

Ist das SNCR-Verfahren noch Stand der Technik?



Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz Berlin, 30. - 31.01.2008

> Sonderdruck aus "Energie aus Abfall "Band 4, TK Verlag Karl Thomé Kozmiensky

Ist das SNCR-Verfahren noch Stand der Technik?

Bernd von der Heide

| 1. | Einleitung | 275 |
|----|--|-----|
| 2. | Verfahrenstechnische Grundlagen | 276 |
| 3. | Anlagentechnik für 17. BImSchV | 281 |
| 4. | Fortschrittliche Technik für zukünftige Grenzwerte | 282 |
| 5. | ${\tt SNCR-Optimierung\ mit\ akustischer\ Temperaturmessung\}$ | 283 |
| 6. | Vergleich zwischen SCR und SNCR | 286 |
| 7. | Stand der Technik oder Beste Verfügbare Technologie (BVT) | 291 |
| 8. | Zusammenfassung und Ausblick | 292 |
| 9. | Literatur | 292 |

1. Einleitung

SNCR-Anlagen werden in Abfallverbrennungsanlagen seit etwa 20 Jahren eingesetzt und besetzten in den neunziger Jahren eher eine Nischenposition. Ein wesentlicher Grund lag darin, dass keine ausreichenden Erfahrungen mit diesem relativ neuen Verfahren vorlagen, was die Genehmigungsverfahren erschwerte und unkalkulierbar in die Länge zog. Den Betreibern war eine zügige Genehmigung jedoch in der Regel wichtiger als die Wirtschaftlichkeit, weshalb sie sich zumeist für die Anlagentechnik entschieden, bei der der geringste Widerstand im Genehmigungsverfahren zu erwarten war.

Mit der abschwächenden Konjunktur begann Ende der neunziger Jahre ein Umdenken.

Die Investitions- und Betriebskosten für Abfallverbrennungsanlagen konnten nicht mehr so leicht auf die Müllgebühren umgelegt werden. Bei den Biomasseanlagen, die ebenfalls nach der 17. BImSchV betrieben werden, ist der Kostendruck deutlich höher, sodass bei diesen Anlagen weniger nach technischen Maximallösungen gesucht, sondern Lösungen der Vorzug gegeben wurde, die technisch alle Anforderungen der 17. BImSchV erfüllen und wirtschaftlich ausgewogen sind. Bei den Verbrennungsanlagen für Biomasse spielt die SCR-Technik praktisch keine Rolle. Aber auch die meisten Müllverbrennungsanlagen wurden etwa seit dem Jahr 2000 mit SNCR-Anlagen ausgerüstet, so dass der Stand der Technik in den letzten Jahren von der SNCR-Technik definiert wird.

Im Rahmen der Diskussion über eine Reduzierung der Emissionsgrenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen werden u.a. auch die Grenzwerte für $\mathrm{NO_x}$ in Frage gestellt. Gemäß einem Entwurf der 17. BlmSchV werden jetzt $\mathrm{NO_x}$ -Grenzwerte von < 100 mg/Nm³ gegenüber den zurzeit geltenden 200 mg/Nm³ und mindestens 90 % $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung angestrebt. Dabei ist die Meinung weit verbreitet, dass Reingaswerte von < 100 mg/Nm³ mit einem akzeptablen $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf nur mit SCR-Verfahren erreicht werden können, was, wenn sich diese Meinung durchsetzt, das AUS für die SNCR-Technik für Abfallverbrennungsanlagen bedeuten würde.

Dieser Beitrag soll aufzeigen, dass die SNCR-Technik der SCR-Technik mehr als nur ebenbürtig ist.

2. Verfahrenstechnische Grundlagen

Bei der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR) von Stickoxiden werden Reduktionsmittel in wässriger Lösung (Ammoniakwasser, Harnstoff) oder gasförmig (Ammoniak) in die heißen Rauchgase eingedüst. Gemäß den Gesamtreaktionen für

Harnstoff
$$NH_2CONH_2 + 2NO + 1/2O_2 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O_2$$

oder für

Ammoniak
$$4 \text{ NH}_3 + 4 \text{ NO} + 0_2 \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

entstehen molekularer Stickstoff, Wasser und Kohlendioxid. Der optimale Temperaturbereich, in dem eine spürbare $\mathrm{NO_x}$ -Reduktion erzielt wird, liegt abhängig von der Rauchgaszusammensetzung zwischen 900 und 1.100 °C. Oberhalb dieses Temperaturbereiches wird in zunehmendem Maße Ammoniak oxidiert, d.h., es bilden sich Stickoxide (Bild 1).

Bei Temperaturen darunter verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch Ammoniak-Schlupf entsteht, der im Verlauf des weiteren Rauchgasweges zur Bildung von Ammoniaksalzen und dadurch zu Sekundärproblemen führen kann. Der Ammoniak-Schlupf sollte deshalb möglichst gering gehalten werden.

Mit Katalysatoren sind die chemischen Reaktionen ähnlich und finden ebenfalls in einem begrenzten Temperaturfenster statt, das aber abhängig von der Katalysatormischung in einem Bereich außerhalb der Feuerung bzw. des Kessels liegt.

Das Ziel aller Verfahren zur $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung ist es, einen hohen $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidegrad bei möglichst geringem Reduktionsmittelverbrauch und niedrigem $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf zu erreichen. Grundsätzlich kann für die $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung für Abfallverbrennungsanlagen sowohl Harnstoff als auch Ammoniakwasser verwendet werden. Für eine optimale $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung bei minimalem $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf muss das Reduktionsmittel im Grunde nur gut mit den Rauchgasen durchgemischt werden. Dazu müssen die Reduktionsmittel gleichmäßig im optimalen Temperaturbereich im Rauchgas verteilt werden.

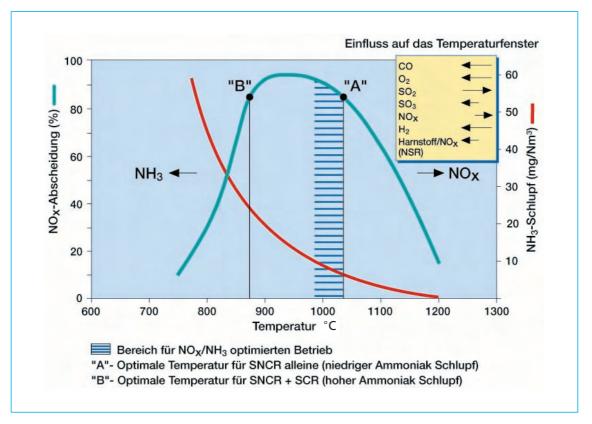


Bild 1: NO_v-Abscheidung in Abhängigkeit von der Temperatur

Das auf Harnstoff basierende SNCR-Verfahren besteht aus folgenden vier Schritten:

- 1. Verteilung der harnstoffhaltigen Wassertropfen im Rauchgas,
- 2. Verdampfung der Wassertropfen, in denen der Harnstoff gelöst ist,
- 3. Zersetzung des Harnstoffs in reaktionsfähige Radikale,
- 4. Gasphasenreaktion zwischen NH₂ und NO₃.

Weil Ammoniak nicht erst zersetzt werden muss, um regieren zu können, findet die $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung unmittelbar nach der Eindüsung des Ammoniakwassers in das Rauchgas statt. Neben der Verteilung und der Vermischung im Rauchgas kommt auch der Größe der Tropfen eine wichtige Bedeutung zu. Zu kleine Tropfen würden zu schnell verdampfen und möglicherweise in einem zu hohen Temperaturbereich oder zu nahe an den kälteren Kesselwänden reagieren. Beides hat negative Auswirkungen auf die $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung und/oder führt zu einem erhöhten $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf.

Zu große Tropfen würden zu langsam verdampfen und zu Reaktionen im niedrigen Bereich oder sogar außerhalb des Temperaturfensters führen, wodurch der NH_3 -Schlupf steigen und die NO_3 -Abscheidung sinken würde.

Der wesentliche Unterschied, der zwischen den beiden Reduktionsmitteln Ammoniakwasser und Harnstoff besteht, ist in Bild 2 stark vereinfacht dargestellt.

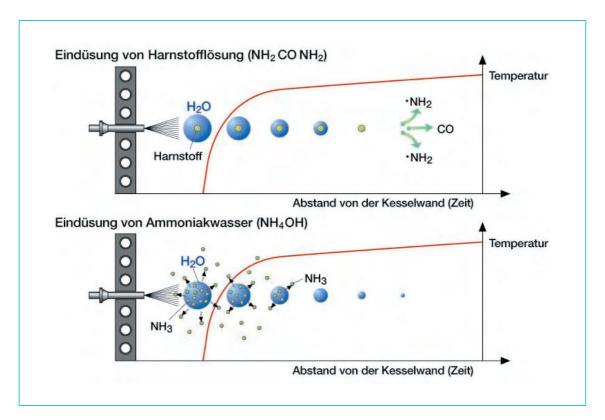


Bild 2: NO_x -Abscheidung mit Harnstoff im Vergleich zu Ammoniakwasser

Der in Wasser gelöste Harnstoff kann sich erst in reaktionsfähige Radikale spalten, wenn das Wasser, welches die Harnstoffteilchen umgibt, komplett verdampft ist. Mit der Größe der Wassertropfen und der daraus resultierenden Eindringtiefe kann die Stelle im Rauchgas, wo die Reaktionen stattfinden sollen, im Voraus festgelegt werden. Wenn der Wassertropfen groß genug ist und weit genug getragen wird, erlaubt dies z.B. die Eindüsung in eine für die $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung zu heiße Stelle und ermöglicht die Reaktion an einer kälteren Stelle im Rauchgas. Die Masse des Verdünnungswassers, das bei Harnstofflösung zusätzlich als Trägermedium verwendet wird, stellt mit relativ geringem Energieaufwand eine hohe Eindringtiefe sicher und kann gegebenenfalls das Rauchgas auf die gewünschte Temperatur abkühlen.

In Anlagen dagegen, in denen Ammoniakwasser eingesetzt wird, dampft das Ammoniak unmittelbar nach Eintritt in den Kessel in die Rauchgase aus. Damit die optimale Eindringtiefe erzielt werden kann, muss der notwendige Impuls, wegen der gegenüber einem Wassertropfen geringeren Masse, durch höheren Energieaufwand erzeugt werden. Dies erfolgte bei älteren Anlagen durch eine Erhöhung der als Treibmedium eingesetzten Dampf- bzw. Luftmenge. Trotzdem ist eine homogene Verteilung sehr schwierig, da Rauchgase sehr zäh sind und sich Gase ohnehin nur sehr schwer vermischen lassen. Dieser Nachteil, der bei Anlagen mit Ammoniakwasser oftmals zu einem erhöhten Ammoniakschlupf geführt hatte, kann weitgehend ausgeglichen werden, wenn auch für Ammoniak Verdünnungswasser als Trägermedium verwendet wird.

Mit der größeren Masse des Wassers wird im Düsenstrahl ein größerer Unterdruck erzeugt, als mit Druckluft oder Dampf allein erreicht werden kann. Durch den Unterdruck wird das Rauchgas zusammen mit dem Ammoniak angesaugt und vermischt. Mit diesem Konzept werden heute vergleichbar gute Ergebnisse hinsichtlich NO_x-Abscheidung und Ammoniakschlupf erreicht, wie es mit Harnstofflösung bereits seit den neunziger Jahren zum Standard gehört.

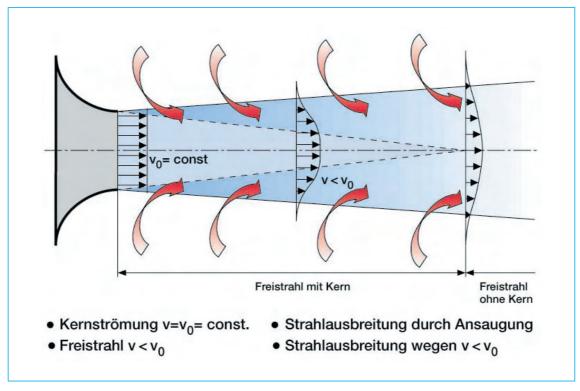


Bild 3: Vermischung des Rauchgases mit Freistrahl

Ammoniak ist ein giftiges und leicht brennbares Gas, welches sich bei Umgebungstemperatur leicht in Wasser lösen lässt. Für die Betreiber hat sich Ammoniakwasser mit einer Konzentration, die aus genehmigungsrechtlichen Gründen knapp unter 25 % liegen sollte, als optimal erwiesen. Mit steigender Temperatur dampft das Ammoniak jedoch relativ schnell aus dem Wasser aus. Bei 38 °C erreicht der Partialdruck von Ammoniak bereits 1 bar, weshalb bei der Lagerung entsprechende Sicherheitsvorkehrungen vorgeschrieben sind. Zu diesen Sicherheitsvorkehrungen gehören zum Beispiel Ammoniaksensoren, beleuchtete Windrichtungsanzeiger, Flammensperren am Über- und Unterdruckventil, Gaspendelleitung, Notdusche und Augendusche.

Wegen der chemischen Bindung von Ammoniak im Harnstoffmolekül können dagegen Harnstofflösungen bis 106 °C erwärmt werden, ohne dass Ammoniakgas ausdampft. Die Zerlegung von Harnstoff in Ammoniak- und Kohlendioxidgas beginnt dagegen erst bei 130 °C und erreicht ein Maximum bei etwa 380 °C. Diese hohen Temperaturen können bei der Lagerung nicht erreicht werden, weshalb die für Ammoniakwasser vorgeschriebenen Sicherheitsvorkehrungen nicht nötig sind.



Bild 4: Lagerbehälter für Ammoniakwasser mit Pumpenstation



Bild 5: Misch- und Messmodul

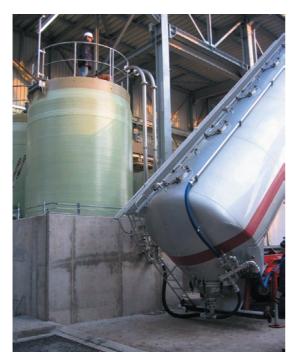


Bild 6: Anmischstation und Lagertank von Harnstofflösung



Bild 7: Lagertank für Harnstofflösung

Die Befüllung der Lagertanks für Harnstofflösung erfolgt mittels Druckluft, die von den bordeigenen Kompressoren der Lieferfahrzeuge erzeugt wird. Für Ammoniakwasser ist diese Methode nicht zulässig, da das verdrängte Gasvolumen aus den Lagertanks über die Gaspendelleitung in den Tank des Lieferfahrzeugs geleitet werden muss. Wegen der Explosionsgefahr dürfen darüber hinaus die kostengünstigeren Tauchpumpen für die Förderung des Ammoniakwassers vom Tank zu den Eindüslanzen nicht eingesetzt werden.

Harnstofflösung ist gemäß dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) der Wassergefährdungsklasse 1 zuzuordnen. Das bedeutet, es muss nur sichergestellt sein, dass Harnstoff nicht in das Grundwasser gelangen kann.

Ammoniakwasser hingegen unterliegt der Wassergefährdungsklasse 2 und darüber hinaus wegen des hohen Gefährdungspotentials für die Umwelt den technischen Richtlinien für Dampfkessel TRD 451 und 452.

3. Anlagentechnik für 17. BlmSchV

Das vereinfachte Verfahrensfließbild (Bild 8) zeigt die Funktion und den Lieferumfang einer typischen SNCR-Anlage für Harnstofflösung als Reduktionsmittel, wie sie für Verbrennungsanlagen gemäß der gültigen 17. BlmSchV mit $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidegraden bis zu 60 % betrieben werden. Diese Anlagen werden je nach Anforderungen mit ein oder zwei Eindüsebenen ausgerüstet, die gegebenenfalls abhängig von der Last und/oder der Rauchgastemperatur umgeschaltet werden können.

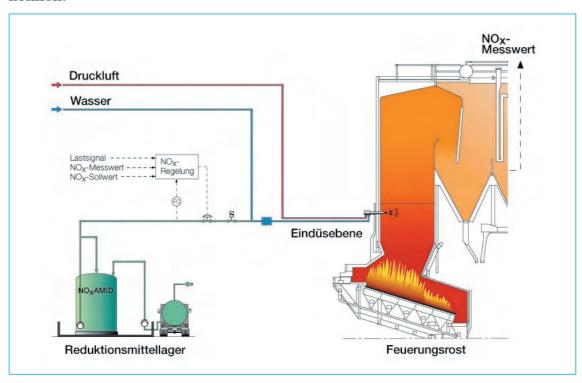


Bild 8: Verfahrensfließbild Standardanlage mit Harnstofflösung

Mit dem Konzept können $\mathrm{NO_x}$ -Grenzwerte von 120 bis 150 mg/Nm³ und einem $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf von 10 bis 15 mg/Nm³ verlässlich eingehalten werden, wenn die Eindüslanzen so angeordnet sind, dass die Eindüsung innerhalb des relativ weit gefassten Temperaturfensters erfolgt. Temperaturschwankungen und Schieflagen, die an einer Stelle zu geringerer Abscheidung führen, werden hier durch höhere Abscheidegrade an einer anderen Stelle ausgeglichen. Um größeren Temperaturschwankungen und -schieflagen, die sich während des Betriebes ergeben, entgegenzuwirken, haben sich zwei Eindüsebenen bewährt, die abhängig von der gemittelten Kesseldeckentemperatur umgeschaltet werden. Unter günstigen Betriebsbedingungen, wie sie bei der Verbrennung homogener Brennstoffe und konstanter Kessellast vorzufinden sind, sind mit diesem Konzept auch $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerte < 100 mg/Nm³ mit einem moderaten $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf möglich.

4. Fortschrittliche Technik für zukünftige Grenzwerte

Für höhere und höchste Ansprüche, wie sie zurzeit im Rahmen der Pläne zur weiteren Begrenzung der Emissionen von Abfallverbrennungsanlagen, Ersatzbrennstoffkraftwerken und für die Mitverbrennung in Zement- und Kraftwerken diskutiert werden, reicht das beschriebene Anlagenkonzept allerdings nicht mehr aus. Dazu muss unter allen vorherrschenden Betriebsbedingungen über den gesamten Querschnitt von jeder Lanze aus in das ideale $\mathrm{NO_x/NH_3}$ optimierte Temperaturfenster eingedüst werden, das nur etwa 50 K umfasst und in Bild 1 besonders hervorgehoben ist. Diese Fahrweise ist im Normalbetrieb einer Verbrennungsanlage mit der herkömmlichen Konzeption aber nicht verlässlich zu realisieren.

Die ständig wechselnde Zusammensetzung des Abfalls führt z.B. in Abfallverbrennungsanlagen zu schnellen und starken Änderungen von Heizwert und Zündverhalten des Brennstoffs, wodurch die Wärmefreisetzung und damit die Temperaturen in der Feuerung stark schwanken (Bild 9). Darüber hinaus wandert das Temperaturfenster aufgrund des zunehmenden Verschmutzungsgrades der Heizflächen mit dem Verlauf der Reisezeit im Feuerungsraum weiter nach oben. Je nach Brennstoff, Brennstoffverteilung und Luftzufuhr sind Temperaturschieflagen von bis zu 150 °C – und manchmal auch darüber – durchaus die

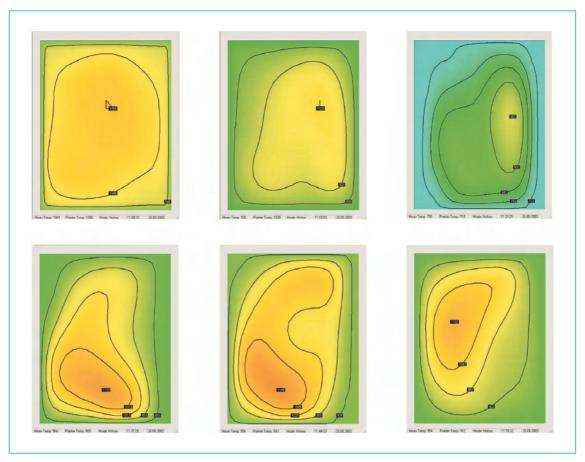


Bild 9: Temperaturen in der agam-Messebene einer MVA innerhalb einer Stunde

Regel. Die üblichen mit Thermoelementen gemessenen und gemittelten Kesseldeckentemperaturen sind dabei als Referenztemperaturen nur mit Einschränkungen verwertbar, da diese Durchschnittstemperaturen nichts über das Temperaturprofil bzw. die Schieflagen in den Eindüsebenen aussagen. Zudem werden die Strahlungen aus der Feuerung und den Wänden mit gemessen, wodurch Differenzen zu den tatsächlichen Rauchgastemperaturen von 60 bis 100 K resultieren. Die Ablagerungen auf den Thermoelementen wirken darüber hinaus mit fortschreitender Reisezeit zunehmend isolierend, weshalb die gemessenen Temperaturen erst mit einer Verzögerung im Prozessleitsystem vorliegen, die je nach Stärke der Ablagerungen zehn Minuten und länger betragen kann.

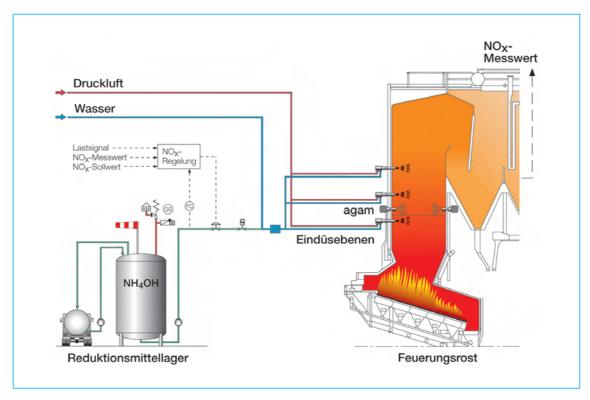


Bild 10: Verfahrensfließbild NO/NH, optimierter Betrieb mit Ammoniakwasser

5. SNCR-Optimierung mit akustischer Temperaturmessung

Um sicherzustellen, dass in allen möglichen Betriebsfällen das Reduktionsmittel immer in den oberen Bereich des Temperaturfensters eingedüst wird, wo der $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidungsgrad am höchsten und der $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf am niedrigsten ist, werden in Anlagen für höchste Anforderungen akustische Gastemperaturmesssysteme (agam) verwendet, mit denen über dem Feuerungsraumquerschnitt nahe den Eindüsstellen die wahren Gastemperaturen gemessen und Temperaturprofile ermittelt werden.



Bild 11: SNCR-Eindüslanzen mit akustischer Temperaturmessung

Das System besteht aus mechanisch und elektrisch baugleichen Senderund Empfängereinheiten, die an den Wänden des Feuerraums angebracht sind, und einer externen Steuereinheit (Bild 12). Bei der Messung öffnet das Magnetventil in der Druckluftleitung auf der Senderseite, wodurch akustische Signale erzeugt werden. Die Signale werden an der Sender- und Empfängerseite zeitgleich aufgezeichnet. Aus den digitalisierten Signalen wird die Schalllaufzeit ermittelt. Da die Wegstrecke bekannt ist, erhält man die

Schallgeschwindigkeit, die in eine Temperatur, die so genannte Pfadtemperatur, umgerechnet wird. Mit mehreren kombiniert wirkenden Sender-/Empfängereinheiten in einer Ebene erhält man Mehrpfadkonfigurationen, mit denen die zweidimensionale Temperaturverteilung in einer Ebene ohne Verzögerung ermittelt wird.

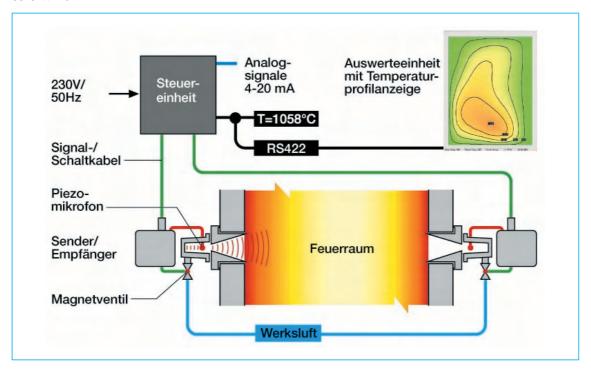


Bild 12: Prinzipieller Aufbau des akustischen Gastemperaturmesssystems agam

Das ermittelte Temperaturprofil wird in Sektionen aufgeteilt und kann einzelnen Lanzen oder Lanzengruppen zugeordnet werden, die dann abhängig von der gemessenen Rauchgastemperatur umgeschaltet werden können. Hierdurch wird sichergestellt, dass das Reduktionsmittel auch bei schnell wechselnden Rauchgastemperaturen an die für die Reaktion wirkungsvollsten Stellen gelangt und die SNCR-Anlage bezüglich $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidegrad, $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf und Reduktionsmittelverbrauch immer im optimalen Bereich fährt (Bild 13).

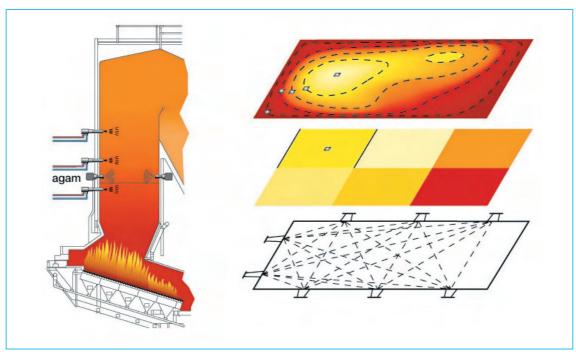


Bild 13: Temperaturmessstellen für SNCR-Technik am Kessel einer Abfallverbrennungsanlage

Die temperaturabhängige Umschaltung der Lanzen kann immer nur eine Reaktion auf die wechselnden und weniger optimalen Betriebszustände in der Feuerung sein. Besser wäre es, die Strömung und das Temperaturprofil im Rauchgas noch während des Verbrennungsprozesses zu vergleichmäßigen, bevor die Reduktionsmittel eingedüst werden. Dies würde die SNCR-Regelung entlasten und,

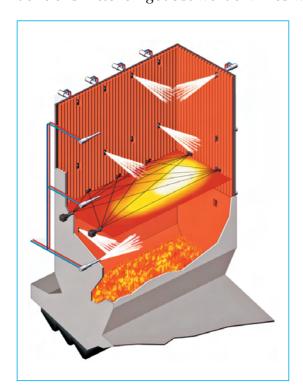


Bild 14: Temperaturabhängige Umschaltung einzelner Lanzen

da die Umschaltung weniger oft erfolgen muss, zu gleichmäßigeren NO_x-und Reingaskonzentrationen führen. Aber auch für den Verbrennungsprozess selbst bietet es sich an, die ermittelten Temperaturen aus der Temperaturmessung (agam) neben der direkten Einbindung in die Regelung der SNCR-Anlage auch für die Feuerungsleistungs- und Feuerungslageregelung der Verbrennungsanlage zu nutzen. Der zusätzliche Aufwand ist relativ gering, da die wesentlichen Komponenten des Systems ohnehin für die SNCR-Anlage vorhanden wären.

Die im Dauerbetrieb erzielten Messergebnisse an mehreren Verbrennungsanlagen belegen, dass $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerte < 100 mg/Nm³ bei einem $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf < 10 mg/Nm³ dauerhaft einzuhalten sind und sogar Werte, die deutlich darunter liegen, erreicht werden.

Aus einer Abfallverbrennungsanlage in Deutschland liegen z.B. belastbare Messergebnisse vor, die belegen, dass $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerte von 70 mg/Nm³ bei einem $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf von < 8 mg/Nm³ über einen längeren Zeitraum eingehalten wurden.

In Deutschland, Schweden und Holland werden zum Teil schon seit mehreren Jahren SNCR-Anlagen betrieben, die für $\mathrm{NO_x}$ -Grenzwerte von < 100 mg/Nm³ ausgelegt wurden und die garantierten Werte im Dauerbetrieb verlässlich einhalten. Die neueren Anlagen davon, die mit einer akustischen Temperaturmessung (agam) und drei Eindüsebenen ausgerüstet sind, in denen jede einzelne Lanze umgeschaltet werden kann, zeichnen sich neben niedrigen $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerten besonders durch einen niedrigen $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf aus.

6. Vergleich zwischen SCR und SNCR

Aus den u.a. im Internet veröffentlichten Jahresmittelwerten der Betreiber von Abfallverbrennungsanlagen ist tendenziell zu entnehmen, dass die Anlagen, die mit SCR-Anlagen ausgerüstet sind, durchgängig mit $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerten von < 80 mg/Nm³ betrieben werden. $\mathrm{NO_x}$ -Reingaskonzentrationen von kleiner 40 mg/Nm³ sind dagegen eher selten zu finden. Bei einer $\mathrm{NO_x}$ -Rohgaskonzentration von 400 mg/Nm³, die für Abfallverbrennungsanlagen typisch ist, würden < 40 mg/Nm³ aber dem angestrebten Abscheidegrad von > 90 % entsprechen.

Die veröffentlichten NO_x-Werte für Abfallverbrennungsanlagen, die mit SNCR-Technik ausgerüstet sind, liegen in der Regel bei etwa 180 mg/Nm³ oder manchmal auch knapp unter 150 mg/Nm³. Dies legt den Schluss nahe, dass mit diesen Werten die Grenze von SNCR-Verfahren erreicht ist.

Dabei wird aber häufig übersehen, dass die meisten SNCR-Anlagen für Verbrennungsanlagen gebaut wurden, für die Betriebsgenehmigungen nach der geltenden 17. BImSchV vorliegen, also für $\mathrm{NO_x}$ -Grenzwerte < 200 mg/Nm³. Allein aufgrund der veröffentlichten Daten kann man jedoch keine Aussage darüber treffen, ob nur die jeweiligen vertraglichen Anforderungen erfüllt wurden, oder ob mit den jeweiligen Anlagen bessere $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidegrade möglich sind und welches Potential die SNCR-Technik insgesamt bietet.

Die allgemein zugänglichen Emissionswerte belegen im Grunde nur, dass die genehmigten Grenzwerte, die häufig auch unter denen der 17. BImSchV liegen, mit SNCR-Verfahren sicher eingehalten werden können und, da die Betriebswerte zumeist knapp unter den Grenzwerten liegen, die eingestellten Werte offensichtlich sehr gut ausgeregelt werden können. Reingaswerte, die unter den genehmigten Werten liegen, würden im Übrigen aufgrund des höheren Reduktionsmittelbedarfs zu höheren Betriebskosten führen, was nicht im Interesse der Betreiber liegen dürfte.

Ohne Zweifel hat sich in den rund zwanzig Jahren, in denen SNCR-Verfahren eingesetzt werden, auch diese Technologie weiterentwickelt. Bereits Anfang der neunziger Jahre wurde schon einmal ein $\mathrm{NO_x}$ -Grenzwert von 100 mg/Nm³ diskutiert, bevor dann der bis heute gültige Grenzwert von 200 mg/Nm³ festgeschrieben wurde. In dieser Zeit wurde bis zur endgültigen Verabschiedung der

17. BImSchV in umfangreichen Feldversuchen nachgewiesen, dass $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerte von < 100 mg/Nm³ und einem akzeptablen $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf im Dauerbetrieb zu garantieren sind, wobei die technischen Möglichkeiten, die sich heute bieten, bei weitem nicht ausgeschöpft werden konnten. Inzwischen sind die Eindüssysteme und -konfigurationen soweit entwickelt worden, dass eine nahezu homogene Verteilung der Reduktionsmittel über den gesamten Querschnitt im Feuerungsraum immer erfolgen kann. Basierend auf den über Jahre gesammelten Betriebserfahrungen mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Verbrennungsanlagen sind auch die verfahrenstechnischen Zusammenhänge und Abhängigkeiten viel besser bekannt, so dass für jeden Anwendungsfall eine ausgereifte Konzeption eingesetzt werden kann.

Mit SCR-Verfahren werden $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerte erreicht, die bei Abfallverbrennungsanlagen mit 50 bis 80 mg/Nm³ bzw. nur etwa 20 bis 50 mg/Nm³ unter denen von SNCR-Verfahren liegen, wenn die Anlagen für diesen Abscheidegrad ausgelegt worden sind. Diese maximal 50 mg/Nm³, die die SCR-Technik im Vorteil ist, müssen mit zum Teil erheblichen wirtschaftlichen, energetischen und ökologischen Nachteilen teuer erkauft werden.

Die Investitionskosten für eine SCR-Anlage, die für die o.g. NO_x-Reingaswerte ausgelegt ist, betragen je nach Größe, Entstickungsgrad und technischer Ausstattung rund das Fünffache einer vergleichbaren SNCR-Anlage. Dazu kommen höhere Betriebskosten wegen der erhöhten Gebläseleistung zur Überwindung des Druckverlustes in den zusätzlichen Wärmetauschern und dem Katalysator sowie für die Wiederaufheizung der Rauchgase mittels Dampf, Öl oder Erdgas.

Wenn der diskutierte Mindestabscheidegrad von 90 % zum Tragen kommen sollte, müssten z.B. für Wirbelschichtfeuerungen, die je nach Brennstoff $\mathrm{NO_x}$ -Rohgaswerte ermöglichen, die deutlich unter 200 mg/Nm³ liegen, $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerte von 10 bis 20 mg/Nm³ garantiert werden. Da der anlagentechnische Aufwand – und damit die Kosten – mit sinkendem Grenzwert überproportional steigen, würden die niedrigen Grenzwerte auch für SCR-Verfahren eine Herausforderung darstellen, die nur mit zum Teil erheblichen zusätzlichen Investitionen zu bewerkstelligen wären.

Damit die Forderungen von $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerten < 100 mg/Nm³ und gleichzeitig mindestens 90 % Abscheidegrad sicher und ohne unverhältnismäßig hohen technischen Aufwand erfüllt werden können, würde es sich z.B. anbieten, den $\mathrm{NO_x}$ -Rohgaswert künstlich hochzuhalten, damit die im Betrieb gefahrenen Reingaswerte möglichst nahe unter 100 mg/Nm³ liegen. Auf die heute gängigen Primärmaßnahmen, z.B. Rauchgaszirkulation, könnte dann zugunsten der Kostenoptimierung weitgehend verzichtet werden. Es ist jedoch kaum anzunehmen, dass diese Konsequenz gewollt ist, weshalb der Entwurf allein deshalb so nicht umgesetzt werden kann.

Diskutiert werden sollte in diesem Zusammenhang auch die Frage, weshalb SNCR-Verfahren nach gängiger Auffassung als Sekundärmaßnahmen betrachtet werden. Die Eindüsung der Reduktionsmittel erfolgt bei Rost- und Wirbelschichtfeuerungen immer in die Feuerung vor den TÜV-Messstellen in einen Bereich, in dem die Konversion von CO zu CO_2 , d.h. die Verbrennung, noch nicht abgeschlossen ist.

In Wirbelschichtfeuerungen liegen die Temperaturen, in denen das SNCR-Verfahren eingesetzt werden kann, zwischen 850 und 900 °C. Verglichen mit Rostfeuerungen, in denen das ideale Temperaturfenster zwischen 950 und 1.000 °C liegt, wäre das viel zu niedrig. Der Grund, weshalb in der Wirbelschicht trotzdem gute Ergebnisse erzielt werden, liegt darin, dass CO das wirksame Temperaturfenster nach unten verschiebt und das Reduktionsmittel – je nachdem, ob es sich um eine stationäre oder zirkulierende Wirbelschichtfeuerung handelt – über dem Wirbelbett oder vor dem Zyklon in einen Bereich eingedüst wird, in dem die Nachverbrennung von CO noch nicht abgeschlossen ist. Ähnlich dem Trockenadditivverfahren zur SO_2 -Abscheidung wäre das SNCR-Verfahren deshalb als eine feuerungstechnische Maßnahme zu betrachten, für die als O_2 -Bezug 11 % gilt, zumal mit SNCR-Verfahren anders als mit Rauchgasreinigungsverfahren, die nach Kessel installiert sind, keine Rauchgasverdünnung möglich ist.

Nachstehend werden am Beispiel einer fiktiven Abfallverbrennungsanlage drei Rauchgasentstickungsanlagen hinsichtlich der Investitions- und Betriebskosten miteinander verglichen. Es handelt sich dabei um eine SCR-Anlage, eine SNCR-Anlage ausgelegt für einen $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswert von < 200 mg/Nm³ mit Harnstoff und eine Standard-SNCR-Anlage ausgelegt für einen $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswert von < 100 mg/Nm³ mit Ammoniakwasser als Reduktionsmittel.

Die SCR-Anlage ist nach einer trockenen Rauchgasreinigungsanlage installiert. Das vereinfachte Verfahrensfließbild ist in Bild 15 dargestellt. Der Druckverlust über die Wärmetauscher, den Mischer, die Rauchgaskanäle und die Katalysatorelemente wird mit insgesamt 25 mbar veranschlagt. Als Temperaturverlust (Grädigkeit) des Rauchgases werden 25 K angenommen. Die zur Temperaturerhöhung erforderliche Energie wird über Erdgasbrenner wieder zugeführt.

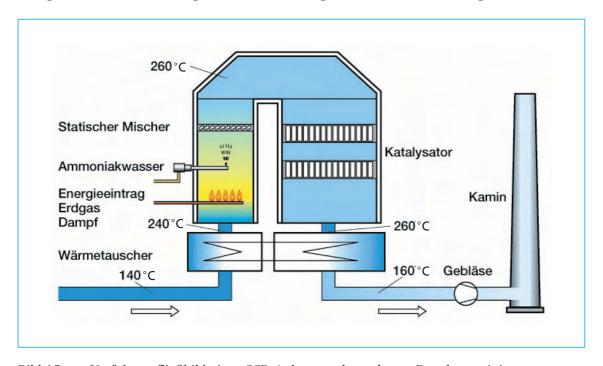


Bild 15: Verfahrensfließbild einer SCR-Anlage nach trockener Rauchgasreinigung

Tabelle 1: Vergleich SCR mit SNCR

| | Einheit | SNCR Harnstoff (45 %) | SNCR NH₄OH (25 %) | SCR NH ₄ OH (25 %) |
|---------------------------------------|-----------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Abfalldurchsatz | t/h | | 15 | |
| Rauchgasvolumenstrom | Nm³/h, tr | 80.000 | | |
| Betriebsstunden | h/a | 7.800 | | |
| NO _x -Rohgaskonzentration | mg/Nm³ | 400 | | |
| NO _x -Reingaskonzentration | mg/Nm³ | 200 | 100 | 70 |
| Druckverlust | mbar | | | 25 |
| Temperaturerhöhung | °C | | | 20 |
| Investitionskosten | EUR | 200.000 | 500.000 | 2.500.000 |
| Betriebszeit | Jahre | 15 | 15 | 15 |
| Zinssatz | % | 6 | 6 | 6 |
| Annuität | EUR/a | 20.000 | 50.000 | 250.000 |
| Ammoniakwasser | EUR/h | - | 16,50 | 6,00 |
| Harnstofflösung | EUR/h | 11,30 | _ | _ |
| Prozesswasser | EUR/h | 0,58 | - | _ |
| Deionat | EUR/h | | 1,20 | |
| elektrische Energie | EUR/h | 0,15 | 0,15 | 6,70 |
| Erdgas | EUR/h | _ | _ | 38,00 |
| Druckluft | EUR/h | 2,00 | 2,00 | _ |
| Betriebskosten pro Stunde | EUR/h | 14,03 | 19,85 | 50,70 |
| Betriebskosten pro Jahr | EUR/a | 109.434 | 154.830 | 395.460 |

Die Investitionskosten der SCR-Anlage sind mit 2.500.000 EUR etwa 2.000.000 EUR höher als für die SNCR-Anlage, die für eine $\mathrm{NO_x}$ -Reingaskonzentration $<100~\mathrm{mg/Nm^3}$ ausgelegt wurde. Die Investitionskosten für die mit Harnstoff betriebene SNCR-Anlage für $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerte von 200 $\mathrm{mg/Nm^3}$ gemäß der 17. BImSchV werden mit etwa 200.000 EUR veranschlagt, wodurch sich für jede der beiden beispielhaften SNCR-Anlagen eine deutlich niedrigere Annuität errechnet als für SCR.

Aufgrund der verfahrensbedingt ungünstigeren Umsetzung sind die Betriebskosten für Reduktionsmittel bei beiden SNCR-Anlagen deutlich höher als für die SCR-Anlage. Demgegenüber fallen für die SCR-Anlage erhebliche Kosten für zusätzliche elektrische Energie für das Gebläse zur Überwindung des Druckverlustes sowie für externe Energie (Erdgas) für die Wiederaufheizung der Rauchgase an, so dass die gesamten Betriebskosten für jede der beiden SNCR-Anlagen deutlich günstiger sind. Ohne Berücksichtigung der Annuität und der zusätzlichen Kosten für die Regeneration und den Austausch der Katalysatoren ergibt sich eine jährliche Einsparung pro Anlage von etwa 240.000 bis 300.000 EUR, je nach dem gewählten Konzept für die SNCR-Anlage. In der gleichen Größenordnung liegen auch die Einsparungen der GMVA Oberhausen, wenn man berücksichtigt, dass diese Anlage etwa 25 t/h Müll gegenüber 15 t/h der Musteranlage durchsetzt.

Die Rauchgasentstickung der GMVA wurde 2004 von SCR auf SNCR umgerüstet, um die Verfügbarkeit, die durch Korrosionsschäden in den Plattenwärmetauschern erheblich beeinträchtigt wurde, zu erhöhen und den steigenden Energiekosten entgegenzuwirken. Aus Veröffentlichungen der GMVA ist zu entnehmen, das für die vier Anlagen allein an Betriebskosten Einsparungen von etwa 2.100.000 EUR/a realisiert werden. Für eine Verbrennungsanlage ergeben sich somit 525.000 EUR/a.

SNCR-Verfahren werden in der Literatur häufig wegen des überhöhten $\mathrm{NH_3}$ -Schlupfes kritisiert, der mit den $\mathrm{SO_3}$ - und HCl- Frachten im Rauchgas zur Bildung von Ammoniumsalzen führt, die einen erheblichen Einfluss auf die Funktion und Verfügbarkeit der nachgeschalteten Anlagenteile haben können. Dies kann bei Anlagen mit hohen $\mathrm{SO_3}$ - und niedrigen Staubkonzentrationen, wie z.B. Schwerölfeuerungen, durchaus zutreffen. Nur wird bei diesen Betrachtungen oft außer Acht gelassen, dass SCR-Verfahren mit diesen Brennstoffen aufgrund des hohen Gehaltes an $\mathrm{SO_3}$ und Vanadiumpentoxids z.T. erheblich größere Probleme haben. $\mathrm{SO_3}$ reagiert mit dem zur $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung eingedüsten Ammoniak auch im Katalysator zu Ammoniumsalzen, die dann mit dem Feinstaub zu Ablagerungen führen. Darüber hinaus steigt durch das Vanadiumpentoxid die Reaktivität des Katalysators, wodurch die Konversionsrate von $\mathrm{SO_2}$ zu $\mathrm{SO_3}$ ansteigt und zur Bildung von Schwefelsäure und den damit verbundenen Korrosionsproblemen führt.

Entgegen der weit verbreiteten Meinung führt in Abfallverbrennungsanlagen die Bildung von Ammoniumsalzen aufgrund des $\mathrm{NH_3}\text{-}\mathrm{Schlupfes}$ aus SNCR-Anlagen zu keinen anlagentechnischen Problemen, wenn das Anlagenkonzept stimmt. Bei nachgeschalteten Nasswäschern wird das $\mathrm{NH_3}$ nahezu komplett abgeschieden und kann unter Umständen die Entsorgung des Nebenproduktes aus der Abgasreinigung erschweren. Die GMVA nennt z.B. zusätzliche Entsorgungskosten von 122.000 EUR pro Jahr für vier Anlagen, was sich in Relation zu den Einsparungen in engen Grenzen hält und bei dem Vergleich der Kosten bereits berücksichtigt wurde.

Die GMVA hat auch berichtet, dass ${\rm SO_3}$ -Konzentrationen von lediglich 5 mg/Nm³ zur Bildung von Ammoniumhydrogensulfat geführt hat, was Verklebungen und Beschädigungen der Plattenwärmetauscher zur Folge hatte und die Verfügbarkeit der Gesamtanlage mit etwa 600 h/a belastet hat.

Dagegen wird die Verfügbarkeit der Gesamtanlage mit SNCR-Verfahren praktisch nicht beeinträchtigt. Alle für den Betrieb wesentlichen Komponenten wie Pumpen, die Auswirkungen auf die Verfügbarkeit haben können, sind redundant ausgeführt. Die Eindüslanzen, die Kontakt mit dem Rauchgas haben und als Verschleißteile regelmäßig gewartet werden müssen, können während des Betriebes kontrolliert und gegebenenfalls ausgetauscht werden, ohne dass der Betrieb beeinflusst wird.

Aus Umweltgesichtspunkten darf man auch die zusätzliche NO_x- und CO₂-Fracht nicht ignorieren, die durch den zusätzlichen Energiebedarf erzeugt wird. Unter

der Annahme, dass mit der SCR-Technik Reingaskonzentrationen erzielt werden, die ohne extremen Mehraufwand, z.B. eine zusätzliche Katalysatorlage, nicht mehr als 30 mg/Nm³ unter denen der SNCR-Technik liegen, ist die NO_x-Fracht bei der o.g. Modellanlage nur etwa 2,4 kg/h geringer. Dagegen wird wegen der SCR-Anlage eine um etwa 300 kg/h (2.400 t/a) erhöhte CO₂-Fracht in die Umwelt freigesetzt, die aus der Erdgasverbrennung in den Kanalbrennern und der Stromerzeugung zur Abdeckung der höheren Gebläseleistung herrühren. Dazu kommt noch, dass die Verringerung der NO_x-Emissionen durch die zusätzliche Erhöhung an anderer Stelle weitgehend wieder ausgeglichen wird.

7. Stand der Technik oder Beste Verfügbare Technologie (BVT)

Gehört die SNCR-Technik nun zum Stand der Technik bzw. zur Besten Verfügbaren Technologie (BVT) oder nicht? Gemäß Umweltbundesamt bedeutet:

Beste: die Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind;

Verfügbare: die Techniken, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaates verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für die Betreiber zugänglich sind;

Technologie: sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Wie in diesem Beitrag dargelegt wurde, gehören SNCR-Anlagen, die allein in Deutschland an mehreren Hundert Verbrennungsanlagen mit unterschiedlichsten Brennstoffen über viele Jahre im Dauerbetrieb ihre Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit bewiesen haben, zu den Anlagen, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind. Ohne Zweifel aber handelt es sich auch um eine Verfügbare Technik, die in einem Maßstab entwickelt ist, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht. Dies trifft auch für Anlagen der neuesten Generation zu, die wegen der akustischen Temperaturmessung und der aufwendigeren Eindüssysteme etwa doppelt so hoch in den Investitionskosten sind wie herkömmliche SNCR-Anlagen.

Darüber hinaus führen die niedrigen $\mathrm{NO_x}$ -Reingaswerte der SCR-Anlagen an anderer Stelle zu höheren $\mathrm{NO_x}$ - und $\mathrm{CO_2}$ -Emissionen, so dass der Vorteil bezüglich des hohen Schutzniveaus für die Umwelt nicht gegeben ist.

Insbesondere wenn man beide Verfahren hinsichtlich des Kosten/Nutzen-Verhältnisses betrachtet, spricht für die meisten Verbrennungsanlagen, die im Rahmen der 17. BImSchV gebaut und betrieben werden, wenig dafür, sich für eine

Technik zu entscheiden, die in den Investitions- und Betriebskosten so viel höher liegt als eine Technik, die sich in vielen Anlagen über Jahre bestens bewährt hat.

Aufgrund des relativ geringen technischen Aufwands können SNCR-Anlagen darüber hinaus viel einfacher *geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt* werden. Neben den oben diskutierten Investitions- und Betriebskosten kommt im Fall der Stilllegung den Entsorgungskosten der Katalysatoren eine wesentliche Bedeutung zu.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im mehrjährigen Dauerbetrieb hat sich die SNCR-Technik als verlässliches Verfahren zur $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung für Verbrennungsanlagen erwiesen, die Grenzwerte gemäß der 17. BImSchV einhalten müssen. Des Weiteren gibt es aus mehreren Anlagen belastbare Betriebsergebnisse, die belegen, dass mit der Einhaltung von $\mathrm{NO_x}$ -Grenzwerten < 100 mg/Nm³ das Potential dieser Technik noch nicht ausgeschöpft ist. Die mindestens um den Faktor zehn größere Anzahl an SNCR-Anlagen, die gegenüber SCR-Anlagen seit dem Jahr 2000 gebaut wurden, zeigt eindrucksvoll, dass der Stand der Technik heute von der SNCR-Technik bestimmt wird. Und das aus gutem Grund – wie dieser Beitrag belegt.

Auch wenn mit der SCR-Technik höhere Abscheidegrade erreicht werden können, entsprechen diese Anlagen streng genommen nicht dem Stand der Technik, da die Kosten selten in einem vernünftigen Verhältnis zum Nutzen stehen, und auch das gebotene Schutzniveau der Umwelt im Sinne der BVT in vielen Fällen in Frage gestellt werden muss.

Dagegen ist die SNCR-Technik unter Einbeziehung aller relevanten Gesichtspunkte die zurzeit beste verfügbare Technologie für die NO_x-Abscheidung in Feuerungsanlagen gemäß der 17. BImSchV und wird den Stand der Technik auch in Zukunft maßgeblich mitbestimmen.

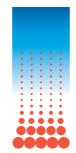
9. Literatur

- [1] von der Heide, B. et al.: NO_x-Minderung an einem steinkohlebefeuerten Kessel in der ehemaligen CSFR nach dem NOxOUT-Verfahren. VGB-Konferenz Kraftwerk und Umwelt 1993, Essen. 28. April 1993
- [2] Chvalina, J.; Seitz, A.; von der Heide, B.: Langjährige Erfahrungen mit nichtkatalytischer Entstickung in kohlegefeuerten Kesseln in der Tschechischen Republik. VGB-Tagung, Düsseldorf, 17. April 1997
- [3] Grimard, F. X.; von der Heide, B.: Long-Term Experiences with Non-Catalytic NO_x Reduction in Municipal Waste Incinerators. POWER GEN, Madrid, 17.-19. Juni 1997
- [4] Kutlovsky, J.; von der Heide, B.: Experience in Controlling NO_x from Utility Boilers with SNCR using Urea and Ammonia as Reagent. POWER GEN, Frankfurt, 1999
- [5] von der Heide, B.; Bärnthaler, K.; Barok, I.: Nichtkatalytische Entstickung von Rauchgasen aus zwei Kesseln mit Schmelzkammerfeuerung im Kraftwerk Vojany, Slowakische Republik. VGB-Konferenz Kraftwerk und Umwelt 2000, 4.-5.4.2000 in Leipzig

- [6] Thomé, E.: Stickoxidminderungsmaßnahmen bei Abfallverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.: (Hrsg.): Optimierung der Abfallverbrennung 2. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2005, S. 373-401
- [7] Schellenberger, I.; Pachaly, R.: Stickoxidreduktion jetzt ohne Katalysator. In: Umweltmagazin 10/11 (2005) und BWK 11 (2005)
- [8] Deuster, M.: Akustische Gastemperaturmesstechnik. VDI Wissensforum, Technische Temperaturmessung, Seminar 361101
- [9] Kaufmann, K. et al.: The Combustion of Different Fuels in al 180 MW th Circulating Fluidized Bed Steam Generator in Swiecie (Poland). Power-Gen Europe, 28.-30. Juni 2005 in Milano
- [10] diverse Unterlagen der Firma Bonnenberg + Drescher GmbH, Aldenhoven



Mehldau & Steinfath Umwelttechnik GmbH Am Alfredusbad 2 45133 Essen Germany



Tel.: +49 (2 01) 4 37 83-0 Fax: +49 (2 01) 4 37 83-33 zentrale@ms-umwelt.de www.ms-umwelt.de