

# Technische Umsetzung von SNCR-Verfahren mit dem Ziel der maximalen $\text{NO}_x$ -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 $\text{NO}_x$ -Reduzierung – Möglichkeiten .....	638
5.1.	Welche $\text{NO}_x$ -Konvertierungsraten sind möglich? .....	638
5.2.	Was begrenzt die maximale $\text{NO}_x$ -Reduzierung?.....	638
5.2.1.	Der $\text{NH}_3$ -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<sub>x</sub>-Verfahren (Denitrifikations-Verfahren, Rauchgasentstickung), um Stickoxide (NO<sub>x</sub>) in Rauchgasen abzubauen. Durch Thermolyse wird Ammoniak (NH<sub>3</sub>), 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 NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>-Radikalen, die bei Ammoniak durch die Reaktion mit Sauerstoff oder OH<sup>\*</sup>-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 NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>-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 NH<sub>3</sub>-Schlupf, sich zunehmend bemerkbar macht.

Eine weitere Einschränkung des NO<sub>x</sub>-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<sub>x</sub>-Reduzierung exponentiell zu.

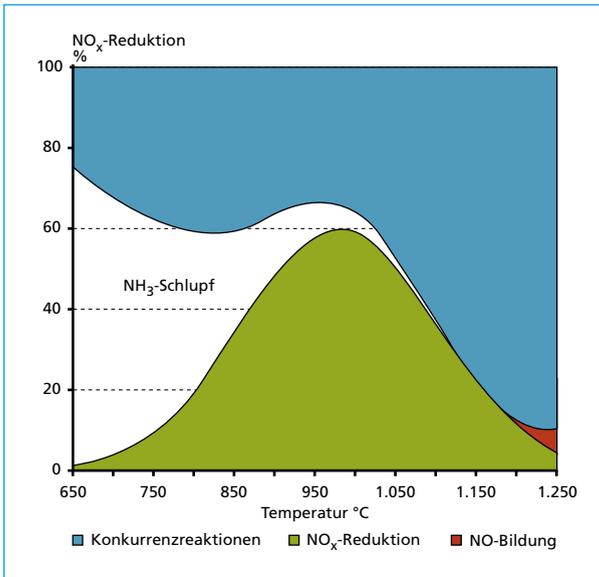


Bild 1:

SNCR-Temperatur- $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -Reduktionsmittel

<b>Ammoniak</b>	$\text{NH}_3$	<b>gasförmig</b>
<b>Salmiakgeist</b>	$\text{NH}_3 \cdot \text{aq.}$	<b>25 gewichtsprozentige wässrige Lösung</b>
<b>anorg. Ammoniumsalze</b>	$(\text{NH}_4)_n \text{X}_m$	<b>fest, wässrige Lösung</b>
Ammoniumchlorid	$\text{NH}_4\text{Cl}$	fest, wässrige Lösung
Ammoniumbisulfat	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	fest, wässrige Lösung
Ammoniumsulfat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	fest, wässrige Lösung
Ammoniumbicarbonat	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	fest, wässrige Lösung
Ammoniumcarbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	fest, wässrige Lösung
<b>org. Ammoniumsalze</b>	$(\text{NH}_4)_n \text{X}_m$	<b>fest</b>
Ammoniumformiat	$\text{NH}_4\text{OOCH}$	fest, wässrige Lösung
etc.		
<b>Harnstoff (Urea, Carbamid)</b>	$\text{NH}_2\text{CONH}_2$	<b>fest</b>
	$\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{aq.}$	<b>40 gewichtsprozentige wässrige Lösung</b>
Isocyanensäure	$\text{OCNH}$	wenig beständig
Cyansäure	$\text{HOCN}$	wenig beständig
<b>Isocyanursäure</b>	$(\text{OCNH})_3$	<b>fest, wässrige Lösung</b>
Cyanursäure	$(\text{HOCN})_3$	fest, wässrige Lösung
<b>Formamid</b>	$\text{HCONH}_2$	<b>fest, wässrige Lösung</b>
Cyanamid	$\text{H}_2\text{NCN}$	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	$\text{XCN}$	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  $\text{NH}_2^*$ -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 ( $\text{NO}_x$  in  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) in relativ viel Abgas (zigtausend  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ) 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  $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -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 Komplexmitteln, 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  $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -Reduktion in erster Näherung von dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bildung des  $\text{NH}_2^*$ -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  $\text{NH}_3$  abspaltet unter gleichzeitiger Bildung einer Vorstufe der Isocyanursäure, die dann unter Bildung eines  $\text{NH}_2^*$ -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  $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -Reduzierung bei gleichzeitiger Minimierung des  $\text{NH}_3$ -Schlupfs.

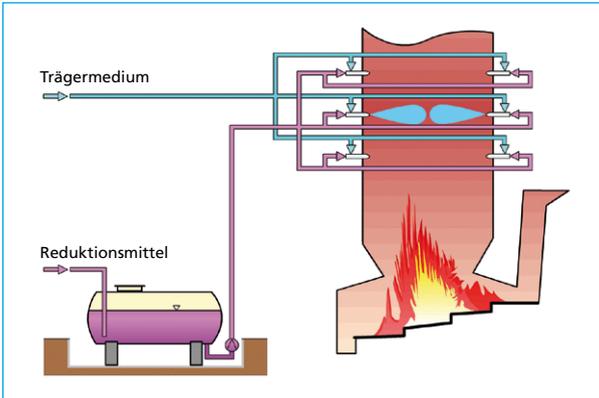


Bild 2:

Klassische Eindüstechnik

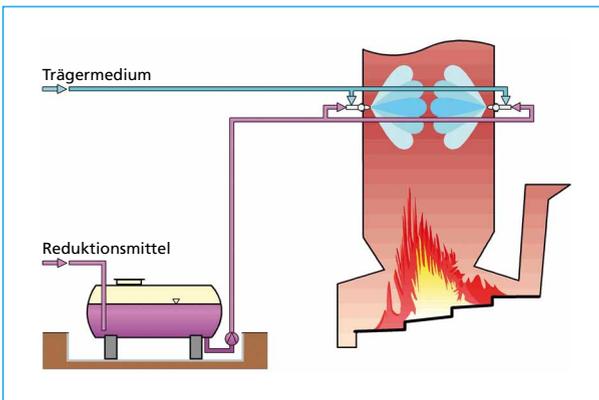


Bild 3:

Moderne Eindüstechnik

Welche Maßnahmen bei der Wahl der Eindüstechnik erhöhen zusätzlich das Potential der maximalen  $\text{NO}_x$ -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.

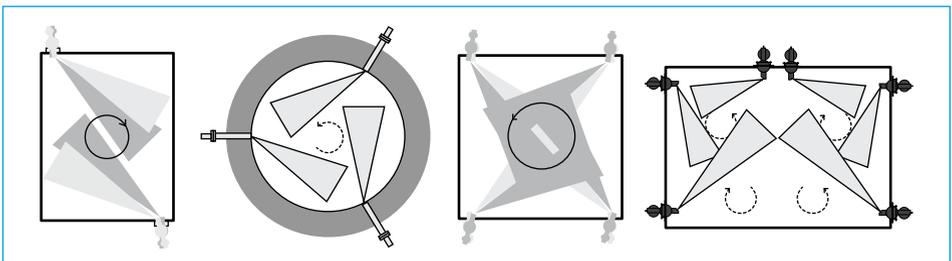


Bild 4: Tangentielle Eindüsung mit 2 bis 6 Düsenlanzen

#### 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  $\text{NO}_x$ -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<sub>abs</sub>) als auch mit Dampf (1,5 bis 4 bar<sub>abs</sub>) 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.

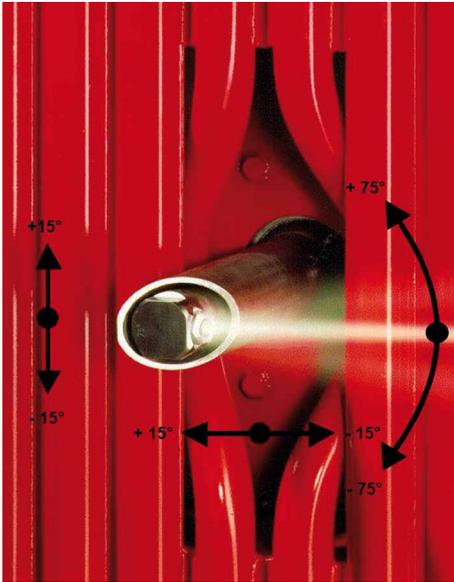


Bild 6: Freiheitsgrade der Eindüsrichtung

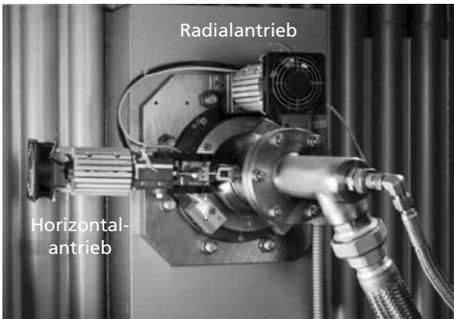


Bild 7: Prototyp einer Düsenlanze mit Dreh- und Horizontalantrieb



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  $\text{NO}_x$ -Reduzierung von etwa 90 % anzustreben und eine von mindestens 85 % zu garantieren unter Einhaltung eines maximalen  $\text{NH}_3$ -Schlupfs von  $40 \text{ mg/Nm}^3$ . Die Rohgasausgangskonzentrationen lagen zwischen  $400$  und  $600 \text{ mg/Nm}^3$  tr., bez. auf 11 Vol.-%  $\text{O}_2$ .

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  $\text{NO}_x$ -Emissionsgrenzwert von  $80 \text{ mg/Nm}^3$  tr., bez. auf 11 Vol.-%  $\text{O}_2$  eingehalten werden muss. Bei allen anderen Anlagen wurde diese Eindüstechnik hauptsächlich deshalb gewählt, um auch in Zukunft ohne größeren Aufwand kommenden verschärften  $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -Emissionsauflagen genügen zu können.

## 5. Maximale NO<sub>x</sub>-Reduzierung – Möglichkeiten

### 5.1. Welche NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten sind möglich?

Prinzipiell sind NO<sub>x</sub>-Reduzierungen von über 90 % möglich (Bild 9). Das Beispiel zeigt, dass bei einer NO<sub>x</sub>-Ausgangskonzentration von 400 mg/Nm<sup>3</sup> tr., bez. auf 11 Vol.-% O<sub>2</sub> und einer Stöchiometrie von 3,0 eine NO<sub>x</sub>-Konvertierungsrate von knapp über 90 % erreichbar ist, wenn, ja, wenn alle Maßnahmen für eine optimale Eindüsung, wie unter 4.3. beschrieben, ausgeschöpft werden können.

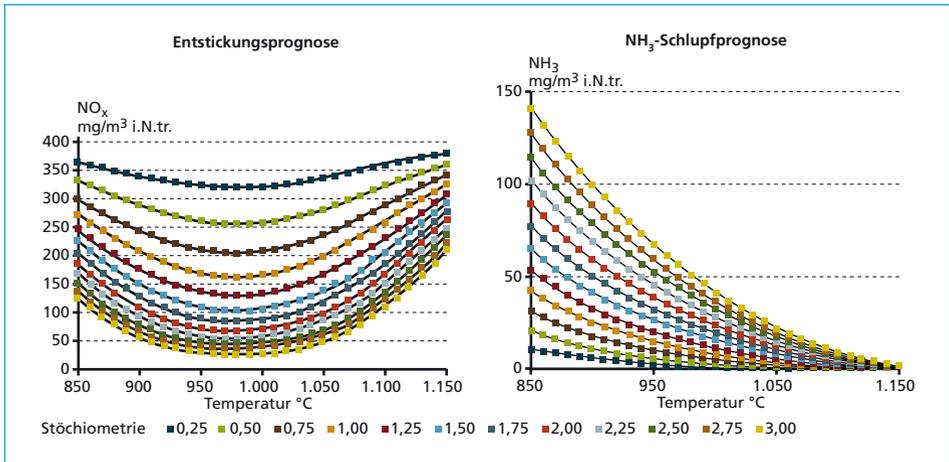


Bild 9: NO<sub>x</sub>-Reduzierung und NH<sub>3</sub>-Schlupf in Abhängigkeit von Temperatur und Stöchiometrie

Auch höhere NO<sub>x</sub>-Reduzierungen sind denkbar, wenn die Gesamtanlage – Verbrennung – Kessel – Abgasreinigung – die exorbitant ansteigenden Mengen an Reduktionsmittelschlupf verkraften kann.

#### 1. Faustregel:

Bei gleicher NO<sub>x</sub>-Konvertierungsrate in % und gleichen Randbedingungen sinkt der NH<sub>3</sub>-Schlupf mit zunehmender NO<sub>x</sub>-Ausgangskonzentration und umgekehrt.

### 5.2. Was begrenzt die maximale NO<sub>x</sub>-Reduzierung?

#### 5.2.1. Der NH<sub>3</sub>-Schlupf

Der NH<sub>3</sub>-Schlupf ist ein unabdingbarer Begleiter des SNCR-Prozesses (Bild 9). Wie das Beispiel zeigt, passend zur Entstickungsprognose mit einer NO<sub>x</sub>-Ausgangskonzentration von 400 mg/Nm<sup>3</sup> tr., bez. auf 11 Vol.-% O<sub>2</sub>, nimmt der NH<sub>3</sub>-Schlupf oberhalb von 1.050 °C deutlich ab, aber gleichzeitig auch die maximale NO<sub>x</sub>-Reduzierung.

#### 2. Faustregel:

Es gibt eine optimale Temperatur für eine maximale NO<sub>x</sub>-Reduzierungsrate bei gleichzeitig minimalem NH<sub>3</sub>-Schlupf. Bei niedrigerer Temperatur steigt die NO<sub>x</sub>-Reduzierungsrate aber auch der NH<sub>3</sub>-Schlupf und umgekehrt.

Die Existenz des  $\text{NH}_3$ -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  $\text{NH}_3$ -Schlupf.

Klassisches Beispiel: Obwohl bei Teillast die Temperatur in der Eindüseebene sinkt, ist in der Regel kein signifikanter Anstieg des  $\text{NH}_3$ -Schlupfs (außer bei Überdosierung) festzustellen, da sich die Verweilzeit deutlich verlängert.

Der  $\text{NH}_3$ -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  $\text{NH}_3$ -Schlupf, je nach Typ der Abgasreinigung, quasi-trocken oder trocken, am Kesselaustritt mehr oder weniger begrenzt werden, was natürlich dem Ziel der maximalen  $\text{NO}_x$ -Reduzierung widerspricht.
- Bei nassen Abgasreinigungen und gesicherten Entsorgungswegen für die Reststoffe sind deutlich höhere  $\text{NH}_3$ -Schlupfwerte möglich – mit deutlich sind auch Werte im dreistelligen Bereich gemeint.
- Bevor sich die Ammoniumsalze überhaupt bilden können, wird durch Einbau eines De $\text{NO}_x$ -Plattenkatalysators im Eco-Bereich der  $\text{NH}_3$ -Schlupf vermindert. Der Charme dieser Lösung, einer sogenannten  $\text{NH}_3$ -Schlupfbremse, liegt nicht nur darin den  $\text{NH}_3$ -Schlupf zu minimieren, sondern auch die maximale  $\text{NO}_x$ -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,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 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  $\text{NH}_3$ -Schlupfs zur  $\text{SO}_3$ -, besser gesagt der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration, die je nach Brennstoff und Art der Verbrennung meist als eher gering einzustufen ist.

Wenn auch die  $\text{SO}_3$ -Konzentration oft nur im  $1 \text{ mg/Nm}^3$ -Bereich liegt und das  $\text{SO}_3$ -Molekül als eher reaktionsunwillig bekannt ist, also die eigentlich relevante  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -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,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , gebildet, in erster Näherung entsprechend der Größe des  $\text{NH}_3$ -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  $\text{NO}_x$ -Reduzierung deutlich erhöhen:

Je effektiver die Primärmaßnahmen zur Vermeidung von  $\text{NO}_x$ -Emissionen, desto leichter haben es alle nachfolgenden  $\text{NO}_x$ -Reduzierungsmaßnahmen.

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

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

Nicht die maximale  $\text{NO}_x$ -Reduzierung ist das Problem sondern der  $\text{NH}_3$ -Schlupf.

Mit den vorgestellten Maßnahmen für eine optimale Eindüstechnik, die auch sehr hohen Anforderungen genügt, lässt sich der  $\text{NH}_3$ -Schlupf nicht verhindern aber minimieren.

Deshalb die Konsequenz für alle Altanlagen, denen eine  $\text{NO}_x$ -Emissionsverschärfung droht:

- Einflussnahme auf die Gesetzgebung dahingehend, dass bei einer Verschärfung der  $\text{NO}_x$ -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  $\text{NO}_x$ -Emissionsminimierungsmaßnahmen.
- Optimierung der bestehenden SNCR-Anlage durch Verbesserung der Eindüstechnik bezüglich Minimierung des  $\text{NH}_3$ -Schlupfs.
- Als letztes Mittel, je nach Abgasreinigung, – Einbau eines DeNOx-Plattenkatalysators als  $\text{NH}_3$ -Schlupfbremse im Eco-Bereich.

Für zukünftige Neuanlagen sollte sich die Erkenntnis durchsetzen:

Die  $\text{NO}_x$ -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.