

Technische Umsetzung von SNCR-Verfahren mit dem Ziel der maximalen NO_x -Reduzierung – Möglichkeiten und Grenzen –

Rainer Dittrich

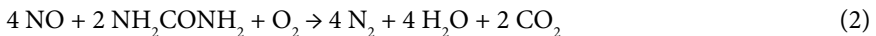
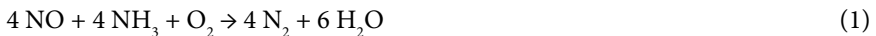
1.	Was versteht man unter dem Begriff SNCR-Verfahren?.....	630
2.	Der SNCR-Prozess	630
3.	Anforderungen und Randbedingungen	630
4.	Die SNCR-Verfahren – worin unterscheiden sie sich?	631
4.1.	Die Wahl des Reduktionsmittels	631
4.1.1.	Ammoniakwasser als Reduktionsmittel.....	632
4.1.2.	Harnstofflösung als Reduktionsmittel	632
4.2.	Die Wahl des Trägermediums	632
4.2.1.	Ammoniakwasser und Wasser als Trägermedium	633
4.2.2.	Ammoniakwasser und Luft als Trägermedium	633
4.2.3.	Ammoniakwasser und Dampf als Trägermedium	633
4.2.4.	Harnstofflösung und Wasser als Trägermedium	633
4.2.5.	Harnstofflösung und Luft als Trägermedium.....	634
4.2.6.	Harnstofflösung und Dampf als Trägermedium.....	634
4.3.	Die Wahl der Eindüstechnik.....	634
4.4.	Die Wahl der Düsenlanzen.....	636
5.	Maximale NO_x -Reduzierung – Möglichkeiten	638
5.1.	Welche NO_x -Konvertierungsraten sind möglich?	638
5.2.	Was begrenzt die maximale NO_x -Reduzierung?.....	638
5.2.1.	Der NH_3 -Schlupf.....	638
5.2.2.	Die Ammoniumsalsbildung	639
6.	Resümee	640

1. Was versteht man unter dem Begriff SNCR-Verfahren?

Die **Selektive nicht-katalytische Reduktion** (kurz **SNCR** – von englisch: **Selective Non-Catalytic Reduction**) ist ein DeNO_x-Verfahren (Denitrifikations-Verfahren, Rauchgasentstickung), um Stickoxide (NO_x) in Rauchgasen abzubauen. Durch Thermolyse wird Ammoniak (NH₃), Ammoniakwasser oder Harnstoff mit den gasförmigen Stickoxiden zu Wasserdampf und Stickstoff umgesetzt. (Wikipedia, Stand: Oktober 2011)

2. Der SNCR-Prozess

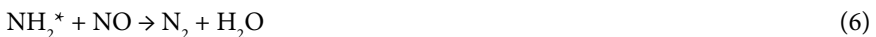
Sowohl Ammoniak als auch Harnstoff setzen sich bei Temperaturen von 900 bis 1.100 °C mit den Stickoxiden der Verbrennungsgase in einer radikalischen Reaktion gemäß der vereinfacht dargestellten Gleichungen (1) und (2) zu Stickstoff und Wasserdampf um.



Die Bildung von sogenannten NH₂^{*}-Radikalen, die bei Ammoniak durch die Reaktion mit Sauerstoff oder OH^{*}-Radikalen entstehen bzw. bei Harnstoff durch seinen thermischen Zerfall gebildet werden, stellt die eigentliche Startreaktion (3) bis (5) dar.



In den Nachfolgereaktionen setzen sich dann diese NH₂^{*}-Radikale bevorzugt mit den Stickoxidmolekülen um (6).



Voraussetzung für die hohe Selektivität der SNCR-Entstickung ist die Einhaltung des genannten Temperaturbereichs von 900 bis 1.100 °C.

3. Anforderungen und Randbedingungen

Der oben beschriebene SNCR-Prozess steht in direkter Konkurrenz zu anderen ebenfalls radikalisch ablaufenden Prozessen. Hierbei spielt die Eigenoxidation des Reduktionsmittels zu Stickstoff und Wasserdampf die größte Rolle, d.h. bei einer Stöchiometrie von 1 können selbst unter idealen Bedingungen, wie optimale Temperatur für das jeweilige Reduktionsmittel und eine möglichst lange Reaktionszeit, nur etwa 60 % der Stickoxide reduziert werden (Bild 1).

Inhomogenitäten in der Stickoxid-/Reduktionsmittelverteilung und kürzere Verweilzeiten im optimalen Temperaturfenster verschlechtern das Ergebnis dahingehend, dass nicht abreagiertes Reduktionsmittel, der sogenannte NH₃-Schlupf, sich zunehmend bemerkbar macht.

Eine weitere Einschränkung des NO_x-Reduktionsergebnisses wird durch die mit Last- und Heizwertänderungen einhergehenden Temperaturschwankungen hervorgerufen. Je weiter die Temperatur abnimmt desto geringer werden die Reaktionsgeschwindigkeiten. Je mehr die Temperatur zunimmt, desto größer werden die Reaktionsgeschwindigkeiten, aber die der konkurrierenden Eigenoxidation nimmt überproportional zu.

Kurzum: Die Bedeutung des Wann und Wo und Wie der Reduktionsmitteleindüsung nimmt mit zunehmender Optimierung der NO_x-Reduzierung exponentiell zu.

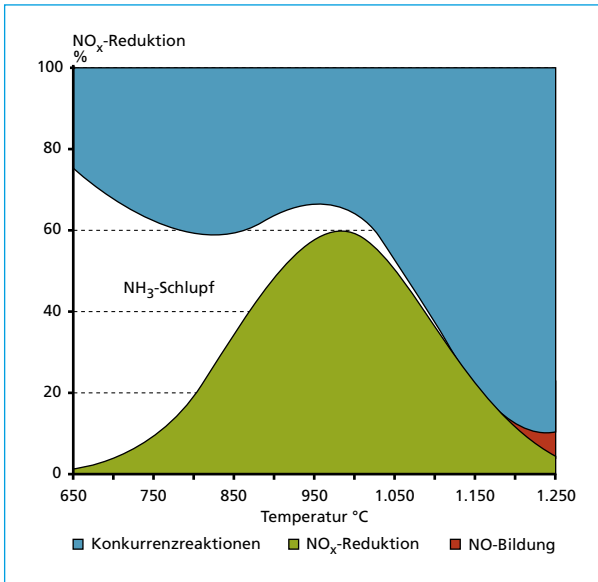


Bild 1:

SNCR-Temperatur- NO_x -Diagramm

4. Die SNCR-Verfahren – worin unterscheiden sie sich?

4.1. Die Wahl des Reduktionsmittels

Theoretisch gibt es eine Fülle chemischer Substanzen, die als Stickstoff-Wasserstoff-Träger alle mehr oder weniger gut die Aufgabe der NO_x -Reduzierung erfüllen könnten (Tabelle 1).

Drei Kriterien schränken aber die Auswahl sehr drastisch ein, die Verfügbarkeit, der Preis und nicht zuletzt das Handling. So haben sich letztlich zwei Reduktionsmittel am Markt durchgesetzt, Ammoniak in Form seiner wässrigen Lösung, 25 gewichtsprozentig, und Harnstofflösung, etwa 40 gewichtsprozentig – in seltenen Fällen wird auch gasförmiges Ammoniak eingesetzt.

In den neunziger Jahren wurden verschiedene chemische Substanzen, wie Formamid, Ammoniumsulfat und andere Stickstoff-Wasserstoff-haltige Substanzen aus Produktionsprozessen meist in Kombination mit den bereits erwähnten klassischen Reduktionsmitteln versuchsweise eingesetzt. Technisch gesehen, ein Erfolg – kommerziell gesehen ein Flop mit einer Ausnahme:

Ein *besonders überwachungswürdiger* Abfallstoff aus der Fotoindustrie – bekannt unter dem Markennamen Renoxal – machte Furore auf dem Reduktionsmittelmarkt, fast ausschließlich in der Zementindustrie. Der Wirkstoff ist das Ammoniumthiosulfat, meist konditioniert mit Harnstoff, um eine definierte Stickstoffkonzentration und damit einen bestimmten Wirkungsgrad angeben zu können. Hier stimmte der Preis, aber mit dem Aufkommen der digitalen Fotografie nahm die Verfügbarkeit doch zunehmend ab.

Im letzten Jahrzehnt wurde eine weitere Quelle für alternative Reduktionsmittel zur NO_x -Reduzierung entdeckt, die Brüden der Klärschlamm-trocknung. Sie enthalten nicht zu unterschätzende Mengen an Ammoniak, von anderen Stickstoff-Wasserstoff-haltigen Substanzen abgesehen. Das Ammoniak wird im *sauren* Wäscher absorbiert und liegt dann als Ammoniumsulfatlösung vor.

Tabelle 1: Stickstoff-Wasserstoff-haltige Substanzen als mögliche NO_x -Reduktionsmittel

Ammoniak	NH_3	gasförmig
Salmiakgeist	$\text{NH}_3 \cdot \text{aq.}$	25 gewichtsprozentige wässrige Lösung
anorg. Ammoniumsalze	$(\text{NH}_4)_n \text{X}_m$	fest, wässrige Lösung
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	fest, wässrige Lösung
Ammoniumbisulfat	NH_4HSO_4	fest, wässrige Lösung
Ammoniumsulfat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	fest, wässrige Lösung
Ammoniumbicarbonat	NH_4HCO_3	fest, wässrige Lösung
Ammoniumcarbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	fest, wässrige Lösung
org. Ammoniumsalze	$(\text{NH}_4)_n \text{X}_m$	fest
Ammoniumformiat	NH_4OOCH	fest, wässrige Lösung
etc.		
Harnstoff (Urea, Carbamid)	NH_2CONH_2	fest
	$\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{aq.}$	40 gewichtsprozentige wässrige Lösung
Isocyanensäure	OCNH	wenig beständig
Cyansäure	HOCN	wenig beständig
Isocyanursäure	$(\text{OCNH})_3$	fest, wässrige Lösung
Cyanursäure	$(\text{HOCN})_3$	fest, wässrige Lösung
Formamid	HCONH_2	fest, wässrige Lösung
Cyanamid	H_2NCN	fest, wässrige Lösung
Melamin (Cyanursäureamid)	$(\text{H}_2\text{NCN})_3$	fest, wässrige Lösung
Amine	$(\text{NH}_2)_n \text{X}_m$	gasförmig, flüssig
Nitrile	XCN	gasförmig, flüssig

4.1.1. Ammoniakwasser als Reduktionsmittel

Da Ammoniak als Gas im Wasser eigentlich nur physikalisch gelöst ist und daher über einen sehr hohen Dampfdruck verfügt, werden die Wassertöpfchen zum Zeitpunkt der Eindüsung regelrecht zerrissen, d.h. die volle Reaktivität des Ammoniaks steht sofort zur Verfügung.

4.1.2. Harnstofflösung als Reduktionsmittel

Harnstoff ist ebenfalls eigentlich nur physikalisch in Wasser gelöst, nur ist sein Dampfdruck extrem niedriger, d.h. das Wasser muss erst verdampfen bevor sich Harnstoff-Mikrokristalle bilden können, die dann durch Thermolyse zerfallen und die oben genannten NH_2^* -Radikale bilden können.

4.2. Die Wahl des Trägermediums

Wozu braucht man eigentlich ein Trägermedium?

Die Problematik besteht einzig im Mengenverhältnis, d.h. im Abgasvolumenstrom ist relativ wenig Schadstoff (NO_x in mg/Nm^3) in relativ viel Abgas (zigtausend Nm^3/h) mit einer etwa stöchiometrisch vergleichbaren bis etwa dreifachen Menge an Reduktionsmittel zur Reaktion zu bringen.

Geht man von einer homogenen Verteilung des Schadstoffs im Abgas aus (die in den seltensten Fällen vorliegt), dann wird schnell klar, dass nur ein von der Geometrie der Eindüsebene, der Anzahl der Eindüsstellen und der Viskosität des Abgases abhängiger Impuls das zur Reaktion zu bringende Reduktionsmittel im Abgasvolumenstrom entsprechend verteilen kann.

Zur Verfügung stehen drei Trägermedien, Wasser, Luft und/oder Dampf. Da die Wahl des Reduktionsmittels zumindest unter dem Aspekt der maximalen NO_x -Reduzierung die Wahl des Trägermediums etwas einschränkt, sollen an dieser Stelle die Vor- und Nachteile der verschiedenen Kombinationen betrachtet werden.

4.2.1. Ammoniakwasser und Wasser als Trägermedium

Da, wie bereits erwähnt, Ammoniak wegen seines extrem hohen Dampfdrucks zum Zeitpunkt der Eindüsung bereits über seine volle Reaktivität verfügt, ist Wasser nur bedingt tauglich, es sei denn, man benutzt das Wasser als einhüllendes Medium, d.h. das Ammoniakwasser wird erst im Düsenkopf zum Trägermedium zugegeben, was aber in der Regel nicht der Fall ist.

Außerdem sollte man in diesem Fall entmineralisiertes Wasser einsetzen. Der Grund sind die im normalen Trink- und Brauchwasser gelösten Calcium- und Eisensalze. Beim Vermischen der Stoffströme, Ammoniakwasser ist stark alkalisch, werden diese Salze ausgefällt und können mehr oder weniger schnell zum Ausfall der Düsenlanzen führen.

4.2.2. Ammoniakwasser und Luft als Trägermedium

Auch Luft als Trägermedium ist nur bedingt geeignet, da es als Oxidationsmittel die Eigenoxidation durch Konzentrationsverschiebung fördert. Da Luft im Gegensatz zu Wasser und Dampf geringfügig schlechtere Eindringenschaften aufweist, bleibt diese Art der Eindüsung bevorzugt SNCR-Verfahren mit NO_x -Reduktionsraten von $< 60\%$ vorbehalten, es sei denn, eine entsprechende Eindüstechnik gleicht diesen Nachteil aus.

4.2.3. Ammoniakwasser und Dampf als Trägermedium

Dampf ist das ideale Trägermedium zur Eindüsung von Ammoniak. Zum einen schützt der Dampf als einhüllendes Medium das Ammoniak vor vorzeitiger Reaktion, zum anderen beeinträchtigt er kaum den Wirkungsgrad des Kessels im Gegensatz zur Wassereindüsung.

4.2.4. Harnstofflösung und Wasser als Trägermedium

Die überwiegende Zahl aller SNCR-Verfahren basiert auf dieser Kombination, wobei in der Regel noch Druckluft als Zerstäubungsmedium benötigt wird.

Da, wie bereits erwähnt, bei der Reaktion von Harnstoff mit den Stickoxiden das Wasser erst verdampft sein muss, kann auch bei höheren Temperaturen bereits eingedüst werden.

Harnstofflösung ist nur bedingt stabil – sie spaltet beim Stehen im Tank geringe Mengen Ammoniak ab. Daher sollte bevorzugt entmineralisiertes Wasser eingesetzt werden um die unter 4.2.1. beschriebenen Ausfällungen von Calcium- und Eisensalzen zu vermeiden. Eine andere Möglichkeit der Vermeidung besteht in der Zugabe von Komplexbildungsmitteln, die die Calcium- und Eisenionen in Lösung halten, bzw. von anderen chemischen Substanzen, die die Alkalität zurückdrängen (puffern).

Da die Vorteile dieser Kombination unter Berücksichtigung anderer Randbedingungen meist überwiegen, nimmt man die Absenkung des Wirkungsgrads des Kessels billigend in Kauf.

4.2.5. Harnstofflösung und Luft als Trägermedium

Luft als Trägermedium ist durchaus geeignet, da die Reaktivität des Harnstoffs erst zum Zuge kommt, nachdem das Wasser der Lösung verdampft, also das Reduktionsmittel entsprechend verteilt ist. Unter dem Aspekt der maximalen NO_x -Reduzierung gilt jedoch das bereits unter 4.2.2. gesagte.

4.2.6. Harnstofflösung und Dampf als Trägermedium

Dampf ist ebenfalls ein probates Trägermedium zur Eindüsung von Harnstofflösung. Der Hauptvorteil: der Wirkungsgrad des Kessels bleibt erhalten.

4.3. Die Wahl der Eindüstechnik

Vor dem Hintergrund der maximalen NO_x -Reduzierung nimmt die Eindüstechnik einen besonderen Stellenwert ein, weil beide Reduktionsmittel unter gleichen Eindüsbedingungen vergleichbare Ergebnisse aufweisen – d.h. bei gleicher Stöchiometrie und entsprechendem Temperaturfenster erhält man gleiche Ergebnisse, da die optimale NO_x -Reduktion in erster Näherung von dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bildung des NH_2^* -Radikals abhängt (Bild 1).

Die optimalen Prozesstemperaturen für die beiden Reduktionsmittel können sich durchaus unterscheiden, weil die Bildungsreaktionen unterschiedlich sein können (siehe auch Prozessgleichungen (3) bis (5)). So kann z.B. die unter (5) aufgezeigte Summenprozessgleichung für die Thermolyse auch so ablaufen, dass der Harnstoff zunächst ein Molekül NH_3 abspaltet unter gleichzeitiger Bildung einer Vorstufe der Isocyanursäure, die dann unter Bildung eines NH_2^* -Radikals und Abgabe von CO zerfällt. Dies ist eine mehrstufige Reaktion mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Ganz abgesehen davon, dass wissenschaftlich gesehen eine ganze Reihe von möglichen und weniger möglichen Reaktionen bei einer bestimmten Temperatur und bestimmten Konzentrationen ablaufen können, die dann letztendlich in Summe makroskopisch die optimale Prozesstemperatur bestimmen.

Das Trägermedium ist für den Transport und die Verteilung des Reduktionsmittels notwendig, d.h. die Wahl des Trägermediums ist eher eine bedingte Wahl der Eindüstechnik.

Was also sind die gravierendsten Änderungen, denen die zu wählende Eindüstechnik gerecht werden muss?

Laständerungen und die damit einhergehenden Temperaturänderungen, d.h. wird die Brennstoffmenge verringert oder sinkt der Heizwert, dann sinkt auch die Temperatur in der Eindüsezone. Klassisch wird dem begegnet, indem man sich mehr als einer Eindüseebene bedient. Durch Umschalten zwischen den Ebenen wird versucht stets ein möglichst optimales Temperaturfenster für die NO_x -Reduzierung einzustellen (Bild 2).

Eine alternative modernere Methode kommt in der Regel mit nur einer, maximal zwei Eindüseebenen aus. Bei dieser Methode folgt die Eindüsrichtung der Düsenlanzen den Temperaturänderungen in der Eindüseebene (Bild 3), d.h. bei Einsatz von z.B. bildgebenden Temperaturmessverfahren kann die Temperaturverteilung in der Eindüseebene nicht nur zur individuellen Einstellung der Eindüsrichtung jeder einzelnen Düsenlanze sondern auch zur genaueren Dosierung der benötigten Menge an Reduktionsmittel für die jeweiligen Eindüsbereiche herangezogen werden – ein erhebliches Optimierungspotential in Richtung maximale NO_x -Reduzierung bei gleichzeitiger Minimierung des NH_3 -Schlupfs.

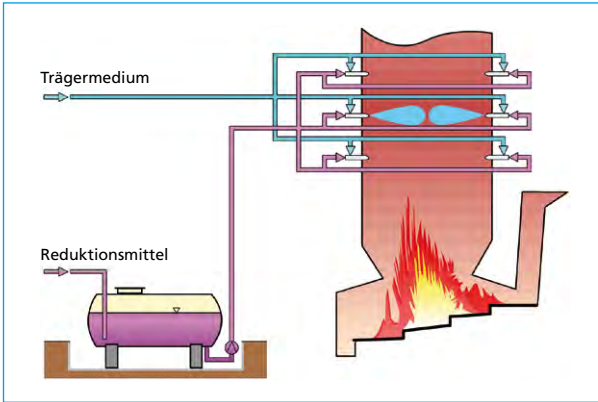


Bild 2:

Klassische Eindüstechnik

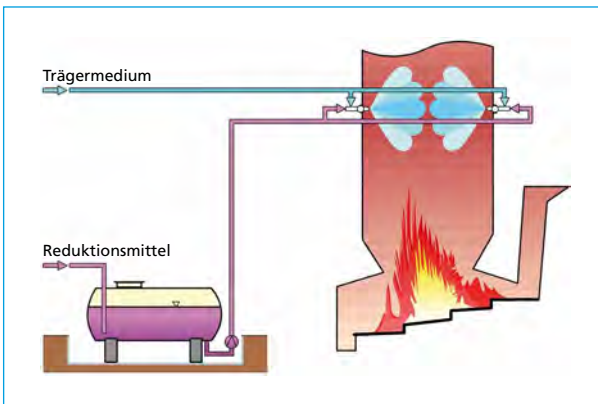


Bild 3:

Moderne Eindüstechnik

Welche Maßnahmen bei der Wahl der Eindüstechnik erhöhen zusätzlich das Potential der maximalen NO_x -Reduzierung?

Die Erhöhung der Homogenität und Verweilzeit im optimalen Temperaturfenster.

Durch eine tangentielle Eindüsung (Bild 4) wird dem Abgasvolumenstrom orthogonal eine zweite Geschwindigkeitsrichtung aufgezwungen, die dazu führt, dass der Abgasstrom in eine Rotation versetzt wird, was wiederum zur Folge hat, dass die Temperatur- und Schadstoffkonzentrationsunterschiede verringert werden und die Verweilzeit im optimalen Temperaturfenster erhöht wird.

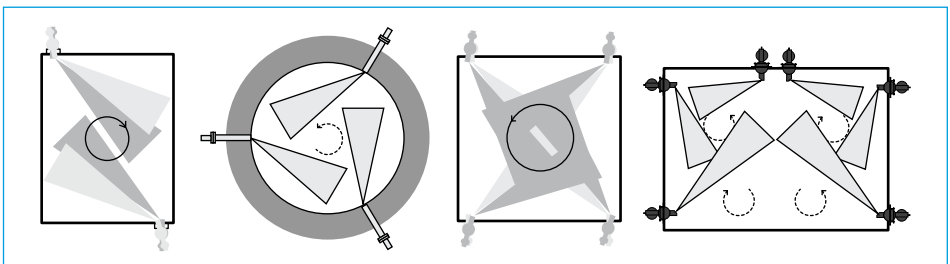


Bild 4: Tangentielle Eindüsung mit 2 bis 6 Düsenlanzen

4.4. Die Wahl der Düsenlanzen

Mit welchen Düsenlanzen kann man den Katalog der oben aufgestellten Anforderungen verwirklichen?

Die auf dem Markt erhältlichen Düsenlanzen unterstützen fast ausschließlich die Eindüsung mit Wasser als Träger- und Druckluft als Zerstäubermedium. Alle namhaften Hersteller von Düsen haben entsprechende Düsenlanzen im Programm. Doch mit diesen Düsenlanzen kann man den oben aufgeführten Anforderungskatalog nur sehr bedingt verwirklichen. Dies war bis heute meist auch kein Problem, da bei NO_x -Reduktionsraten von $< 60\%$ die Anforderungen an die Einhaltung des optimalen Temperaturfensters, an die Homogenisierung von Abgas und Reduktionsmittel sowie an die Verweilzeit nicht so hoch waren. Die meisten SNCR-Anlagen in der Welt sind mit dieser Eindüstechnik ausgerüstet und funktionieren in der Regel ohne Probleme.

Der Vollständigkeit halber erwähnt sei noch die Methode der Eindüsung über viele kleine Einstoffdüsen, die in die Stege der Flossenwände eingeschraubt sind, über die in mehreren Ebenen ein Reduktionsmittel-Dampf-Gemisch eingebracht wird. Auch diese Eindüstechnik wurde in einer Reihe von SNCR-Anlagen verwirklicht, weist aber wie auch die eben erwähnte Eindüstechnik das Manko der fehlenden Flexibilität auf.

Bereits vor 20 Jahren wurden Düsenlanzen entwickelt, die dem oben aufgezeigten Anforderungskatalog weitestgehend genügen können. Das Ziel war ein möglichst universelles Eindüssystem, das sowohl mit Niederdruckluft (1,5 bis 1,8 bar_{abs}) als auch mit Dampf (1,5 bis 4 bar_{abs}) betrieben werden kann, mit einer möglichst hohen Flexibilität bezüglich der Eindüsrichtung, und dass sich auch noch durch hohe Verfügbarkeit auszeichnen sollte.

So entstand eine Zweistoffdüsenlanze, die sich durch zwei nicht alltägliche Eigenschaften auszeichnet:

- sie ist in einer Kugel gelagert und
- sie verfügt über einen Ausdüswinkel zur Düsenlanzenachse (Bild 5).

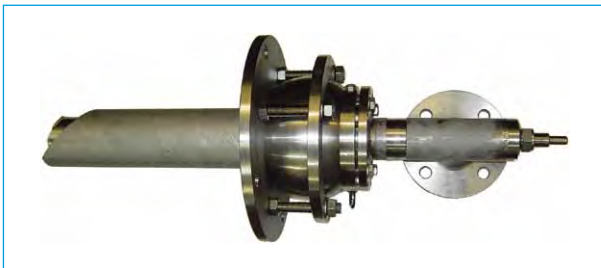


Bild 5:

Kugelgelagerte Winkel-Zweistoffdüsenlanze

Der Ausdüswinkel ($30^\circ/45^\circ/60^\circ$) ermöglicht die tangentielle Eindüsung (Bild 4). Durch Drehung um die Düsenlanzenachse kann die Eindüsrichtung aus der Eindüsebene herausgedreht werden. Durch die Kugellagerung kann der Ausdüswinkel zusätzlich in jeder beliebigen Richtung bis maximal $\pm 15^\circ$ angepasst werden (Bild 6).

Die ersten Düsenlanzen dieses Typs wurden 1993 ausgeliefert. Mitte 1994 wurde der Serientyp aus der Taufe gehoben, der bis heute unverändert als Standard-Zweistoffdüsenlanze in vielen Ländern der Erde eingesetzt wird. Eine der letzten Inbetriebnahmen fand Anfang des Jahres 2011 in der dreilinigen Abfallverbrennungsanlage in Qatar statt.

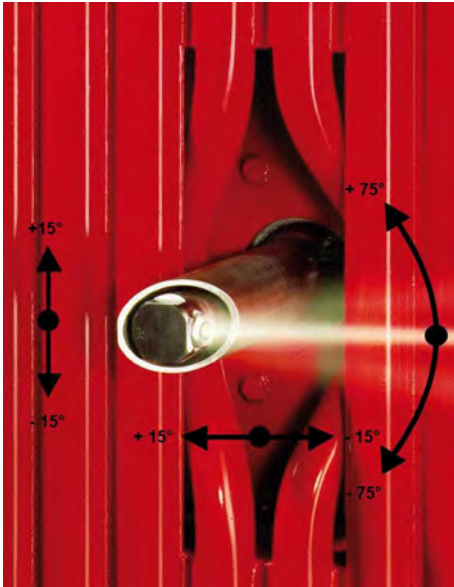


Bild 6: Freiheitsgrade der Eindüsrichtung

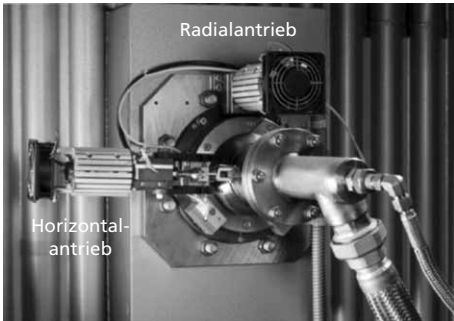


Bild 7: Prototyp einer Düsenlanze mit Dreh- und Horizontalantrieb

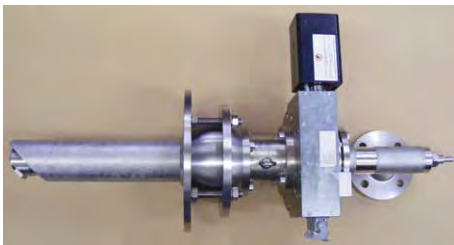


Bild 8: Serientyp einer Düsenlanze mit Drehantrieb

1995 entstand der Prototyp einer Zweistoffdüsenlanze mit elektromotorischem Dreh- und Horizontalantrieb (Bild 7), ausgeliefert wurde er aber nur mit dem Drehantrieb, weil sich sehr schnell herausstellte, dass das Kosten-Nutzen-Verhältnis zu einseitig bei den Kosten lag. Grund für die Automatisierung war die Herausforderung eine maximale NO_x -Reduzierung von etwa 90 % anzustreben und eine von mindestens 85 % zu garantieren unter Einhaltung eines maximalen NH_3 -Schlupfs von 40 mg/Nm^3 . Die Rohgasausgangskonzentrationen lagen zwischen 400 und 600 mg/Nm^3 tr., bez. auf 11 Vol.-% O_2 .

Dieser Prototyp wurde Ende des Jahres 2011, also nach 16 Jahren erfolgreichen Betriebs, durch einen seit 1996 aufgelegten Serientyp ersetzt.

Der Serientyp unterscheidet sich vom Prototyp lediglich dadurch, dass der Drehantrieb von der Montageplatte auf der Kesselwand hinter die Kugel der Düsenlanze versetzt wurde, d.h. die thermische Belastung des Antriebs wurde deutlich verringert (Bild 8).

In Europa wurden bis heute 7 Abfallverbrennungsanlagen mit insgesamt 15 Linien mit knapp 100 Düsenlanzen mit elektromotorischem Drehantrieb ausgerüstet. Nur bei 2 Anlagen werden die Möglichkeiten dieses Eindüssystem voll ausgeschöpft, da hier der NO_x -Emissionsgrenzwert von 80 mg/Nm^3 tr., bez. auf 11 Vol.-% O_2 eingehalten werden muss. Bei allen anderen Anlagen wurde diese Eindüstechnik hauptsächlich deshalb gewählt, um auch in Zukunft ohne größeren Aufwand kommenden verschärften NO_x -Emissionsauflagen genügen zu können.

Als angenehmer Nebeneffekt konnte langfristig ein geringerer Betriebsmittelverbrauch, eine sehr hohe Verfügbarkeit und sehr niedrige Wartungs- und Ersatzteilkosten festgestellt werden.

Die Standard-Zweistoffdüsenlanzen wurden so konzipiert, dass sie durch Austausch von lediglich zwei Bauteilen und Einbau des Drehantriebs jederzeit aufgerüstet werden können, um auch verschärften NO_x -Emissionsauflagen genügen zu können.

5. Maximale NO_x-Reduzierung – Möglichkeiten

5.1. Welche NO_x-Konvertierungsraten sind möglich?

Prinzipiell sind NO_x-Reduzierungen von über 90 % möglich (Bild 9). Das Beispiel zeigt, dass bei einer NO_x-Ausgangskonzentration von 400 mg/Nm³ tr., bez. auf 11 Vol.-% O₂ und einer Stöchiometrie von 3,0 eine NO_x-Konvertierungsrate von knapp über 90 % erreichbar ist, wenn, ja, wenn alle Maßnahmen für eine optimale Eindüsung, wie unter 4.3. beschrieben, ausgeschöpft werden können.

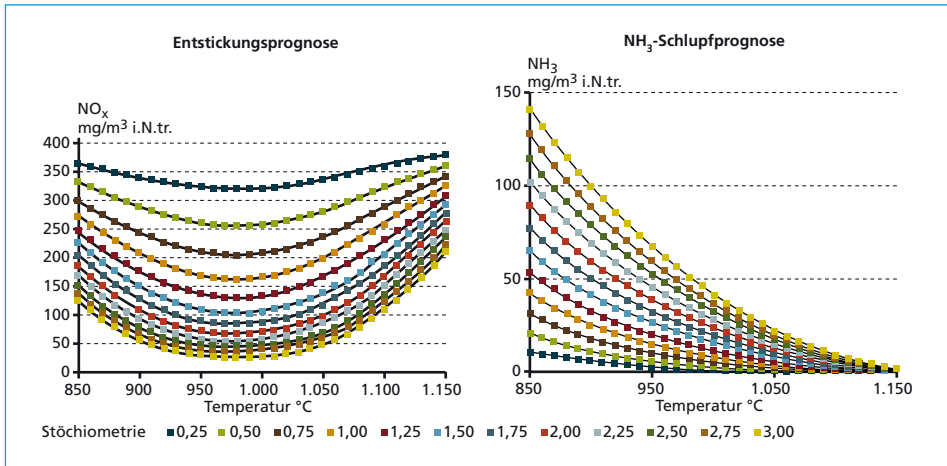


Bild 9: NO_x-Reduzierung und NH₃-Schlupf in Abhängigkeit von Temperatur und Stöchiometrie

Auch höhere NO_x-Reduzierungen sind denkbar, wenn die Gesamtanlage – Verbrennung – Kessel – Abgasreinigung – die exorbitant ansteigenden Mengen an Reduktionsmittelschlupf verkraften kann.

1. Faustregel:

Bei gleicher NO_x-Konvertierungsrate in % und gleichen Randbedingungen sinkt der NH₃-Schlupf mit zunehmender NO_x-Ausgangskonzentration und umgekehrt.

5.2. Was begrenzt die maximale NO_x-Reduzierung?

5.2.1. Der NH₃-Schlupf

Der NH₃-Schlupf ist ein unabdingbarer Begleiter des SNCR-Prozesses (Bild 9). Wie das Beispiel zeigt, passend zur Entstickungsprognose mit einer NO_x-Ausgangskonzentration von 400 mg/Nm³ tr., bez. auf 11 Vol.-% O₂, nimmt der NH₃-Schlupf oberhalb von 1.050 °C deutlich ab, aber gleichzeitig auch die maximale NO_x-Reduzierung.

2. Faustregel:

Es gibt eine optimale Temperatur für eine maximale NO_x-Reduzierungsrate bei gleichzeitig minimalem NH₃-Schlupf. Bei niedrigerer Temperatur steigt die NO_x-Reduzierungsrate aber auch der NH₃-Schlupf und umgekehrt.

Die Existenz des NH_3 -Schlupfs beruht zum einen auf Ungleichheiten in der Verteilung von Stickoxiden und Reduktionsmittel im Abgas, zum anderen auf der nicht ausreichenden Verweilzeit der Reaktionspartner im optimalen Temperaturfenster.

3. Faustregel:

Je besser die Homogenität und je länger die Verweilzeit, desto niedriger der NH_3 -Schlupf.

Klassisches Beispiel: Obwohl bei Teillast die Temperatur in der Eindüseebene sinkt, ist in der Regel kein signifikanter Anstieg des NH_3 -Schlupfs (außer bei Überdosierung) festzustellen, da sich die Verweilzeit deutlich verlängert.

Der NH_3 -Schlupf an sich stellt zunächst einmal kein Problem dar, bis er mit den sauren Bestandteilen des Abgases unter Bildung von Ammoniumsalzen reagiert.

Um dieses zu verhindern gibt es im Prinzip nur drei Möglichkeiten:

- Wegen der Folgen der Ammoniumsalzbildung muss der NH_3 -Schlupf, je nach Typ der Abgasreinigung, quasi-trocken oder trocken, am Kesselaustritt mehr oder weniger begrenzt werden, was natürlich dem Ziel der maximalen NO_x -Reduzierung widerspricht.
- Bei nassen Abgasreinigungen und gesicherten Entsorgungswegen für die Reststoffe sind deutlich höhere NH_3 -Schlupfwerte möglich – mit deutlich sind auch Werte im dreistelligen Bereich gemeint.
- Bevor sich die Ammoniumsalze überhaupt bilden können, wird durch Einbau eines De NO_x -Plattenkatalysators im Eco-Bereich der NH_3 -Schlupf vermindert. Der Charme dieser Lösung, einer sogenannten NH_3 -Schlupfbremse, liegt nicht nur darin den NH_3 -Schlupf zu minimieren, sondern auch die maximale NO_x -Reduzierung zu steigern, da an der Katalysatoroberfläche dieselbe Reaktion abläuft wie beim SNCR-Prozess, nur eben bei entsprechend tieferen Temperaturen.

5.2.2. Die Ammoniumsalzbildung

Die Ammoniumsalzbildung stellt in den nachgeschalteten Anlagenteilen der Verbrennungsanlage ein nicht zu unterschätzendes Problem dar.

Bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen spielt das gefürchtete Ammoniumhydrogensulfat, NH_4HSO_4 , eine besonders unangenehme Rolle, da es zu glasartigen, klebrigen, höchst korrosiven Ablagerungen im Eco-Bereich oder Luftvorwärmern führt. Es steht im Gleichgewicht mit dem Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, das eher pulverförmig anfällt. Dieses Gleichgewicht ist makroskopisch abhängig vom molaren Verhältnis des NH_3 -Schlupfs zur SO_3 -, besser gesagt der H_2SO_4 -Konzentration, die je nach Brennstoff und Art der Verbrennung meist als eher gering einzustufen ist.

Wenn auch die SO_3 -Konzentration oft nur im $1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ -Bereich liegt und das SO_3 -Molekül als eher reaktionsunwillig bekannt ist, also die eigentlich relevante H_2SO_4 -Konzentration noch wesentlich kleiner ausfallen muss, wird sich im Laufe der Betriebszeit eine nicht unerhebliche Menge an Ammonium- und Ammoniumhydrogensulfat bilden, die sich nicht nur im Eco-Bereich sondern auch in den nachgeschalteten Anlagenteilen, wie Filter und Abgasreinigung wiederfinden lässt, was wiederum zu Problemen bei der Entsorgung der Reststoffe führen kann.

Solange es keine Taupunktunterschreitungen gibt, also Feuchte kondensieren kann, ist die Korrosionsgefahr als eher gering einzustufen.

Zu beachten ist auch, dass selbst bei großem Überschuss an Ammoniak mikroskopisch das Ammoniumhydrogensulfat immer erst als Vorstufe zum Ammoniumsulfat gebildet wird.

Besonders bei Chemie-, Gewerbe- und Hausmüllverbrennungsanlagen wird ein weiteres Ammoniumsalz, das Ammoniumchlorid, NH_4Cl , gebildet, in erster Näherung entsprechend der Größe des NH_3 -Schlupfs. Dieses Salz ist sehr feinkörnig (federartig) und neigt **nicht** zu Anbackungen. Dafür findet man es in allen Totzonen des Abgaswegs und natürlich in den zu entsorgenden Reststoffen und, wenn der Wirkungsgrad der Filter, trockenen, quasi-trockenen oder nassen Abgasreinigung überschritten wird, auch als Aerosol am Kaminaustritt.

Da alle Ammoniumsalze prinzipiell extrem gut wasserlöslich sind, lassen sich Anbackungen oder Verstopfungen mit Wasser schnell auflösen und entfernen. Wichtig ist die schnelle Wiederaufheizung über den Taupunkt, um mögliche Schäden durch Säurekorrosion zu minimieren.

6. Resümee

An dieser Stelle soll auf eine schlichte Tatsache hingewiesen werden, die die Optionen für eine maximale NO_x -Reduzierung deutlich erhöhen:

Je effektiver die Primärmaßnahmen zur Vermeidung von NO_x -Emissionen, desto leichter haben es alle nachfolgenden NO_x -Reduzierungsmaßnahmen.

Hierzu zählen die Brennstoffaufbereitung, Brennstoffaufgabe, Verbrennungsluftführung, gestufte Verbrennung, eine effektive Feuerleistungsregelung und vieles mehr.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

Nicht die maximale NO_x -Reduzierung ist das Problem sondern der NH_3 -Schlupf.

Mit den vorgestellten Maßnahmen für eine optimale Eindüstechnik, die auch sehr hohen Anforderungen genügt, lässt sich der NH_3 -Schlupf nicht verhindern aber minimieren.

Deshalb die Konsequenz für alle Altanlagen, denen eine NO_x -Emissionsverschärfung droht:

- Einflussnahme auf die Gesetzgebung dahingehend, dass bei einer Verschärfung der NO_x -Grenzwerte, (mit dem Hinweis auf die in Europa zunehmende Angleichung der Umweltgesetzgebung), das nur in Deutschland gültige Verdünnungsverbot abgeschafft wird.
- Ausschöpfung aller Möglichkeiten von primären NO_x -Emissionsminimierungsmaßnahmen.
- Optimierung der bestehenden SNCR-Anlage durch Verbesserung der Eindüstechnik bezüglich Minimierung des NH_3 -Schlupfs.
- Als letztes Mittel, je nach Abgasreinigung, – Einbau eines DeNOx-Plattenkatalysators als NH_3 -Schlupfbremse im Eco-Bereich.

Für zukünftige Neuanlagen sollte sich die Erkenntnis durchsetzen:

Die NO_x -Reduzierung ist nicht irgendeine Emissionsminderungsmaßnahme, die vielleicht die Verfahrensingenieure für Abgasreinigung interessieren sollte, sondern sie muss endlich als ein wesentlicher integrierter Bestandteil der Feuerungs- und Kesselanlage als eine Einheit begriffen werden.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Energie aus Abfall – Band 9

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Michael Beckmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012

ISBN 978-3-935317-78-8

ISBN 978-3-935317-78-8 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 2012
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky
Erfassung und Layout: Petra Dittmann, Sandra Peters,
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.