



(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 296 748 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) F 27 D 17/00
F 27 B 7/20
B 01 D 53/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD F 27 D / 343 154 5	(22)	30.07.90	(44)	12.12.91
(31)	P3925475.5	(32)	01.08.89	(33)	DE

(71) siehe (73)
(72) Kupper, Detlev M., Dr. Dipl.-Ing.; Adler, Klaus, Dipl.-Ing., DE
(73) Krupp Polysius AG, W - 4720 Beckum, DE
(74) Dr.-Ing. Dr. jur. Volkmar Tetzner, Patentanwalt, Van-Gogh-Straße 3, W - 8000 München 71, DE

(54) Verfahren zur Wärmebehandlung von feinkörnigem Gut

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung von feinkörnigem Gut, insbesondere zur NO_x-Reduzierung bei der Zementherstellung, wobei ein Teil des Brennstoffes in den Guteintragsbereich des Drehrohrofens zwecks Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre eingeführt wird und außerdem in diesen Guteintragsbereich des Drehrohrofens wenigstens ein die Wirkung der reduzierenden Atmosphäre auf die NO_x-Reduktion unterstützendes Verstärkungsreagenz eingeführt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Wärmebehandlung von feinkörnigem Gut, insbesondere zur Schadstoffreduzierung bei der Zementherstellung, wobei das Gut in einem Vorwärmer mit den Abgasen eines Drehrohrofens vorgewärmt und in dem von der Gutaustragsseite her befeuerten Drehrohrofen gebrannt wird, **gekennzeichnet dadurch** die Kombination folgender Verfahrensschritte:
 - a) zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre im Guteintragsbereich des Drehrohrofens wird ein Teil des für die gesamte Wärmebehandlung eingesetzten Brennstoffes in den Guteintragsbereich des Drehrohrofens eingeführt;
 - b) in diesen Guteintragsbereich des Drehrohrofens wird ferner wenigstens ein die Wirkung der reduzierenden Atmosphäre auf die NO_x-Reduktion unterstützendes Verstärkungsreagenz eingeführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Verstärkungsreagenzien eisenhaltige Komponenten, aluminiumhaltige Komponenten, NH₂-, NH₃- oder NH₄⁺-haltige Verbindungen oder Gemische dieser Stoffe Verwendung finden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß 5 bis 20%, vorzugsweise 8 bis 15%, des für die gesamte Wärmebehandlung eingesetzten Brennstoffes in den Guteintragsbereich des Drehrohrofens eingeführt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das im Vorwärmer vorgewärmte Gut von Eintritt in den Drehrohrofen zunächst noch in einer mit zusätzlichem Brennstoff versorgten Vorcalcinationszone entsäuert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß 40 bis 60% des gesamten Brennstoffes im Bereich der Gutaustragsseite des Drehrohrofens, 5 bis 20% in den Guteintragsbereich des Drehrohrofens und 20 bis 55% im Bereich der Vorcalcinationszone eingeführt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das im Vorwärmer vorgewärmte Gut unmittelbar in den Drehrohrofen eingeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß 80–95% des gesamten Brennstoffes im Bereich der Gutaustragsseite des Drehrohrofens und 5 bis 20% im Guteintragsbereich des Drehrohrofens eingeführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Guteintragsbereich des Drehrohrofens eine CO-Konzentration von 0,1 bis 5%, vorzugsweise von 0,2 bis 2%, erzeugt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verstärkungsreagenzien mit dem Brennstoff vermischt in den Drehrohrofen eingeführt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verstärkungsreagenzien unabhängig vom Brennstoff, jedoch in die gleichen Zone im Guteintragsbereich des Drehrohrofens wie der Brennstoff eingeführt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Brennstoff und die Verstärkungsreagenzien mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 150 m/s, vorzugsweise von 30 bis 70 m/s, in den Drehrohrofen eingeführt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das den Drehrohrofen verlassende Abgas mindestens eine weitere Entschwefelungsstufe und/oder Entstickungsstufe (Brennstoffstufung, Luftstufung, Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion, Verfahren zur selektiven nicht-katalytischen Reduktion) durchläuft.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest ein Teil des Brennstoffes und/oder der Verstärkerreagenzien aus mindestens einer der in Gasrichtung folgenden Entschwefelungsstufen und/oder Entstickungsstufen stammt.
12. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Verbrennung des im Guteintragsbereich des Drehrohrofens entstandenen CO ein heißes, sauerstoffhaltiges Gas – z. B. heiße Luft aus dem Kühler – in die in Gasrichtung dem Drehrohrofen nachgeschaltete Gasleitung oder Vorcalciniereinrichtungen eingeführt wird, wobei die Temperatur des Gases größer als die Umgebungstemperatur ist, vorzugsweise zwischen 450 und 1000°C.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren (entsprechend dem Oberbegriff des Anspruches 1) zur Wärmebehandlung von feinkörnigem Gut, insbesondere zur Schadstoffreduzierung bei der Zementherstellung.

Bei der Wärmebehandlung von feinkörnigem Gut, insbesondere bei der Herstellung von Zement, enthalten die Abgase des Drehrohrofens im allgemein einen mehr oder weniger großen Anteil an Stickstoffoxiden (sog. NO_x-Gehalt). Die Bildung dieser Stickstoffoxide geschieht teils durch Reaktion des Sauerstoffs mit dem Stickstoff der Verbrennungsluft, teils durch Oxidieren der Stickstoffverbindungen des Brennstoffes (vgl. „Zement-Kalk-Gips“ 37/1984, S. 499–507).

Der NO_x -Gehalt der Abgase einer Drehrohrofenanlage ist nicht zuletzt wegen der hierdurch verursachten Emissionsprobleme unerwünscht. Es wurden daher bereits verschiedene Verfahren entwickelt, um den NO_x -Gehalt der Abgase zu verringern. So ist es bekannt, bei Vorcalciniervorverfahren in der Vorcalcinationszone außerhalb des Drehrohrofens durch unterstöchiometrische Verbrennung von Brennstoff eine reduzierende Atmosphäre zu erzeugen („ICS Proceedings“, 1979, S. 45, Fig. 6). Hierbei erfolgt die Calcination des vorgewärmten Gutes in zwei Stufen: die 1. Stufe wird mit Abluft der Kühlzone unter Sauerstoffmangel betrieben, so daß ein CO -haltiges Gasgemisch aus dieser Vorcalcinationszone in die Ofenabgasleitung eintritt. In dieser Ofenabgasleitung bildet sich damit zunächst eine reduzierende Zone, in der ein Teil des NO_x zu Stickstoff reduziert wird. In dem anschließenden Teil der Ofenabgasleitung werden durch Einführung eines weiteren Teils von Kühlerabluft Verbrennungsbedingungen geschaffen, so daß der Restausbrand des Brennstoffes erfolgt.

Gegenstand der älteren deutschen Patentanmeldung P 35 22 833.0-45 ist weiterhin ein Verfahren, bei dem in die Abgase des Drehrohrofens außerhalb des Drehrohrofens vor der Einmündung der Abgase der Vorcalcinationszone zusätzlicher Brennstoff eingeführt wird, wobei die Menge dieses zusätzlichen Brennstoffes und der Sauerstoffgehalt der Abgase der Brennzonen so bemessen werden, daß in der Zone vor der Einmündung der Abgase der Vorcalcinationszone eine unterstöchiometrische Verbrennung in den Abgasen der Brennzonen erfolgt.

Man hat weiterhin bereits die Reaktion von NO mit CO über verschiedenen feingemahlene Zement-Rohmaterialien und -Rohmischungen untersucht und hierbei eine katalytische Wirkung feingemahlener Zement-Rohmaterialien auf diese Reaktion festgestellt („Zement-Kalk-Gips“, 5/1978, S. 242-244). Nach diesen Versuchen erscheint es möglich, die feingemahlene Materialien als Katalysatoren in flüssiger Form bei hoher Temperatur für die Reaktion von NO mit CO zu verwenden.

Bei den der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Versuchen hat sich nun gezeigt, daß die zum Zwecke der NO_x -Reduzierung erzeugte CO -Konzentration nicht zu hoch sein darf, wenn einerseits die Klinkerqualität nicht negativ beeinflußt und andererseits eine Ansatzbildung im Ofeneinlauf-, Calcinator- und Vorwärmerbereich vermieden werden soll. Des weiteren hat sich gezeigt, daß bei zunehmender Temperatur die NO_x -Reduktion in reduzierender Atmosphäre schneller und vollständiger verläuft. Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der im Oberbegriff des Anspruches 1 vorausgesetzten Art so auszubilden, daß mit im Vergleich zum Stand der Technik verringerten Brennstoffmenge und kleinerer CO -Konzentration die gleiche NO_x -Minderungsrate erzielt wird, wobei auch die Einstellung sehr hoher NO_x -Minderungsraten möglich ist und eine deutliche NO_x -Minderung auch in einer absolut oxidierenden Atmosphäre erzielbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Erfindungsgemäß wird somit

- zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre im Guteintragsbereich des Drehrohrofens ein Teil des für die gesamte Wärmebehandlung eingesetzten Brennstoffes in den Guteintragsbereich des Drehrohrofens eingeführt
- und in diesen Guteintragsbereich des Drehrohrofens ferner wenigstens ein die Wirkung der reduzierenden Atmosphäre auf die NO_x -Reduktion unterstützendes Verstärkungsreagenz eingeführt.

Die erfindungsgemäße Kombination dieser beiden Verfahrensmaßnahmen führt zu einer überraschend starken NO_x -Reduktion mit verhältnismäßig geringer Brennstoffmenge und niedriger CO -Konzentration.

Als Verstärkungsreagenzien können eisenhaltige Komponenten, aluminiumhaltige Komponenten, NH_2 -, NH_3 - oder NH_4^+ -haltige Verbindungen oder auch Gemische dieser Stoffe Verwendung finden.

Aluminium- und Eisenverbindungen werden katalytisch bei der Reduzierung von NO_x zu Stickstoff in reduzierender Atmosphäre. NH_x -Verbindungen reduzieren NO_x selektiv zu Stickstoff.

Im Guteintragsbereich des Drehrohrofens wird zweckmäßig eine CO -Konzentration von 0,1 bis 5%, vorzugsweise von 0,2 bis 2%, erzeugt.

Durch Brennstoffzufuhr in den Ofeneinlauf wird in diesem Guteintragsbereich des Drehrohrofens entweder eine absolut reduzierende Atmosphäre erzeugt, bei der im gesamten zu betrachtenden Raum Sauerstoffmangel besteht, oder es wird eine lokal reduzierende Atmosphäre geschaffen, bei der Sauerstoffmangel nur örtlich in einem bestimmten Raumanteil vorliegt, während der übrige Raum oxidierende Atmosphäre, d. h. Sauerstoffüberschuß, aufweist. Dabei kann im gesamten betrachteten Raum eine insgesamt oxidierende Atmosphäre vorliegen. Durch Zugabe von Verstärkungsreagenzien, die entweder gemeinsam mit dem Brennstoff oder parallel zum Brennstoff in den Guteintragsbereich des Drehrohrofens eingeführt werden, kann die Wirkung der lokal oder absolut reduzierenden Atmosphäre auf die NO_x -Reduktion deutlich intensiviert werden.

Durch die kombinierte Zufuhr von Brennstoff und Verstärkungsreagenzien in den Ofeneinlauf wird im Vergleich zur reinen Brennstoffzufuhr ohne Zugabe von Verstärkungsreagenzien

- weniger Brennstoff für die gleiche NO_x -Minderungsrate benötigt,
- eine geringere CO -Konzentration für die gleiche NO_x -Minderungsrate erforderlich,
- eine deutliche NO_x -Minderung auch in absolut oxidierender Atmosphäre möglich (wobei in Teilbereichen des Raumes eine lokal reduzierende Atmosphäre geschaffen wird),
- die Einstellung höherer NO_x -Minderungsraten ermöglicht
- und durch eine intensive Vermischung von Brennstoff und Verstärkungsreagenzien gewährleistet, daß die Verstärkungsreagenzien zuverlässig immer dort wirken, wo CO entsteht (hierbei muß das CO nicht in einer reduzierenden Atmosphäre gebildet werden, sondern kann als Zwischenprodukt bei der Verbrennung in oxidierender Atmosphäre auftreten).

Der Brennstoff und die Verstärkungsreagenzien werden zweckmäßig mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 140 m/s, vorzugsweise von 30 bis 70 m/s, in den Drehrohrofen eingeführt. Die Einführung kann pneumatisch in Pulverform erfolgen, jedoch auch flüssig (beispielsweise durch Zerstäubung) oder gasförmig.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sowohl bei Drehrohrofenanlagen mit Vorcalcinationseinrichtung als auch bei solchen ohne Vorcalcinationseinrichtungen vorteilhaft einsetzen.

In beiden Fällen werden zweckmäßig 5 bis 20%, vorzugsweise 8 bis 15% des für die gesamte Wärmebehandlung in der Drehrohrofenanlage eingesetzten Brennstoffes in den Guteintragsbereich des Drehrohrofens eingeführt.

Bei Anlagen mit Vorcalcinationseinrichtung (bei denen das im Zyklonvorwärmer vorgewärmte Gut vor Eintritt in den Drehrohrofen zunächst noch in einer mit zusätzlichem Brennstoff versorgten Vorcalcinationszone entsäuert wird) werden zweckmäßig 40 bis 60% des gesamten Brennstoffes im Bereich der Gutaustragsseite des Drehrohrofens, 5 bis 20% in den Guteintragsbereich des Drehrohrofens und 20 bis 55% im Bereich der Vorcalcinationszone eingeführt.

Bei Anlagen ohne Vorcalcinationseinrichtung (bei denen das im Zyklonvorwärmer vorgewärmte Gut unmittelbar in den Drehrohrofen eingeführt wird) werden zweckmäßig 80 bis 95% des gesamten Brennstoffes im Bereich der Gutaustragsseite des Drehrohrofens und 5 bis 20% im Guteintragsbereich des Drehrohrofens zugegeben.

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich an folgendem praktischen Beispiel abschätzen:

- Eine in herkömmlicher Weise ohne reduzierende Atmosphäre und ohne Verstärkungsreagenzien betriebene Drehrohrofenanlage zur Zementherstellung zeigt eine NO_x -Emission von 500 ppm.
- Bei Einstellung einer reduzierenden Atmosphäre, jedoch ohne Verwendung von Verstärkungsreagenzien, verringerte sich die NO_x -Emission auf 325 ppm.
- Die Verwendung von Verstärkungsreagenzien ohne gleichzeitige Einstellung einer reduzierenden Atmosphäre ergab eine NO_x -Emission von 400 ppm.
- Bei der erfindungsgemäßen Kombination einer reduzierenden Atmosphäre und des Einsatzes derselben Menge und Art von Verstärkungsreagenzienh konnte die NO_x -Emission auf 200 ppm verringert werden.