

## Neuartiges SNCR-Verfahren

Jörg Krüger und Sascha Krüger

1.	Stand der Technik .....	710
2.	Verdüsungstechnik der Online Reinigung nach dem Schwandorfer Modell.....	711
2.1.	Tropfengenerierung .....	711
2.2.	Verhalten von Wassertropfen in einer heißen Abgasströmung .....	713
3.	Umsetzung der neuartigen SNCR-Technik im Müllkraftwerk Schwandorf .....	714
3.1.	Zur Versuchsdurchführung.....	714
3.2.	Versuch vom 25.10.2010.....	716
3.3.	Versuch vom 16.11.2010.....	719
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	721
5.	Literatur .....	722

Da Stickoxide umweltschädlich sind und technische Möglichkeiten bestehen, diese Gase in den Abgasen von Verbrennungsanlagen zu minimieren, haben sich die Gesetzgeber der meisten Industrieländer entschieden, die Stickoxidemissionen stärker zu begrenzen.

Die Grenzwerte für  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen von Abfallverbrennungsanlagen werden in den aktuellen europäischen Richtlinien Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) mit 200 bzw. 400  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  festgelegt. Die beiden Grenzwerte gelten für 93 % bzw. 100 % aller Halbstundenmittelwerte des Jahres. In der gleichen Richtlinie wird der Tagesmittelwert mit 200  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  begrenzt [12]. Diese Grenzwerte liegen deutlich höher als in der deutschen Regelung für Neuanlagen und wesentlich veränderte Anlagen mit Leistungen über 50 MW, denn mit der Novellierung der 17. BImSchV wurde der Grenzwert für  $\text{NO}_x$ -Emissionen von Abfallverbrennungsanlagen in Deutschland mit 100  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  festgelegt. Dies betrifft alle Anlagen, die ab 2013 in Betrieb gehen oder wesentlich verändert werden und eine Wärmeleistung von 50 MW oder mehr reichen [13]. Nationale oder regionale Regelungen in weiteren europäischen Ländern haben ebenfalls Grenzwerte festgelegt, die bei oder unter 100  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  liegen.

Die bisherigen  $\text{NO}_x$ -Grenzwerte von 200  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  können sowohl durch das SCR- als auch das SNCR-Verfahren ohne wesentlichen  $\text{NH}_3$ -Schlupf sicher eingehalten werden. Die zukünftig geltenden  $\text{NO}_x$ -Grenzwerte von 100  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  – ggf. auch

tiefer – können mit dem SNCR-Verfahren bisher nur unter Inkaufnahme von wesentlich höherem technischen Aufwand und unter Umständen erhöhtem Ammoniakschlupf erreicht werden. In Deutschland ist der zulässige Ammoniakschlupf durch behördliche Auflagen begrenzt.

In der TA Luft wird die Emission von Ammoniak unter 5.2.2 als Schadstoff der Klasse III mit 0,15 kg/h oder 30 mg/Nm<sup>3</sup> festgelegt [2]. Die TA Luft richtet sich an die Genehmigungsbehörden für genehmigungspflichtige industrielle und gewerbliche Anlagen. Anhand der allgemeinen Anforderungen der TA Luft erstellen die jeweiligen Behörden angepasste Auflagen, die vom Anlagenbetreiber zu erfüllen sind. Die von den Behörden erlassenen Grenzwerte liegen zwischen 10 und 30 mg/Nm<sup>3</sup>. Im MKW Schwandorf wurde der Grenzwert im Abgas der SCR mit 20 mg/Nm<sup>3</sup> festgelegt.

In dem folgenden Beitrag wird ein neuartiges SNCR-Verfahren vorgestellt, das eine mögliche Lösung der anstehenden Aufgaben zeigt.

## 1. Stand der Technik

Das seit etwa zwanzig Jahren in Verbrennungsanlagen eingesetzte SNCR-Verfahren zeichnet sich verglichen mit dem SCR-Verfahren vor allem durch seinen kostengünstigen Einsatz aus. In entsprechenden Veröffentlichungen werden Ersparnisfaktoren zwischen 2,4 [1] und 4 [11] im Vergleich zum Low-Dust-SCR-Verfahren genannt. Unabhängig von der Wahl des Reduktionsmittels – Ammoniak oder Harnstoff – werden ganz besonders an das Verfahren der Eindüsung des Reduktionsmittels in den Reaktionsraum, im allgemeinen in den ersten Strahlungszug, hohe Ansprüche gestellt.

Die Eindüsung muss in einem bestimmten Temperaturfenster erfolgen, in der Literatur [7, 8, 10] werden Temperaturen von 850 bis 1.100 °C angegeben. Im Hinblick auf wechselnde Lastfälle ergeben sich mehr oder weniger aufwändige Konstruktionen, um zum einen den passenden Temperaturbereich messtechnisch zu erfassen und zum anderen die Eindüshöhe anzupassen. Zur Temperaturmessung kann z.B. das in [11] beschriebene agam-Messsystem eingesetzt werden, um ein Temperaturprofil über dem Querschnitt des Abgaszuges zu ermitteln. Zusätzliche Informationen vom Leitsystem bezüglich Last und Abgaszusammensetzung verbessern zudem das Eindüsergebnis.

Um der Höhenverstellung der Eindüsung gerecht zu werden, gibt es verschiedene Lösungsansätze. Es können z.B. mehrere Eindüseebenen installiert [11] oder schwenkbare Düsen [8] eingesetzt werden. Andere Verfahren sehen z.B. vor, einen im ersten Strahlungszug vertikal verfahrbaren Düsenträger einzusetzen [7]. Dieses Verfahren konnte sich wahrscheinlich wegen des hohen Installationsaufwandes und der Eigenschaft, dass die Wartung nur während der Stillstandzeiten des Kessels durchgeführt werden konnte, nicht durchsetzen.

Über die Positionierung und Ausrichtung der Düsen hinaus wird eine hohe Anforderung an das erzeugte Tropfenspektrum gestellt. Die Düsen sind bei allen SNCR-Verfahren – sowohl bei Betrieb mit Harnstoff als auch mit Ammoniak –

ausschließlich als Zweistoffdüsen ausgeführt und verwenden als Zerstäubergas vorzugsweise Druckluft oder Dampf, auch rezirkuliertes Abgas ist möglich. Abhängig von der Eindüsung ist der gesamte Querschnitt des Abgaszuges mit Reduktionsmittel zu bedecken. Dem widerspricht, dass die Düsen nur an den von Außen erreichbaren Seiten des Kessels installiert werden können. Die Trennwand zwischen dem ersten und zweiten Leerzug steht daher für die Eindüsung häufig nicht oder nur bereichsweise zur Verfügung. Bei Einsatz von Harnstoff als Reduktionsmittel ist es notwendig, ein kleineres Tropfenspektrum zu generieren, damit die Tropfen möglichst kurz nach dem Eintritt in die Abgasströmung verdampfen, der Harnstoff sich in reaktionsfähige Radikale zersetzt und dann reagiert. Bei der Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel ist ein gröberes Tropfenspektrum zu generieren, da hier unmittelbar nach der Verdampfung die Reaktion einsetzt [11].

Bei allen Eindüsverfahren bildet sich ein Freistahl aus, dessen horizontale Geschwindigkeit sehr schnell abnimmt. Die Eindringtiefe des Freistrahls mit dem verdampften Ammoniak und Wasser in die vertikale Verbrennungsgasströmung ist sehr gering. Trotz der feinen Verteilung der Flüssigkeit und der hohen Eintrittsgeschwindigkeit des Flüssigkeitsnebels gelingt es daher nur unzureichend, die Reagenzien mit dem strömenden Verbrennungsgas zu vermischen. Der Impuls des eintretenden Nebelstromes ist bei technisch vertretbaren Treibgasdrücken und Treibgasmengen zu gering, um eine intensive Vermischung mit dem gesamten zu behandelnden Verbrennungsgas sicherzustellen. Die angestrebten feinen Durchmesser der Tropfen führen dazu, dass die Geschwindigkeit der Tropfen praktisch gleich der Gasgeschwindigkeit im Freistahl ist. Die Abmessungen der Strahlungszüge der Kessel liegen in dem für das SNCR-Verfahren geeigneten Bereichen zumeist zwischen 5 und 10 m, die vertikale Gasgeschwindigkeit des Verbrennungsgases zumeist zwischen 4 und 6 m/s. Da kleinere Wassertröpfchen schneller verdampfen als größere, ist die Eindringtiefe, auch unabhängig vom Anfangsimpuls, begrenzt.

Das Verhalten von Tropfen, d.h. Verdampfungsrate und Flugbahn in Abhängigkeit des Startdurchmessers, wurde im Rahmen von Untersuchungen zur Online Kesselreinigung beschrieben [3].

Im folgenden Abschnitt wird zusammenfassend auf diese Untersuchungen und die Anwendbarkeit der Verdüsungstechnik auf das SNCR-Verfahren eingegangen.

## 2. Verdüsungstechnik der Online Reinigung nach dem Schwandorfer Modell

### 2.1. Tropfengenerierung

Im Gegensatz zu den derzeit eingesetzten Zweistoffdüsen bei der SNCR-Technik erfolgt die Tropfenbildung bei der Online Reinigung mit einer Einstoffdüse (Bild 1). Dem Zerstäubungsmechanismus dieser Düse liegt nach [5] ein Zerwellungsmechanismus zu Grunde. Mit zunehmendem Abstand des Strahls von der Mündung

der Düse kommt es zu einem Kräftespiel an der Strahloberfläche. Es resultieren Störungen und Schwingungen in der Flüssigkeit, welche sich verstärken. Überschreiten diese Schwingungen ein Grenzmaß, so zerfällt der Strahl in Tropfen. In Bild 1 sind die unterschiedlichen Ausbildungsformen des Strahls dargestellt [14]. In Wozniak [14] wird festgestellt, dass mit zunehmender Austrittsgeschwindigkeit des Strahls der Abstand zwischen der Mündung der Düse und dem Ort der Tropfenbildung abnimmt.

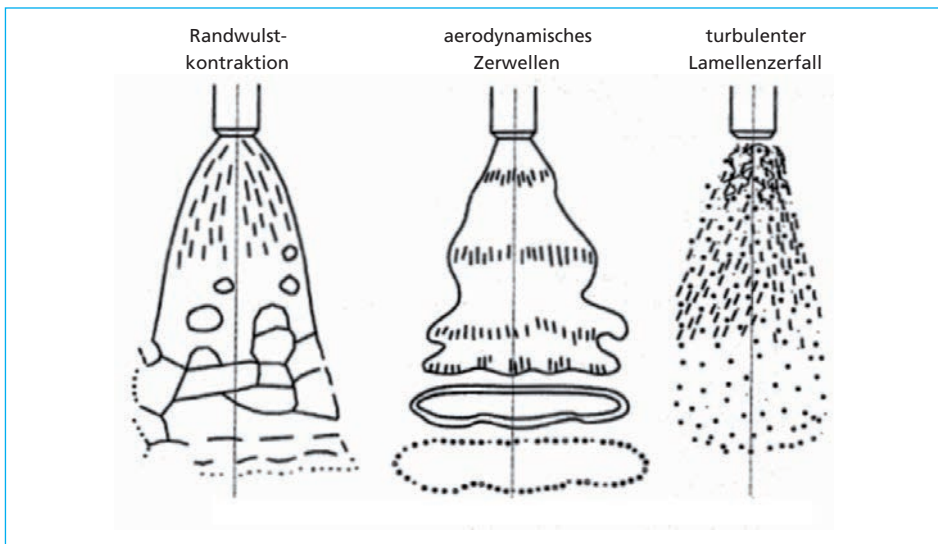


Bild 1: Lamellenzerfallsmechanismen

Quelle: Wozniak, G.: Zerstäubungstechnik. Springer Verlag, 2002

In Bild 2 ist die in der Patentschrift beschriebene Düse dargestellt. Die Kontur des Flüssigkeitsaustrittes entspricht der Kontur einer Hohlkreisdüse. Die Flüssigkeit tritt durch einen ringförmigen Spalt mit der Höhe  $s$  unter einem Winkel  $\alpha$  aus. Im Gegensatz zu den üblichen Anwendungsfällen wird der Hohlkreis, der

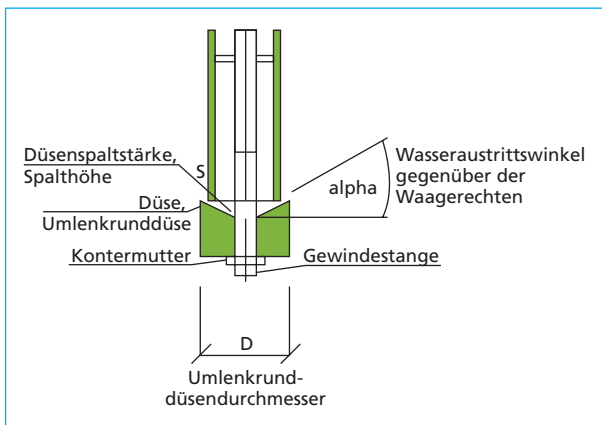


Bild 2:

Zeichnungsausschnitt der Düse aus der Patentschrift EP 000001256761

Quelle: Patent, Offenlegungsschrift EP 000001256761 B1: Verfahren und Vorrichtung zur Online-Kesselreinigung von Abfallverbrennungsanlagen, Anmelder: Clyde Bergemann GmbH, 46485 Wesel und Müllkraftwerk Schwandorf Betriebsgesellschaft mbH D 92421, Erfinder: Krüger, J., Merl, P

aus Tropfen geformt wird, nicht durch eine intensive Drallströmung vor dem Austritt der Flüssigkeit, sondern nur durch die Geometrie der Düse erzeugt. Die Flüssigkeit tritt somit aus der Düse ohne Drall aus.

Während die Kontur des Sprühbildes der mit und ohne Drall betriebenen Düsen vergleichbar sein kann, ist die Tropfengröße stark unterschiedlich. Der Drall der konventionellen Hohlkreisdüse erzeugt generell ein feineres Tropfenspektrum, während die patentgemäße (Hohlkreis)-Düse abhängig von der Spalthöheneinstellung ein feines oder grobes Tropfengrößenspektrum erzeugen kann [3].

Die in Bild 2 gezeigte Düse wird durch eine zentrale Öffnung in der Kesseldecke in den ersten Strahlungszug abgelassen. Je nach Größe des Querschnitts des Strahlungszuges können auch mehrere Düsen nebeneinander abgelassen werden.

## 2.2. Verhalten von Wassertropfen in einer heißen Abgasströmung

In den vorhergehenden Ausführungen wird darauf hingewiesen, dass die Erzeugung eines Tropfenspektrums angestrebt wird, das den gesamten Querschnitt des ersten Strahlungszuges erfasst. Dabei sollten die Kesselwände – im Gegensatz zur Online-Reinigung – nicht benetzt werden. Wird die Düse in kalter und ruhender Gasatmosphäre betrieben, entfernen sich die Tropfen in Form einer idealen Wurfparabel von der Düse. Findet dieser Vorgang jedoch bei erhöhten Abgastemperaturen und einer vertikalen Aufströmung der Abgase statt, sind in Abhängigkeit von der Tropfengröße beim Austritt aus der Düse große Unterschiede zu beobachten. Insgesamt ist festzustellen, dass durch das Verdampfen eines Teils des Wassers die Tropfendurchmesser abnehmen. Die spezifischen Reibungskräfte sowie der Wärme- und Stoffübergang nehmen überproportional zu.

In Bild 3 wird die Tropfenflugbahn bei konstanter Startgeschwindigkeit von 4,4 m/s für unterschiedlich große Tropfen beschrieben. Für diese Berechnungen wurde die Abgastemperatur mit 800 °C und die zugehörige vertikale Aufströ-

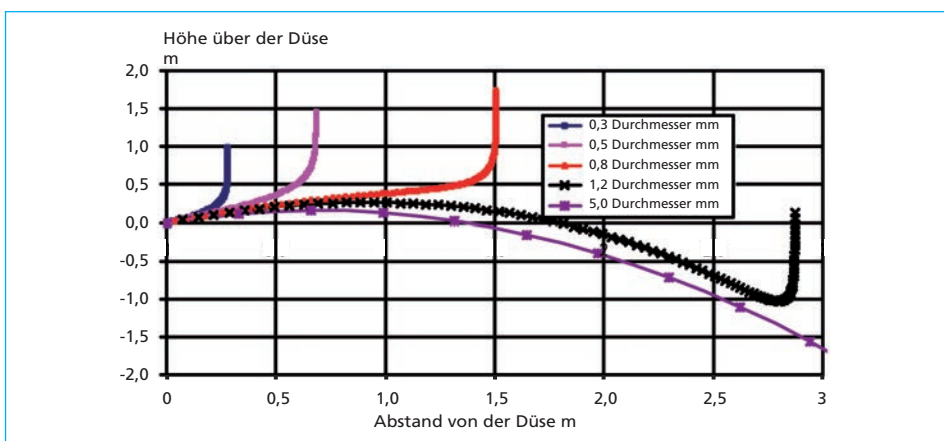


Bild 3: Flugbahnen von verdampfenden Wassertropfen unterschiedlicher Startdurchmesser mit einer Startgeschwindigkeit von 4,4 m/s und einem Austrittswinkel von 30° in vertikal aufströmendem Abgas (4 m/s, 800 °C)

mung des Abgases mit 4 m/s angesetzt. Das Diagramm in Bild 3 zeigt deutlich, dass Tropfen bis 1,2 mm auf einer möglichen Flugstrecke von 3 m vor Erreichen dieser Grenze nach kurzer vertikaler Strömung vollständig verdampfen.

Im Diagramm des Bildes 4 wird die prozentuale Gewichtsabnahme der Tropfen dargestellt. Die Gewichtsabnahme ist ein direktes Maß für die Freisetzung des Reduktionsmittels. Die Tropfengröße kann wie in [3] beschrieben über die Spalthöhe eingestellt werden. Bei der im folgenden Abschnitt beschriebenen Implementierung der Technik wird der Spalt so eingestellt, dass die Tropfen die Kesselwand nicht berühren.

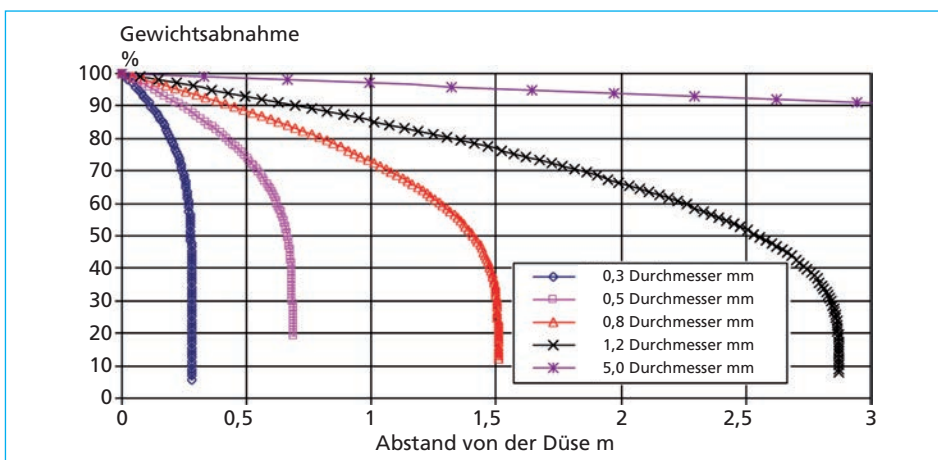


Bild 4: Gewichtsabnahme von verdampfenden Wassertropfen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Startdurchmessern mit einer Startgeschwindigkeit von 4,4 m/s und einem Austrittswinkel von 30° in vertikal aufströmendem Abgas (4 m/s, 800 °C)

### 3. Umsetzung der neuartigen SNCR-Technik im Müllkraftwerk Schwandorf

#### 3.1. Zur Versuchsdurchführung

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in der Ofenlinie 1 des MKW Schwandorf durchgeführt (Bild 5) Der ZMS Schwandorf, der in dem neuartigen SNCR-Verfahren eine Redundanz für die nach der Verbrennungsanlage geschaltete SCR-Anlage sieht, unterstützt die Versuche und hat die Genehmigungsbehörden entsprechend informiert. Die installierte SCR-Anlage wurde während der Versuche weiterhin bestimmungsgemäß betrieben.

In Bild 5 ist die Eindüsvorrichtung im ersten Zug der Ofenlinie 1 dargestellt. Bei den Ofenlinien 1 bis 4 des Müllkraftwerks Schwandorf wurden zusätzlich zu den Sekundärluftdüsen (bzw. durch diese hindurch) Dampf Düsen installiert [4]. Diese ermöglichen auch bei geringem Sekundärluftvolumenstrom eine gute Durchmischung des Abgases vom Übertritt des Feuerraumes in den ersten Zug.

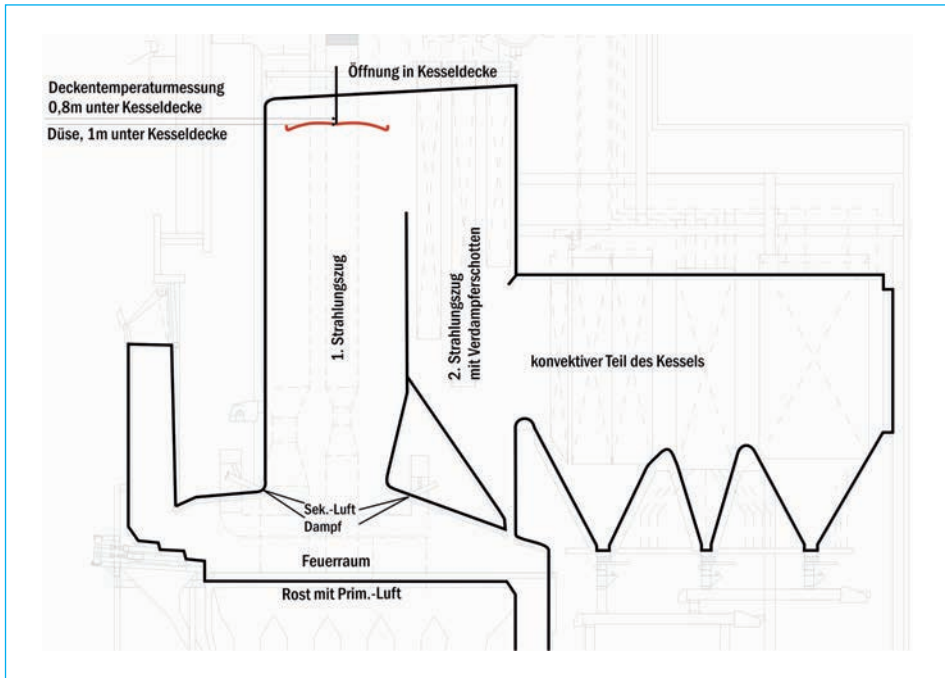


Bild 5: Darstellung der Versuchsvorrichtung in der Ofenlinie 1 des Müllkraftwerks Schwandorf

In dem ersten Zug wurde die Eindüsung während der im Folgenden beschriebenen Versuche zentrisch direkt unter den zwei Thermoelementen zur Erfassung der Feuerraumtemperatur vorgenommen. Bei der Auslegung der Düsengeometrie wurde berücksichtigt, dass die Form des ersten Zuges nicht quadratisch, sondern rechteckig ist.

#### Datenerfassung während der Versuche:

Zur Auswertung der Versuche standen alle Betriebsdaten der Anlage zur Verfügung. Besonders wichtig waren die Analysenwerte des Rohgases nach dem Economiser. In diesem Infrarotanalysator (Photometer) MCS 100E werden die staubfreien Gase kontinuierlich auf CO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, und HCl bei 180 °C analysiert. Die üblicherweise geringen Anteile an NO und weiteren Stickoxiden, die zusammen mit dem NO<sub>2</sub> als NO<sub>x</sub>-Konzentrationen angegeben werden, wurden nicht bestimmt. Die Staubabscheidung erfolgt über eine Vorabscheidung im Abgas auf einer Sintermetallfritte und danach auf einem Feinfilter im Analysator ebenfalls bei Temperaturen von 180 °C. Die Sauerstoffkonzentration (f) wurde im Bereich des Economisers mit einer Zirkonoxidsonde ermittelt.

Eine Messvorrichtung für die Reduktionslösung wurde nicht vorgesehen, da zwei Dosierpumpen zur Verfügung standen. Leider mussten wir während der Versuche erkennen, dass die Pumpenleistung bei Dosierung von Ammoniak infolge des hohen Dampfdruckes durch Kavitation in der Saugphase und andere Effekte nicht reproduzierbar war. Die dosierte Reduktionsmittelleistung wurde durch



die verbrauchte Menge und die dafür benötigte Zeit abgeschätzt. Eine geeignete Vorrichtung wird zukünftig bei weiteren Versuchen zur Verfügung stehen. In den Diagrammen erkennt man den Zeitpunkt der Dosierung der Reduktionsmittel zweifelsfrei an der  $\text{NO}_2$ -Konzentration.

Die Verdünnungswassermenge wurde mit einem IDM bemessen. Auf Einsatz von vollentsalztem Wasser wurde zunächst verzichtet.

Die Bestimmung des Schlupfes von Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen erfolgte während der Versuche durch die nasschemische Analyse des Abgases des Infrarotanalysators. Damit war sichergestellt, dass keine Fehler durch die Position der Probenahme auftreten. Die nasschemische Analyse der Ammoniumionen lässt naturgemäß keinen Rückschluss auf die Herkunft des Ammoniaks zu, d.h. es kann durch die Messung nicht unterschieden werden, ob vor der Einleitung des Probergases in Wasser Ammoniak oder Ammoniumchloriddampf vorgelegen hat. Bei HCl Konzentration von etwa  $1.000 \text{ mg/Nm}^3$  sind in dem Probenwasser große Mengen an HCl enthalten. Bei den gemessenen äquivalenten Ammoniakkonzentrationen unter  $10 \text{ mg/Nm}^3$  ist davon auszugehen, dass diese als Ammoniumchloriddampf im Abgas vorlagen. An dieser Stelle ist noch anzumerken, dass beispielsweise direkt vor dem Vorversuch am 19.10.2010 ohne Reduktionsmitteleindüsung ein Schlupf von  $0,2 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NH}_3$  bestimmt wurde.

### 3.2. Versuch vom 25.10.2010

Die Ofenlinie 1 des Müllkraftwerks Schwandorf wurde nach einer Revision mit gründlicher Reinigung am 03.10.2010 angefahren. Im Zeitraum zwischen dem 11.10.2010 und dem 15.10.2010 wurden in dieser Ofenlinie Vorversuche mit unterschiedlichen Eindüsvorrichtungen durchgeführt. In diesen Versuchen wurde erkannt, dass bei Abgastemperaturen von etwa  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durch das beschriebene und zum Patent angemeldete Verfahren nach dem Economiser  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen unter  $100 \text{ mg/Nm}^3$  bei einem  $\text{NH}_3$ -Schlupf unter  $10 \text{ mg/Nm}^3$  erreicht werden konnten.

Am 25.10.2010 wurde in der Ofenlinie 1 des MKW ein Versuch mit einer Eindüsung von Ammoniak und Harnstofflösung direkt unter der Betriebstemperaturmessung an der Kesseldecke durchgeführt. In Bild 5 sind die mittleren Betriebsdaten der Ofenlinie 1 während des Versuchsbetriebes aufgelistet.

Tabelle 1: Mittlere Betriebsdaten der Ofenlinie während des gesamten Versuches am 25.10.2010

Versuchsdatum	Versuchszeitraum	Dampf	Abgas x 1.000	O <sub>2</sub> nach ECO	NO <sub>2</sub>	HCl	SO <sub>2</sub>
	Zeitraum	t/h	Nm <sup>3</sup> /h	%	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
25.10.2010	12:31 bis 15:50	43,3	81,8	6,5	209	1.150	164
		CO	Dampf-eind.	Sek. Luft x 1.000	RG. T. 0,3 Sek. Ebene	RG. T. A-Seite	RG. T. B-Seite
		mg/Nm <sup>3</sup>	t/h	Nm <sup>3</sup> /h	°C	°C	°C
		17,9	1,6	10,1	925,7	637,7	652,8



Die Betriebsdaten aus Tabelle 1 zeigen, dass der annähernd saubere Kessel mit einer Dampfleistung von etwa 43 t/h betrieben wurde. Die Dampfeindüsung (anstelle bzw. zusätzlich zur Sekundärluft) wurde mit 1,2 t/h betrieben, um bei dem niedrigen Sauerstoffwert von 7,9 Vol.-%(f)  $O_2$  geringe CO-Emissionen sicherzustellen.

Die mittlere Betriebstemperatur (Kesseldeckentemperaturmessung) betrug 638 bzw. 653 °C (A-Seite bzw. B-Seite). Bei Berücksichtigung der Strahlungsfehler der Thermoelemente erfolgte die Eindüsung in das Abgas mit einer Temperatur von etwa 700 °C. Diese Abgastemperatur liegt deutlich unter den Temperaturen, die in der zitierten Literatur im Zusammenhang mit dem SNCR-Verfahren genannt werden. Die berechnete mittlere Abgastemperatur in der 0,3 Sekunden Ebene betrug in dieser Versuchsphase 926 °C. Durch die Eindüsung der Reduktionsmittel und des Verdünnungswassers hat sich die Deckentemperatur im ersten Zug nicht erkennbar verändert (Bild 6).

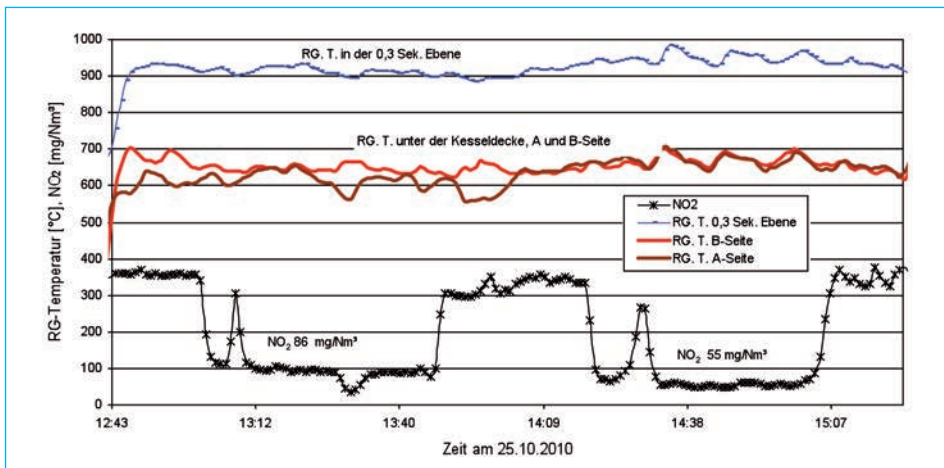


Bild 6: Abgastemperaturen im ersten Strahlungszug der Linie 1 und  $NO_2$ -Rohgaswerte nach Economiser des Müllkraftwerks Schwandorf während der Ammoniak- und Harnstoffeindüsung am 25.10.2010

Da bekannt war, dass bei der Eindüsung von Harnstofflösungen die CO-Konzentrationen im Abgas ansteigen können, wurden diese während der Harnstoffeindüsung besonders beachtet. Während des Versuches wurde die Dampfeindüsung von etwa 1,2 auf 1,8 t/h erhöht und danach die Sekundärluft von 17.000 auf 5.000  $Nm^3/h$  gedrosselt. Bei einer Sauerstoffkonzentration von 5,5 Vol.-% (f)  $O_2$  stieg die CO-Konzentration sehr schnell auf über 300  $mg/Nm^3$  (maximal Kurzzeitwert 305  $mg/Nm^3$ ) an, während die  $NO_2$ -Konzentration auf etwa 30  $mg/Nm^3$  abfiel (Bild 7). Durch das Abstellen der Harnstoffdosierung konnte die CO-Konzentration bei gleicher Sauerstoffkonzentration sofort wieder auf die üblichen Betriebswerte gesenkt werden. Der entsprechende zulässige Halbstundengrenzwert von 100  $mg/Nm^3$  wurde eingehalten. Die Versuche zur Eindüsung von Harnstoff wurden daher bis auf weiteres zurückgestellt. In der weiteren Folge wurde der Versuch wie geplant durchgeführt.

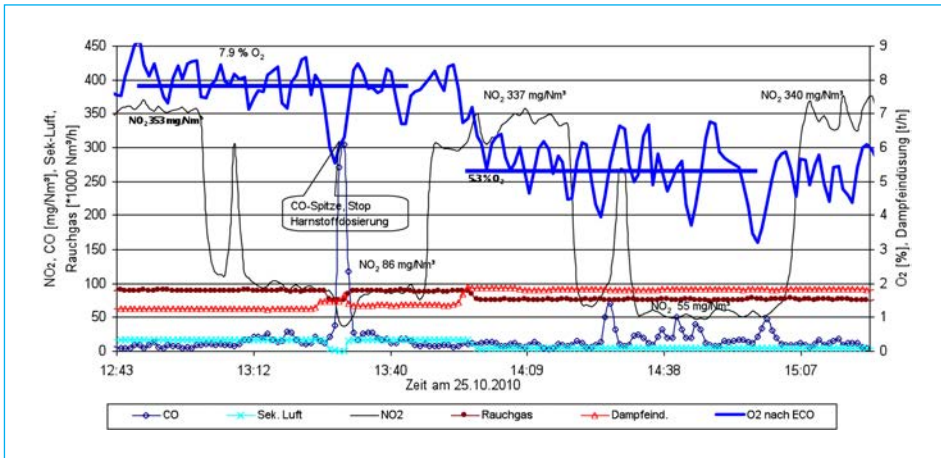


Bild 7: Sauerstoff-,  $\text{NO}_2$ -, CO-Konzentrationen nach Economiser, Abgas- Sekundärluft und Dampfeindüsungsmengen in die Ofenlinie 1 des Müllkraftwerks Schwandorf während der Ammoniak- und Harnstoffeindüsung am 25.10.2010

Da die gewählte Reaktionstemperatur für das SNCR-Verfahren mit etwa 700 °C kaum erwarten lässt, dass Ammoniak verbrennt und trotz eines 2- bis 3-fachen stöchiometrischen Überschusses kein nennenswerter Schlupf im staubfreien Abgas bestimmt wurde, wurde überprüft, ob Reaktionen mit dem HCl des Abgases nachweisbar sind. In dem Diagramm des Bildes 8 sind daher neben der  $\text{NO}_2$ -Konzentration die HCl- und  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Abgas nach dem Kessel gegenübergestellt.

Die starken Veränderungen der  $\text{NO}_2$ -Konzentration können eindeutig der Reduktionsmitteleindüsung zugeordnet werden. Die Änderungen der HCl-Konzentration

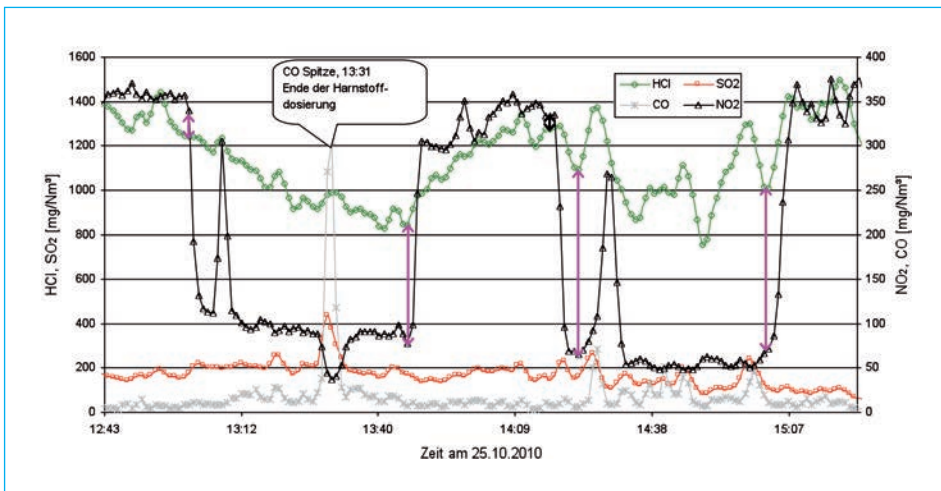


Bild 8:  $\text{NO}_2$ - HCl-,  $\text{SO}_2$ - und CO-Konzentrationen nach Economiser in Linie 1 des Müllkraftwerks Schwandorf während der Ammoniak- und Harnstoffeindüsung am 25.10.2010

mit der Reduktionsmitteleindüsung sind schwieriger zu beurteilen. Die auf Grund der Brennstoffzusammensetzung stark schwankenden Konzentrationen erschweren die Auswertung. Man kann, muss jedoch nicht, das Ergebnis wie folgt darstellen.

Mit dem Beginn der Eindüsung der Harnstoff- und Ammoniaklösung um 13:00 (Bild 8) fällt die HCl-Konzentration bis zum Ende der Eindüsung um 13:47 stetig ab. Eine kurze Störung der Eindüsung um 13:08 führt gleichzeitig zu einem kurzen Anstieg der HCl-Konzentration. Um 13:31 wurde die Harnstoffdosierung beendet. Mit dem Ende der Eindüsung der Ammoniaklösung um 13:47 steigt die HCl-Konzentration wieder stetig an. Im weiteren Verlauf des Versuches wiederholen sich diese Effekte. Die zugehörigen zeitgleichen Werte der NO<sub>2</sub>- und HCl-Konzentration sind über Pfeile zugeordnet.

Der Vergleich der SO<sub>2</sub>- und NO<sub>2</sub>-Konzentration lässt keine Zusammenhänge erkennen. Die SO<sub>2</sub>-Konzentration steigt jedoch mit der CO-Konzentration an (Maximum um 13:30 Bild 8). Ursächlich hierfür könnte eine Verschiebung des SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Gleichgewichtes durch die erhöhte CO-Konzentration sein.

Tabelle 2: Schlupfmessung am 25.10.2010

Zeitraum	NH <sub>3</sub> mg/Nm <sup>3</sup>
13:10 – 13:40	5,4
14:25 – 14:55	2,8

Der Schlupf wurde in dem Versuchsintervall vom 25.10.2010 mit 5,4 und 2,8 mg/Nm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> bestimmt (Tabelle 2).

### 3.3. Versuch vom 16.11.2010

Am 16.11.2010 wurde in der Ofenlinie 1 des MKW ein weiterer Versuch mit einer Eindüsung von Ammoniak- und Harnstofflösung direkt unter der Betriebstemperaturmessung an der Kesseldecke durchgeführt. Durch die längere Reisezeit lag der Mittelwert der Feuerraumdeckentemperatur mit 704 °C 59 K höher als im Versuch vom 25.10.2010 (vgl. Bild 8 und Bild 9 ). In Tabelle 3 sind die mittleren Betriebsdaten der Ofenlinie 1 während des Versuchsbetriebes aufgelistet. Die Ergebnisse decken sich weitgehend mit denen des Versuches am 25.10.2010.

Tabelle 3: Mittlere Betriebsdaten der Ofenlinie 1 während des gesamten Versuches am 16.11.2010

Versuchsdatum	Versuchszeitraum	Dampf	Abgas x 1.000	O <sub>2</sub> nach ECO	NO <sub>2</sub>	HCl
		t/h	Nm <sup>3</sup> /h	%	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
16.11.2010	08:00 bis 16:00	43,9	89,4	7,4	329	818
		SO <sub>2</sub>		RG. T. 0,3 Sek. Ebene	RG. T. A-Seite	RG. T. B-Seite
		mg/Nm <sup>3</sup>		°C	°C	°C
		233		983	705	703

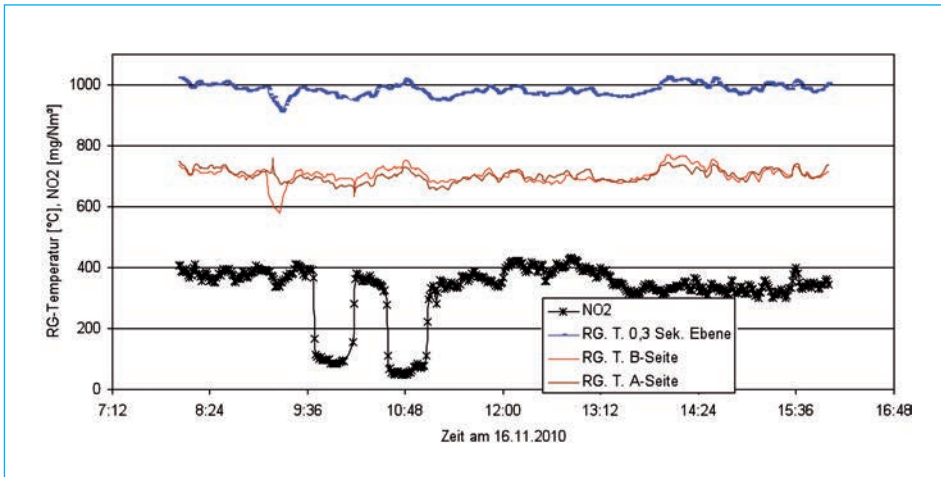


Bild 9: Abgastemperaturen im ersten Strahlungszug der Ofenlinie 1 und NO<sub>2</sub>-Rohgaswerte nach Economiser des Müllkraftwerks Schwandorf während der Ammoniakdüsung am 16.11.2010

In dem Diagramm des Bildes 10 werden wiederum die Konzentrationen von NO<sub>2</sub>, HCl und SO<sub>2</sub> gegenübergestellt. Auch hier kann man erkennen, dass mit der Einschaltung der Ammoniakdüsung um 09:39 die Konzentration von HCl stetig fällt und beim zweistufigen Ausschalten – die beiden Dosierpumpen wurden zeitversetzt ausgeschaltet – der Ammoniakdüsung die HCl-Konzentration zweistufig, aber stetig, wieder ansteigt. In der zweiten Phase des Versuches (10:33 bis 11:02) kann man ähnliche tendenzielle Zusammenhänge sehen, wenn man berücksichtigt, dass ein Anstieg der HCl-Konzentration im Abgas ohne Reduktionsmittelindüsung die beschriebenen Effekte überlagern kann.

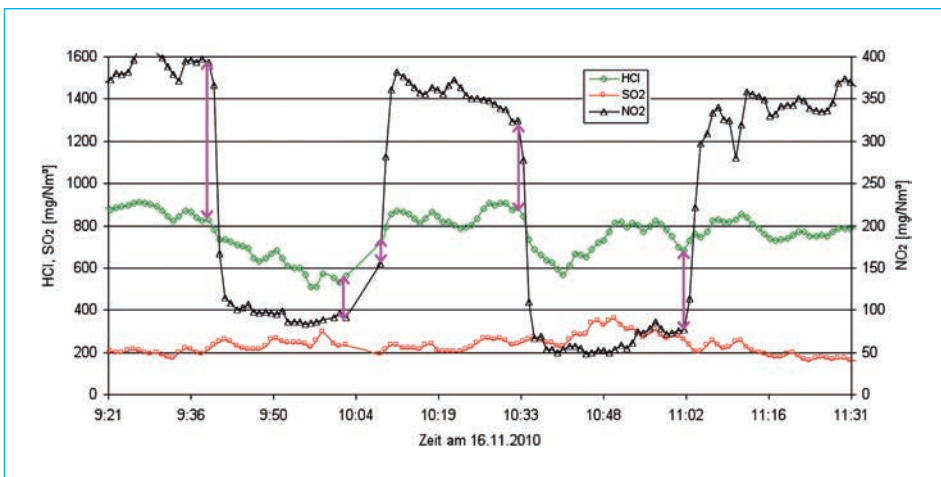


Bild 10: NO<sub>2</sub>- HCl-, SO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen nach Economiser in Linie 1 des Müllkraftwerks Schwandorf während der Ammoniakdüsung am 16.11.2010

Diese stetigen Abfälle bzw. Anstiege der HCl-Konzentration mit dem Einschalten bzw. Abschalten der Reduktionsmitteleindüsung, die beispielhaft für die Versuche am 25.10. und am 16.11.2010 gezeigt wurden, lassen sich nicht mit einer üblichen Neutralisationsreaktion erklären. Die Klärung dieser Effekte steht noch aus.

Tabelle 4: Schlupfmessung am 16.11.2010

Zeitraum	NH <sub>3</sub> mg/Nm <sup>3</sup>
09:52 – 10:10	6,9
10:35 – 11:03	1,4

Der Schlupf, gemessen über die NH<sub>3</sub>-Konzentrationen, lag mit Werten von 6,9 und 1,4 mg/Nm<sup>3</sup> wiederum unter 10 mg/Nm<sup>3</sup> (Tabelle 4).

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Auf Basis von Grundlagenuntersuchungen zur Bildung von Wassertropfen beim Austritt aus einer runden Spaltdüse und dem Verhalten dieser Tropfen im heißen Abgas wurde ein neuartiges SNCR-Verfahren entwickelt, das weder Gas noch Dampf für die Verteilung des gelösten Reduktionsmittels im Abgas benötigt.

Bei diesem Verfahren wird die Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas nicht durch die Vermischung des Abgases, sondern nur durch die Verteilung und das Verdampfen von Tropfen im Abgas bewirkt. Voraussetzung hierfür ist eine geeignete Größe der Tropfen, die sicherstellt, dass die Tropfen möglichst weit durch das Abgas fliegen, jedoch die Wand nicht erreichen. Um den reduktionsmittelhaltigen Tropfen eine für die Aufgabe ausreichende Masse und Impuls zu geben, muss das Reduktionsmittel vor der Eindüsung mit Wasser verdünnt werden.

Der Zweckverband Müllkraftwerk Schwandorf hat genehmigungsrechtlich und praktisch das neuartige Verfahren unterstützt und in seiner Anlage testen lassen. Bei erfolgreichem Test steht dem ZMS für den Fall eines Ausfalls der SCR-Anlage eine alternative einfache Möglichkeit der Entstickung zur Verfügung.

Die ersten orientierenden Versuche haben gezeigt, dass das Verfahren wie geplant ausgeführt werden kann. Leider konnten durch fehlerhafte, nicht reproduzierbar arbeitende Dosierpumpen nicht alle notwendigen Optimierungsmaßnahmen abgearbeitet werden. Die Untersuchungen werden mit verbesserter Ausrüstung fortgesetzt.

Es konnte nicht geklärt werden, über welche Reaktionsmechanismen Ammoniak die HCl-Konzentration verändert.

Die durchgeführten Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Reduzierung der NO<sub>2</sub>-Konzentration auf Werte unter 100 mg/Nm<sup>3</sup> bei einem NH<sub>3</sub>-Schlupf unter 10 mg/Nm<sup>3</sup> sicher möglich ist.

An dieser Stelle sei nochmals dem ZMS dafür gedankt, dass er diese Untersuchung aktiv unterstützt.

## 5. Literatur

- [1] ERC Industrie Info, Mai 2009, Emissions-Reduzierungs-Concepte, Neuer Grenzwert für Abfallverbrennungsanlagen
- [2] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft, 2002, 5.2.5 Klasse III
- [3] Krüger, J.: Verhalten von Tropfen bei der Online-Kesselreinigung mit Wasser. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010
- [4] Krüger, J.: Reduktion der Schadstoffemission einer Abfallverbrennungsanlage durch Einsatz von Dampf im Überschallbereich in der Feuerung. In: VGB Kraftwerkstechnik. 76. Jahrgang, F2, Feb. 1996, S. 134-138
- [5] Lefebvre, A. H.: Properties of Sprays. Part. Syst. Charact., vol. 6, 1989, pp. 176-186
- [6] Patent, Offenlegungsschrift DE 19728344 A1. Anmelder: ABB Research Ltd., Erfinder: Kaefer, Gisbert, Birnenstorf
- [7] Patent, Offenlegungsschrift DE 3722523 C1. Anmelder: Deutsche Babcock Anlagen AG, Hemmer, Ch.
- [8] Patent, Offenlegungsschrift DE 4434943 C2. Anmelder: Noell-KRC Energie- und Umwelttechnik GmbH, Erfinder: Schreiber, G.; Lück, M.; Dittrich, R.
- [9] Patent, Offenlegungsschrift EP 000001256761 B1: Verfahren und Vorrichtung zur Online-Kesselreinigung von Abfallverbrennungsanlagen. Anmelder: Clyde Bergemann GmbH, 46485 Wesel und Müllkraftwerk Schwandorf Betriebsgesellschaft mbH D 92421, Erfinder: Krüger, J., Merl, P.
- [10] von der Heide, B.; Langer, P.: Effizienz und Wartungsfreundlichkeit des SNCR-Verfahrens – Ein Erfahrungsbericht. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010
- [11] von der Heide, B.: Ist das SNCR-Verfahren noch Stand der Technik, Erschienen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 4. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008
- [12] Richtlinie des Europäischen Parlament und des Rates über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung), Anhang VI, Teil 3 Abs. 1.1 und 1.2
- [13] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, Stand 17.12.2010, § 5 Abs. 5 und § 17a
- [14] Wozniak, G.: Zerstäubungstechnik. Springer Verlag, 2002

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

**Energie aus Abfall** – Band 8

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Michael Beckmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011

ISBN 978-3-935317-60-3

ISBN 978-3-935317-60-3 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2011

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dipl.-Ing. Ernst Thomé, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc. und Dr.-Ing. Stephanie Thiel

Erfassung und Layout: Janin Burbott, Dipl.-Kffr. Elke Czaplewski, Petra Dittmann,

Martina Ringgenberg, Ginette Teske

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.