

Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Verfahren



Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz Berlin, 30. - 31.01.2012

> Sonderdruck aus "Energie aus Abfall "Band 9, TK Verlag Karl Thomé Kozmiensky

Möglichkeiten und Grenzen der SNCR-Verfahren

Bernd von der Heide

1.	Maßnahmen zur NO _x -Reduzierung602
1.1.	Feuerungstechnische Maßnahmen – Primärmaßnahmen602
1.2.	Sekundärmaßnahmen – Verfahrenstechnische Grundlagen für SNCR 603
2.	Konzepte für unterschiedliche Anforderungen
2.1.	Kleine Feuerungsanlagen
2.2.	Mittlere bis größere Verbrennungsanlagen
2.3.	Technik für zukünftige Anforderungen
3.	Unterschiede zwischen Harnstofflösung und Ammoniakwasser608
4.	Betriebsergebnisse mit Harnstofflösung und Ammoniakwasser609
4.1.	Abfallverbrennung610
4.2.	Betriebsergebnisse in einem mit Kohle gefeuerten Kessel (200 $\mathrm{MW_{el}})611$
5.	Kombination von Harnstofflösung und Ammoniakwasser TWIN-NO _x -Verfahren617
6.	Praktische Anwendung des TWIN-NO _x -Verfahrens619
7.	SNCR-Versuche in einem mit Steinkohle gefeuerten Kessel (225 MW_{el}) in Polen
8.	Ammoniakschlupf
9.	Prozessregelung624
10.	Verfügbarkeit von SNCR-Anlagen
11.	Perspektiven für die Zukunft
12.	Literatur

Nachdem sich in den letzten Jahren SNCR-Verfahren für die NO $_{\rm x}$ -Abscheidung im Abgas von Verbrennungsanlagen für Abfall, Ersatzbrennstoffe und Biomasse weitgehend durchgesetzt haben und heute je nach Anlagenkonzept ${\rm NO}_{\rm x}$ -Reingaswerte < 100 mg/Nm³ bei einem

 ${
m NH_3}$ -Schlupf < $10~{
m mg/Nm^3}$ sicher eingehalten werden können, hat sich das SNCR-Verfahren insbesondere unter Kosten-Nutzen-Gesichtspunkten längst als die zur Zeit *Beste Verfügbare Technik* zur ${
m NO_s}$ -Abscheidung etabliert.

In den letzten Jahren ist die SNCR-Technik für diese relativ kleinen Verbrennungsanlagen kontinuierlich auf ein hohes technisches Niveau weiterentwickelt worden, so dass dieses Verfahren auch für Großkessel zunehmend interessanter wird. Inzwischen liegen belastbare Ergebnisse aus unterschiedlichen Feuerungsanlagen vor, die belegen, dass das Verfahren für Kessel in der Größenordnung von 200 MW und mehr geeignet ist, die hohen Anforderungen des Kraftwerkbetriebes zu erfüllen – insbesondere wenn feuerungstechnische Maßnahmen zur NO $_{\circ}$ -Reduzierung ausgeschöpft werden.

In diesem Beitrag soll aufgezeigt werden, dass das SNCR-Verfahren auch für Großkessel eine attraktive Alternative ist, wenn man die bisher gesammelten Erkenntnisse und Erfahrungen entsprechend umsetzt und weiterentwickelt.

1. Maßnahmen zur NO_x-Reduzierung

Maßnahmen zur NO_x-Reduzierung werden in zwei Kategorien unterteilt:

- Primärmaßnahmen feuerungstechnische Maßnahmen
- Sekundärmaßnahmen Maßnahmen nach der Verbrennung

1.1. Feuerungstechnische Maßnahmen – Primärmaßnahmen

Das Ziel von feuerungstechnischen Maßnahmen ist, die NO_x-Bildung schon während des Verbrennungsprozesses weitgehend zu unterdrücken. Dies kann man erreichen, indem das Angebot des für die Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs in der Primärzone eingeschränkt und die Temperatur gesenkt wird. Hierdurch wird eine Anreicherung von Kohlenstoffbestandteilen (CnHm Radikalen, CO, unverbrannten Bestandteilen) begünstigt, die einen reduzierenden Effekt auf bereits gebildetes NO_x haben und die Neubildung von NO_x unterdrücken.

In der Sekundärzone wird die Verbrennung durch das Eindüsen von zusätzlicher Luft abgeschlossen. Damit möglichst gute Ergebnisse erzielt werden, d.h. niedrige NO_x -Emissionen bei gleichzeitig vollständiger Verbrennung, ist eine möglichst lange Verweilzeit in der reduzierenden Primärzone und eine gute Vermischung mit der Verbrennungsluft in der Sekundärzone erforderlich. Soweit es technisch und aus Kostenaspekten sinnvoll erscheint, sollten alle feuerungstechnischen Maßnahmen ausgenutzt werden. Folgende Maßnahmen werden allein oder in Kombination miteinander eingesetzt:

- Einstellung und Optimierung der Brenner und der Verbrennungsluft,
- · Reduzierung des Luftüberschusses,
- Gestufte Verbrennung in den Brennern,
- Gestufte Verbrennung in der Brennkammer,
- Gestufte Brennstoffzugabe,
- Abgasrezirkulation.

Die Wirkung der einzelnen Primärmaßnahmen hängt maßgeblich vom Brennstoff und der konstruktiven Ausführung der Feuerung ab. Jede Maßnahme sollte sorgfältig dahingehend

untersucht werden, welche Einflüsse diese auf den Betrieb der Verbrennungsanlage hat. Insbesondere können folgende Betriebseigenschaften beeinflusst werden:

- Stabilität der Flammen,
- Flexibilität im Brennstoffband,
- Ausbrand,
- Korrosionen in der Brennkammer,
- Wirkungsgrad,
- NO_x-Abscheidung,
- · Kosten.

In der praktischen Anwendung müssen Kompromisse zwischen der technischen Machbarkeit und den Auswirkungen auf die Kosten und das Betriebsverhalten gefunden werden.

1.2. Sekundärmaßnahmen – Verfahrenstechnische Grundlagen für SNCR

Maßnahmen zur Reduzierung von NO_{x} nach der Verbrennung, die häufig angewendet werden, sind die selektive katalytische Reduktion (SCR) und die selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR).

SNCR und SCR haben gemeinsam, dass in beiden Verfahren Ammoniak abspaltende Reduktionsmittel wie Ammoniakwasser oder Harnstoff eingesetzt werden, mit denen NO_x zu N_2 und H_2O reagiert. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Verfahren ist, dass die entsprechenden Reaktionen ohne Katalysator in einem Temperaturbereich je nach Abgaszusammensetzung zwischen etwa 900 °C und 1.050 °C, dem sogenannten Temperaturfenster, und mit Katalysator zwischen 160 °C und 350 °C, je nach Katalysator, stattfinden.

Bei der Selektiven Nicht-Catalytischen Reduktion (SNCR) von Stickoxiden werden Reduktionsmittel in wässriger Lösung (Ammoniakwasser, Harnstoff) oder gasförmig (Ammoniak) in die heißen Abgase eingedüst. Gemäß den Gesamtreaktionen für

Harnstoff
$$NH_2CONH_2 + 2 NO +0.5 O_2 \rightarrow 2 N_2 + CO_2 + 2 H_2O$$
 oder für

Ammoniak
$$4 \text{ NH}_3$$
 $+ 4 \text{ NO}$ $+$ $O_2 \rightarrow 4 \text{ N}_2 +$ $6 \text{ H}_2 \text{O}$

entstehen molekularer Stickstoff, Wasser und Kohlendioxid. Der optimale Temperaturbereich, in dem eine spürbare $\mathrm{NO_x}$ -Reduktion erzielt wird, liegt abhängig von der Abgaszusammensetzung zwischen etwa 850 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 Abgasweges zur Bildung von Ammoniaksalzen und dadurch zu Sekundärproblemen führen kann. Der Ammoniak-Schlupf sollte deshalb möglichst gering gehalten werden.

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 können für die $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung in Abgasen von Verbrennungsanlagen alle ammoniakabspaltenden Stoffe wie Harnstoff, Ammoniak, Ammoniakwasser usw. verwendet werden. Für eine optimale $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung bei minimalem $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf muss das Reduktionsmittel gut mit den Abgasen im optimalen Temperaturbereich durchmischt werden. Dazu müssen die Reduktionsmittel gleichmäßig im Abgas verteilt werden.

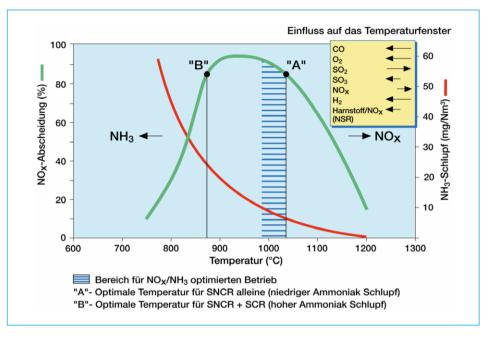


Bild 1: NO₂-Abscheidung in Abhängigkeit von der Temperatur

2. Konzepte für unterschiedliche Anforderungen

Der anlagentechnische Aufwand, der für SCR-Anlagen betrieben werden muss, und die Investitionskosten maßgeblich bestimmt, hängt vornehmlich von der Abgasmenge und den örtlichen Gegebenheiten wie dem Abgasweg und ggf. der erforderlichen Wiederaufheizung der Abgase ab. Vom NO_{x} -Abscheidegrad wird im Wesentlichen nur das Katalysatorvolumen beeinflusst, wodurch die Gesamtinvestitionen weniger stark beeinflusst werden.

SNCR-Anlagen dagegen können den jeweiligen Anforderungen angepasst werden (Tabelle 1). Die Investitionskosten werden durch die abzuscheidende NO_x-Menge, den NO_x-Reingasgehalt, die Lagerkapazität für Reduktionsmittel, die örtlichen und konstruktiven

Anwendung	Lastbereich	NO _x -Reingas	NH ₃ -Schlupf	Eindüs-	Sonstiges
	%	mg/Nm³*	mg/Nm³*	ebenen	
Kleine Feuerrungsanlagen	80 – 100	< 200	< 20	1	Vorrats- behälter im Modul
Moderater NO _x -Abscheidegrad	90 – 100	< 200	< 15	1	
Moderater NO _x -Abscheidegrad	60 – 100	< 150 – 200	< 15	2	
Hoher NO _x -Abscheidegrad	50 – 100	< 100 – 150	< 15	3	
Hoher NO _x -Abscheidegrad, geringer NH ₃ -Schlupf		< 100	< 5 – 10	≥ 3	Akustische Tempera- turmessung (agam)

Tabelle 1: Anlagenkonzept für verschiedene Anwendungen

Werte bezogen auf Betriebs-O₂

Gegebenheiten und zunehmend durch die Anforderungen des Betreibers an die Regelungstechnik und die technische Ausführung bestimmt. Sie liegen in der Regel zwischen zehn und zwanzig Prozent der Investitionskosten für katalytische Verfahren, können aber auch deutlich darunter liegen.

2.1. Kleine Feuerungsanlagen

Für kleine Feuerungsanlagen $< 10~\mathrm{MW}$ und Anlagen für geringe Abscheidegrade bieten sich Standardanlagen an, die weitgehend vormontiert sind und vor Ort nur noch aufgestellt werden müssen.

Reduktionsmittelpumpe und Lagerbehälter sind bereits im Modul integriert. Die Befüllung des Behälters kann aus Gitterboxen oder kleinen Lagertanks mittels Tauchpumpen erfolgen. Solche Anlagen werden seit einigen Jahren ohne Probleme betrieben (Bild 2).



Bild 2:

Misch- und Messmodul mit integrierter Pumpe und integriertem Lagermittelbehälter

2.2. Mittlere bis größere Verbrennungsanlagen

Das vereinfachte Verfahrensfließbild (Bild 3) 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 sechzig Prozent betrieben werden.

Diese Anlagen werden je nach Anforderungen mit ein oder zwei Eindüsebenen ausgerüstet, die gegebenenfalls abhängig von der Last und/oder der Abgastemperatur umgeschaltet werden können.

Mit diesem Konzept können $\mathrm{NO_x}$ -Grenzwerte von 120 bis 150 mg/Nm³ und einem $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf von 10 - 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 entgegenzuwirken,

die sich während des Betriebes ergeben, haben sich zwei oder drei 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 < $100~\mathrm{mg/Nm^3}$ mit einem moderaten $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf möglich.

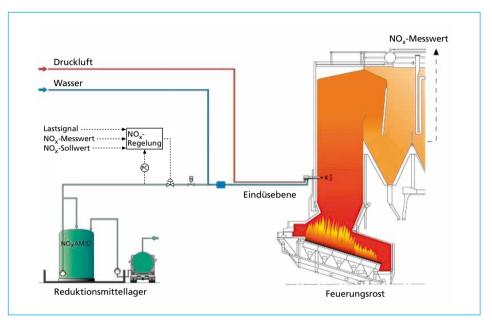


Bild 3: Fließbild einer SNCR-Anlage mit Harnstoff in einer Abfallverbrennungsanlage

2.3. Technik für zukünftige Anforderungen

In Abfallverbrennungsanlagen führt z.B. die ständig wechselnde Zusammensetzung des Abfalls zu schnellen und starken Änderungen von Heizwert und Zündverhalten des Brennstoffs, wodurch die Wärmefreisetzung und damit die Temperaturen in der Feuerung bei gleicher Kessellast stark schwanken, was zu Temperaturschieflagen führt. Bei Kesseln, die mit homogenen Brennstoffen wie Kohle oder Öl gefeuert werden, treten ähnliche Schieflagen auf (Bild 4). Die Ursachen liegen hier aber zumeist in den Brennern oder der Luftzuführung und -verteilung in der Brennkammer.

Unabhängig vom Brennstoff wandert das Temperaturfenster aufgrund des zunehmenden Verschmutzungsgrades der Heizflächen mit dem Verlauf der Reisezeit im Feuerungsraum weiter nach oben bzw. in Richtung der Abgasströmung. Je nach Brennstoff, Brennstoffverteilung, Kessellast, Kohlemühlen in Betrieb und Luftzufuhr sind Temperaturschieflagen von bis zu 150 K und häufig auch darüber durchaus die Regel. Die beispielsweise mit Thermoelementen gemessenen und gemittelten Kesseldeckentemperaturen in Abfallverbrennungsanlagen sind dabei als Referenztemperaturen nur mit Einschränkungen verwertbar, da diese Durchschnittstemperaturen wenig 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 Abgastemperaturen von 60 – 100 K resultieren. Die Ablagerungen auf den Thermoelementen wirken darüber

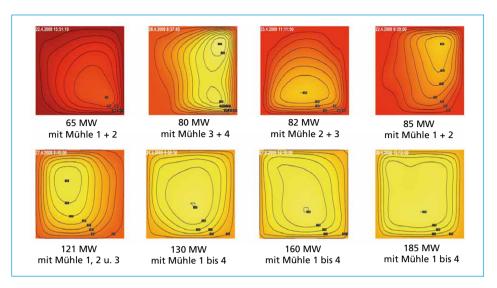


Bild 4: Temperaturprofil in der agam Messebene bei verschiedenen Kessellasten

hinaus mit fortschreitender Reisezeit zunehmend isolierend, weshalb die gemessenen Temperaturen erst mit einer Verzögerung im Prozessleitsystem vorliegen, die je nach Stärke der Ablagerungen 10 Minuten und länger betragen kann.

Für weitergehende Ansprüche, d.h. NO_x-Abscheidegrade von mehr als siebzig Prozent und/oder NO_x-Reingaswerte < 100 mg/Nm³ bei einem NH₃-Schlupf von < 10 mg/Nm³, reichen die oben beschriebenen Anlagenkonzepte allerdings nicht mehr aus. Dazu muss unter allen vorherrschenden Betriebsbedingungen über den gesamten Querschnitt von jeder Lanze aus in das ideale NO_x/NH₃-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. Hierfür haben sich Anlagen bewährt, die mit einer akustischen Temperaturmessung ausgerüstet sind und in denen die einzelnen Eindüslanzen abhängig von den Temperaturen in den Eindüsstellen umgeschaltet werden, so dass immer in die richtige Temperatur eingedüst wird. (Bild 5)



Bild 5:

Einzellanzenumschaltung in Abhängigkeit von der Abgastemperatur

3. Unterschiede zwischen Harnstofflösung und Ammoniakwasser

Der wesentliche Unterschied, der zwischen den beiden Reduktionsmitteln Ammoniakwasser und Harnstoff besteht, ist auf Bild 6 stark vereinfacht dargestellt.

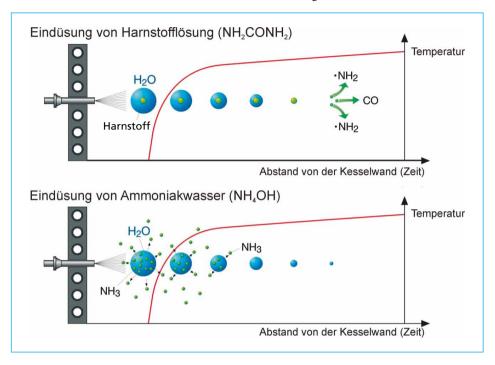


Bild 6: NO_x-Abscheidung mit Harnstoff im Vergleich zu Ammoniakwasser

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 Abgas, 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 NO_x-Abscheidung zu heiße Stelle und ermöglicht die Reaktion an einer kälteren Stelle im Abgas. 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 Abgas auf die gewünschte Temperatur abkühlen. Da Harnstoff sehr korrosiv ist, muss unbedingt vermieden werden, dass Harnstofflösung auf die Kesselrohre trifft.

In Anlagen dagegen, in denen Ammoniakwasser eingesetzt wird, dampft das Ammoniak unmittelbar nach Eintritt in den Kessel in die Abgase aus und kann, da es nicht erst zersetzt werden muss, gemäß der oben genannten Reaktionsgleichung unmittelbar mit dem NO_x reagieren. Diese Reaktionen finden hauptsächlich nahe der kühleren Kesselwände statt, wo eine große Wahrscheinlichkeit besteht, dass Ammoniakschlupf erzeugt wird. Damit die optimale Eindringtiefe erzielt wird, muss der notwendige Impuls, wegen der gegenüber einem Wassertropfen geringeren Masse, durch höheren Energieaufwand erzeugt werden.

Dies erfolgte in den Anfängen der SNCR-Technik durch eine Erhöhung der als Treibmedium eingesetzten Dampf- bzw. Luftmenge. Trotzdem ist eine homogene Verteilung sehr schwierig, da Abgase 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, wird in modernen Anlagen weitgehend ausgeglichen, indem 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 Abgas zusammen mit dem unmittelbar nach der Eindüsung gasförmig vorliegenden Ammoniak angesaugt. Somit vermischt sich der aus der Düse austretende Strahl mit der Umgebung und reißt in Strahlrichtung erhebliche Abgasmengen mit (Bild 7). Mit diesem Konzept werden heute ebenso gute Ergebnisse hinsichtlich NO_x-Abscheidung und Ammoniakschlupf erreicht, wie es mit Harnstofflösung seit langem zum Standard gehört – besonders, wenn die Abgasgeschwindigkeit gering ist und wie z.B. in Abfallverbrennungsanlagen keine Einbauten stören.

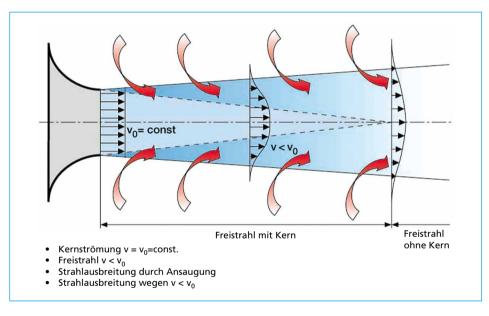


Bild 7: Vermischung des Abgases mit Freistrahl

4. Betriebsergebnisse mit Harnstofflösung und Ammoniakwasser

Nachdem die grundsätzliche Entscheidung für eine SNCR-Anlage gefallen ist, muss für jede Anwendung das optimale Reaktionsmittel ausgewählt werden. Die Verfügbarkeit, Beschaffungswege und die Kosten von Harnstofflösung im Vergleich zu Ammoniakwasser sind sicherlich wichtige Gründe. Aber immer öfter gibt es verfahrenstechnische Gesichtspunkte, die für das eine oder andere Reduktionsmittel sprechen, da beide Reduktionsmittel je nach Betriebsbedingungen und Anwendungsfall ihre spezifischen Vor- und Nachteile haben.

Nachstehend werden typische Verbrennungsanlagen vorgestellt, in denen sowohl Harnstofflösung als auch Ammoniakwasser eingesetzt wurde.

4.1. Abfallverbrennung

In Abfallverbrennungsanlagen oder Verbrennungsanlagen, die im ersten Zug frei von Einbauten sind (Bild 8), wird die SCR-Technik nur noch selten eingesetzt.

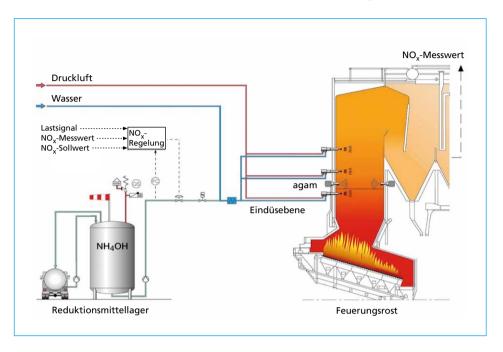


Bild 8: Verfahrensfließbild – NO₂/NH₃-optimierter Betrieb mit Ammoniakwasser

Seit mehr als zehn Jahren werden diese Anlagen in den meisten Fällen standardmäßig mit SNCR-Anlagen ausgerüstet. NO $_{\rm x}$ -Reingaswerte von < 100 mg/Nm³ bei NH $_{\rm 3}$ -Schlupf < 10 mg/Nm³ entsprechen inzwischen dem Stand der Technik (Tabelle 2). Wegen der relativ geringen Abgasgeschwindigkeiten und der daraus resultierenden Verweilzeiten, kommen die Unterschiede zwischen Harnstofflösung und Ammoniakwasser nicht zum Tragen, so dass mit beiden Reduktionsmitteln hinsichtlich der Reingaswerte und der Reduktionsmittelverbräuche praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

Messgröße	Einheit	Mittelwert über Versuchszeitraum	Beschaffenheits- wert
NO _x	mg/m³	69	100
NH ₃ -Schlupf am Kesselaustritt	mg/m³	7,2	45
Ammoniak- wasser	l/h	75,8	128 kg/h
Dampf- produktion	t/h	41,7	
O ₂ Kessel- austritt	Vol% tr.	5,8	

Tabelle 2:

Abnahmemessungen einer SNCR-Anlage in einer Abfallverbrennungsanlage

4.2. Betriebsergebnisse in einem mit Kohle gefeuerten Kessel (200 MW_a)

Um belastbare Informationen und Planungssicherheit zu erhalten, ob das SNCR-Verfahren auch für größere Kessel geeignet ist, wurde die Machbarkeit für einige Kessel in mehreren Schritten untersucht. An einem mit Kohle gefeuerten Kessel mit einer Leistung von etwa 200 MW $_{\rm el}$ (Bild 9) wurden 2008 Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse die Grundlagen für den Bau einer großtechnische SNCR-Anlage geliefert haben, die 2010 an den Betreiber übergeben wurde.

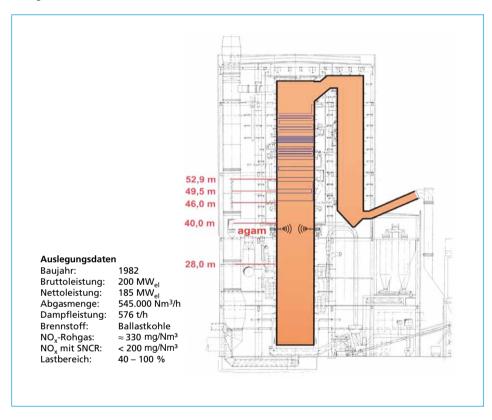


Bild 9: SNCR-Anlage in einem kohlegefeuerten Kessel in Deutschland

Das vereinfachte Verfahrensfließbild (Bild 10) zeigt die Funktion und den Lieferumfang der SNCR-Anlage wie sie in dem Kohlekraftwerk geplant und gebaut wurde.

Wegen großer Temperaturunterschiede zwischen Schwachlast (zwanzig Prozent) und Volllast sowie den extremen Temperaturschieflagen sind über eine Höhe von etwa 25 m fünf Eindüsebenen mit insgesamt 60 Eindüslanzen angeordnet. Die Ebenen sind so aufgeteilt, dass die rechte und linke Kesselseite unabhängig voneinander geregelt werden können. Darüber hinaus kann jede Eindüslanze einzeln oder in Gruppen zu- oder abgeschaltet werden. Die betriebsfertige Anlage besteht im Wesentlichen aus den Hauptkomponenten Lagerbereich und Pumpen für Ammoniakwasser, Misch- und Messmodulen, Verteilermodulen (Bild 11) und Eindüssystemen, die wegen der strengeren Sicherheitsanforderungen für Ammoniakwasser aufwendiger geplant und gebaut werden müssen, als es für eine mit Harnstofflösung betriebene Anlage erforderlich wäre.

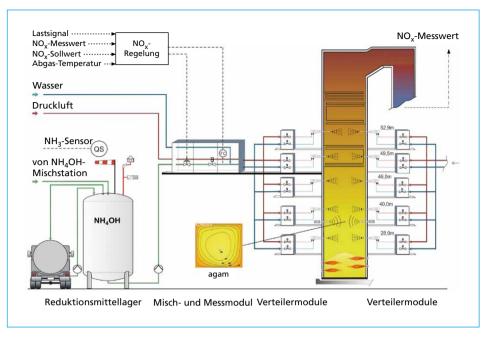


Bild 10: Verfahrensfließbild SNCR mit agam-Kohle-Kessel 200 MW_{el}, fünf Eindüsebenen





Bild 11: SNCR-System

Die garantierten $\mathrm{NO_x}$ - und $\mathrm{NH_3}$ -Reingaswerte wurden in allen Lastbereichen zwischen zwanzig und hundert Prozent erreicht. In einer anschließenden Optimierungsphase, wurden u.a. die Drücke und Durchflussmengen der Medien Ammoniakwasser, Deionat und Druckluft eingestellt.

Dies war sehr zeitaufwendig. Da für die Installation der akustischen Temperaturmessung aus Kostengründen vorhandene Öffnungen genutzt werden mussten, liegen vier der fünf Eindüssebenen über bzw. nach der agam-Messebene. Um die Schaltpunkte der einzelnen Eindüslanzen relativ zu den Temperaturen in den Zonen der agam-Messebene zu bestimmen, war es notwendig, in den unterschiedlichen Lastfällen in jeder der fünf Eindüssebenen aufwendige Temperaturmessungen mit Absaugpyrometern durchzuführen.

Dies war insbesondere deshalb so schwierig, weil die Abgastemperaturen sehr stark durch die Betriebsbedingungen – wie z.B. Rußblasen – beeinflusst wurden. Erschwerend kam noch hinzu, dass für die Abnahmemessungen die NO $_{\rm c}$ -Rohgaswerte durch Erhöhung der O $_{\rm c}$ -Konzentration künstlich von etwa 330 auf 380 mg/Nm³ eingestellt wurden. Dies führte zu einer Erhöhung der Abgasmenge und -geschwindigkeit und damit zur Verringerung der Verweilzeit in den engen Räumen zwischen den Wärmetauschern.

Das Grundprinzip, wie die Eindüslanzen in Abhängigkeit vom Temperaturprofil und den Zonentemperaturen umgeschaltet werden, ist aus Bild 12 zu ersehen. Die Bilder 13 und 14 zeigen die NO_{v} -Werte vor und während der Eindüsung.

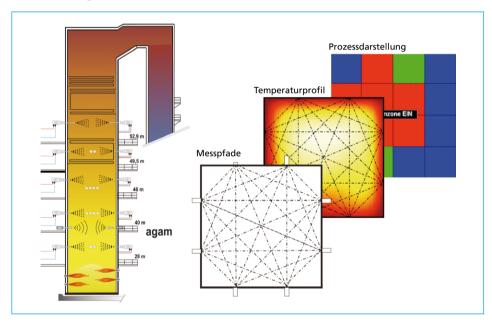


Bild 12: Kessel mit fünf Eindüsebenen – Akustische Temperaturmessung (agam)

Im Rahmen einer wissenschaftlichen Arbeit wurde ein dreidimensionales Temperaturmodell mit dem Ziel entwickelt, die Abgastemperaturen per online-cfd zu ermitteln und die Temperaturen in Zeitabständen von 20 Sekunden in die Regelung einzuspeisen. Aufgrund der angegebenen, um 15 Sekunden kürzeren Zeitintervalle gegenüber der akustischen Temperaturmessung erwartete man in den der agam-Messebene nachgeschalteten Eindüsebenen, die nicht gemessen werden können, eine deutliche Verbesserung der Temperaturinformationen und damit auch der Leistung der SNCR-Anlage sowie insgesamt eine effektivere Regelung mittels neuronaler Netze. Besonders sei darauf hingewiesen, dass die mit dem Modell ermittelten Temperaturen und die damit verbundene Prozessführung mittels neuronaler Netze praktisch keine nachvollziehbaren Rückschlüsse auf die verfahrenstechnischen Betriebsbedingungen zulassen.

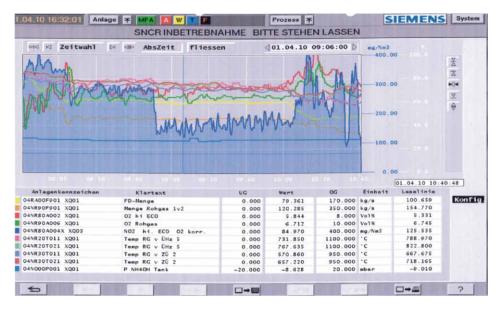


Bild 13: Kohlegefeuerter Kessel 200 MW $_{\rm el}$ – Betriebsergebnisse

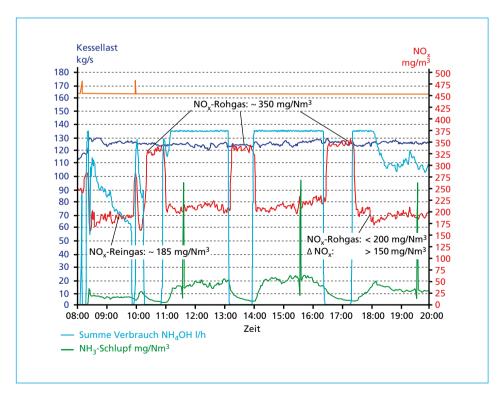


Bild 14: Kohlegefeuerter Kessel 200 MW_{el} – Betrieb mit agam bei Teillast (80 Prozent)

Nachdem die zugesicherten Leistungsparameter mit der von M&S konzipierten SNCR-Anlage nachgewiesen worden waren, wurde die Anlage auf die Regelung mittels online-cfd umgeschaltet.

Am verfahrenstechnischen Teil der SNCR-Anlage wurde nach der Umschaltung auf online-cfd keine Änderung vorgenommen. So bot sich hier eine ideale Gelegenheit, die beiden Systeme zu vergleichen, da jederzeit eine Umschaltung zwischen beiden Regelsystemen möglich war. Eine direkte Gegenüberstellung unter vergleichbaren Betriebsbedingungen wurde jedoch nicht durchgeführt.

Die vorliegenden Betriebsergebnisse mit der online-cfd Regelung lassen bislang nicht erkennen, dass die mit dem neuen Regelkonzept erreichten Resultate in absehbarer Zeit die Ergebnisse erreichen werden, die mittels der akustischen Temperaturmessung agam und sogar der manuell betriebenen Versuchsanlage erzielt wurden. Dazu kommt, dass die Sollwerte der SNCR-Anlage im Regelbetrieb selten niedriger als auf 260 mg/Nm³ eingestellt sind, weshalb die erforderliche NOx-Abscheidung maximal bei zehn bis zwanzig Prozent liegt und somit auch die niedrigen Werte für Ammoniakschlupf keine Aussagekraft haben. Ein echter Vergleich der unterschiedlichen Regelkonzepte ist also auch deshalb nicht möglich.

Die SNCR-Anlage wurde mit einer automatischen Datenerfassung ausgerüstet, womit die Betriebsergebnisse beider Systeme dokumentiert worden sind und Fehlerdiagnosen über das Telefonnetz sofort ohne Zeitverlust vom Büro aus vorgenommen werden konnten (Bild 15). Für die Optimierung war das System sehr hilfreich, um die jeweiligen Schritte aus der Ferne mit den Ingenieuren vor Ort abzustimmen. Aber auch für den Dauerbetrieb amortisieren sich die höheren Investitionskosten für ein solches System schnell, da die Betriebswerte kontinuierlich gespeichert und nachträglich analysiert werden. Kostspielige Einsätze von Servicetechnikern können so häufig eingespart oder besser vorbereitet werden. Erfahrungen, die mit dem System gesammelt werden, sind insbesondere auch für kleinere Anlagen zu nutzen, die von den Servicetechnikern nur schwer erreichbar sind.

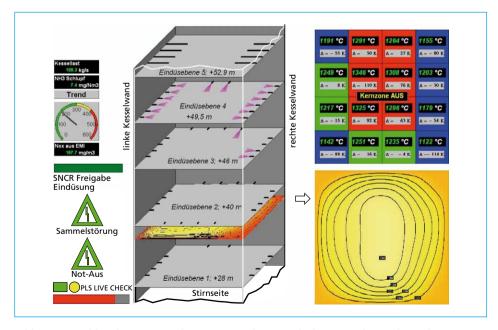


Bild 15: Kohlegefeuerter Kessel 200 MW, – Aktive Eindüslanzen und Betriebsergebnisse

Obwohl mit der beschriebenen SNCR-Anlage die geforderten NO "Grenzwerte im gesamten Lastbereich eingehalten wurden, entsprachen die Ergebnisse nicht ganz den weitergehenden Erwartungen, die in die automatisch geregelte Anlage gesetzt wurden. Diese Anlage war mit fünf Eindüsebenen und sechzig Lanzen sehr viel aufwendiger gebaut worden als die einfach konzipierte Versuchsanlage. In der Versuchsanlage mussten die einzelnen Betriebsmittel von Hand eingestellt und die Eindüslanzen entsprechend der zeitaufwendig mit Absaugpyrometern gemessenen Abgastemperaturen umgesteckt werden.

Der Grund, weshalb die Versuchsergebnisse mit der kommerziellen Anlage nicht übertroffen werden konnten, lag offensichtlich in den unterschiedlichen Reduktionsmitteln, die eingesetzt wurden. Bei den Versuchen kam Harnstofflösung zum Einsatz, in der kommerziellen Anlage Ammoniakwasser. Es lag also die Vermutung nahe, dass die Wirkungsweise der beiden Reduktionsmittel unterschiedlicher ist als die Erfahrungen in Abfallverbrennungsanlagen vermuten lassen. Um die Annahme zu bestätigen, wurden zusätzliche Tests mit Harnstofflösung in der kommerziellen Anlage durchgeführt.

Die Durchführung der Tests war relativ einfach, da die Reduktionswirkung der verwendeten 40-prozentigen Harnstofflösung nur rund zehn Prozent geringer ist als 25-prozentiges Ammoniakwasser. Für den Wechsel von einem zum anderen Reduktionsmittel müssen die Einstellung der Regelung und der Armaturen nicht geändert werden, so dass die Harnstofflösung mit einer separaten Pumpe direkt vor die Misch- und Messmodule eingebracht wurde.

Die getroffenen Annahmen wurden überzeugend bestätigt, denn unmittelbar nach der Umschaltung von Ammoniakwasser auf Harnstofflösung stieg die NO_x-Abscheidung um rund 50 mg/Nm³ deutlich an (Bild 16), wogegen der Verbrauch an Reduktionsmitteln geringer

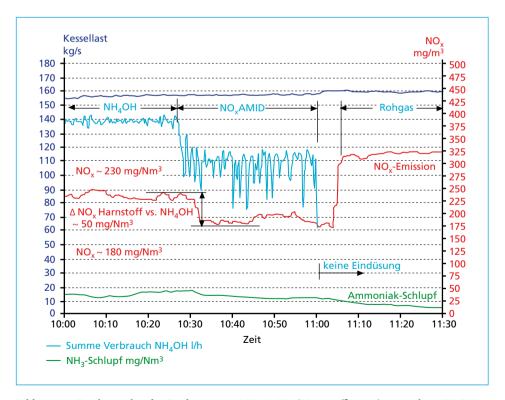


Bild 16: Ergebnisse bei der Eindüsung mit NO AMID (Harnstofflösung) gegenüber NH OH

wurde. Dies war zumindest ein klares Indiz dafür, dass für diesen speziellen Anwendungsfall Harnstofflösung in das optimale Temperaturfenster eingedüst wurde und bei Volllast das effektivere Reduktionsmittel zu sein scheint. Allerdings waren die Bedenken, wegen des höheren Risikos von Korrosion, wenn Harnstoff auf die Wärmetauscher trifft, noch nicht ausgeräumt, so dass noch weitere Überlegungen zur Verbesserung des Verfahrens angestellt wurden.

5. Kombination von Harnstofflösung und Ammoniakwasser TWIN-NO,-Verfahren

Bei den bisher betriebenen SNCR-Anlagen werden die Vorrichtungen und Anlagen entweder für den Betrieb mit Harnstofflösung oder Ammoniak bzw. Ammoniakwasser ausgelegt und gebaut.

Mit dem neuen TWIN-NO_x-Verfahren werden die in Kapitel 4 beschriebenen unterschiedlichen Reaktionsverhalten der beiden Reduktionsmittel gezielt angewendet. Beide Reduktionsmittel werden abwechselnd oder auch als Mischung in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen eingedüst. Die jeweiligen Vorteile können so je nach Bedarf alternativ oder kombiniert genutzt werden, um den wirksamen Temperaturbereich für die NO_x-Abscheidung zu erweitern oder zu verschieben (Bild 17) und somit die Leistungsfähigkeit des SNCR-Verfahrens deutlich zu verbessern. Das Prinzip des TWIN-NO_x-Verfahrens wird nachstehen beschrieben:

Bei der alternativen Eindüsung wird z.B. zunächst Ammoniakwasser (ggf. mit zusätzlichem Verdünnungswasser) in die heißen Abgase eingedüst. Steigt nun die Temperatur in der Eindüsstelle durch Erhöhung der Kessellast, Rußblasen oder andere Betriebseinflüsse, so führt das dazu, dass Ammoniak zunehmend zu NO_x verbrannt wird. Hierdurch sinkt der NO_x-Abscheidegrad, und der Verbrauch an Reduktionsmitteln steigt. Das ist besonders dann kritisch, wenn keine weitere Eindüsebene vorhanden ist oder installiert werden kann.

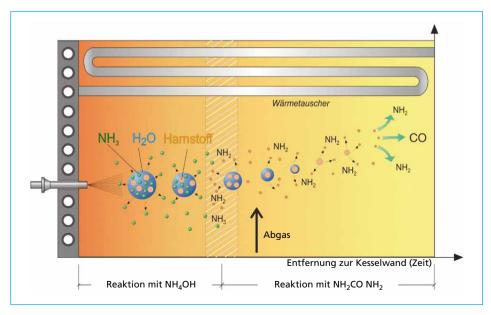


Bild 17: NO_x-Abscheidung mit Ammoniak/Harnstoff-Gemisch

Die Umschaltung auf die Eindüsung mit Harnstoff wirkt dem entgegen: Wegen Verdampfung des Wassers und der sich anschließenden Zersetzung des Harnstoffs zu reaktionsfähigen Radikalen verzögern sich die Reaktionen zur NO_{x} -Abscheidung und finden dadurch in einer kälteren bzw. besser geeigneten Stelle im Abgasweg statt. Das wirksame Temperaturfenster wird also faktisch nach oben erweitert, ohne dass die Eindüspositionen durch Umschalten der Eindüslanzen verändert werden müssen.

Im Schwachlastbereich sind die Abgastemperaturen an den Eindüstellen häufig relativ niedrig. Hier ist Ammoniakwasser, das unmittelbar nach Eintritt in die Abgase reagiert, in vielen Fällen vorteilhaft. Durch diese Erweiterung des Temperaturfensters werden höhere $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidegrade, niedrigere $\mathrm{NH_3}$ -Werte im Abgas (Schlupf) und geringere Reduktionsmittelverbräuche erzielt.

Durch Umschalten einzelner Eindüslanzen in Abhängigkeit von den Temperaturen in den Eindüstellen, kann der Effekt zusätzlich verstärkt werden: Die NO_x-Abscheidegrade steigen weiter und sowohl der Schlupf im Abgas als auch die Reduktionsmittelverbräuche werden weiter gesenkt.

Neben der alternativen Eindüsung von Ammoniakwasser oder Harnstoff können beide Reduktionsmittel als Mischung eingedüst werden. Das Verhältnis der Reduktionsmittel Harnstoff und Ammoniakwasser wird entsprechend den betrieblichen Anforderungen angemischt und kann in geeigneten Behältern gelagert werden.

Aber auch im laufenden Betrieb können die beiden Ströme von Ammoniakwasser und Harnstofflösung gemischt werden. Die Steuerung der Mischung erfolgt abhängig vom Temperaturprofil in der Feuerung und/oder von der Kessellast. Das Temperaturprofil wird z.B. über eine akustische Temperaturmessung (agam) oder andere hierfür geeignete Temperaturmessysteme ermittelt. Besonders bei ölgefeuerten Kesseln reicht häufig schon die Kessellast bzw. die Ölmenge aus, um Rückschlüsse auf die Abgastemperaturen ziehen zu können.

Bei vielen Kesselanlagen liegt das wirksame Temperaturfenster insbesondere bei Volllast häufig in schwer zugänglichen engen Zwischenräumen im Bereich der Wärmetauscher. Bei der Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel kann hierbei nicht immer ausgeschlossen werden, dass Wassertropfen mit Harnstoffpartikeln auf die Kesselrohre auftreffen und zu Korrosionsschäden führen. Diese Gefahr kann erheblich eingeschränkt werden, indem die Harnstofflösung mit Ammoniakwasser verdünnt wird und/oder Harnstoff ausschließlich unter den extremen Betriebsbedingungen eingesetzt wird, in denen Ammoniakwasser allein nicht die gewünschte Wirkung erzielt. Diese Bedingungen können z.B. bei Volllast, am Ende der Reisezeit oder vor den Rußblasen vorherrschen.

Umgekehrt bietet es sich an, Ammoniakwasser einzusetzen, wenn die Abgastemperaturen zu kalt für Harnstofflösung sind und mit Ammoniakwasser bessere Ergebnisse erzielt werden können.

Die Mischung der beiden Reduktionsmittel kann man z.B. auch so nutzen, dass im kälteren Randbereich Ammoniak reagiert und der Harnstoffanteil im heißeren Zentrum wirksam ist. Mit den unterschiedlichen Mischungsverhältnissen kann man ggf. auch die Eindringtiefen variieren, was durch die Regelung der Wassermenge noch verstärkt werden kann. Die Umschaltung von einem Reduktionsmittel auf das andere bzw. die Regelung des Mischungsverhältnisses beider Reduktionsmittel erfolgt in der Regel während des Betriebes automatisch.

6. Praktische Anwendung des TWIN-NO,-Verfahrens

Grundsätzlich haben sich zwei typische Konstruktionen für kohlegefeuerte Kessel durchgesetzt. Da sind zum Einen die Kessel mit zwei Abgaszügen und einer *Nase* als Einschnürung vor den Schottenüberhitzern am Ende der Feuerung und zum Anderen die Turmkessel. Die wesentlichen Unterschiede, die Auswirkungen auf das SNCR-Verfahren haben, sind nachfolgend beschrieben:

Im Zweizugkessel wird die vertikale Abgasströmung mittels der Nase zur Frontseite geleitet (Bild 18). An der Frontseite wird es dann horizontal durch die Schottenüberhitzer umgelenkt. Bei Volllast befindet sich die optimale Temperatur für das SNCR-Verfahren zumeist in Höhe oder sogar innerhalb der Überhitzer. Der Einsatz von Ammoniak als Reduktionsmittel wird häufig durch zu hohe Temperaturen eingeschränkt, so dass eine große Menge zu NO_x verbrennen würde, bevor es die richtige Temperatur zwischen den Wärmetauschern erreicht hat. Im Ergebnis wäre die NO_x-Abscheidung deshalb nicht zufriedenstellend. Mit Harnstofflösung wäre das Problem leichter in den Griff zu bekommen, da das Verdünnungswasser erst verdampfen muss, bevor die aus den Harnstoffteilchen freigesetzten NH₂-Radikale reagieren können, was zumeist im Bereich der Schottenüberhitzer bei niedrigeren Temperaturen geschieht. Dennoch besteht das Risiko, dass Harnstoff enthaltende Wassertropfen auf die Wärmetauscher auftreffen und Korrosion verursachen. Deshalb muss besonderes Augenmerk auf die Positionierung, die Wartung und den Betrieb der Düsen gerichtet werden. Durch die Verdünnung mit Ammoniakwasser kann das Risiko von Korrosionen weiter gemindert werden.

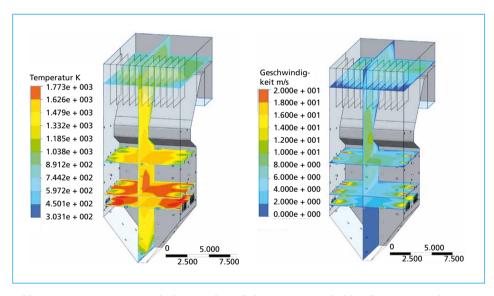


Bild 18: Temperaturen und Abgasgeschwindigkeiten in einem kohlegefeuerten Kessel

In Turmkesseln ist die Situation anders aber nicht einfacher als in Zweizugkesseln (Bild 19), obwohl die Reduktionsmittel in den meisten Fällen von allen vier Seiten eingedüst werden können. Die heißen Abgase strömen von den Brennern durch die Wärmetauscher nach oben. Im Zentrum herrschen üblicherweise die höchsten Temperaturen, die zu den Kesselwänden hin abnehmen. Die Temperaturdifferenzen nehmen im Verlauf weiter zu, so dass in den verschiedenen Querschnitten drei verschiedene Temperaturbereiche entstehen, von

denen nur einer optimal für das SNCR-Verfahren ist. In der Nähe der Kesselwände ist die kälteste Temperatur, wo die Gefahr besteht, dass sich Ammoniakschlupf bildet. Im Zentrum ist es über den gesamten Lastbereich zu heiß, so dass Ammoniak zu NO_x verbrennen würde.

Nur der Bereich, der auf Bild 19 grün markiert ist, hat die optimale Temperatur für die Reaktionen zur NO -Abscheidung. Es müssen deshalb Wege gefunden werden, die Reduktionsmittel an die richtige Stelle zu bringen und zu verteilen. Eine Alternative, die in dem oben beschriebenen Kessel angewandt wurde, ist in übereinander liegenden Ebenen einzudüsen. Dazu können verschieden lange Lanzen oder Düsen mit unterschiedlichen Tropfengrößen und Eindringtiefen verwendet werden. Trotzdem ist eine optimale Verteilung sehr schwierig zu realisieren. Die Temperaturwechsel nach der akustischen Temperaturmessung sind sehr stark abhängig von den Ablagerungen der Flugasche, dem Reinigungszyklus der Rußbläser und den im Einsatz befindlichen Brennern. Wenn mehr als drei Eindüsebenen installiert sind, ist eine zweite agam-Messebene empfehlenswert. Damit können die Temperaturgradienten zwischen den Eindüsebenen zuverlässiger ermittelt und die Wirkung der SNCR Anlage merklich verbessert werden.

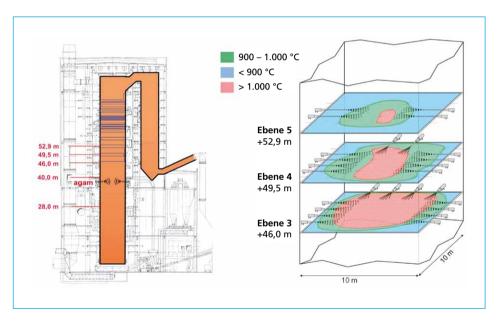


Bild 19: Typische Temperaturverteilung – Kohlegefeuerter Kessel 200 MW $_{\rm el}$ – mehrere Ebenen

Mit den oben beschriebenen Versuchen konnte in einem Kessel mit einer Leistung von etwa 200 MW $_{\rm el}$ nachgewiesen werden, dass der Einsatz von Harnstofflösung eine um 50 mg/Nm 3 erhöhte NO $_{\rm x}$ -Abscheidung gegenüber Ammoniakwasser erzielte und dass im Volllastbetrieb mit Harnstofflösung offensichtlich das für SNCR geeignete Temperaturfenster getroffen wird, während dies mit Ammoniakwasser nicht möglich war. Wie auf Bild 19 deutlich zu sehen ist, sind im Teillastbereich mit einer Mischung beider Reduktionsmittel bessere Ergebnisse zu erwarten. Ammoniak reagiert im kälteren Bereich unmittelbar nach der Eindüsung in der Nähe der Kesselwände, während Harnstoff weiter in den heißeren Bereich getragen wird und zum Teil noch in den Wärmetauschern reagieren kann. Weitere Versuche zeigten, dass mit Mischungen der Reduktionsmittel abhängig von den Betriebsbedingungen die Wirkungsweise der SNCR-Anlage deutlich verbessert werden konnte.

Inzwischen wurde die erste kommerzielle Anlage mit dem TWIN-NO_x-Prozess in Betrieb gesetzt, die entweder mit Harnstofflösung, Ammoniakwasser oder einer Mischung von beiden Reduktionsmitteln betrieben werden kann.

Zusammengefasst wird mit dem Konzept ein breiterer Temperatur- und Lastbereich abgedeckt. Dazu kommen noch ein besserer Wirkungsgrad, höhere Abscheidegrade in kritischen Lastfällen, niedriger Ammoniakschlupf im Teillastbereich und geringerer Verbrauch an Reduktionmitteln. Aus Bild 20 ist zu ersehen, wie die SNCR-Anlage für das TWIN-NO $_{\rm x}$ -Verfahren umgerüstet werden kann.

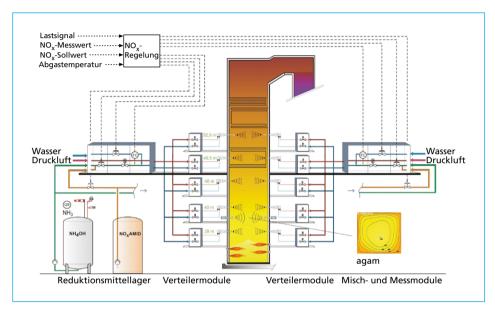


Bild 20: TWIN-NO - Prozess - Mischen von Ammoniakwasser und Harnstofflösung

7. SNCR-Versuche in einem mit Steinkohle gefeuerten Kessel (225 MW_o) in Polen

In einem Kraftwerk in Polen werden fünf mit Steinkohle gefeuerte Kessel mit einer Leistung von jeweils 225 MW $_{\rm el}$ betrieben (Bild 21). An einem der Kessel wurden Versuche durchgeführt. Ziel der Versuche war es, nachzuweisen, dass eine NO $_{\rm x}$ -Abscheidung von mindestens 25 Prozent im gesamten Lastbereich von vierzig bis hundert Prozent sicher eingehalten werden kann. Temperaturmessungen, die im Bereich der möglichen Eindüsstellen für die Reduktionsmittel durchgeführt wurden, zeigten, dass von der linken zur rechten Kesselseite mehr als 120 K Schieflagen herrschten. Für die Eindüsung der Harnstofflösung wurden provisorische Öffnungen in den Stegen zwischen den Rohren der Membranwände in den Höhenkoten 37,9 und 47,4 m angebracht.

Obwohl es einige Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten während der Versuchsdurchführung gab, wurde die geforderte $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidung von 25 Prozent in allen Lastbereichen deutlich überschritten (Tabelle 3). Bei 75 Prozent Kessellast wurde mit nahezu sechzig Prozent die größte $\mathrm{NO_x}$ -Abscheiderate mit einem moderaten $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf erzielt (Bild 22).

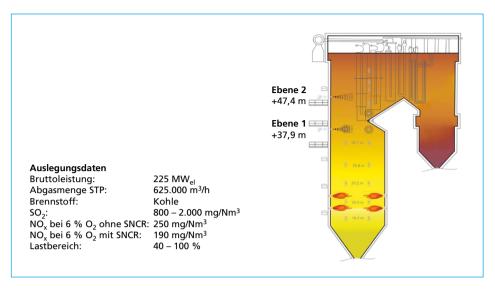


Bild 21: Kesseldaten – Kohlegefeuerter Kessel 225 MW

Der relativ hohe $\mathrm{NH_3}$ -Schlupf bei Volllast erklärt sich durch die große Temperaturschieflage von 110 K zwischen den beiden Messpunkten in der Eindüsebene. Bei mittleren Teillastfällen war deutlich zu erkennen, dass die beiden Eindüsebenen mit etwa 10 m zu weit auseinander lagen.

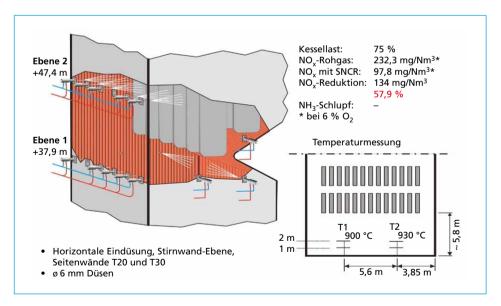


Bild 22: SNCR-Demonstrationsanlage in Polen – Beste Ergebnisse mit 75 % Kessellast

Die obere Ebene ist offensichtlich zu kalt und erzeugt zu hohen NH₃-Schlupf, während in der unteren Ebene zu viel Harnstoff verbrennt, wodurch der NO_x-Abscheidegrad sinkt.

Mit einer dritten Eindüsebene kann im Teillastfall aber auch bei Temperaturschieflagen mit jeder Lanze in die optimale Temperatur eingedüst werden, wodurch bezüglich $\mathrm{NO_x}$ -Abscheidegrad, Reduktionsmittelverbrauch und Ammoniakschlupf bessere Ergebnisse zu erzielen sind.

Nr.	Datum	Kessellast	NO _x -Rohgas	NO _x mit SNCR	NO _x -Reduktion	
		%	mg/Nm³	mg/nm³*	mg/Nm³	%
1	08.10.2009	100	197,8	125,3	72	36,7
2	16.09.2009	90	233,6	137,0	97	41,4
3	06.10.2009	75	232,3	97,8	134	57,9
4	07.10.2009	60	150,0	75,0	75	50,0
5	18.09.2009	40	456,1	244.3	212	46,4

Tabelle 3: NO_x-Reduktion mit der SNCR-Versuchsanlage bei diversen Lastfällen

Damit die Qualität der Flugasche nicht durch den Ammoniakschlupf belastet wird, erwägt der Betreiber im Falle der Nachrüstung mit einer SNCR-Anlage, am Kesselende eine Katalysatorscheibe als sogenannte *Schlupfbremse* zu installieren. Da mit Hilfe einer akustischen Temperaturmessung (agam) präziser in das ideale Temperaturfenster eingedüst werden kann, ist davon auszugehen, dass der Ammoniakschlupf auch ohne zusätzliche Katalysatorscheibe immer so niedrig gehalten werden könnte, dass die zulässige Ammoniakbelastung in der Flugasche nicht überschritten wird.

Während der Versuche lag die Ammoniakbelastung in der Flugasche zwischen 40 und 80 mg/kg Flugasche und damit in einem akzeptablen Rahmen. Aufgrund der insgesamt sehr positiven Ergebnisse hat der Betreiber das SNCR-Verfahren für eine Nachrüstung der Kessel in die engere Wahl gezogen. Zunächst werden aber noch weitere Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die NO_x-Rohgaswerte mit feuerungstechnischen Maßnahmen weiter zu senken.

8. Ammoniakschlupf

Ammoniak (NH₃) bildet mit den SO₃- und HCl-Frachten im Abgas unter Umständen Ammoniumsalze, die einen erheblichen Einfluss auf die Funktion und Verfügbarkeit der nachgeschalteten Anlagenteile haben können. Dies kann bei Anlagen mit hohen SO₃- 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 SO₃ und Vanadiumpentoxid z.T. erheblich größere Probleme haben. SO₃ reagiert mit dem zur 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 SO₂ zu SO₃ ansteigt und zur Bildung von Schwefelsäure und den damit verbundenen Korrosionsproblemen führt.

Die Bildung von Ammoniumsalzen aufgrund von NH₃-Schlupf aus SNCR-Anlagen führt – entgegen der weit verbreiteten Meinung – nur selten zu anlagentechnischen Problemen, wie Ablagerungen von Ammoniumhydrogensulfat in den Wärmetauschern und daraus resultierenden Druckverlusten. Ammoniumhydrogensulfat lagert sich zum größten Teil

^{*} bei 6 % O,

an der Flugasche an und wird im Filter abgeschieden. Wenn das Anlagenkonzept stimmt und der Ammoniakschlupf möglichst niedrig ist, hält sich auch die Belastung der Flugasche und der Nebenprodukte aus der Abgasreinigung im akzeptablen Rahmen. Eventuell kann in besonderen Fällen eine kleine Katalysatorscheibe am Kesselende ohne großen Aufwand nachgerüstet werden, womit der NH₃-Schlupf begrenzt und noch eine zusätzliche NO_x-Abscheidung erreicht wird. Wenn man sich für den zusätzlichen Katalysator entschieden hat, bietet es sich an, die Reduktionsmittel in niedrigere Temperaturen einzudüsen. Hierdurch steigt bei gleichem NO_x-Abscheidegrad der NH₃-Schlupf, der im Katalysator zur zusätzlichen NO_x-Abscheidung genutzt wird - pro 10 mg/Nm³ NH₃ werden 27 mg/Nm³ NO_x abgeschieden. Hierdurch würde die SNCR-Anlage ggf. merklich entlastet.

Die Verwertbarkeit des Gipses aus der Abgasentschwefelungsanlage wird durch Ammoniak nicht eingeschränkt. Das Ammoniak wird mit den Chloriden gleichzeitig auf dem Vakuumfilter ausgewaschen, so dass hierfür keine zusätzlichen Maßnahmen getroffen werden müssten. Nach Analysen in einem polnischen Kraftwerk lag die Ammoniakbelastung des Gipses bei allen genommenen Proben unter der Nachweisgrenze.

Inwieweit die Flugasche durch Ammoniak belastet wird, hängt stark von der Aschequalität ab. Generell ist festzustellen, dass Flugasche, deren Eluat sauer reagiert, viel Ammoniak aufnimmt und Flugasche, deren Eluat alkalisch reagiert, deutlich weniger. In einem polnischen Kraftwerk wurden z.B. 40 – 60 mg/kg gemessen.

Prozessregelung

Bei SNCR-Verfahren sind verfahrensbedingt keine zeitgleichen Messungen der Roh- und Reingaswerte möglich. Weil die Messungen erst im kälteren Abgas nach Kessel durchgeführt werden können, kann der NO_x-Gehalt nur alternativ mit oder ohne Reduktionsmitteleindüsung gemessen werden. Aufgrund der Zeitverzögerung, die sich zwischen der Eindüsung in die Feuerung über die NO_x-Messung nach Kessel, die Probennahme, die Analyse und den Weg der neu eingestellten Konzentration des Reduktionsmittels vom Regelventil zu den Lanzen ergibt, muss die Reduktionsmittelmenge in Abhängigkeit von der Kessellast grob vorausberechnet werden, um den wechselnden Betriebsbedingungen so schnell wie möglich folgen zu können.

Dies erfolgt mit Hilfe eines Lastsignals, dem festgelegten NO_x -Reingaswert und der sich daraus ergebenden NO_x -Fracht. Abhängig vom tatsächlich gemessenen NO_x -Reingaswert wird die Menge dann ständig korrigiert. Damit die Reduktionsmittelmengen nicht zu extrem schwingen können, wird abhängig von der zu erwartenden Betriebsweise eine konstante Sockelmenge vorgewählt, die nicht unterschritten wird. Vielfach ist es sinnvoll, die Regelcharakteristik zu dämpfen.

Das Einschalten der SNCR-Anlagen und ggf. das Umschalten der Eindüsebenen oder der einzelnen Lanzen erfolgt abhängig von der Feuerraumtemperatur in den Sektionen, die mit dem akustischen Temperaturmesssystem ermittelt wurden, und denen einzelne Lanzen zugeordnet sind. Die Prozessregelung erfolgt über eine autarke SPS, kann aber auch über das Prozessleitsystem der Gesamtanlage realisiert werden. Eine Visualisierung wird über eine Busanbindung mit der Warte hergestellt, wie es insbesondere bei größeren Verbrennungsanlagen dem Standard entspricht.

10. Verfügbarkeit von SNCR-Anlagen

Die Verfügbarkeit der Gesamtanlagen wird mit SNCR-Anlagen praktisch nicht beeinträchtigt, so dass in der Regel Werte von 98 Prozent oder 99 Prozent gewährleistet werden.

Alle für den Betrieb wesentlichen Komponenten wie Pumpen, die Auswirkungen auf die Verfügbarkeit haben könnten, sind redundant ausgeführt. Die Eindüslanzen, die Kontakt mit dem Abgas haben und als Verschleißteile regelmäßig kontrolliert und gewartet werden müssen, können während des Betriebes problemlos überprüft und gegebenenfalls rechtzeitig ausgetauscht werden. Damit die $\mathrm{NO_x}$ -Halbstundenmittelwerte nicht gefährdet werden, sollte der Austausch der einzelnen Lanzen nacheinander erfolgen. Die benutzten Lanzen können durch Kürzen bzw. Austausch der Schutzrohre wieder hergerichtet werden. Gelegentlich müssen auch die Düsen gewechselt werden.

Die eingebauten Armaturen sind nicht anfällig gegen Beschädigung und brauchen in der Regel nicht während des Betriebs ausgewechselt werden, wenn die SNCR-Anlage während der geplanten Stillstände der Gesamtanlage turnusmäßig gewartet wird. Tritt trotzdem ein unerwarteter Schaden auf, können die meisten Probleme, wie zum Beispiel der Austausch von Durchflussmessern und Manometern, während des Betriebes behoben werden. Kritisch sind u.U. Regelventile. Diese sind aber mit Bypässen versehen, so dass die entsprechenden Durchflussmengen der Reduktionsmittel gegebenenfalls von Hand eingestellt werden müssten, bis das entsprechende Regelventil ausgetauscht bzw. repariert ist.

Mit vorausschauender Ersatzteilvorhaltung sowie regelmäßiger Wartung während der geplanten Anlagenstillstände können praktisch alle Probleme während des Betriebes weitgehend vermieden und/oder auf ein Minimum beschränkt werden. Sollte aber trotzdem ein außerplanmäßiger Stillstand der SNCR-Anlage nicht zu vermeiden sein, könnten die Probleme in kürzester Zeit behoben werden, so dass die Tagesmittelwerte auch dann nicht gefährdet wären.

Kalkablagerungen im Rohrleitungssystem, einschließlich der Armaturen und Eindüslanzen, können nur vermieden werden, wenn Harnstofflösungen mit geeignetem Additiv (z.B. NO_xAMID) eingesetzt werden. Wenn die SNCR-Anlage mit Ammoniakwasser als Reduktionsmittel betrieben wird, ist als Verdünnungswasser Deionat oder VE-Wasser zwingend erforderlich. Das Reinigen von Kalkablagerungen ist eine sehr zeitaufwendige Prozedur und kann die Verfügbarkeit der Gesamtanlage wesentlich beeinträchtigen.

11. Perspektiven für die Zukunft

Allein mit der SNCR-Technologie werden heute schon Ergebnisse erzielt, die sich durchaus mit der katalytischen Entstickung vergleichen lassen – und das zu einem Bruchteil der Kosten. Für Verbrennungsanlagen mit Rostfeuerung, wie z.B. Abfallverbrennungsanlagen, definiert das SNCR-Verfahren schon seit Jahren den Stand der Technik.

Mit der Einführung der temperaturgeführten Einzellanzenumschaltung werden inzwischen auch in Großfeuerungsanlagen NO_x-Abscheidegrade erreicht, die vor einigen Jahren noch undenkbar waren. Die temperaturabhängige Umschaltung der Lanzen kann aber immer nur eine Reaktion auf wechselnde und nicht optimale Betriebszustände in der Feuerung sein. Besser wäre es, die Strömung und das Temperaturprofil im Abgas noch während des Verbrennungsprozesses zu vergleichmäßigen, bevor die Reaktionsmittel eingedüst werden. Dies würde die SNCR-Regelung entlasten und, da die Umschaltung weniger oft erfolgen müsste, das Schwingen der Regelung verhindern und zu gleichmäßigeren NO_x-Reingas-Konzentrationen führen. Eine deutliche Verbesserung des Temperaturprofils und die Vermeidung extremer NO_x-Spitzen könnte z.B. erreicht werden, wenn die vom agam ermittelten Temperaturen neben der direkten Einbindung in die Regelung der SNCR-Anlage auch für die Feuerungsleistungsregelung bzw. die Steuerung der Verbrennungsluft genutzt würden. Der zusätzliche Aufwand wäre gering, da die wesentlichen Komponenten des Systems ohnehin für die SNCR-Anlage vorhanden sind.

Im Übrigen sollten – soweit es technisch und aus Kostengesichtspunkten sinnvoll erscheint – alle feuerungstechnischen Maßnahmen wie Brenneroptimierung, Reduzierung des Luftüberschusses, Stufung der Verbrennungsluft, Abgasrezirkulation usw. ausgenutzt werden. Jede Maßnahme sollte jedoch sorgfältig dahingehend untersucht werden, ob durch sie der Kesselbetrieb nicht gestört wird.

Als zusätzliche Maßnahme kann zur Minimierung des Ammoniakschlupfes eine dünne Katalysatorscheibe im Bereich des Economizers installiert werden (Bild 23). Da kein Reduktionsmittel benötigt wird, entfällt Platzbedarf für die Eindüsung, die Mischer und die Anströmung. In den meisten Fällen genügt es, zwischen den Wärmetauschern genügend Platz zu schaffen, damit die Katalysatorscheibe installiert werden kann.

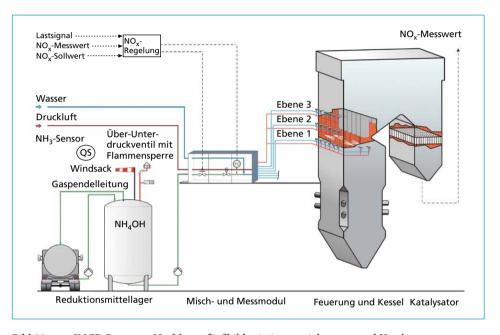


Bild 23: SNCR-Prozess – Verfahrensfließbild mit Ammoniakwasser und Katalysator

Für neue Großkessel werden bereits Überlegungen angestellt, ob man diese nicht von vorneherein SNCR-gerecht planen und bauen sollte. Das bedeutet eigentlich nur, dass an den Stellen in der Feuerung oder im Kessel, wo geeignete Temperaturen herrschen, genügend Platz und Öffnungen für die Eindüsung von Reduktionsmitteln geschaffen werden müssen. Da es sich letztendlich nur um eine Verlängerung des Leerzuges handelt, halten sich die Kosten im Vergleich zum Gesamtprojekt in einem engen Rahmen.

Mit dem neuen TWIN-NO_x-Verfahren können weitere Potentiale zur Verbesserung der SNCR-Technik ausgeschöpft werden, so dass sich eine kostengünstige Alternative für Anwendungsfälle anbietet, für die bisher nur die SCR-Technik geeignet erschien.

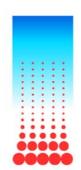
12. Literatur

 von der Heide, B. et al.: NO_x-Minderung an einem steinkohlebefeuerten Kessel in der ehemaligen CSFR nach dem NO_xOUT-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] 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
- [4] 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, Leipzig, 4.-5.4.2000
- [5] Kaufmann, K. et. al.: The Combustion of Different Fuels in al 180 MW $_{\rm th}$ Circulating Fluidized Bed Steam Generator in Świecie (Poland). Power-Gen Europe, Milano, 28.-30. Juni 2005
- [6] von der Heide, B.: Ist das SNCR-Verfahren noch Stand der Technik. In: Thomé-Kosmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 4. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kosmiensky, 2008, S. 275 – 293
- [7] von der Heide, Bernd: SNCR Process Best Available Technology for NO_x-Reduction in Waste to Energy Plants. Power-Gen Europe, Milano, 3 – 5. Juni 2008
- [8] von der Heide, B.; Langer, P.: Effizienz und Wartungsfreundlichkeit des SNCR-Verfahrens. In: Thomé-Kosmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kosmiensky, 2010, S. 729 – 753
- [9] von der Heide, B.: Advanced SNCR Technology for Coal Fired Boilers 200 MW in Germany and 225 MW in Poland. Power-Gen Europe, Amsterdam, 8.-10. Juni 2010
- [10] von der Heide, B.: Zukunftsweisende NO, Reduzierung mit dem SNCR-Verfahren in Großfeuerungsanlagen, VDI-Fachkonferenz, Düsseldorf, 1.-2. Dezember 2010
- [11] von der Heide, B.: Advanced SNCR Technology for Power Plants. Power-Gen International, Las Vegas, USA, 13.-15. Dezember 2011
- [12] Bonnenberg + Drescher GmbH, Aldenhoven: diverse Unterlagen



Mehldau & Steinfath Umwelttechnik GmbH Alfredstraße 279 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