 2013, S. 213-245
- [45] Umweltbundesamt, Schindler, I.: „*Stand der Technik bei der Glasherstellung*“, URL [https://www.umweltbundesamt.at/studien-reports/publikationsdetail?pub\\_id=1106&cHash=743ac43a8cc2b84397252269c77ed1ed](https://www.umweltbundesamt.at/studien-reports/publikationsdetail?pub_id=1106&cHash=743ac43a8cc2b84397252269c77ed1ed), Wien 1999, S. 27-42
- [46] Giese, A.: „*Energieeinsparung und NOx Minderung an regenerativ befeuerten Glasschmelzwannen*“, Gaswärme Institut e.V. Essen, 2008
- [47] Kasper, A.: „*Emissionen und Umweltschutz in der Glasindustrie aus heutiger Sicht*“, Vortrag auf der DGG-Jahrestagung, Bad Soden 2002
- [48] Seidler, S.: „*Werkstoffkunde nichtmetallischer Werkstoffe*“, Lehrbehelf zur Lehrveranstaltung VO 308.060, Technische Universität Wien, 2017, S. 123-134
- [49] Fachverbund der Glasindustrie, Wirtschaftskammer Österreich: „*Jahresbericht 2020*“, URL <https://www.wko.at/branchen/industrie/glasindustrie/jahresbericht-glasindustrie-2020.pdf>, Wien 2021, S. 4
- [50] Rechtsinformationssystem des Bundes, Bundesrecht konsolidiert: „*Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Zementerzeugung 2007*“, ZementV 2007 StF: BGBl. II Nr. 60/2007
- [51] Rechtsinformationssystem des Bundes, Bundesrecht konsolidiert: Gesamte Rechtsvorschrift für Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen, Fassung vom 31.12.2018, „*Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Glaserzeugung*“, StF: BGBl. Nr. 498/1994
- [52] Winter, F.: „*Reaktionstechnik und Verbrennung*“, Lehrbehelf zur Lehrveranstaltung VO 166.042, Technische Universität Wien, 2021

- [53] Winter, B.: „*IPPC-Anlagenanpassung in Österreich*“, URL <https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0297.pdf>, Umweltbundesamt, REP-0297, Wien 2010, S. 39-43, 139-142
- [54] Hensmann, M.: „*Emissionsfaktoren zur Eisen- und Stahlindustrie für die Emissionsberichterstattung*“, Umweltbundesamt, Berlin-Dessau, URL <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4362.pdf>, Dessau 2012
- [55] Commission, Institute for prospective technological studies: „*Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production*“, Seville 2013
- [56] Brunnbauer, G.: „*Eposint – A new waste-gas recirculation system concept for sinter plants*“, H. Schmid, Stahl und Eisen 126(9), S. 41-46, 2006
- [57] Hausleitner, H.: „*Umwelterklärung 2021, Aktualisierte Umwelterklärung für die Standorte Linz, Steyrling und Traisen*“, URL [www.voestalpine.com/group/de/konzern/umwelt/umweltmanagement](http://www.voestalpine.com/group/de/konzern/umwelt/umweltmanagement), Linz 2022
- [58] Schmied, R.: „*Konsolidierte Umwelterklärung 2021*“, InterCal Austria GmbH, URL <https://www.intercal.at/wp-content/uploads/2022/08/InterCal-Umwelterklaerung-2022.pdf>, Peggau 2022
- [59] Huang, H.: „*The formation of NO<sub>x</sub> during sintering*“, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Volume 39, 2017
- [60] Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL, „*Außenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von NO und NO<sub>2</sub> mit Chemilumineszenz EN 14211:2012*“, 2016, S.57
- [61] Zeschmar-Lahn, B.; Schönberger, H.; Waltisberg, J.: „*Abfallverbrennung in Zementwerken*“, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin-Dessau, URL: [www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5750/publikationen/2020\\_11\\_05\\_texte\\_202\\_2020\\_abfallver\\_brennung\\_zementwerke\\_1.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5750/publikationen/2020_11_05_texte_202_2020_abfallver_brennung_zementwerke_1.pdf), S. 91-94, Dessau-Roßlau 2020
- [62] Waltisberg, J.: „*Reduction of NO<sub>x</sub>, CO and Organic Compounds in a Cement Plant with the DeCONO<sub>x</sub> Technology*“, Workshop Organic Pollutants Emission Control for Co-incineration in Cement Kilns, Tsinghua 2019, S.8
- [63] Friembichler, F.; Spaun, S.; Steigenberger, J.: „*Zementerzeugung in Österreich*“, Zement + Beton Handels- und Werbeges.n.b.H., Wien 2017, S. 3
- [64] Waltisberg, J.: „*Verfahren zur Reduktion von Schadstoffen in Zementofensystemen*“, Vortrag vom 19.11.2021 in Dottenhausen Deutschland, Verein für Natur- und Umweltschutz Zollernalb, S.17

## 14 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Darstellung der verschiedenen NO-Bildungsmechanismen [6] .....	8
Abb. 2: NO <sub>x</sub> -Bildung nach Bildungsmechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur [6] ....	9
Abb. 3: Kombination verschiedener NO-Bildungsmechanismen [6].....	9
Abb. 4: Thermische NO-Bildung in Abhängigkeit von Temperatur und Luftzahl $\lambda$ [28] .....	12
Abb. 5: NO-Reduktion durch CO-Oxidation im Abgas [18] .....	13
Abb. 6: Vereinfachte Darstellung des Brennstoff-NO-Bildungs-Reaktionsnetzwerks [52] .....	16
Abb. 7: Bildungsmechanismen von NO, N <sub>2</sub> O und N <sub>2</sub> aus Brennstoff-Stickstoff [6] .....	19
Abb. 8: Reaktionspfade von HCN und NH <sub>3</sub> bei Temperaturen von 850°C [18].....	21
Abb. 9: NO <sub>x</sub> -Emissionsinventur (2005-2017), WEM-Szenario [21] .....	28
Abb. 10: Schematische Darstellung eines Chemolumineszenz-Messgerätes mit zwei Messzellen und einem Detektor [60] .....	31
Abb. 11: Prinzip der Luft- und Brennstoffstufung [4] .....	35
Abb. 12: Schematische Darstellung eines LowNO <sub>x</sub> -Stufenbrenners [4].....	37
Abb. 13: Prinzip des LowNO <sub>x</sub> -Brenners .....	37
Abb. 14: Vergleich des Stoffumsatzes von NO <sub>x</sub> mittels wässriger Harnstofflösung und Ammoniakwasser als Reduktionsmittel [29].....	43
Abb. 15: Reaktionsmechanismen der Reduktion von NO aus NH <sub>3</sub> gebildeter NH <sub>2</sub> -Radikale [28] .....	43
Abb. 16: Schematische Darstellung der Reaktionsschritte an den aktiven Zentren eines ternären TiO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> -Katalysators [6].....	46
Abb. 17: Gegenüberstellung Eley-Rideal-Mechanismus und Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [29] .....	47
Abb. 18: Prinzipieller Aufbau eines Parallelstrom-DeNO <sub>x</sub> -Reaktors [4, 29].....	50
Abb. 19: NO <sub>x</sub> -Abscheidegrad einzelner Katalysatorlagen eines SCR DeNO <sub>x</sub> -Reaktors [29] ..	52
Abb. 20: Vergleich des NO <sub>x</sub> -Minderungsgrades von SCR- und SNCR-Technik in Abhängigkeit von der Temperatur und dem stöchiometrischen Verhältnis NH <sub>3</sub> zu NO [29] ..	57
Abb. 21: Entstehung der Klinkerphasen in Abhängigkeit von den Einsatzstoffen und des Temperaturprofils im Drehrohrofen [26] .....	62
Abb. 22: Drehrohrofen mit Zyklonwärmetauscher, Vorkalzinator und Tertiärluftleitung [18] ..	62
Abb. 23: Dreistufige Verbrennungsführung im Drehrohrofen mit vorgeschaltetem Kalzinator [18] .....	67
Abb. 24: Brennstoff-Aufgabemöglichkeiten bei der mehrstufigen Verbrennung im Drehrohrofen mit vorgeschaltetem Kalzinator [18] .....	68

Abb. 25: Mögliche Implementierung der SNCR-Technik in den zementherstellenden Prozess [64] .....	72
Abb. 26: Mögliche Implementierung eines High-Dust-SCR-Katalysators in den zementherstellenden Prozess [61] .....	74
Abb. 27: Mögliche Implementierung eines Low-Dust-SCR-Katalysators in den zementherstellenden Prozess [61] .....	74
Abb. 28: DeCONO <sub>x</sub> -Verfahren im zementherstellenden Prozess [62] .....	76
Abb. 29: Standorte der österreichischen Zementindustrie [63] .....	77
Abb. 30: Anlagenspiegel der österreichischen Zementwerke mit Ofenbetrieb (Stand 2021) [24] .....	78
Abb. 31: Implementierung des SNCR-DeNO <sub>x</sub> ings in der Glasproduktion mit regenerativer Wärmerückgewinnung [45].....	110
Abb. 32: Schematische Darstellung der selektiven Abgasrückführung „Eposint“ bei voestalpine Stahl GmbH – Linz [55] .....	121

## 15 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Oxide des Stickstoffs .....	5
Tabelle 2: Typischer Stickstoffgehalt von Brennstoffen [18] .....	15
Tabelle 3: NO <sub>x</sub> -Emissionsreduktionsverpflichtung gemäß NEC-Richtlinie für Österreich [21]27	
Tabelle 4: Vergleich zwischen SNCR- und SCR-Technik .....	56
Tabelle 5: Ausgewählte Emissionsfaktoren der österreichischen Zementindustrie [24] .....	79
Tabelle 6: Luftemissionswerte aus Öfen der österreichischen Feuerfestindustrie .....	88
Tabelle 7: Auszug aus der Umwelterklärung der voestalpine Stahl GmbH Kalkwerk Steyrling, zur Herstellung von Branntkalk (BK) für die Eisen- und Stahlindustrie – absolute und spezifische Emissionsmengen [57] .....	92
Tabelle 8: Auszug aus der Umwelterklärung der voestalpine Stahl GmbH für den Betriebsstandort Steyrling, zur Herstellung von Branntkalk für die Eisen- und Stahlindustrie - Emissionsmessung an den Anlagen [57] .....	92
Tabelle 9: Auszug (Teil I) aus der Umwelterklärung von Intercal Austria GmbH für den Standort Peggau, zur Herstellung von Branntkalk [58] .....	93
Tabelle 10: Auszug (Teil II) aus der Umwelterklärung von Intercal Austria GmbH für den Standort Peggau, zur Herstellung von Branntkalk [58] .....	93
Tabelle 11: Bezugssauerstoffgehalt verschiedener Anlagen zur Glaserzeugung .....	111
Tabelle 12: Zulässige NO <sub>x</sub> -Emissionen aus Anlagen zur Glaserzeugung in Österreich [51]112	
Tabelle 13: Exemplarische Zusammenstellung von NO <sub>x</sub> -Emissionsbegrenzungen ausgesuchter österreichischer Glasproduzenten [53] .....	112

## 16 Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen:

AVV	Abfallverbrennungsverordnung
BAT	Best Available Technology
BK	Branntkalk
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
NEC	nationale Emissionshöchstmengen Richtlinie
SCR	Selektiv Katalytische Reduktion
SNCR	Selektiv Nichtkatalytische Reduktion
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung von Luft
TAC	Total Organic Carbon
UBA	Umweltbundesamt
VOC	Volatile Organic Carbon
VÖZ	Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie
WEM	With Existing Measurements

### Chemische Elemente und Verbindungen

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
$\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$	Kaolinit
$\text{As}_2\text{O}_3$	Arsen(III)-Oxid
$\text{B}_2\text{O}_3$	Bortrioxid
$\text{BaO}_2$	Bariumperoxid
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid
$\text{CaCO}_3$	Calciumcarbonat
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomit
$\text{CaO}$	Calciumoxid
$\text{CeO}_2$	Cer(IV)-Oxid
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Harnstoff
$\text{CH}_i$	Methingruppe
$\text{CO}$	Kohlenstoffmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Chrom(III)-Oxid
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Eisen(III)-Oxid
$\text{H}\cdot$	Wasserstoffradikal
$\text{H}_2$	Wasserstoff-Elementmolekül
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Schwefelsäure
$\text{HCl}$	Chlorwasserstoff (Salzsäure)

HCN	Cyanwasserstoff (Blausäure)
HF	Fluorwasserstoff (Flusssäure)
HNO <sub>2</sub>	Salpetrige Säure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
HO·	Hydroxidradikal
K <sub>2</sub> O	Kaliumoxid
Li <sub>2</sub> O	Lithiumoxid
MgCO <sub>3</sub>	Magnesiumcarbonat
MgO	Magnesiumoxid
N <sub>2</sub>	Stickstoff-Elementmolekül
N <sub>2</sub> O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Distickstofftrioxid
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Distickstofftetroxid
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Distickstoffpentoxid
N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Distickstoffhexoxid
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Natriumsulfit
Na <sub>2</sub> O	Natriumoxid
-NCO	Isocyanatgruppe
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
-NH <sub>i</sub>	Aminogruppe
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitration
NO <sub>x</sub>	Stickstoffoxide
O <sub>2</sub>	Sauerstoff-Elementmolekül
O <sub>3</sub>	Ozon
OH <sup>-</sup>	Hydroxidion
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Antimon(III)-Oxid
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Siliciumnitrid
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid
SO <sub>x</sub>	Schwefeloxide
TiO <sub>2</sub>	Titan(IV)-Oxid
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadium(V)-Oxid
WO <sub>3</sub>	Wolfram(VI)-Oxid
ZrO <sub>2</sub>	Zirconium(IV)-Oxid

**Einheiten:**

°	Grad
°C	Grad Celsius
g	Gramm
mg	Milligramm
µg	Mikrogramm
m	Meter
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
nm	Nanometer
kg	Kilogramm
mbar	Millibar
min	Minute
t	Tonne
a	Jahr
ppm	parts per million
%	Prozent
Vol.-%	Volumenprozent
m.-%	Massenprozent
MJ	Megajoule
M	Stoßpartner
λ	Verbrennungsluftverhältnis Lambda (Luftzahl)
hPa	Hektopascal
ε	Umwandlungsgrad