

TEXTE

71/2011

Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen

und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Kosten und Energieverbrauch

**Beschreibung unterschiedlicher Techniken
und deren Entwicklungspotentiale zur
Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas
von Abfallverbrennungsanlagen und
Ersatzbrennstoff-Kraftwerken hinsichtlich
Leistungsfähigkeit, Kosten und
Energieverbrauch**

von

Prof. Dr. Michael Beckmann
Technische Universität Dresden (TUD), Dresden

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
<http://www.uba.de/uba-info-medien/4196.html>
verfügbar.

ISSN 1862-4804

Durchführung
des Gutachtens: Technische Universität (TUD)
Fakultät Maschinenwesen
Institut für Energietechnik
Professur für Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung
George-Bähr-Straße 3b, Walter-Pauer-Bau
01069 Dresden

Abschlussdatum: März 2011

Herausgeber: Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
E-Mail: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

Redaktion: Fachgebiet III 2.4 Abfalltechnik, Abfalltechniktransfer
Benjamin Wiechmann

Dessau-Roßlau, November 2011

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	4
Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	11
1 Einleitung	14
2 Grundlagen zur NO_x-Minderung	18
2.1 NO _x -Bildungsmechanismen	18
2.1.1 Thermisches NO	20
2.1.2 Prompt-NO	21
2.1.3 Brennstoff-NO	23
2.1.4 N ₂ O-Mechanismus	26
2.2 NO _x -Abbaumechanismen	28
2.2.1 Primärmaßnahmen	28
2.2.2 Sekundärmaßnahmen	31
3 NO_x-Minderungsmaßnahmen in Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken	37
3.1 Primärmaßnahmen bei Rostsystemen	37
3.1.1 Luftstufung	39
3.1.2 Abgasrezirkulation	43
3.1.3 Vermischung	48
3.2 Sekundärmaßnahmen	50
3.2.1 SNCR-Verfahren bei Rostsystemen	50
3.2.2 SCR-Verfahren	68
3.2.3 Kombi-Verfahren	83
3.3 NO _x -Minderung bei Wirbelschichtsystemen	84
4 Bilanzierung der betrachteten Verfahrenskonzepte	88
4.1 Auslegungsdaten	90
4.1.1 Anlagenkenndaten	90
4.1.2 Abfallzusammensetzung	90
4.1.3 Verbrennungsrechnung	92
4.1.4 Abgaszusammensetzung	93
4.1.5 Emissionswerte	94
4.2 Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat	94

4.3	Entstickung mit SNCR-Verfahren	96
4.4	Entstickung mit SCR-Verfahren	98
4.5	Bilanzierungsergebnisse	100
4.5.1	SNCR-Verfahren	100
4.5.2	SCR-Verfahren	105
4.6	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	110
4.6.1	Investitionskosten der Entstickungsanlagen.....	110
4.6.2	Betriebsmittelkosten	110
5	Zusammenfassung	115
	Literatur.....	118
	Anlagen	125

Symbolverzeichnis

Symbole

Δ	Differenz, Delta
η	Wirkungsgrad
φ	relative Luftfeuchte
ϑ	Temperatur (°C)
λ	Luftüberschusszahl
Σ	Summe
ρ	Dichte
t	Zeit
v	spezifische Flächenbelastung
a	absolut
A	Austritt
AF	Abfall
AK	Aktivkohle
AG	Abgas
B.	Betriebszustand
BC	Bicarbonat
c	spezifische Wärmekapazität, Konzentration
D	Dampf
DaGaVo	Dampf-Gas-Vorwärmer
DL	Druckluft
E	Energie, Eintritt
ECO	Economiser
EG	Erdgas
EV	Energieverlust
f.	feuchte
F	Feuerung
FA	Flugasche

FL	Förderluft
FW	Fernwärme
GWF	Gewebefilter
h	spezifische Enthalpie
H	Enthalpie
HD	Hochdruck
HOK	Herdofenkoks
HVD	Verdampfungsenthalpie
L	Luft
k	Stoffmengenverhältnis
K	Kessel
KA	Kamin
KBR	Kanalbrenner
m	Masse
M	molare Masse
n	Stoffmenge, nach
N.	Normzustand ($T_N = 273,15 \text{ K}$ und $p_N = 1 \text{ bar}$)
p	Druck
P	Leistung
PW	Prozesswasser
q	spezifische Wärme
Q	Wärme
R	spezifische Gaskonstante
RS	Reststoff
RV	Reinigungsvorgang
SGZ	Saugzug
SV	Stöchiometrieverhältnis
T	Temperatur (K)
tr.	trockene
TSV	Trockensorptionsverfahren
v	vor

V	Volumen, Variante
VBR	Verbrennungsrechnung
VL	Verbrennungsluft
w	spezifische Arbeit
W	Arbeit
WÜ	Wärmeübertrager
WVS	Wärmeverschiebesystem

Indizes

.	Strom (Masse-, Stoffmenge-, Enthalpie-, Wärmestrom)
1,2	Ein- und Austritt oder Bezug auf die eintretende / abgeschiedene Schadstoffmenge
ab	abgeschieden
abs	absolut
aus	Austritt
ein	Eintritt
g	gasförmig
ges	gesamt
i	Nummerierung der Komponenten
m	mittlere
nom	nominell
p	isobar
red	reduziert
tats	tatsächlich
th	thermisch
U	Umgebung
u	untere
ü	überschüssig
v	isochor

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung der NO _x -Emissionen in Deutschland von 1990 bis 2007 sowie Prognose bis 2020. (Quelle: Umweltbundamt: Emissionen ausgewählter Luftschadstoffe nach Quellengruppen in Deutschland 1990 bis 2007) [Löt-10].....	15
Abbildung 2: Schematische Darstellung der verschiedenen Mechanismen zur NO-Bildung [DeS-81].	19
Abbildung 3: Kombination der NO-Bildungsmechanismen [Ko-90].	19
Abbildung 4: NO-Bildung nach dem Zeldovich-Mechanismus für eine Erdgasverbrennung [LeR-79].....	20
Abbildung 5: Verlauf der NO _x -Bildung in Abhängigkeit von der maximalen Gastemperatur im Feuerraum für unterschiedliche Bildungsmechanismen in einer Kohlenstaubfeuerung [ScS-85].....	22
Abbildung 6: Einfluss der Primärluftzahl auf die Bildung von NO _x , HCN und NH ₃ bei einer mit Methylamin (CH ₃ NH ₂) dotierten Propan-Luft-Vormischflamme (aus [EbJ-83] nach [Kr-86]).....	24
Abbildung 7: Bildungswege von NO und N ₂ O über den Brennstoff-Stickstoff.	26
Abbildung 8: Einfluss der Primärluftzahl, des Zugabeortes der Sekundärluft und der Brennstoffstufung auf die NO _x -Emissionen bei Bitumen und Visbreakerrückständen [MaJ-91].	29
Abbildung 9: Bildungstemperaturen von Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumsulfat in Abhängigkeit von der NH ₃ - und SO ₃ -Konzentration im Abgas [Ve-98].....	33
Abbildung 10: SCR-Anlagen in deutschen Hausmüllverbrennungsanlagen [Scha-08].	34
Abbildung 11: NO _x -Emissionen beim Einsatz von SCR- und SNCR-Technik in der Abfallverbrennung [La-08].	35
Abbildung 12: Gasstromführung bei Rostsystemen [ScB-01].	38
Abbildung 13: Feststoffumsatz auf einem Rost [ScSc-93].	39
Abbildung 14: Schematische Darstellung der getrennten Prozessführung bei stückigen Abfällen [ScB-91] (bearbeitet).....	40
Abbildung 15: NO _x - und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl $\lambda_{NBK I}$ bei verschiedenen Luftzahlen λ_{Rost} [BeS-97].....	41
Abbildung 16: NO _x -Konzentrationen bei Variation der Verweilzeit vor und zwischen den Sekundärluftebenen [WaD-03].	42
Abbildung 17: Rezirkulation des gekühlten und entstaubten Abgases über die Sekundärluftzuführung (Quelle: offizielle Webseite der Fa. Martin GmbH).	43
Abbildung 18: NO _x - und CO-Rohgaskonzentration in Abhängigkeit von der Inertgasrate, d.h. in Abhängigkeit des die Sekundärluft $\dot{m}_{\text{Sekundärluft}}$ ersetzenden Inertgases $\dot{m}_{\text{Inertgas}}$ in der Nachverbrennungszone [ScB-92].	45

Abbildung 19: Prozessschema für das Very-Low-NO _x -Verfahren (NO _x -Werte bezogen auf Abgasvolumenstrom i.N. tr. bei 11 Vol.-% O ₂) [Kor-10].	46
Abbildung 20: Verteilung der Verbrennungsluft bzw. Abgasrezirkulation bei verschiedenen Primärmaßnahmen (Quelle: offizielle Webseite der Fa. MARTIN GmbH).	46
Abbildung 21: Versuchsergebnisse der NO _x -Minderung mit dem VLN-Verfahren in der Abfallverbrennungsanlage Thiverval/Frankreich 2008 [Go-10].	47
Abbildung 22: Möglichkeiten der Anordnung von Düsenfeldern in zwei Ebenen über einem Strömungsquerschnitt zur Herstellung eines „Rührkessel“ - Elementes [ScB-91].	49
Abbildung 23: Verschiedene Möglichkeiten zur Abgashomogenisierung: a) Eindüsungssysteme; b) Einbauten mit Eindüsung [Schu-07].	49
Abbildung 24: NO _x -Reduzierung in Abhängigkeit von der Temperatur [vdH-11].	51
Abbildung 25: NO _x -Reduzierung mit Harnstofflösung im Vergleich zu Ammoniakwasser [vdH-08].	52
Abbildung 26: Vereinfachtes Fließbild für ein Ammoniakwasserlager [vdHL-10].	53
Abbildung 27: NO _x -Konvertierung nach dem SNCR-Verfahren in Abhängigkeit von Stöchiometriefaktoren und Temperaturen [DiN-02].	54
Abbildung 28: Verfahrensfliessbild einer klassischen SNCR-Anlage mit Harnstofflösung [vdH-08].	55
Abbildung 29: Temperaturen in der agam-Messebene einer Abfallverbrennungsanlage innerhalb einer Stunde [vdH-08].	56
Abbildung 30: Prinzipieller Aufbau des akustischen Gastemperaturmesssystems (agam) [vdH-08].	57
Abbildung 31: Beispiel für die Anordnung und Aufteilung der Messstellen des akustischen Gastemperaturmesssystems (agam) [vdH-11].	57
Abbildung 32: Temperaturverteilung (°C) über den Feuerraumquerschnitt vor und nach der Optimierung mit einem akustischen Gastemperaturmesssystem [HuT-10].	58
Abbildung 33: SNCR-Verfahren mit Infrarot(IR)-Strahlungspyrometer [BaS-10].	59
Abbildung 34: Verfahrensfliessbild einer mit agam optimierten SNCR-Anlage mit Ammoniakwasser [vdHL-11].	60
Abbildung 35: Tangentiale Eindüstechnik mit Zweistoff-Winkeldüsen in Abfallverbrennungsanlagen [DiN-02].	60
Abbildung 36: Eindüsung von Ammoniakwasser mit Winkeldüsen in einer Ebene [Th-05].	61
Abbildung 37: Steuerung der Reduktionsmitteldosierung - Lanzeneinzelreglung - in Kombination mit akustischer Temperaturmessung [Rey-09].	61
Abbildung 38: CFD-Simulation für einen mit Steinkohle und Biomasse befeuerten Kessel [HuT-10] (bearbeitet).	64
Abbildung 39: Tagesmittelwerte der NO _x -Emissionen der Anlage Linköping (Schweden) im Oktober 2008 [Rey-09].	65

Abbildung 40: Schematische Darstellung der Reaktionen an den aktiven Zentren des Katalysators [Krü-08].	68
Abbildung 41: Schaltungsvarianten der SCR-Anlage in der Abgasreinigungskette [SchS-08].	70
Abbildung 42: Vereinfachtes Prozessfließbild eines High-Dust-SCR mit Plattenkatalysator (Abfallverbrennungsanlage Brescia, Italien) [Schü-08].	71
Abbildung 43: Vereinfachtes Prozessfließbild eines Tail-End-SCR mit Wärmeverschiebungssystem und Dampf-Gas-Vorwärmer (Biomasseverbrennungsanlage Hengelo, Niederlande) [Schü-08].	72
Abbildung 44: Waben- und Plattenkatalysator [Schü-08].	74
Abbildung 45: Typische Aktivitätskurve eines vanadiumhaltigen SCR-Katalysators auf Basis Titanoxid (Quelle: Johnson Matthey Catalysts (Germany) GmbH; bearbeitet).	75
Abbildung 46: Relative NO _x -Reduktionsaktivität und SO ₂ -Konversionsrate in Abhängigkeit des V ₂ O ₅ -Gehaltes eines SCR-Katalysators (Quelle: Johnson Matthey Catalysts (Germany) GmbH).	75
Abbildung 47: Verlauf der relativen Gesamtaktivität eines dreilagigen Katalysators [KiA-07].	76
Abbildung 48: Betriebstemperaturen für SCR-Anlagen in Abhängigkeit der SO _x -Konzentration [Fu-09].	77
Abbildung 49: Prinzip der Ultraschall-Regeneration von SCR-Katalysatoren [EbS-08].	78
Abbildung 50: Vereinfachtes Fließbild der Abgasreinigung in Abfallverbrennungsanlagen mit einem SCR-Katalysator hinter dem Trocksorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat [Schü-08] (bearbeitet).	81
Abbildung 51: Aufbau und Regeneration des Niedertemperaturkatalysators in der Müllverbrennungsanlage Paris, Carrier-sur-Seine (Quelle: Shell, environmental catalysts & systems) [KaK-11].	81
Abbildung 52: Jahresmittelwerte NO _x von MVA Spittelau und MVA Flötzersteig (beide Anlagen in Wien, Österreich, 1994 - 2006) [KiA-07].	83
Abbildung 53: Vereinfachtes Verfahrensfließbild für ein Kombi-Verfahren mit einem Plattenkatalysator im Kessel [vdH-11].	84
Abbildung 54: Energiebezogene NO _x -Emissionen in Abhängigkeit von Temperatur und Luftüberschuss [Bas-05].	85
Abbildung 55: NO _x - und N ₂ O-Emissionen in Abhängigkeit von Temperatur bei einer Wirbelschichtfeuerung mit niederflüchtigen, bituminösen Kohlen. Dicke der Linien stellt die Streuung der Messdaten dar (Quelle: Braun, 1987) [Bas-05].	85
Abbildung 56: Positionierung der Eindüslanzen am Zyklon einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung [TuM-10].	86
Abbildung 57: Vereinfachtes Verfahrensfließbild für eine Abfallverbrennungsanlage mit SNCR-Verfahren und Trocksorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat [BeK-11].	88
Abbildung 58: Vereinfachtes Verfahrensfließbild für eine Abfallverbrennungsanlage mit Trocksorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat und Tail-End-SCR-Verfahren [BeK-11].	89

Abbildung 59: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild für eine Abfallverbrennungsanlage mit SNCR-Verfahren und Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat [BeK-11].	100
Abbildung 60: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild für eine Abfallverbrennungsanlage mit Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat und Tail-End-SCR-Verfahren [BeK-11].	105
Abbildung 61: Vergleich der Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung mit SNCR-Verfahren für unterschiedliche NO _x -Reduktionsleistungen (Einheit: €/Jahr).	113
Abbildung 62: Vergleich der Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung mit SCR-Verfahren für unterschiedliche NO _x -Reduktionsleistungen (Einheit: €/Jahr).	114

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Emissionen der ausgewählten Schadstoffe für Deutschland und Minderungen der Emissionen durch Maßnahmen der Thematischen Strategie gegenüber 2000 sowie Angabe der Nationalen Emissionshöchstmengen 2010 [La-08] (bearbeitet).....	14
Tabelle 2:	Oxide des Stickstoffs [Th-05] (bearbeitet).	18
Tabelle 3:	Vergleich der Lagerbedingungen von Ammoniakwasser und NO _x AMID® (Harnstofflösung) [vdHL-10] (bearbeitet).	53
Tabelle 4:	Anlagenkonzepte für verschiedene Anwendungen [vdHL-10] (bearbeitet).....	59
Tabelle 5:	Ergebnisse verschiedener Anlagen mit SNCR-Technik [Rey-09].	66
Tabelle 6:	Vor- und Nachteile von Waben- und Plattenkatalysatoren [Schü-08].	74
Tabelle 7:	Bilanzierungsvarianten für SNCR- und SCR-Verfahren in Abhängigkeit von unterschiedlichen NO _x -Reduktionsgraden.	89
Tabelle 8:	Anlagenkenndaten der zu bilanzierenden Abfallverbrennungsanlage [BeK-11] (bearbeitet).	91
Tabelle 9:	Zusammensetzung des Abfalls im Rohzustand [BeK-11].	91
Tabelle 10:	Ergebnisse der Verbrennungsrechnung für den ausgewählten Abfall.....	92
Tabelle 11:	Abgaszusammensetzung vor SNCR nach der Verbrennungsrechnung.	93
Tabelle 12:	Emissionsgrenzwerte nach 17. BImSchV (bezogen auf das trockene Abgas im Normzustand bei 11 Vol.-% O ₂ tr.). TMW: Tagesmittelwert; HMW: Halbstundenmittelwert.....	94
Tabelle 13:	Massenbilanz für das Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat (alle Konzentrationen bezogen auf den trockenen Abgasvolumenstrom nach der Verbrennungsrechnung im Normzustand und den betrieblichen Sauerstoffgehalt).	95
Tabelle 14:	Reststoffzusammensetzung bei dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat (Stöchiometrieverhältnis SV ₂ = 1,2).....	96
Tabelle 15:	Pneumatische Reagenz- und Additivförderung bei dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat.....	96
Tabelle 16:	Vorgaben für die Bilanzierung des SNCR-Verfahren mit Ammoniakwasser für unterschiedliche NO _x -Reduktionsgrade (Mittelwerte aus Daten von Herstellern). ..	97
Tabelle 17:	Eintrittstemperaturen der zuzugebenden Medien bei SNCR-Verfahren (Mittelwerte aus Daten von Herstellern).....	97
Tabelle 18:	Massenbilanzen des SNCR-Verfahrens mit Ammoniakwasser für die drei NO _x -Reduktionsgrade (alle NO _x -Konzentrationen bezogen auf den trockenen Abgasvolumenstrom nach der Verbrennungsrechnung im Normzustand und den betrieblichen Sauerstoffgehalt).	98
Tabelle 19:	Eintrittstemperaturen der zuzugebenden Medien bei SCR-Verfahren (Daten vom Hersteller).....	98

Tabelle 20:	Vorgaben für die Bilanzierung des SNCR-Verfahren mit Ammoniakwasser für unterschiedliche NO _x -Reduktionsgrade (Daten vom Hersteller).	99
Tabelle 21:	Massenbilanzen des SCR-Verfahrens mit Ammoniakwasser für die drei NO _x -Reduktionsgrade (alle NO _x -Konzentrationen bezogen auf den trockenen Abgasvolumenstrom nach der Verbrennungsrechnung im Normzustand und den betrieblichen Sauerstoffgehalt).....	99
Tabelle 22:	Bilanzierungsergebnisse des Wärmeübertragers 1 (Economiser) bei SNCR-Verfahren.....	100
Tabelle 23:	Bilanzierungsergebnisse des Gewebefilters bei SNCR-Verfahren.	101
Tabelle 24:	Bilanzierungsergebnisse des Wärmeübertragers 2 (Fernwärme) bei SNCR-Verfahren.....	101
Tabelle 25:	Bilanzierungsergebnisse des Saugzuges bei SNCR-Verfahren.....	101
Tabelle 26:	Bilanzierungsergebnisse des SNCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 50 %.....	102
Tabelle 27:	Bilanzierungsergebnisse des SNCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 62,5 %.....	102
Tabelle 28:	Bilanzierungsergebnisse des SNCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 75 %.....	103
Tabelle 29:	Betriebsmittel des SNCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 50 %.	103
Tabelle 30:	Betriebsmittel des SNCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 75 %.	104
Tabelle 31:	Betriebsmittel des SNCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 62,5 %.	104
Tabelle 32:	Bilanzierungsergebnisse des Wärmeübertragers 1 (Economiser) bei SCR-Verfahren.....	105
Tabelle 33:	Bilanzierungsergebnisse des Gewebefilters bei SCR-Verfahren.	105
Tabelle 34:	Bilanzierungsergebnisse der Kanalbrenner bei SCR-Verfahren.....	106
Tabelle 35:	Bilanzierungsergebnisse des Wärmeübertragers 2 (Fernwärme) bei SCR-Verfahren.....	106
Tabelle 36:	Bilanzierungsergebnisse des Saugzuges bei SCR-Verfahren.....	106
Tabelle 37:	Bilanzierungsergebnisse des SCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 62,5 %.....	107
Tabelle 38:	Bilanzierungsergebnisse des SCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 75 %.....	107
Tabelle 39:	Bilanzierungsergebnisse des SCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 87,5 %.....	108
Tabelle 40:	Betriebsmittel des SCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 62,5 %.	108
Tabelle 41:	Betriebsmittel des SCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 75 %.	109
Tabelle 42:	Betriebsmittel des SCR-Verfahrens mit NO _x -Reduktionsgrad von 87,5 %.	109

Tabelle 43:	Investitionskosten von SNCR- und SCR-Anlagen ohne Lager für unterschiedliche Grenzwertanforderungen (Quellen: Anlagenhersteller).....	110
Tabelle 44:	spezifische Kosten [BeK-11, Ke-07].	111
Tabelle 45:	Betriebsmittel der Abgasreinigung mit SNCR-Verfahren für unterschiedliche NO _x -Reduktionsgrade.	111
Tabelle 46:	Betriebsmittel der Abgasreinigung mit SCR-Verfahren für unterschiedliche NO _x -Reduktionsgrade.	112
Tabelle 47:	Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung mit SNCR-Verfahren für unterschiedliche NO _x -Reduktionsgrade.	112
Tabelle 48:	Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung mit SCR-Verfahren für unterschiedliche NO _x -Reduktionsgrade.	113

1 Einleitung

In dem vom Europäischen Parlament am 22. Juli 2002 verabschiedeten 6. Umweltaktionsprogramm der Europäischen Gemeinschaft (6. UAP) wurde festgelegt, dass die Verschmutzung auf ein Maß reduziert werden muss, bei dem schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit möglichst gering sind, wobei gefährdete Bevölkerungsgruppen und auch die Umwelt insgesamt besonders zu berücksichtigen sind. Im Rahmen der Umsetzung des 6. UAP musste eine strategische Entscheidung getroffen werden, welches Schutzniveau für Gesundheit und Umwelt bis 2020 unter Berücksichtigung von Kosten und Nutzen erreicht werden soll. Dieses Niveau wird durch die „Thematische Strategie“ beschrieben [La-08].

Mit der Strategie, die im September 2005 veröffentlicht wurde, werden nun unter diesen Voraussetzungen Ziele für eine weitere Verringerung der Luftbelastung in der EU bis zum Jahr 2020 festgelegt und geeignete Maßnahmen zur Erreichung dieser Ziele vorgeschlagen.

Die Emissionen in Deutschland würden mit den in der „Thematischen Strategie“ angenommenen Maßnahmen im Jahr 2020 - je nach Schadstoff - zwischen 29 % und 58 % unter dem Niveau von 2000 liegen (siehe Tabelle 1).

Frachten	Emissionen 2000 [t/h]	Emissionen 2020 (Thematische Strategie) [t/h]	Minderung einschließlich der Maßnahmen der Thematischen Strategie zu 2000 [%]		zum Vergleich nationale Emissionshöchstmengen 2010 [t/h]
			Deutschland	EU 25	
SO ₂	643.000	267.000	-58	-82	520.000
NO _x	1.645.000	694.000	-58	-60	1.051.000
NM VOC	1.528.000	741.000	-52	-51	995.000
NH ₃	638.000	453.000	-29	-27	550.000
PM _{2,5}	171.000	90.000	-47	-59	

Quelle: IIASA: CAFE Szenario Analysis Report Nr. 7, September 2005

Tabelle 1: Emissionen der ausgewählten Schadstoffe für Deutschland und Minderungen der Emissionen durch Maßnahmen der Thematischen Strategie gegenüber 2000 sowie Angabe der Nationalen Emissionshöchstmengen 2010 [La-08] (bearbeitet).

Dabei sollte die emittierte Menge von NO_x im Jahr 2020 nur noch 42 % der von 2000 betragen. NO_x ist eine Bezeichnung für die gesamten Stickstoffoxide, die vor allem aus dem Verkehr und aus der Verbrennung zur Strom- und Wärmeerzeugung in der Energieindustrie resultieren.

Nach Prognose werden die NO_x -Emissionen des Straßenverkehrs in Deutschland im Zeitraum 2000 bis 2020 stark zurückgehen, weil die zwischenzeitlich beschlossene Gesetzgebung für Fahrzeuge zu einer effektiven Abgasreinigung führen wird (siehe Abbildung 1). Im Gegensatz dazu wird bei der Energieindustrie erwartet, dass die NO_x -Emissionen nach 2010 deutlich steigen. Bei dieser Zunahme ist neben dem weiter wachsenden Energiebedarf die Auswirkung des beschlossenen Ausstiegs aus der Kernenergie zu berücksichtigen, der eine Erhöhung der Energieproduktion aus fossilen Brennstoffen zumindest so lange zur Folge haben wird, bis regenerative Quellen in umfassendem Maße diesen Teil der Energieerzeugung übernehmen können [La-08].

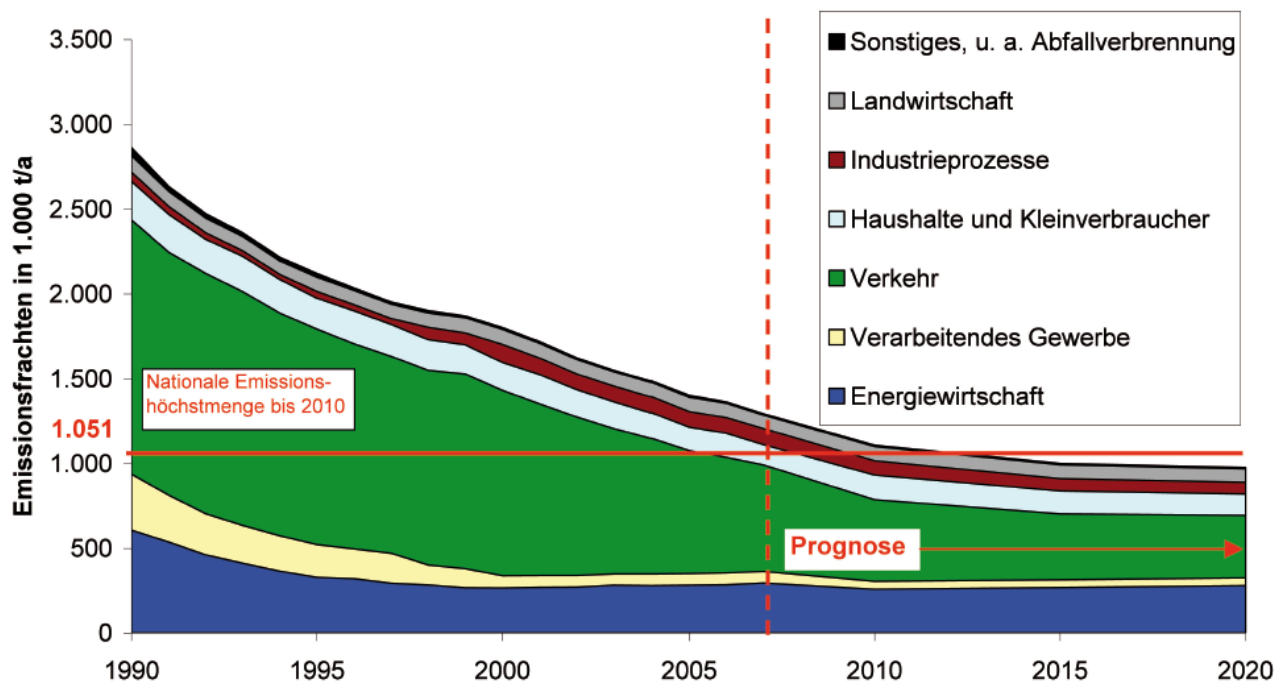


Abbildung 1: Entwicklung der NO_x -Emissionen in Deutschland von 1990 bis 2007 sowie Prognose bis 2020. (Quelle: Umweltbundamt: Emissionen ausgewählter Luftschadstoffe nach Quellengruppen in Deutschland 1990 bis 2007) [Löt-10].

Dazu hatte die Bundesregierung Ende 2007 einen Verordnungsentwurf beschlossen, der für Kraftwerksneubauten eine Verschärfung des Grenzwertes für Emissionen von NO_x -Frachten vorsieht.

Bei der weiteren Entwicklung der Immissionsrichtlinien werden unter anderen auch die NO_x -Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerke verschärft. In der am 31.01.2009 in Kraft getretenen Verordnung zur Absicherung von Luftqualitätsanforderungen in der Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen und in der Verordnung über die Verbrennung von Abfällen wird gefordert, dass bei den Anlagen zur Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen mit einer Feuerungsleistung von mehr als 50 MW, die nach dem 31.12.2012 erstmals in Betrieb genommen werden oder sich nach diesem Zeitpunkt einer wesentlichen baulichen Änderung unterziehen, ab diesem Zeitpunkt ein Jahresmittelwert von 100 mg/Nm^3 tr. NO_x (angegeben in NO_2 und bezogen auf 11 Vol.-% O_2) nicht überschritten werden darf.

Ziel der vorliegenden Studie ist eine Untersuchung, inwieweit bei Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken mit verschiedenen Feuerungsarten¹ durch

- Primärmaßnahmen:
 - Luftstufung und
 - Abgasrezirkulation
- Sekundärmaßnahmen:
 - SNCR-Verfahren
 - SCR-Verfahren und
 - Kombi-Verfahren

ein Grenzwert von 100 mg/Nm³ tr. NO_x als Tagesmittelwert derzeit einzuhalten ist, bzw. welche Potentiale zur weiteren Entwicklung gegeben sind.

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen und umfangreichen Literaturrecherchen werden die Verfahren bzw. ihre Kombinationen, die zur NO_x-Minderung in Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken eingesetzt werden, ausgewählt. Anschließend werden die Verfahren bezüglich ihrer zugehörigen Funktionsprinzipien, der gängigen Stöchiometrieverhältnisse und tatsächlicher Reduktionsleistungen sowie hinsichtlich Weiterentwicklungspotentiale beschrieben. Die dabei notwendigen Betriebsdaten wurden von Herstellern und Betreibern zur Verfügung gestellt oder mit diesen abgestimmt. In dieser Studie wird nicht auf die NO_x-Minderungsmaßnahmen, bei denen gasförmiges Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt wird, eingegangen.

Um die Auswirkungen der Grenzwertabsenkung auf die Abgasreinigung in Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken darzustellen, werden Massen- und Energiebilanzen für die ausgewählten Abgasreinigungskonzepte in der Variation der Reduktionsleistung von NO_x erstellt. Die Bilanzierung erfolgt mit dem Bilanzierungstool „VWS-Excel“ [EU24-05, Ho-07].

Anhand der erstellten Massen- und Energiebilanzen wird eine wirtschaftliche Betrachtung durchgeführt, sodass die Einflüsse der Absenkung von NO_x-Grenzwerten (NO_x und NH₃) auf die Investitions- und Betriebskosten der ausgewählten Entstickungsverfahren in Abfallverbrennungsanlagen dargestellt werden können.

Da die Kosten eines Entstickungsverfahrens erheblich von der Schaltung in der Abgasreinigungskette und der kombinierten Entschwefelungstechnik abhängig sind, wird ein allgemeiner Vergleich von unterschiedlichen NO_x-Minderungsmaßnahmen im Rahmen dieser Studie nicht durchgeführt.

¹ Klassische Verbrennungs- Nachverbrennungsverfahren mit Rostsystemen werden in dieser Studie dem Sprachgebrauch folgend als Rostfeuerungen, Verfahren mit Wirbelschichtsystemen als Wirbelschichtfeuerungen bezeichnet.

Die in der 17. BImSchV vorgeschriebenen Grenzwerte beziehen sich auf den trockenen Abgasvolumenstrom im Normzustand und den Bezugssauerstoffgehalt von 11 Vol.-%. Da der Sauerstoffgehalt im Abgas bei Abfallverbrennungsanlagen in der Regel unterhalb von 11 Vol.-% liegt, dürfen die Emissionswerte laut der BImSchV nicht umgerechnet werden. Die in der Studie angegebenen Schadstoffkonzentrationen sind deshalb auf den betrieblichen Sauerstoffgehalt bezogen, wenn der Bezugssauerstoffgehalt nicht extra erwähnt wird.

2 Grundlagen zur NO_x-Minderung

Um wirksame technische Maßnahmen zur NO_x-Minderung anwenden zu können, müssen zunächst die Grundlagen der NO_x-Bildungs- und Abbaumechanismen betrachtet werden.

Stickstoffoxide entstehen bei Verbrennungsprozessen bei hohen Temperaturen durch Oxidation des Stickstoffs der Verbrennungsluft und durch Oxidation des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs. Sie werden in Kurzform Stickstoffoxide genannt und mit dem Symbol NO_x bezeichnet. Der Begriff ist eine Sammelbezeichnung für die unterschiedlichen Oxide des Stickstoffs, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

chemisches Symbol	Bezeichnung
N ₂ O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
NO	Stickstoffmonoxid
N ₂ O ₃	Distickstofftrioxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
N ₂ O ₄ ($\leftrightarrow$ 2 NO ₂)	Distickstofftetraoxid
N ₂ O ₅	Distickstoffpentoxid

Tabelle 2: Oxide des Stickstoffs [Th-05] (bearbeitet).

Gebildet wird in erster Linie Stickstoffmonoxid NO, während sich das Stickstoffdioxid NO₂ erst im Anschluss an die Verbrennung nach entsprechender Abkühlung und bei ausreichend vorhandenem Sauerstoff in den Abgasen und in der Atmosphäre bildet. Da bei Verbrennungsprozessen Stickstoffoxide zu mehr als 95 % in Form von NO entstehen, wird im Folgenden nur die NO-Bildung betrachtet [Ze-85, Gö-91]. Zusätzlich wird auf den Bildungsmechanismus von N₂O, dem so genannten Lachgas, eingegangen, da es insbesondere bei Wirbelschichtfeuerungen auftritt.

2.1 NO_x-Bildungsmechanismen

Die NO_x-Bildung ist im Wesentlichen von der Temperatur des Verbrennungsprozesses und der Zusammensetzung des Brennstoffs abhängig. Die NO-Entstehungsmechanismen können, wie in Abbildung 2 dargestellt, nach Stickstoffquelle und Reaktionszone (Entstehungsort) des Stickstoffoxides eingeteilt werden:

- Thermisches NO,
- Brennstoff-NO sowie

- Promptes NO.

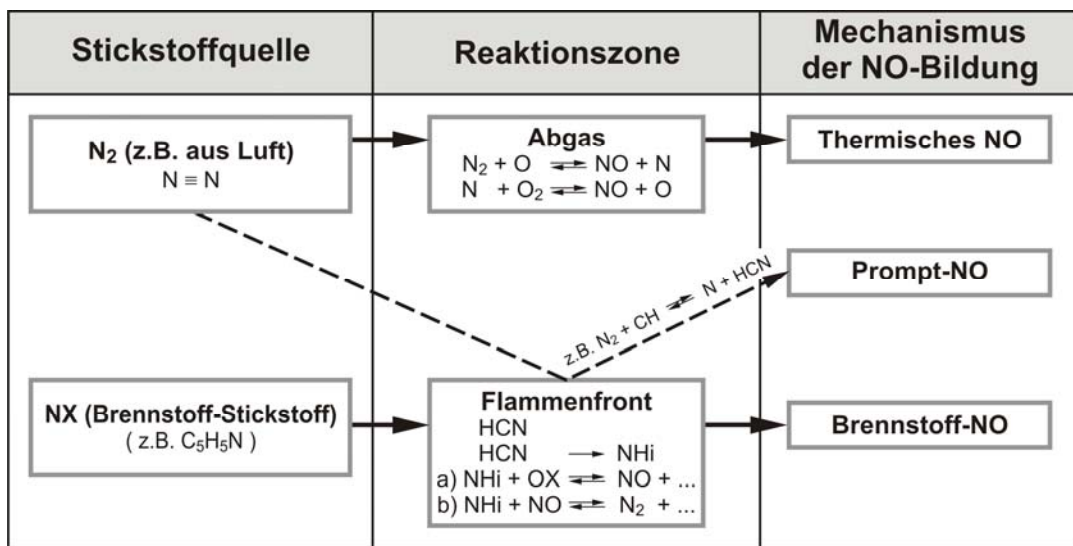


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verschiedenen Mechanismen zur NO-Bildung [DeS-81].

Als Stickstoffquellen sind zum einen molekularer Stickstoff (N_2) und zum anderen der chemisch im Brennstoff gebundene (atomare) Stickstoff zu nennen. Dieser Brennstoffstickstoff kann sowohl organischer (z.B. Amine, Amide, Pyridine) als auch anorganischer (NH_3 , HCN , NO) Herkunft sein. Bei den Reaktionsmedien, d.h. den Reaktionsorten, der NO-Bildung bzw. NO-Reduktion, ist zwischen der Flammenfront als primäre Reaktionszone und im Bereich der heißen Abgase als sekundäre Zone zu unterscheiden.

Diese drei NO-Bildungsmechanismen sind nicht unabhängig voneinander, sondern miteinander gekoppelt (siehe Abbildung 3). Je nach Stickstoffgehalt des eingesetzten Brennstoffes und den verbrennungstechnischen Bedingungen wie Flammentemperatur, Stö-

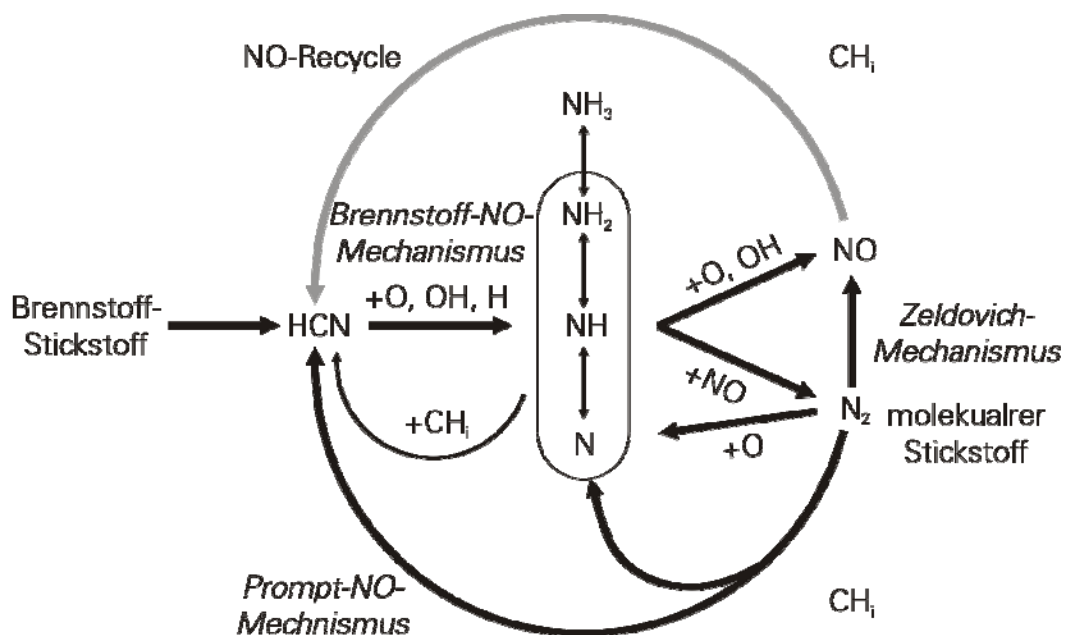


Abbildung 3: Kombination der NO-Bildungsmechanismen [Ko-90].

chiometrie und Verweilzeit kommt den Einzelmechanismen eine unterschiedliche Bedeutung zu. Bei der Abfallverbrennung mit Rost- und Wirbelschichtfeuerung sind die Mechanismen zur Bildung von thermischen und prompten NO, wie im Folgenden gezeigt wird, nur von geringer Bedeutung.

2.1.1 Thermisches NO

Der Mechanismus der sogenannten thermischen NO-Bildung wurde von *Zeldovich* entdeckt. Für diese Art der NO-Bildung ist die Konzentration an Sauerstoffatomen, die während oder nach der Verbrennung verfügbar ist, verantwortlich. Die O-Konzentration wächst infolge der Dissoziation von O₂ oberhalb von 1300 °C mit steigender Temperatur stark an. Infolgedessen steigt auch die NO-Bildungsgeschwindigkeit.

Der molekulare Stickstoff reagiert zunächst mit atomarem Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid



Das dabei entstehende Stickstoffatom reagiert dann in einer schnellen Folgereaktion mit molekularem Sauerstoff zu weiterem Stickstoffmonoxid



Insbesondere bei nahstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen ist dieser *Zeldovich-Mechanismus* um die Reaktion

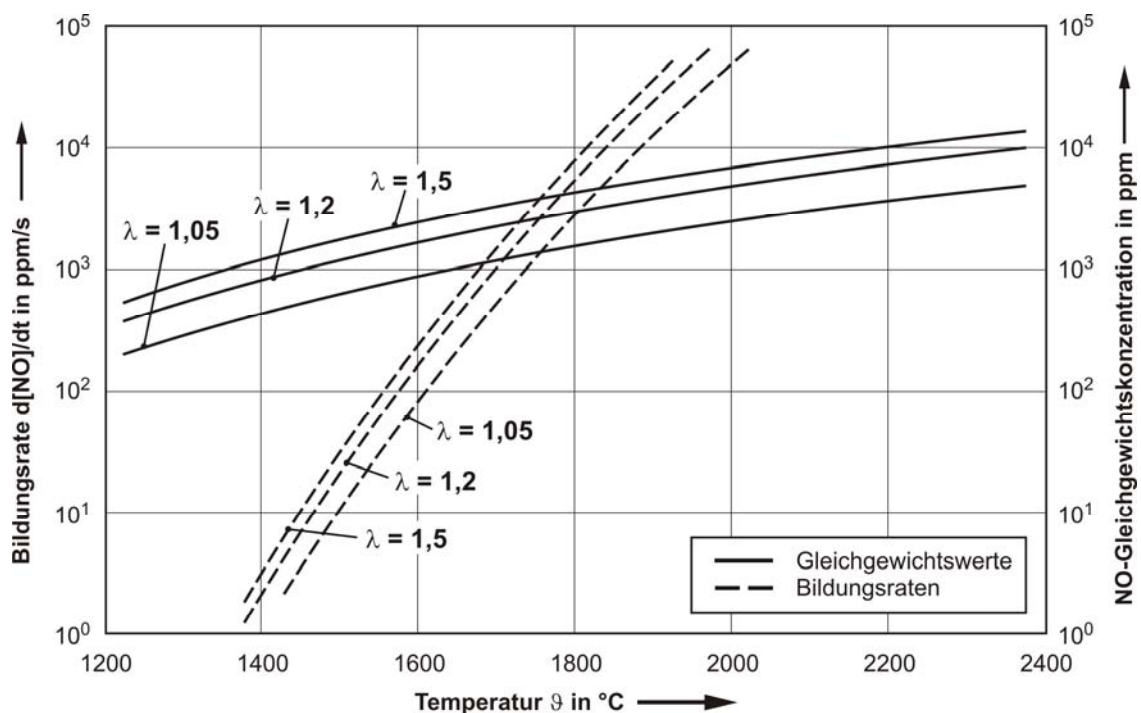


Abbildung 4: NO-Bildung nach dem Zeldovich-Mechanismus für eine Erdgasverbrennung [LeR-79].

zu erweitern. In unterstöchiometrischen Zonen bzw. in brennstoffreichen Gebieten ist diese Reaktion für die thermische NO-Bildung von maßgeblicher Bedeutung.

In Abbildung 4 sind die Bildungsraten und die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen für die Verbrennung von Erdgas mit Luft dargestellt. Dabei erkennt man zunächst, dass die Gleichgewichtskonzentrationen in den meisten technischen Verbrennungssystemen mit Temperaturen unter 1500 °C in der Regel aufgrund der geringen Verweilzeit nicht erreicht werden. Der Sauerstoffpartialdruck, der hier durch die verschiedenen Luftzahlen charakterisiert wird, spielt sowohl für die Gleichgewichtskonzentrationen als auch für die Bildungsraten im Vergleich zur Temperatur eine untergeordnete Rolle. Der große Einfluss der Temperatur liegt daran, dass die Reaktion (siehe Gleichung 1) neben der Temperaturabhängigkeit der O₂-Dissoziation selbst streng temperaturabhängig ist. Somit führen die beiden Einflüsse zu einer deutlichen Zunahme der NO-Bildung mit steigender Temperatur [KrS-84]. Es ist jedoch zu erkennen, dass bei Temperaturen unter 1500 °C die gebildete NO-Konzentration selbst bei Verweilzeiten von einigen Sekunden noch klein ist.

Zusammengefasst ergeben sich die folgenden Verbrennungsparameter als Haupteinflussgrößen für die Bildung von thermischen NO:

- Flammentemperatur,
- Sauerstoffpartialdruck in der Verbrennungszone,
- Verweilzeit in Zonen hoher Temperatur sowie
- Vermischung der Reaktionspartner.

Dementsprechend ergibt sich für das Erreichen eines niedrigen thermischen NO-Niveaus die Forderung nach einer niedrigen Bilanztemperatur im Feuerraum. Weiter wirken sich kleine Verweilzeiten und niedrige Sauerstoffpartialdrücke günstig aus. Diese Forderungen sind verfahrenstechnisch z.B. durch eine externe Abgasrückführung, Quenchen (z.B. Wassereindüsung usw.) zu realisieren [ScB-01].

Aufgrund der geringen Prozesstemperaturen von weniger als 1200 °C bei der Abfallverbrennung mit Rost- und Wirbelschichtsystemen spielt die thermische NO-Bildung nur eine untergeordnete Rolle; sie kann jedoch bei ungleichmäßigen Verbrennungsbedingungen sowie auch lokal bei sogenannten scharfen Strahlen (z.B. „Schweißbrennerflammen“ auf dem Rost oder bei Injektorstrahlen in der Nachverbrennungszone [ScB-92]) nicht vernachlässigt werden.

2.1.2 Prompt-NO

Bei sauerstoffarmer Verbrennung bzw. im sauerstoffarmen Bereich von Flammen kann über Brennstoffradikale mit molekularem Stickstoff auch NO entstehen, das sogenannte Prompt-NO. Dieser Mechanismus wurde von *Fenimore* [Fe-71] entdeckt.

Die Brennstoffradikale (z.B. C und CH_i) reagieren mit dem Stickstoff in der Luft zu CN- bzw. HCN-Radikale, wobei atomarer Stickstoff gebildet wird



Die Cyanverbindungen und die Stickstoffatome können dann zu NO oxidiert werden.

Da die Startreaktionen (Gleichungen 4 bis 6) und auch die Folgereaktionen sehr schnell ablaufen, wird dieser Mechanismus als „Promptes NO“ bezeichnet. Ähnlich wie beim thermischen NO spielt der Sauerstoffpartialdruck eine wichtige Rolle. Demgegenüber ist die Flammentemperatur wegen der niedrigen Aktivierungsenergie der Startreaktionen nicht der entscheidende Faktor. Kohlenwasserstoffradikale treten hauptsächlich im Bereich der Flammenfront auf, so dass sich die Prompt-NO-Bildung auf diese Region beschränkt. Durch die geringe Konzentration der Radikale sowie deren Konkurrenzreaktionen ist die absolute Menge an NO, die nach diesem Mechanismus gebildet wird, relativ gering.

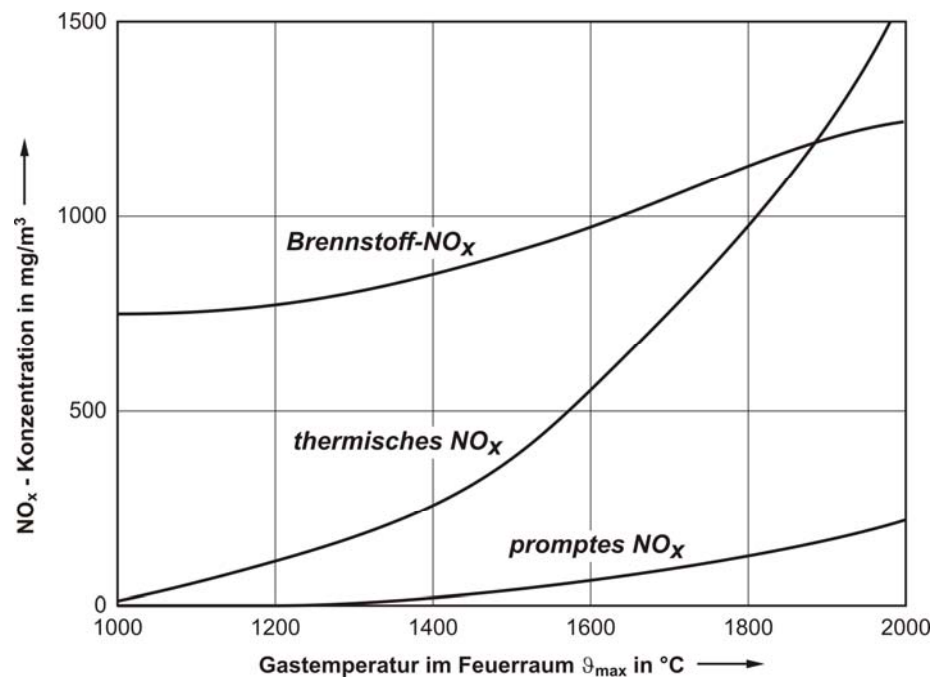


Abbildung 5: Verlauf der NO_x-Bildung in Abhängigkeit von der maximalen Gastemperatur im Feuerraum für unterschiedliche Bildungsmechanismen in einer Kohlenstaubfeuerung [ScS-85].

In Untersuchungen wurde gezeigt, dass das Prompt-NO in der Regel bei der NO-Bildung nur von untergeordneter Bedeutung ist [NöA-81]. In Abbildung 5 sind beispielhaft für eine Kohlenstaubverbrennung die unterschiedlichen NO_x-Bildungsarten in Abhängigkeit von der maximalen Feuerraumtemperatur gegenübergestellt. Daraus lässt sich abschätzen, dass für übliche Verbrennungstemperaturen der Abfallverbrennung die NO-Bildung nach dem Prompt-Mechanismus vernachlässigt werden kann.

2.1.3 Brennstoff-NO

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben und in Abbildung 5 dargestellt, spielen die Bildungsmechanismen des thermischen und prompten NO für die Abfallverbrennung mit Rost- und Wirbelschichtsystemen nur eine untergeordnete Rolle. Da die Verbrennungstemperaturen weniger als 1200 °C betragen, nimmt die Bildung des Brennstoff-NO die dominierende Rolle ein.

Enthält ein Brennstoff chemisch gebundenen Stickstoff in Form von organischen (z.B. Amide, Amine oder Nitrile) oder anorganischen Stickstoffverbindungen (z.B. NH_3), so wird bei Verbrennungsprozessen über den Brennstoff-NO-Mechanismus NO gebildet. Sowohl bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen wie Kohle, Öl usw. als auch bei stickstoffhaltigen Abfällen kommt der Bildung von NO nach diesem Mechanismus eine besondere Bedeutung zu. Heizöl enthält in der Regel 0,1 - 0,6 Ma.-% Stickstoff, Kohle 0,8 - 1,5 Ma.-% und Hausmüll 0,2 - 1,3 Ma.-% [Ba-90, ReH-95 und Hä-83].

Im Vergleich zu der $\text{N} \equiv \text{N}$ -Dreifachbindung in N_2 -Molekülen weisen die im Brennstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen niedrigere Bindungsenergien auf, sodass bereits bei Temperaturen um 800 °C das Brennstoff-NO gebildet wird [FeF-80].

homogene NO_x -Bildung

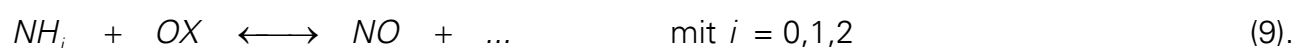
Die homogene Freisetzung des Brennstoffstickstoffs erfolgt mit der Abgabe der flüchtigen Bestandteile des Brennstoffs. Bei der homogenen Brennstoff-NO-Bildung wird NO nicht direkt aus der N-haltigen Verbindung im Brennstoff, sondern über die Oxidation von Ammoniak-Radikalen (NH_i) gebildet. Je nach Art der Stickstoffbindung entstehen diese NH_i -Radikale entweder aus der ursprünglichen Stickstoffverbindung oder über die Komponenten HCN. Die Bildung von HCN verläuft über mehrere schnelle Zerfallsreaktionen, bei denen Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffreste von der ursprünglichen Stickstoffverbindung abgespalten werden [SoB-81, ChM-86, JaK-88, JaK-89, Ja-91].

Die HCN-Abbaureaktionen zur Bildung von NH_i -Radikalen laufen sehr langsam ab und stellen demzufolge den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Bildung von NO nach dem Brennstoff-NO-Mechanismus dar [Ha-77]. Für die Umwandlung von HCN in eine Komponente der NH_i -Radikale gelten zusammenfassend folgende Reaktionsgleichungen [Ko-90, Ja-91]:

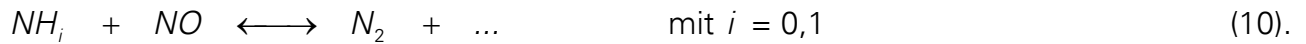


Die aus der Umsetzung von HCN je nach Stöchiometrieverhältnissen gebildeten NH_i -Radikale reagieren weiter gemäß Gleichungen 9 und 10 zu NO oder N_2 .

Dabei werden die NH_i -Radikale unter oxidierenden Bedingungen mit molekularen Sauerstoff oder O-haltigen Radikalen gemäß folgender Reaktion zu NO umgesetzt



Bei reduzierenden Bedingungen bilden NH_i -Radikale aufgrund des Sauerstoffmangels nicht NO , sondern reagieren mit einer N-haltigen Verbindung zu molekularem Stickstoff



Für die Umsetzung des im Brennstoff chemisch gebundenen Stickstoffs zu molekularem Stickstoff sind über den Brennstoff-NO-Mechanismus bei unterstöchiometrischen Bedingungen hohe Temperaturen und eine hohe Verweilzeit notwendig, da die Geschwindigkeiten der Abbaureaktionen von HCN zu NH_i gering sind.

Die Reaktionsprodukte NO und N_2 aus diesem Mechanismus können jedoch mit Kohlenwasserstoffradikalen erneut zu HCN reagieren und treten somit wieder in die Brennstoff-NO-Bildung ein (siehe Abbildung 2). Die Reaktionen von N_2 mit CH_i gehen dabei mit den Startreaktionen der Prompt-NO-Bildung einher, während NO mit CH_i nach folgender Gleichung zu HCN reagiert



Die Brennstoff-NO-Bildung ist stark von der vorliegenden Luftzahl abhängig (siehe Abbildung 6). Mit abnehmender Luftzahl verringert sich die NO -Konzentration, da bei unterstöchiometrischen Bedingungen nicht mehr genügend Sauerstoff für die Oxidation der Stickstoffverbindungen verfügbar ist. Bei niedrigen Luftzahlen werden jedoch verstärkt die Zwischenprodukte der Brennstoff-NO-Bildung, HCN und NH_3 , gebildet, die bei brennstoffreichen Bedingungen aufgrund niedriger Temperaturen und damit auch geringer Reaktionsgeschwindigkeiten nicht vollständig zu N_2 abgebaut werden. Aus der Summe von NO , HCN und NH_3 ergibt sich der TFN-Gehalt (Total Fixed Nitrogen).

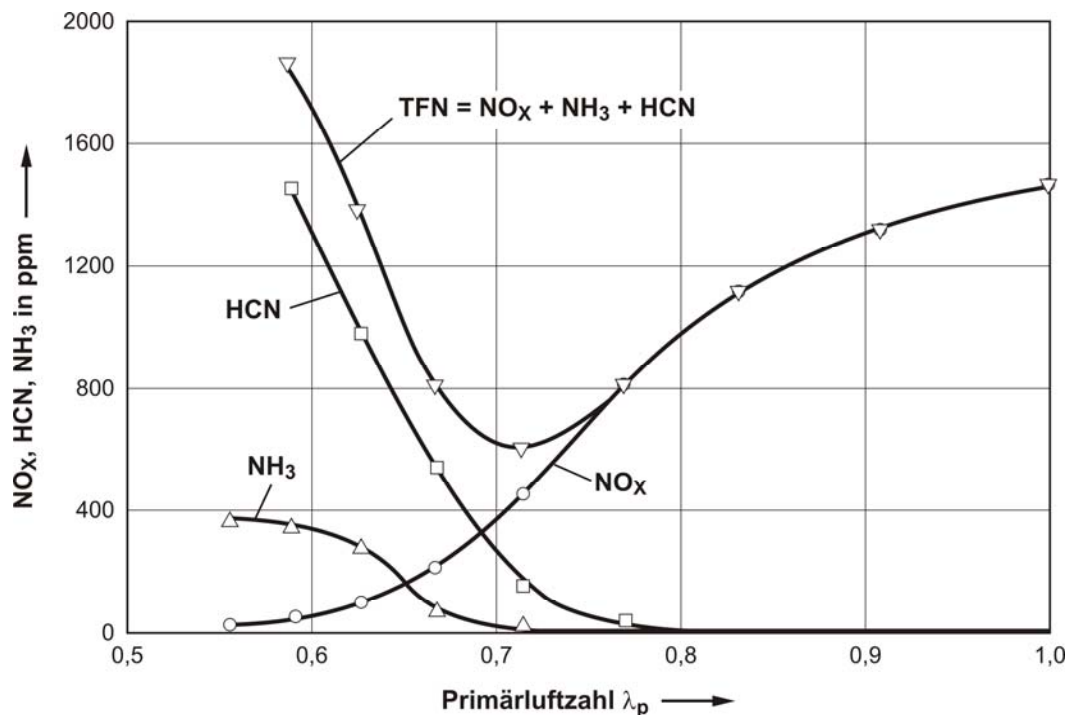


Abbildung 6: Einfluss der Primärluftzahl auf die Bildung von NO_x , HCN und NH_3 bei einer mit Methylamin (CH_3NH_2) dotierten Propan-Luft-Vormischflamme (aus [EbJ-83] nach [Kr-86]).

Im Hinblick auf N_2O -Emissionen wird bei [WaL-00, LöA-01] festgestellt, dass N_2O fast ausschließlich auf die Oxidation von HCN zurückzuführen ist, wohingegen NO aus HCN und NH_3 gebildet wird.

Bei [Dür-92] wird erwähnt, dass bei der Zusammensetzung der Brennstoffe nicht nur der Stickstoffgehalt im Brennstoff, sondern auch andere Brennstoffbestandteile für die NO_x -Bildung von Bedeutung sind. Beispielsweise wirkt Schwefeldioxid aufgrund der nachfolgenden Reaktion hemmend auf die NO-Bildung



während andere Schwefelverbindungen die NO-Bildung in der Flamme fördern. Ebenso wirkt CaO in der Asche als Katalysator fördernd auf die Umsetzung von NH_3 zu NO, was insbesondere bei der Wirbelschichtfeuerung der Fall ist, da hier Kalkstein als Additiv dem Bettmaterial zugemischt wird.

heterogene NO_x -Bildung

Bei der Verbrennung verlaufen mehrere Phasen der Stoffumsetzung. Nach der Zündung erfolgt der Brennstoffumsatz zuerst über homogene Gasphasenreaktionen, an die sich die heterogenen Gas-Feststoffreaktionen anschließen. Dabei geschieht der Ausbrand des Restkohlenstoffs. Im Vergleich zur oben beschriebenen homogenen Gasphasenreaktion erfolgt die heterogene Gasphasenreaktion über einen anderen Weg.

Neben dem überwiegenden Teil an Stickstoff, welcher bei der Entgasung bzw. Vergasung freigesetzt wird, ist die im Restkoks verbleibende Stickstoffmenge ebenfalls zu berücksichtigen. [Ep-93] nimmt an, dass dieser Teil analog zur Rate des Koksabbrandes abnimmt und gleichfalls in Form von HCN frei wird.

Für die heterogene Freisetzung ist nicht nur die chemische Reaktion der stickstoffhaltigen Komponenten, sondern auch die Diffusion von Bedeutung [Ma-93]. Der am Koks gebundene Stickstoff (-CN) reagiert mit dem Sauerstoff durch eine Chemisorption und wird anschließend zu NO desorbiert nach folgender Reaktion [Re-95]



Jedoch kann das NO im Porensystem und auf der Oberfläche des Kokspartikels reduziert werden. Die Reduktionsneigung des Partikels für NO wird vom Aufbau des Restkoks beeinflusst [WeS-76], da an der Oberfläche die folgenden heterogenen Reaktionen stattfinden können



Zudem können Reaktionen in der Gasphase stattfinden, bei denen der Pyrolysekoks als Katalysator dient. Mit dem im Laufe der Verbrennung steigenden Ascheanteil gewinnt folgende Reaktion an Bedeutung [KrS-85, Ma-93]



[Des-90] behauptet, dass bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Pyrolysekoks an-nähernd jeder Brennstoffstickstoff zu NO umgesetzt wird. Anschließend wird das gebilde-te NO zu N_2 oder N_2O reduziert [ChK-98]. Das entstehende N_2O ist im Unterschied zu N_2 instabil und zerfällt bei Temperaturen von 1000 °C in N_2 und O_2 . Bei Anwesenheit einer Koks-oberfläche wird die Zersetzungstemperatur auf 800 bis 850 °C herabgesetzt [NoC-99].

Durch die Reduktionsreaktionen kommt es bei der heterogenen Phase zu einer geringeren NO-Bildung als bei der homogenen Phase. In Abbildung 7 sind die Bildungswege von NO und N_2O über den Brennstoffstickstoff dargestellt.

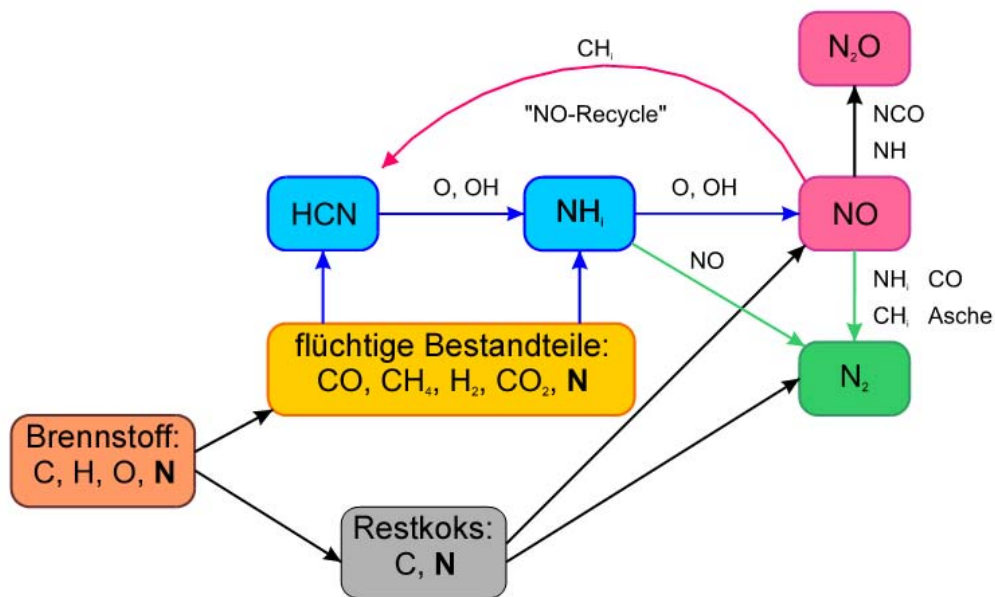


Abbildung 7: Bildungswege von NO und N_2O über den Brennstoff-Stickstoff.

Hinsichtlich der Brennstoff-NO-Bildung bei der thermischen Behandlung von Abfällen ist im Wesentlichen auf die Einstellung einer niedrigen Sauerstoffkonzentration über dem Re-aktionsweg zu achten. Dies kann z.B. durch eine Luft- oder Brennstoffstufung realisiert werden.

2.1.4 N_2O -Mechanismus

Das Distickstoffmonoxid N_2O kann direkt vom molekularen Stickstoff N_2 im Reaktionsgas über die „Dreierstoßreaktion“ gebildet werden, was erstmals von [Wo-72] entdeckt wur-de



Das Stickstoffmolekül reagiert mit Hilfe des Moleküls M als inerter Stoßparameter mit atomarem Sauerstoff bei erhöhtem Druck zu N_2O . Das bei hohen Temperaturen instabile

N_2O zerfällt größtenteils wieder zu N_2 , kann aber auch über folgende Reaktion in NO umgesetzt werden [MaP-75]



Dieser Reaktionsweg des NO ist bei niedrigen Temperaturen und sauerstoffreichen Bedingungen von Bedeutung, wenn andere Mechanismen wie die thermische oder prompte NO -Bildung eine untergeordnete Rolle spielen [Wi-10].

Ein wesentlicher Anteil des N_2O kommt aus dem im Brennstoff gebundenen Stickstoff. Nach [KrL-94] entsteht das N_2O hauptsächlich über die folgenden Reaktionen in der homogenen Gasphase



Die Gleichung 20 ist dabei die bedeutendste Reaktion, wobei das NCO sowohl homogenen als auch heterogenen Ursprung haben kann. Nach [DeS-99] bildet sich das NCO über die folgende heterogene Reaktion



aus dem am Kohlenstoff gebundenen Stickstoff (CN). Die homogene Bildung des NCO erfolgt über den HCN -Bildungspfad mit folgenden Reaktionen



Die Bildung des N_2O hängt nicht nur von der HCN -Menge ab, die aus dem Brennstoffstickstoff stammt, sondern auch von der Temperatur. Hohe N_2O -Emissionen sind nur in Feuerungen mit niedrigen Verbrennungstemperaturen relevant (bis ca. 900 °C), wie z.B. Wirbelschichtfeuerung, da das N_2O bei höheren Temperaturen wieder zerfällt (über die Gleichung 18 und folgende Reaktionen [Wi-10])



Sowohl bei dem heterogenen als auch bei dem homogenen Bildungsprozess des N_2O ist die umgebende Atmosphäre entscheidend. Ein hoher Sauerstoffpartialdruck fördert die Bildung des N_2O , da dadurch die Bildung des NCO über die Reaktionen (Gleichungen 21 und 22) gefördert wird. Erhöhte Konzentrationen von Wasserstoffverbindungen, die über die flüchtigen Bestandteile freigesetzt werden, hemmen hingegen die N_2O -Bildung [Ver-02]. Die Neigung zur Bildung von N_2O kann in diesem Zusammenhang aus dem Verhältnis des Anteils von Wasserstoff- zu Stickstoffatomen in den flüchtigen Bestandteilen

des Brennstoffs abgeleitet werden [Nar-92]. Je höher das Verhältnis von flüchtigen H zu flüchtigen N ist, desto weniger N_2O wird gebildet.

Da die N_2O -Emission bei der Abfallverbrennung mit einer Wirbelschichtfeuerung eine signifikante Rolle spielt, werden die Minderungsmaßnahmen dazu getrennt in Kapitel 3 beschrieben.

2.2 NO_x -Abbaumechanismen

Grundsätzlich werden bei der NO_x -Minderung zwei Kategorien unterschieden, die Primär- und Sekundärmaßnahmen. Primärmaßnahmen zielen darauf ab, die Entstehung von Stickstoffoxiden bei dem Verbrennungsprozess weitestgehend einzuschränken, indem auf die wesentlichen Bildungsbedingungen (Haupteinflussgrößen) wie Sauerstoffangebot, Verbrennungstemperatur sowie die Verweilzeit im Bereich hoher Temperatur, Einfluss genommen wird.

Beim Einsatz von Primärmaßnahmen ist zu berücksichtigen, dass nicht nur die NO_x -Emissionen, sondern auch die Emissionen anderer Schadstoffe im Abgas, wie z.B. CO, durch eine veränderte Prozessführung beeinflusst werden können.

Reichen die verbrennungstechnischen Primärmaßnahmen zur Stickstoffminderung nicht aus, müssen sogenannte Sekundärmaßnahmen angewendet werden. Die Sekundärmaßnahmen sind aber in der Regel im Vergleich zu den Primärmaßnahmen mit einem höheren Aufwand an Investitions- und Betriebskosten verbunden.

Sekundärmaßnahmen beinhalten alle Minderungsverfahren, die die im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide reduzieren. Dabei lassen sich die NO_x -Abbaumechanismen in oxidative und reduktive Verfahren einteilen. Das reduktive Verfahren kann wiederum in die selektive katalytische und selektive nicht-katalytische Entstickung unterteilt werden.

2.2.1 Primärmaßnahmen

Entsprechend der im vorangegangenen Kapitel genannten Entstehungsbedingungen von Stickstoffoxiden in Flammen haben Primärmaßnahmen folgende Ziele [ScB-01]:

- Verringerung des verfügbaren Sauerstoffs in der Reaktionszone,
- Absenkung der Verbrennungstemperatur,
- Vermeidung von Spitzentemperaturen durch gleichmäßige und schnelle Vermischung der Reaktionspartner in den Flammen,
- Verringerung der Verweilzeit bei hohen Temperaturen sowie
- Reduktion bereits gebildeter Stickstoffoxide am Flammenende.

Ausgehend von diesen Zielsetzungen ergeben sich in der Praxis die folgenden vier wirksamen Primärmaßnahmen zur NO_x -Minderung, die auch miteinander kombiniert eingesetzt werden:

- Luft- bzw. Oxidationsmittelstufung,
- Brennstoffstufung,
- Abgasrückführung sowie
- Beeinflussung der Verweilzeit und des Verweilzeitverhaltens (Vermischung).

Bei der *Luftstufung* wird in der ersten Reaktionsstufe nur eine Teilluftmenge zugegeben, sodass sich aufgrund des unterstöchiometrischen Verhältnisses von Brennstoff und Luft reduzierende Bedingungen einstellen. Damit werden die durch den Brennstoff eingetragenen Stickstoffverbindungen, welche über den Brennstoff-NO-Mechanismus zu NO reagieren würden, nicht oxidiert und bei entsprechend hohen Temperaturen, d.h. bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, zum molekularen Stickstoff umgesetzt. Dabei entstehen die Zwischenverbindungen HCN und NH_3 sowie deren Radikale, die in der zweiten Stufe weiter reagieren. In der zweiten Reaktionsstufe wird dann die restliche für den vollständigen Ausbrand benötigte Luft zugegeben.

Bei der Luftstufung ist jedoch nicht nur die Stöchiometrie in der ersten Stufe sondern auch der Ort der Luftstufung entlang des Reaktionsweges zu beachten, da mit dem Ort der Sekundärluftzugabe die Verweilzeit in der ersten Stufe festgelegt wird. Wenn die Luftzugabe der zweiten Stufe zu früh stattfindet, d.h. die Verweilzeit in der ersten Stufe zu gering ist, kann die NO_x -Bildung sogar im Vergleich zur ungestuften Verfahrensweise erhöht werden.

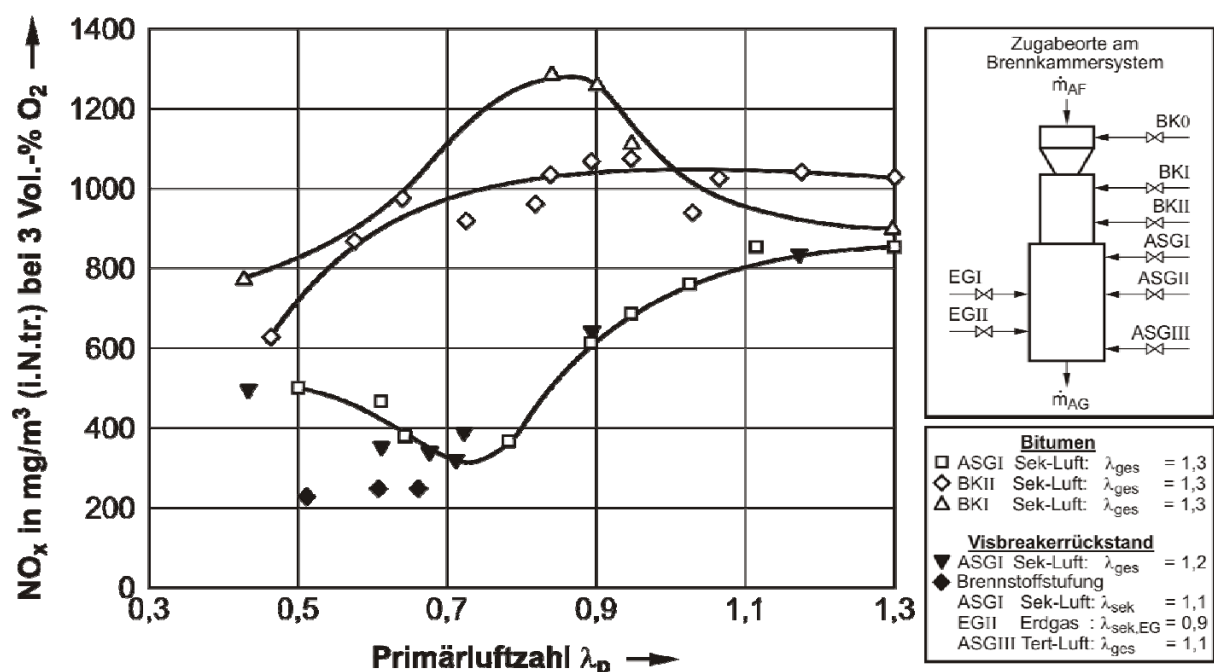


Abbildung 8: Einfluss der Primärluftzahl, des Zugabeortes der Sekundärluft und der Brennstoffstufung auf die NO_x -Emissionen bei Bitumen und Visbreakerrückständen [MaJ-91].

Dies wird in Abbildung 8 für die NO_x -Minderung bei flüssigen Brennstoffen dargestellt. Bei den Untersuchungen mit Bitumen wird zuerst die Sekundärluft an der Zugabestelle *BK I* zugegeben, sodass sich hierbei bei einer Primärluftzahl von 0,8 bis 0,9 ein Maximum ausbildet. Wird die Zugabe der Sekundärluft weiter vom Brenner entfernt (Zugabestelle *BK II*), ist das Maximum weniger stark ausgebildet und im dritten Fall (Zugabestelle *ASG I*) wird ein ausgeprägtes Minimum erzielt.

Bei der *Brennstoffstufung* werden in der ersten Stufe nahstöchiometrische Bedingungen eingestellt, sodass bereits gebildetes NO zu N_2 reagiert. In der zweiten Stufe wird Sekundärbrennstoff wie z.B. Erdgas oder auch die gleiche Brennstoffart wie in der ersten Stufe, zugeführt. Die bei der Zugabe von Sekundärbrennstoff sehr schnell gebildeten CH_i -Radikale reduzieren das gebildete NO zu HCN , welches sich in einer zweiten Reaktion weiter zu NH_i umwandelt. Demzufolge wird der Recycle-Mechanismus (siehe Abbildung 3 und Gleichung 11) über die CH_i -Zugabe verstärkt. Der vollständige Ausbrand erfolgt dann in der dritten Stufe durch weitere Luftzufuhr bei möglichst niedrigen Temperaturen, damit die Bildung von thermischen- NO unterdrückt wird.

Die Brennstoffstufung wird aufgrund der verfahrenstechnischen Einschränkungen in Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken selten angewendet.

Eine weitere mögliche Primärmaßnahme zur NO_x -Minderung ist die *Abgasrezirkulation* bzw. *Abgasrückführung*. Bei der Abgasrückführung lässt sich die interne und externe Rezirkulation unterscheiden. Bei der internen Abgasrückführung werden durch die Strömungsführung innerhalb der Verbrennungsanlagen Abgase in den Flammenbereich zurückgesaugt. Eine solche Rezirkulation kann durch eine Anpassung der Brennergeometrie, wie z.B. durch Verdrallung der Verbrennungsluft, hervorgerufen werden. Bei diesen Brennern tritt die Verbrennungsluft verdrallt in den Feuerraum ein, sodass in der Mitte der Flamme ein Unterdruck erzeugt wird und damit ein rückfließender Abgasstrom entsteht. Im Gegensatz dazu werden bei einer externen Abgasrezirkulation kalte Abgase vom Ende der Feuerung abgesaugt und an bestimmten Zugabestellen und in definierter Menge wieder in den Feuerraum eingebracht. Durch die Rückführung von Abgasen wird der Inertgasanteil im Feuerraum erhöht, was zu einer Absenkung von Sauerstoffpartialdruck und Spitzentemperaturen sowie zu einer Vergleichmäßigung der Verbrennung führt. Auf diese Weise wird insbesondere die thermische- NO -Bildung unterdrückt. Für die Brennstoff- NO -Bildung kann aber keine bedeutende Auswirkung ermittelt werden [Fe-91].

Bei der Gestaltung der Prozessführung ist auch das *Mischungsverhalten* der einzelnen Reaktionspartner von Bedeutung. Erfolgt diese gezielt, können Temperaturen, örtliche Stöchiometrie sowie die Verweilzeit beeinflusst werden [Lu-10].

Weiter ist das Reaktorverhalten (Kolbenströmer- und Rührkessel-Reaktorcharakteristik) in Verbindung mit der NO -Bildung und -Reduktion von Bedeutung. Je nachdem, ob es sich um eine Bildung von NO handelt, wie z.B. bei hohen Temperaturen und überstöchiometrischen Verhältnissen oder um eine Reduktion, wie z.B. bei unterstöchiometrischen Verhältnissen, können Rührkessel-Reaktorcharakteristik oder Kolbenströmer-Reaktorcharakteristik besser geeignet sein, ein niedrigeres NO -Niveau zu erhalten (siehe [KI-91]).

Die Durchführung bzw. Realisierung der hier erwähnten Primärmaßnahmen zur NO_x -Minderung sind außerdem noch von der Feuerungsart abhängig, d.h. die Primärmaßnahmen werden z.B. bei der Rostfeuerung technisch anders ausgeführt als bei z.B. einer Wirbelschichtfeuerung. Im Kapitel 3 wird deshalb auf die in Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken häufig eingesetzte Rostfeuerung eingegangen, um die Besonderheiten beim Einsatz von Primärmaßnahmen darzustellen.

Die Wirksamkeit der Primärmaßnahmen ist von vielen Feuerungsparametern und Brennstoffeigenschaften abhängig. Die Intensivierung der Bemühungen, die Bildung von Stickstoffoxiden während der Verbrennung durch Primärmaßnahmen zu reduzieren, wird dadurch eingeschränkt. Wenn die geforderte NO_x -Emissionsbegrenzung nicht durch betrieblich tragbare Primärmaßnahmen erreicht werden kann, müssen Sekundärmaßnahmen angewandt werden.

2.2.2 Sekundärmaßnahmen

Bei den Sekundärmaßnahmen werden die im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide in Stoffe umgewandelt, die schadlos in die Umgebung abgegeben werden können oder für die eine Weiterverwertung möglich ist.

Aus der Natur der Stickstoffoxide, insbesondere des bei der Verbrennung gebildeten Stickstoffmonoxid (NO), ergeben sich zwei Möglichkeiten zu deren Entfernung aus Abgasen:

- Reduktionsverfahren:

NO wird zu molekularem Stickstoff reduziert, wobei NH_2 -Radikal-bildende Stoffe (z.B. Ammoniakwasser und Harnstofflösung) als Reduktionsmittel zur Sauerstoffaufnahme eingesetzt werden. Dabei wird zwischen der nichtkatalytischen (SNCR) und der katalytischen Reduktion (SCR) unterschieden.

- Oxidationsverfahren:

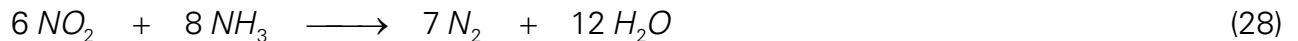
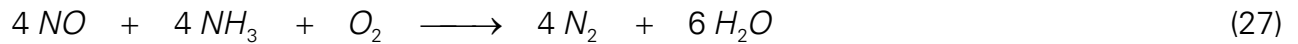
NO wird zunächst durch Oxidation zu NO_2 überführt, welches mit Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure bzw. zu Nitriten und Nitraten bei Anwesenheit von alkalisch reagierenden Stoffen, wie Ammoniak (NH_3) oder Calciumhydroxid, reagiert. Die Nitrite lassen sich durch Oxidation in Nitrate überführen. Durch Trocknung und Filterung können die entstandenen Nitrate abgeschieden werden.

Eine Übersicht über weitere mögliche Sekundärmaßnahmen zur NO_x -Minderung ist in [Th-05] zu finden.

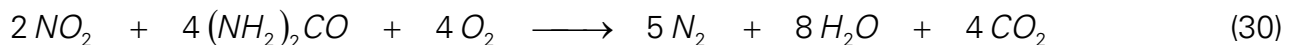
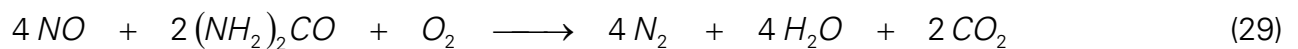
Während sich von den oxidativen Verfahren bislang keines in der Praxis der Kraftwerkstechnik durchgesetzt hat, zählen die beiden Reduktionsverfahren bereits zum Stand der Technik [BeG-09].

Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR-Verfahren)

Das SNCR-Verfahren wird in Abfallverbrennungsanlagen seit etwa 20 Jahren angewendet. Dabei wird das Reduktionsmittel Ammoniakwasser oder Harnstofflösung $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ in den Feuerraum im Temperaturbereich zwischen 850 bis 1100 °C je nach Abgaszusammensetzung eingedüst. Die aus der Verbrennung stammenden NO_x reagieren mit dem Reduktionsmittel zu molekularem Stickstoff und Wasser. Hauptsächlich laufen folgende Reaktionen beim Einsatz von Ammoniakwasser



und Harnstofflösung



ab.

Oberhalb des obengenannten Temperaturfensters wird in zunehmendem Maße Ammoniak oxidiert, mit der Folge erhöhter NO_x -Emissionen:



Bei Temperaturen unter 850 - 1100 °C verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch erhöhter Ammoniak-Schlupf entsteht. Dadurch kann es im Verlauf des weiteren Abgasweges zur Bildung von Ammoniaksalzen kommen, was wiederum zu Sekundärproblemen führen kann. Der NH_3 -Schlupf sollte deshalb möglichst gering gehalten werden.

Wichtig für eine hohe Reduktionsleistung des SNCR-Verfahrens sind folgende Bedingungen:

- gute Durchmischung der Abgase mit dem Reduktionsmittel,
- Eindüsung des Reduktionsmittels bei optimaler Temperatur in allen Lastbereichen der Verbrennung sowie
- Einhaltung von gewissen Mindestverweilzeiten.

Da sich diese Forderungen in Altanlagen bzw. bestehenden Anlagen meistens nicht optimal realisieren lassen, liegen entweder die NO -Reduktionsraten sehr niedrig, oder es ist für einen akzeptablen Reduktionsgrad ein hohes Reduktionsmittel/ NO_x -Verhältnis erforderlich.

Selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren)

Bei SCR-Verfahren reagieren Stickstoffoxide ebenfalls in oxidierender Atmosphäre bei Anwesenheit von Ammoniak zu molekularem Stickstoff und Wasser. Katalytische Materialien setzen die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion herab, sodass die NO_x -Reduktion durch Anwesenheit des Katalysators auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen stattfindet.

Die wesentlichen Reaktionen sind ähnlich wie bei SNCR-Verfahren (siehe Gleichungen 27 - 28). Es sind jedoch noch unerwünschte Nebenreaktionen am Katalysator möglich, wie z.B.



Überschüssiger Ammoniak reagiert mit Schwefeltrioxid zu Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumsulfat:

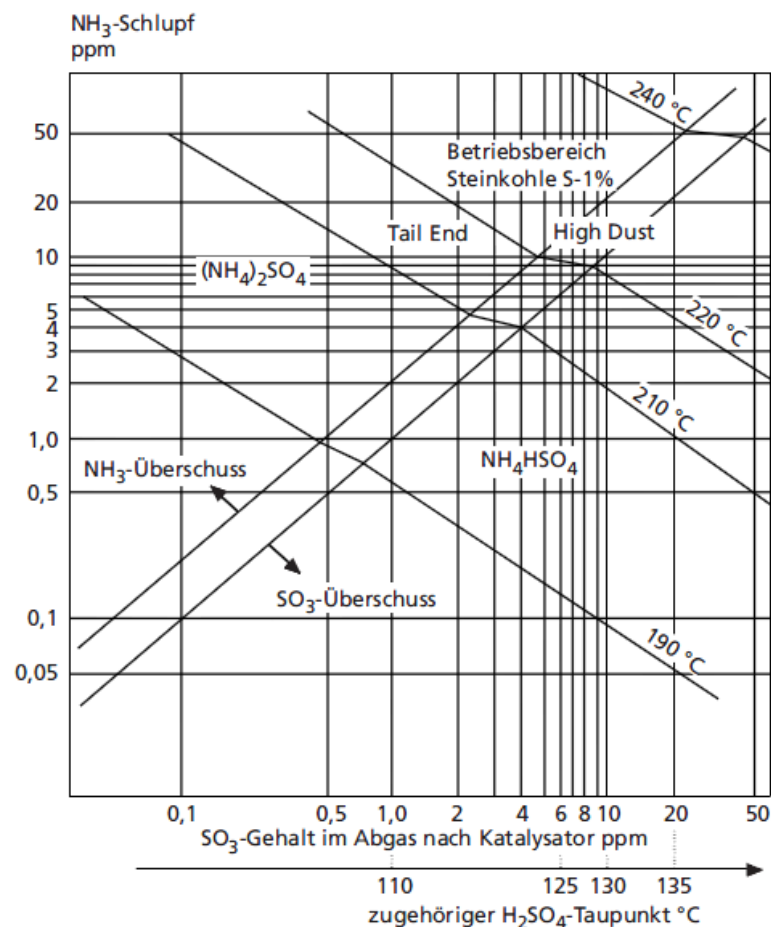
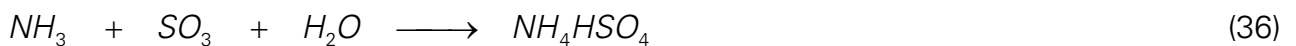


Abbildung 9: Bildungstemperaturen von Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumsulfat in Abhängigkeit von der NH_3 - und SO_3 -Konzentration im Abgas [Ve-98].

Die Bildung von Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumsulfat ist von der Abgastemperatur und der NH_3 - und SO_3 -Konzentration im Abgas abhängig (siehe Abbildung 9).

Eine weitere Nebenreaktion ist die Bildung von Ammoniumchlorid. Es bildet sich bei Temperaturen unter 140°C über folgende Reaktion



Die Ammoniumsalze (Gleichungen 35 - 37) können bei Unterschreitung bestimmter Temperaturen zu erheblichen Ablagerungen im Katalysator und in den nachgeschalteten Komponenten, wie z.B. Wärmeübertrager, führen (insbesondere Ammoniumhydrogensulfat). Durch die Versalzung bzw. Ablagerung werden die aktiven Oberflächen des Katalysators verringert, sodass seine Reduktionsaktivität absinkt. Um die aktiven Flächen wieder freizulegen, muss eine Regenerierung des Katalysatormaterials durchgeführt werden.

Je nach Betriebstemperatur des Katalysators unterscheiden sich Hoch- und Niedertemperatur-Katalysatoren. Die Betriebstemperatur wird von der Zusammensetzung der Katalysatormaterialien beeinflusst.

Für SCR-Katalysatoren können folgende Materialien verwendet werden [Ba-90]:

- Titandioxid, Aluminium- oder Siliziumoxide als poröse Grundmaterialien (Zeolithe),
- Beimischung von Vanadiumpentoxid, Molybdänoxiden und Wolframoxiden als aktive Substanzen oder oxidative sowie sulfatische Mischungen von Eisen, Mangan und Kupfer oder andere Metalloxide.

In welchem Temperaturbereich der SCR-Katalysator eingesetzt werden kann, hängt von der Schaltung des Abgasreinigungsverfahrens ab. Auf diese wird in Kapitel 3 näher eingegangen.

Wenn sich die Zusammensetzung der aktiven Substanzen (Metalloxide) in einem Katalysator verändert, kann dieser die gewünschten Reaktionen nicht mehr optimal unterstützen. Die Aktivität des Katalysators lässt nach. Dieser Prozess wird als Vergiftung des Katalysators bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine chemische Reaktion von „Giften“ mit dem

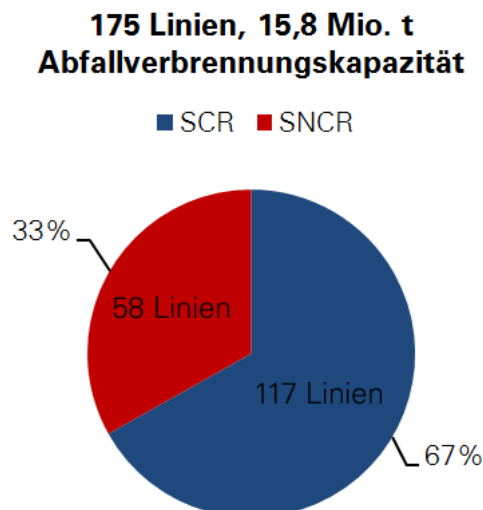


Abbildung 10: SCR-Anlagen in deutschen Hausmüllverbrennungsanlagen [Scha-08].

aktiven Material des Katalysators. Gifte sind z.B. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Arsen, Blei, Chloride oder Fluoride, die deshalb durch vorgeschaltete Systeme auf sehr niedrige Konzentrationen reduziert werden müssen [Fu-09].

Bei Abfallverbrennungsanlagen hat das SCR-Verfahren einen Marktanteil von etwa 67 % (siehe Abbildung 10). Ein wesentlicher Grund des gegenüber dem SNCR-Verfahren höheren Anteils ist darin zu sehen, dass zunächst keine ausreichenden Erfahrungen mit dem SNCR-Verfahren vorlagen, was die Genehmigungsverfahren erschwerte und unkalkulierbar in die Länge zog. Den Betreibern war eine zügige Genehmigung jedoch in der Regel wichtiger als die Wirtschaftlichkeit, weshalb sie sich zumeist für das SCR-Verfahren entschieden haben, bei dem der geringere Widerstand im Genehmigungsverfahren zu erwarten war.

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

Aus den Jahresmittelwerten von Abfallverbrennungsanlagen ist tendenziell zu entnehmen, dass die Anlagen, die mit SCR-Technik ausgerüstet sind, durchgängig mit NO_x -Reingaswerten von $< 80 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ betrieben werden. NO_x -Reingaskonzentrationen von kleiner $40 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ sind eher selten zu finden. Bei einer NO_x -Rohgaskonzentration von $400 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$, die für Abfallverbrennungsanlagen typisch ist, würden $< 40 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ aber dem angestrebten Reduktionsgrad von $> 90 \%$ entsprechen. Die bekannten NO_x -Reingaskonzentrationen für Abfallverbrennungsanlagen, die mit SNCR-Verfahren ausgerüstet sind, liegen in der Regel bei etwa $180 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ oder manchmal auch knapp unter $150 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ [VdH-08].

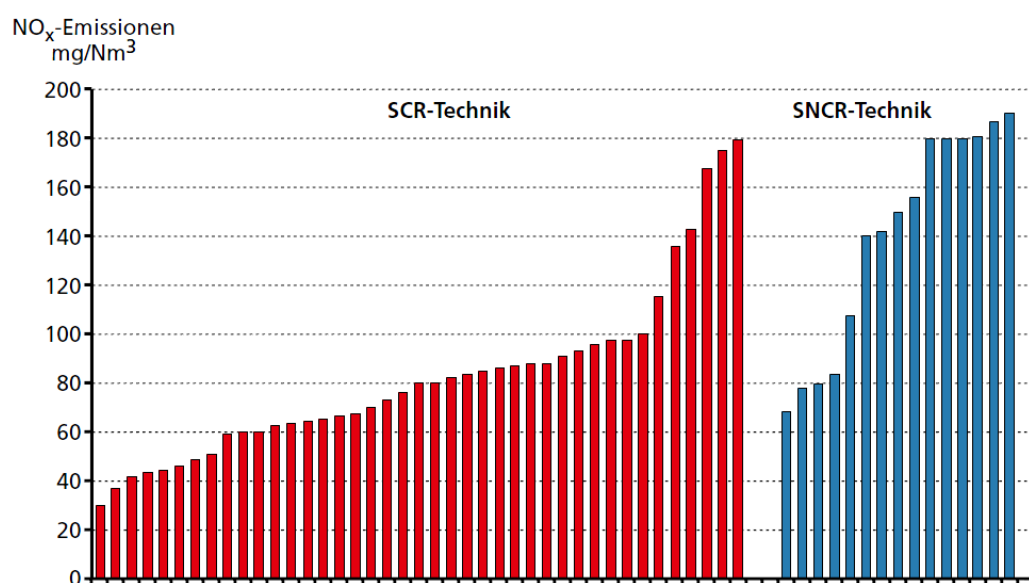


Abbildung 11: NO_x -Emissionen beim Einsatz von SCR- und SNCR-Technik in der Abfallverbrennung [La-08].

In Abbildung 11 sind die NO_x -Emissionen beim Einsatz von SCR- und SNCR-Verfahren in Abfallverbrennungsanlagen. Aus diesem Diagramm wird deutlich, dass die Abfallverbrennungsanlagen mit SCR-Verfahren in der Regel die neue Anforderung - 100 mg/ Nm^3 tr. NO_x (angegeben in NO_2) als Tagesmittelwert - relativ problemlos erfüllen können [La-08]. Eine gleiche Schlussfolgerung für die Anlagen, die mit SNCR-Verfahren ausgestattet sind, kann hierbei nicht gezogen werden. Allein aus diesen Daten kann man jedoch keine Aussage darüber treffen, ob mit diesen Anlagen bessere NO_x -Reduktionsgrade möglich sind und welches Potential die SNCR-Technik insgesamt bietet.

Die jüngsten Fachbeiträge wie [VdH-08], [Rey-08] und [Rey-09] hatten bereits gezeigt, dass das moderne SNCR-Verfahren die neuen NO_x -Grenzwerte von 100 mg/ Nm^3 tr. NO_x und 10 mg/ Nm^3 tr. NH_3 einhalten kann. Die vorgenommenen Optimierungsmaßnahmen und das Weiterentwicklungspotential des SNCR-Verfahrens werden in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

3 NO_x-Minderungsmaßnahmen in Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken

Bei der Realisierung der thermischen Abfallbehandlung bestimmen einerseits die Abfallstoffe die in Frage kommenden Feuerungssysteme, andererseits legen diese wiederum das mögliche Niveau der Haupteinflussgrößen und deren Steuermöglichkeiten längs des Reaktionsweges zumindest teilweise fest [ScB-01].

Für die thermische Behandlung von stückigen Haushaltsabfällen, Ersatzbrennstoffen und Abfallholz werden häufig Rostsysteme eingesetzt. Die Wirbelschichtfeuerung ist das übliche Verfahren zur Verbrennung von Klärschlamm, das vermehrt auch für Ersatzbrennstoffe eingesetzt wird. Nicht klassifizierte Brennstoffe wie Haus- und Gewerbemüll müssen jedoch vor der Verbrennung vorsortiert und zerkleinert werden, da die Wirbelschicht nur Stoffe mit begrenzter Größe in der Schwebe halten kann.

Im Rahmen dieser Studie werden die NO_x-Minderungsmaßnahmen überwiegend bei der Rostfeuerung hinsichtlich der weiteren Grenzwertabsenkung betrachtet. Wegen der N₂O-Problematik bei der Verbrennung mit niedrigen Temperaturen wird darüber hinaus kurz auf die N₂O-Minderungsmaßnahmen bei der Wirbelschichtfeuerung eingegangen.

3.1 Primärmaßnahmen bei Rostsystemen

Die Ausführung der Primärmaßnahmen zur Entstickung und der SNCR-Technik, die ebenfalls im Feuerraum zum Einsatz kommt, wird vom verwendeten Feuerungssystem erheblich beeinflusst. Die nachfolgenden Darstellungen zu Primärmaßnahmen beziehen sich zunächst auf Rostsysteme, sind aber prinzipiell auch auf Wirbelschichtsysteme übertragbar. Auf spezielle Aspekte bei Wirbelschichtsystemen wird getrennt in einem weiteren Kapitel eingegangen.

Das Rostsystem besteht in der Regel aus einer Trägerkonstruktion, in dem sich im unteren Teil die Unterwindzonen mit den Rostdurchfalltrichtern befinden und darüber die gemauerten feuerfesten Seitenwände aufliegen. Dazwischen angeordnet liegt der Rostbeleg aus einzelnen zusammengesetzten Roststäben, Rostwalzen, Stahlbändern oder dergleichen. Nach vorn wird das Rostsystem durch die Abfallaufgabe begrenzt. Am Ende des Rostes befindet sich der Ascheabzug. Der Ascheaustrag kann nass oder trocken erfolgen. Oberhalb des Rostes schließt sich der Feuerraum mit dem Übergang zur Nachverbrennungszone an. Dort befinden sich sowohl die Sekundär- und Tertiärluftzugabe sowie die Stützbrenner, die je nach Gegebenheiten die Einhaltung der Mindestverbrennungstemperatur (> 850 °C nach 17. BImSchV) gewährleisten.

Beim Rostsystem strömt das primäre Reaktionsgas (i.d.R. Luft) direkt zwangsweise durch das Bett von unten nach oben. Damit stellen sich entsprechend intensive Vermischungs-

und Reaktionsbedingungen zwischen Brennstoff und Reaktionsgas ein. Anhand des Bewegungscharakters der Rostelemente werden folgende Rosttypen unterschieden:

- Wanderrost,
- Walzenrost,
- Vorschub- und
- Rückschubrost.

Von der Gasstromführung unmittelbar über dem Rost her sind Gleich-, Gegen- und Mittelstromführung zu unterscheiden (siehe Abbildung 12). Für die Wirkungen auf NO_x -Minderung mittels der Strömungsführung ist auf [VoM-96] und [BeS-98] zu verweisen.

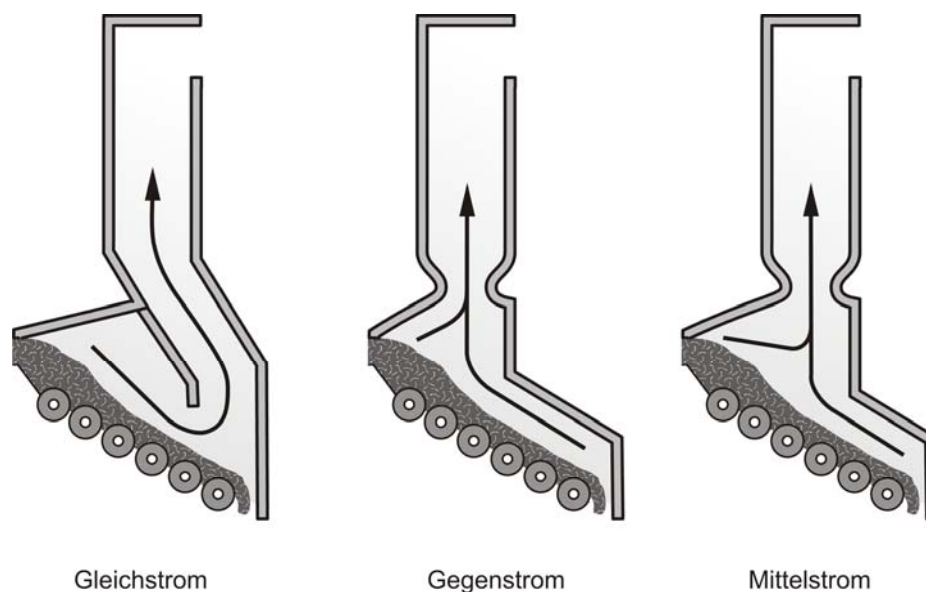


Abbildung 12: Gasstromführung bei Rostsystemen [ScB-01].

Auf einem Rost wird der Feststoff durch Trocknung, Entgasung, Vergasung und Ausbrand behandelt. Diese Teilprozesse können längs des Reaktionsweges durch verschiedene Maßnahmen beeinflusst werden (siehe Abbildung 13). Daraus ergibt sich der Vorteil, dass bei ständig sich ändernder Zusammensetzung, Menge und Reaktionsverhaltens des Abfalls, entsprechende Anpassungen und Regelungen auch während des Betriebs möglich sind. Zu nennen sind vor allem:

- Änderung der Primärluftverteilung (5 Zuführungen in Abbildung 13) und Primärluftmassenstrom,
- Änderung der Rostelementgeschwindigkeit (Transportgeschwindigkeit) zur Änderung von Verweilzeit und Verweilzeitverhalten im Bett,
- Steuerung der Betthöhe zusätzlich über die Geschwindigkeit der Beschickung,
- Zugabe von Zusatzstoffen auf das Bett (z.B. Kalkprodukte zur Behandlung von Schadstoffen und zur Aschebeeinflussung),
- Steuerung der Austragswalze.

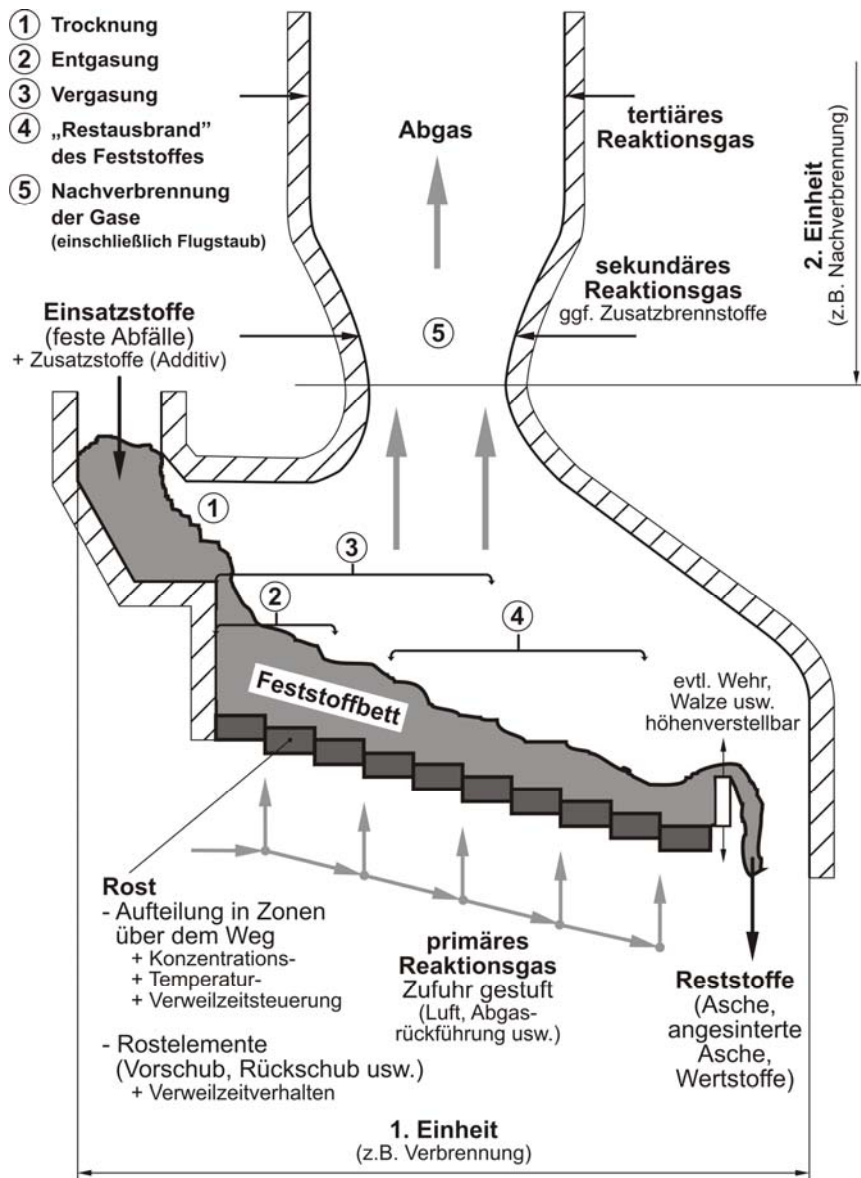


Abbildung 13: Feststoffumsatz auf einem Rost [ScSc-93].

3.1.1 Luftstufung

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, spielt die Bildung von Brennstoff-NO bei der Abfallverbrennung die bedeutendste Rolle. Entsprechend Abbildung 6 geht die NO-Emission bei Luftmangel in einer Flamme auf sehr niedrige Werte zurück.

Das klassische Verbrennungs-Nachverbrenungsverfahren mit Rostsystem kann hinsichtlich der Prozessführung in zwei Einheiten aufgeteilt werden (siehe Abbildung 14). Über die Rostlänge (1. Einheit) wird die Zugabe von Primärluft für den Feststoffumsatz gestuft. In der Nachverbrenungszone (2. Einheit) erfolgt der Ausbrand von Gas und Staub mit Sekundär- und Tertiärluft. Bei der Luftstufung werden geringe NO_x -Emissionen hauptsächlich durch angepasste Verbrennungsbedingungen zu Beginn der ersten Einheit, d.h. durch unterstöchiometrische Verhältnisse, hervorgerufen. Weiterhin ist eine zonenübergreifende

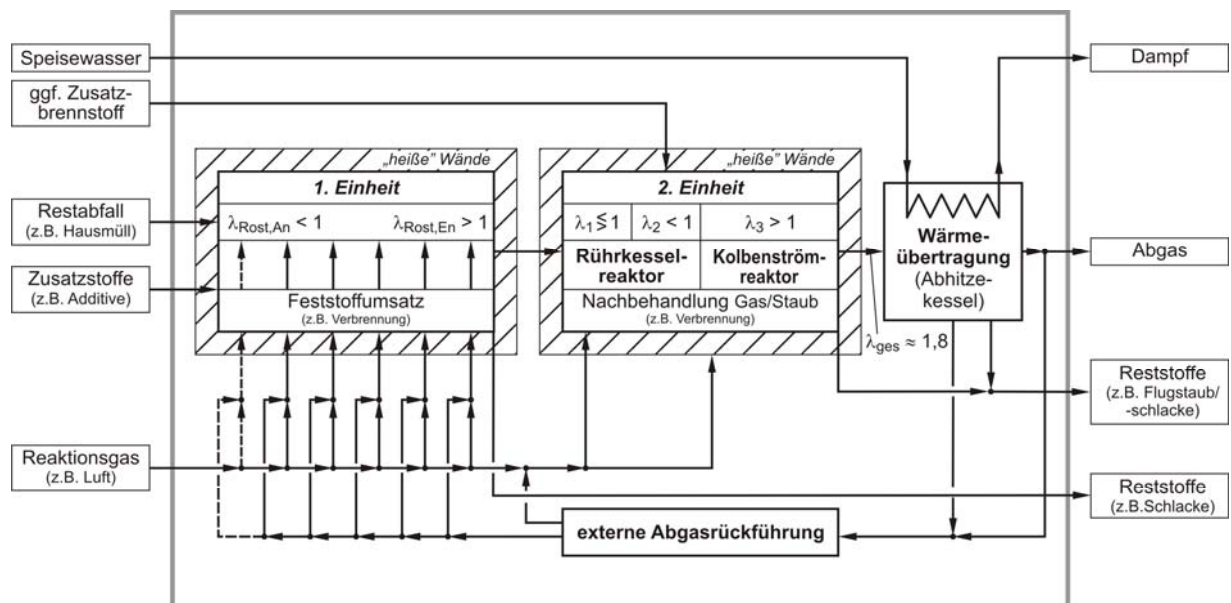


Abbildung 14: Schematische Darstellung der getrennten Prozessführung bei stückigen Abfällen [ScB-91] (bearbeitet).

Vermischung der Gase zu verhindern, damit keine NH_3 -Radikale direkt in die Oxidationszone gelangen und zu NO reagieren [Zu-02].

Für den vollständigen Ausbrand des Feststoffes muss jedoch die Primärluft in der Ausbrandzone auf dem Rost überstöchiometrisch sein. D.h. die Luftzahl variiert entlang der Rostlänge mittels mehrerer Zuführungen von unter- zu überstöchiometrischen Verhältnissen. In der Regel hat die Primärluft auch die Aufgabe, die Rostelemente zu kühlen. Um sie vor Überhitzung zu schützen, ist häufig der Primärluftmassenstrom so groß zu wählen, dass insgesamt maximale Betttemperaturen um 850 bis 950 °C nicht überschritten werden [ScB-01]. Durch wassergekühlte Roststäbe kann eine von der Kühlung unabhängige Luftzufuhr erreicht werden. Bei Rückschubrostsyste men (z.B. [Mar-11]) wird die heiße Glutmasse mit dem neu zugeführten Abfall durch die gegen die Förderrichtung wirkende Rostbewegung intensiv gemischt. Der Rostbelag ist stets von einer Brenn- und Schlackeschicht bedeckt. Damit wird der Rost effektiv vor thermischer Beanspruchung geschützt und die Luftzufuhrmenge am Rost kann dabei ebenfalls weitgehend frei gewählt werden.

Bei [KoM-03] werden experimentelle Untersuchungen an einem Festbettreaktor und einer halbertechnischen Rostanlage beschrieben, bei denen die Freisetzung des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs durch die Variation der Primärluftverteilung beeinflusst wird. Ebenso kann die insgesamt aus der Brennstoffschüttung freigesetzte Menge reaktiver N-Spezies und der Ort der Freisetzung über die Verteilung der Primärluft verändert werden. Damit ist die Aufteilung der Primärluft über der Rostlänge ein entscheidender Faktor zur Verringerung der NO_x -Emissionen bei der Rostfeuerung.

In [LeB-03] wird beschrieben, dass die Verbrennungsluft, die in den beiden vorderen Rostzonen von der Trocknung bis zur Hauptverbrennungszone (siehe Abbildung 13) zugeführt wird, für die primärseitige NO_x -Minderung von besonderer Bedeutung ist. Bei Luftzahlen $\lambda < 1$ ergeben sich Minimalkurven, die qualitativ mit den Verläufen aus Abbildung 6 ver-

gleichbar sind und das Minimum bei einer Luftzahl von 0,8 erreichen. Ebenso wirkt sich die Eindüsung der Sekundärluft nach längerer Verweilzeit mit reduzierenden Bedingungen positiv aus [Lu-10].

Die Abstände bzw. ausreichenden Verweilzeiten zwischen den einzelnen Luftstufungen sind für die NO_x -Minderung relevant. Bei [ScB-01] wird eine mehrstufige Prozessführung für stückige Abfallstoffe beschrieben. Die Primärmaßnahmen zur NO_x -Minderung beziehen sich hierbei auf den Gas- und Staubaussbrand nach dem Feststoffumsatz auf dem Rost. Es liegen bei der Zugabe der Primärluft unterstöchiometrische Verhältnisse vor, d.h. Vergasung auf dem Rost in der 1. Einheit (siehe Abbildung 14). Damit kann eine selbstständige Nachverbrennung in der 2. Einheit durchgeführt werden. In diesem Fall wird durch Zugabe von Sekundär- und Tertiärluft auch in der Nachverbrennung eine Luftstufung erzielt. Diese getrennte Verfahrensweise hat den Vorteil, dass der Feststoffausbrand auf dem Rost und die Schadstoffminderung getrennt voneinander optimiert werden können.

In Abbildung 15 werden die am Ende der Nachbrennkammer gemessenen NO_x - und CO -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl in der 1. Stufe der Nachbrennkammer $\lambda_{\text{NBK I}}$ dargestellt. Bei dem Rostsystem wurden zwei unterschiedliche Luftzahlen, erstens $\lambda_{\text{Rost}} = 0,4$ und zweitens $\lambda_{\text{Rost}} = 0,6$, eingestellt. Es wird deutlich, dass die NO_x -Emissionen bei einer Luftzahl von 0,6 wesentlich niedriger sind als bei $\lambda_{\text{Rost}} = 0,4$. Die Ursache dafür ist, dass die NO -Konzentrationen nach Erreichen des Minimums wieder ansteigen, was bei Luftzahl von $\lambda_{\text{Rost}} = 0,4$ der Fall ist.

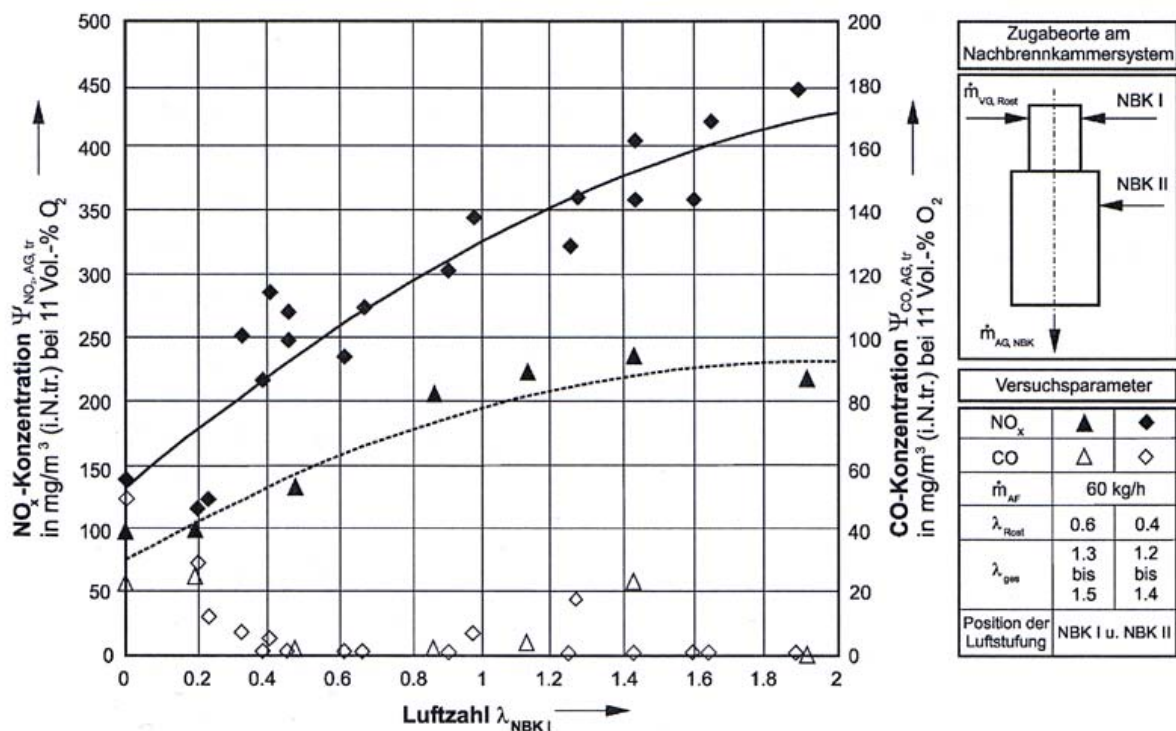


Abbildung 15: NO_x - und CO -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl $\lambda_{\text{NBK I}}$ bei verschiedenen Luftzahlen λ_{Rost} [BeS-97].

Ebenso führt eine Anpassung der Luftzahl in der 1. Stufe der Nachbrennkammer zu geringen NO_x -Konzentrationen. Je geringer die Luftzahl der 1. Stufe $\lambda_{\text{NBK I}}$ bei gleichbleibender Gesamtluftzahl λ_{ges} ist, desto geringer sind die NO_x -Emissionen am Ende der Brennkammer. Demzufolge ist die Verweilzeit des Vergasungsgases des Feststoffumsatzes auf dem Rost bis zum Eintritt der Luft in der 1. Stufe (Sekundärluft) zu klein, sodass der Abbau der N-haltigen Komponenten noch nicht weit genug fortgeschritten ist und eine verfrühte Luftzugabe in der Nachbrennkammer zu erhöhten NO_x -Emissionen führt [Lu-10].

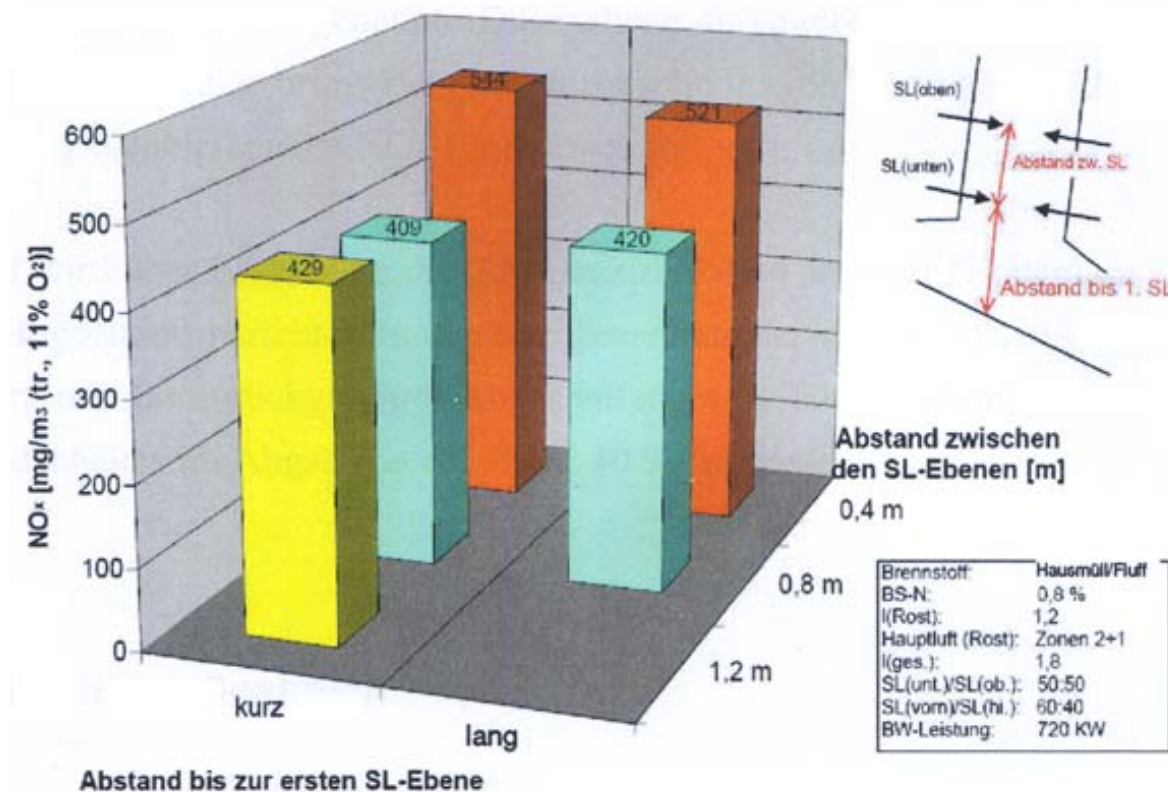


Abbildung 16: NO_x -Konzentrationen bei Variation der Verweilzeit vor und zwischen den Sekundärluftebenen [WaD-03].

Bei anderen Untersuchungen an einer Rostfeuerungsanlage werden die Verweilzeit der Gase vom Brennbett bis zum Eintritt in die erste Sekundärlufteindüsung sowie die Verweilzeit der Gase zwischen den beiden Sekundärluftebenen variiert. Der Abstand vom Rost zur ersten Sekundärluftebene scheint keinen Einfluss auf die NO_x -Emissionen zu nehmen. Dagegen ist der Abstand zwischen den beiden Sekundärluftebenen von Bedeutung und führt bei Unterschreitung eines bestimmten Wertes zu stark ansteigenden NO_x -Konzentrationen (siehe Abbildung 16). Folglich ist auch hier eine ausreichend lange Verweilzeit notwendig.

Es ist zu beachten, dass bei der NO_x -Minderung durch die Luftstufung der ohne diese primärseitige Maßnahme erreichbare Ausbrand nicht verschlechtert wird. Insgesamt ist für die jeweilige Problemstellung eine angepasste Optimierung der Verbrennungsführung erforderlich.

Da hinreichende Erkenntnisse über die Ausführung der Luftstufung an Rostfeuerungen vorliegen, wird diese seit Jahren als Stand der Technik in Abfallverbrennungsanlagen eingesetzt.

Als weitere Optimierungsmöglichkeit dient der Einsatz eines wassergekühlten Rostes. Dieses Prinzip stellt einen größeren konstruktiven Aufwand im Vergleich zur Kühlung nur durch Primärluft dar. Mit der Wasserkühlung sind die Veränderung des Primärluftstroms und dessen Verteilung unabhängig von der Kühlung der Rostkonstruktion möglich. Bei Absenkung der Primärluftzahl muss man ausschließlich den Feststoffausbrand berücksichtigen. Wie bereits erwähnt, kann bei Rückschubrostsystemen die Primärluftmenge ebenfalls weitgehend frei gewählt werden.

Abfall ist ein sehr heterogener Festbrennstoff, dessen Zusammensetzung und Konsistenz starken Schwankungen unterworfen sein kann. Um die Zufuhrmenge und die Verteilung der einzelnen Luftstufungen besser abzuschätzen, kann ein Online-Bilanzierungsprogramm in Abfallverbrennungsanlagen eingesetzt werden, mit dem die Abfallzusammensetzung aus den Messwerten der Abgaszusammensetzung nach dem Kessel durch eine Rückwärtsberechnung bestimmt werden kann. Man erhält damit Angaben zur Zusammensetzung, zum Massenstrom und zum Heizwert des Abfalls und kann diese Informationen als Optimierungsgrundlagen für die primärseitige NO_x -Minderung verwenden [Ho-07, Lu-10].

3.1.2 Abgasrezirkulation

Durch die Entkopplung der ersten und zweiten Einheit des Rostsystems bieten sich strömungstechnische Möglichkeiten

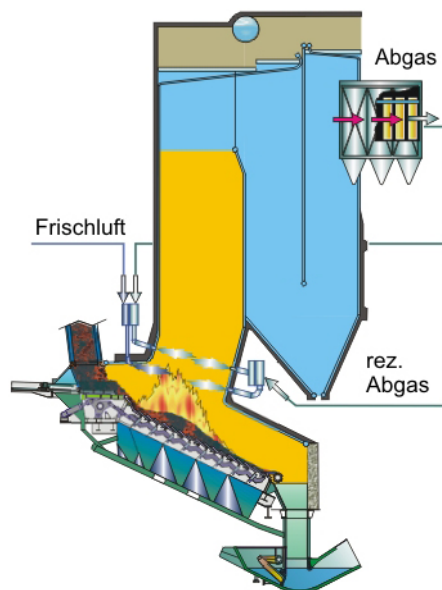


Abbildung 17: Rezirkulation des gekühlten und entstaubten Abgases über die Sekundärluftzuführung (Quelle: offizielle Webseite der Fa. Martin GmbH).

Möglichkeiten für die Abgasrezirkulation zur NO_x -Minderung. Häufig wird ein Teilabgasstrom nach einem Wärmeübertrager abgezweigt und über die Primär- oder Sekundärluftzuführung in den Prozess zurückgeführt (Beispiel: siehe Abbildung 17). Durch die Abgasrezirkulation kann ein Teil der Verbrennungsluft eingespart werden.

Das zurückgeführte Abgas kann von verschiedenen Stellen der Anlage entnommen werden. Am Ende der Abgasreinigung ist das Abgas quasi schadstofffrei. Allerdings liegt die Gastemperatur vor

dem Kamin meist nur knapp über 100 °C. Die Rückführung dieses Abgases in den Feuerraum ist bei Anlagen mit Luftvorwärmung (i.d.R. über 100 °C) energetisch ungünstig. Außerdem ist die Kondensation in Rohrleitungen und die daraus mögliche, resultierende Korrosion zu beachten. In einigen Abfallverbrennungsanlagen erfolgt die Entnahme des zurückgeführten Abgases aus dem hinteren Teil der Nachbrennkammer. Nachteil dieser Variante ist, dass hier stark staubhaltiges Gas mit hoher Temperatur durch ein Heißgasgebläse in den vom Rost aufsteigenden Abgasstrom gedrückt werden muss. Das wiederum kostet einen großen Energieaufwand und führt wegen der hohen Staubkonzentration zu schnellem Verschleiß am Gebläse.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde in den meisten Fällen die Entnahme eines Abgas-teilstroms hinter Kessel bei üblicherweise etwa 200 °C oder besser noch mit derselben Temperatur nach der (ersten) Entstaubung gewählt, um ein staubarmes Gas mit hoher Temperatur zurückzuführen.

Nach der Entnahmestelle verbleibt nur noch eine entsprechend geringere Abgasmenge. Die Abgasreinigungskette kann dementsprechend kleiner ausgelegt werden, wodurch sich die Investitions- und Betriebskosten verringern. Die Senkung des mit der Abgasmenge verbundenen Verlustenergiestromes führt weiterhin zu einer Steigerung des energetischen Wirkungsgrades [RiL-99].

Der entnommene Abgasteilstrom wird in die Verbrennungszone zurückgeführt. Auch hier gibt es verschiedene technische Varianten. Mit der externen Abgasrückführung über die Primärluftzuführung können die Temperaturen in den einzelnen Zonen auf dem Rost gesteuert werden. Dabei wird die Trocknung des Abfallgutes zu Beginn des Prozesses mit dem heißen Abgas unterstützt. Eine Luftvorwärmung ist in diesem Fall nicht mehr notwendig [ScB-01].

Durch das zurückgeführte Abgas in die Nachverbrennungszone (über Sekundärluftzuführung) wird zunächst die mittlere Gastemperatur abgesenkt. Bei Abfallverbrennungsanlagen ist dieser Einfluss jedoch untergeordnet, da die NO_x -Bildung eher über den Brennstoff- NO -Pfad erfolgt als über die thermische NO -Bildung.

Weitaus mehr Bedeutung haben das im zurückgeführten Abgas enthaltene Inertgas N_2 und die Stickstoffoxide. Einerseits verringert sich der Sauerstoffpartialdruck im Reaktionsgas durch das im Abgas enthaltene Inertgas N_2 , was die Bildung von Brennstoff- NO behindert. Andererseits können die mit dem Abgas zurückgeführten Stickstoffoxide bei unterstöchiometrischen Bedingungen über die NH_i -Radikale zu N_2 reduziert werden, parallel stehen weniger NH_i -Radikale für die Bildung für NO_x zur Verfügung (siehe Gleichung 9). Weiter werden aufgrund der geringeren Sauerstoffkonzentrationen in den Injektorstrahlen lokale Temperaturspitzen vermieden, was wiederum Einfluss auf die thermische NO -Bildung hat. Beispielhaft zeigt die Abbildung 18 die Wirkung einer Abgasrückführung, wobei die Abgasrückführung durch Zuführung des Inertgases N_2 simuliert wird. Das Minderungspotential für NO beträgt hier ca. 50 %.

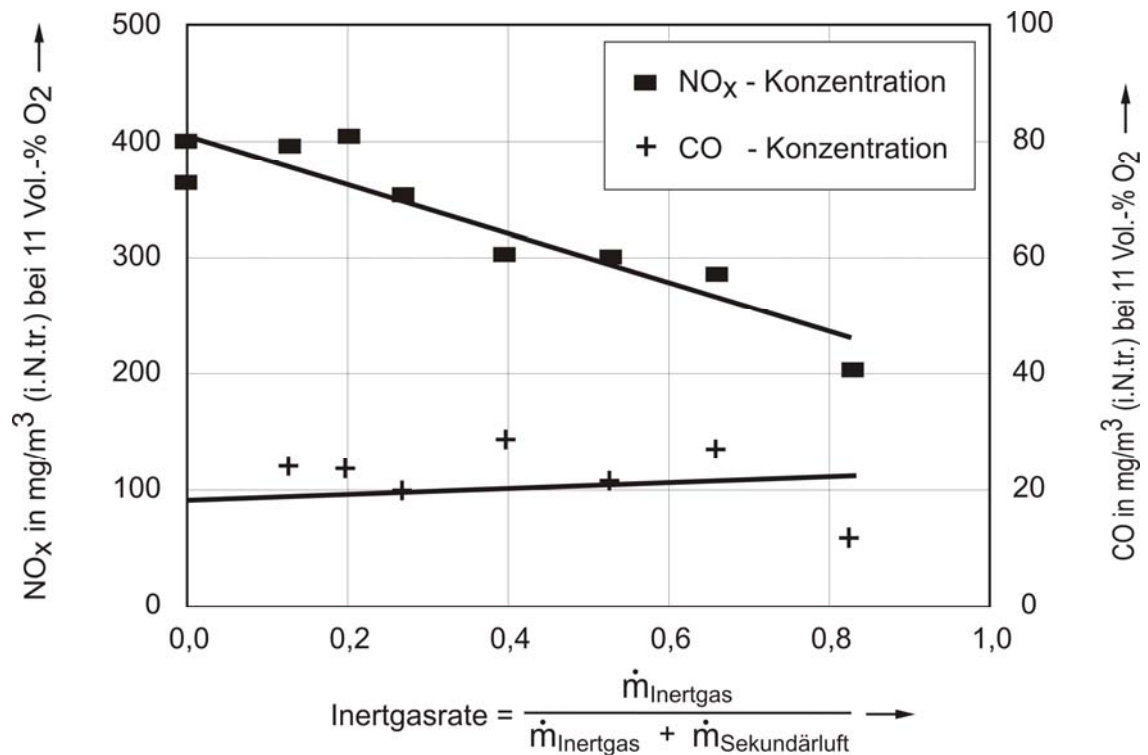


Abbildung 18: NO_x- und CO-Rohgaskonzentration in Abhängigkeit von der Inertgasrate, d.h. in Abhängigkeit des die Sekundärluft $\dot{m}_{\text{Sekundärluft}}$ ersetzenden Inertgases $\dot{m}_{\text{Inertgas}}$ in der Nachverbrennungszone [ScB-92].

Bei der heterogenen Phase kann die Abgasrezirkulation auch zur NO_x-Minderung beitragen, indem das mitgeführte NO in brennstoffreichen und unterstöchiometrischen Zonen über folgende Reaktionen reagiert [Ai-00]



Die Gleichung 38 ist bei niedrigen Temperaturen die dominierende Reaktion für die Reduktion des NO, allerdings sind über einen größeren Temperaturbereich, speziell für höhere Temperaturen über 1000 °C, noch keine gesicherten Daten vorhanden [GI-03].

In Abfallverbrennungsanlagen ohne Abgasrezirkulation liegt der Stickstoffgehalt im Abgas nach Kessel in der Größenordnung von 500 mg/Nm³ tr. (bezogen auf 11 Vol.-% O₂). In der Literatur wird von einer Reduzierung der Stickstoffoxidgehalte um etwa 25 - 40 % allein durch die Abgasrezirkulation berichtet [RiL-99]. Allerdings ist die Einhaltung der Grenzwerte der 17. BImSchV von 200 mg/Nm³ tr. (bezogen auf 11 Vol.-% O₂) damit allein nicht erreichbar.

In letzter Zeit wurde ein neues Abgasrezirkulationsverfahren - das Very-Low-NO_x-Verfahren (VLN)² - entwickelt. In Abbildung 19 wird das Prozessschema für das VLN-Verfahren dargestellt. Im Gegensatz zum üblichen Abgasrezirkulationsverfahren wird das

² Patentierte Technik der Fa. MARTIN GmbH für Umwelt- und Energietechnik, München.

Gas aus dem hinteren Bereich des Rostes (1. Einheit) abgesaugt (so genanntes VLN-Gas). Das VLN-Gas hat Temperaturen von unter 300 °C und wird als Mischmedium im oberen

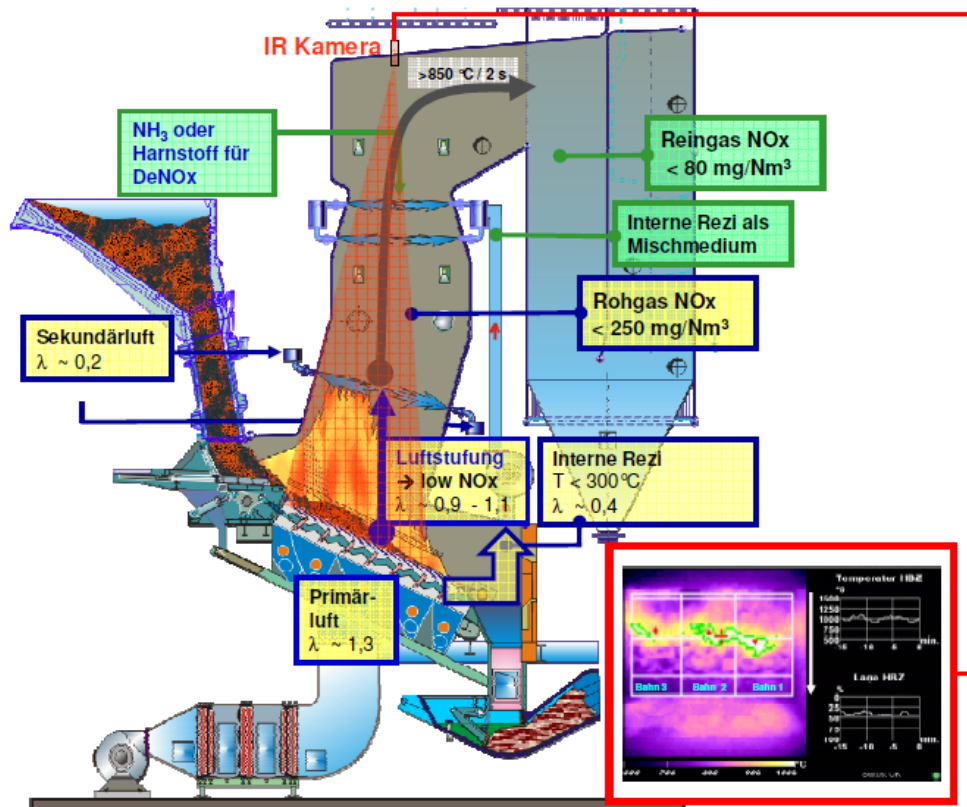


Abbildung 19: Prozessschema für das Very-Low-NO_x-Verfahren (NO_x-Werte bezogen auf Abgasvolumenstrom i.N. tr. bei 11 Vol.-% O₂) [Kor-10].

Bereich der Nachverbrennungszone kurz vor den SNCR-Düsen wieder zugeführt.

In Abbildung 20 a) ist die Verbrennungsluftverteilung für eine klassische Rostfeuerung dargestellt. Die Primärluft wird leicht überstöchiometrisch eingestellt. Durch Zugabe von Sekundärluft zum Ausbrand der Abgase ergibt sich insgesamt ein Luftüberschuss von ca. 1,8. Die NO_x-Konzentration liegt bei 400 mg/Nm³ tr. (bezogen auf 11 Vol.-% O₂).

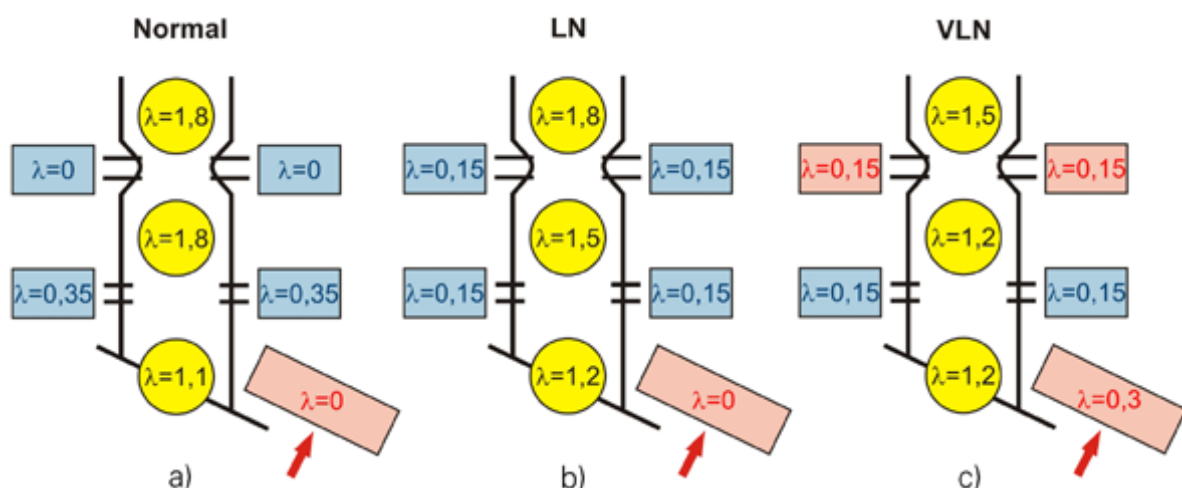


Abbildung 20: Verteilung der Verbrennungsluft bzw. Abgasrezirkulation bei verschiedenen Primärmaßnahmen (Quelle: offizielle Webseite der Fa. MARTIN GmbH).

In der Abbildung 20 b) ist die Luftverteilung für eine Luftstufung mit zwei Sekundärluft-ebenen dargestellt. Damit wird ein Teil der Sekundärluft in den oberen Bereich des Feuerraums verschoben. Die NO_x -Konzentration kann mit dieser Optimierung auf ca. 300 mg/Nm^3 tr. (bezogen auf 11 Vol.-% O_2) abgesenkt werden.

Abbildung 20 c) zeigt die Verteilung der Verbrennungsluft und der Abgasrezirkulation des so genannten VLN-Verfahrens. Durch das Absaugen des VLN-Gases (rot gekennzeichnet) werden der Sauerstoffpartialdruck auf dem Rost verringert und die Feuerraumtemperaturen erhöht. Unter diesen Bedingungen bilden die NH_i -Radikale und HCN aus Abfällen weniger NO_x , sondern reagieren zu molekularem Stickstoff N_2 (siehe Kapitel 2.1.3). Die Rückführung des VLN-Gases erfolgt über 2 Düsenreihen an der Vorder- und Rückwand (siehe Abbildung 19) vor den SNCR-Düsen. Es finden auf dieser Höhe jedoch keine Verbrennungsreaktionen mehr statt, da schon auf der Sekundärluftebene überstöchiometrische Verhältnisse erreicht werden. Die Zuführung des VLN-Gases verursacht eine umfangreiche Durchmischung und eine Reduzierung der Feuerraumtemperatur. Hierdurch entsteht im Feuerraum eine Art *Vorhang*, der keine Flammen und nichtreagierte Stoffe durchlässt und Korrosion oberhalb dieser Ebene mindert. Nach der VLN-Ebene kann durch die Eindüsung von Ammoniakwasser oder Harnstofflösung (SNCR-Verfahren) eine weitere NO_x -Reduzierung erreicht werden. Die Reduktionsleistung ist hierbei gegenüber dem herkömmlichen SNCR-System deutlich verbessert, was auf die hohe Turbulenz im Bereich der Eindüsung zurückzuführen ist [Kor-10].

Es wurde im Dauerbetrieb unter kommerziellen Bedingungen nachgewiesen, dass mit dem VLN-Verfahren NO_x -Werte von unter 250 mg/Nm^3 tr. erreicht werden, die mit dem nachgeschalteten SNCR-Verfahren weiter auf 80 mg/Nm^3 tr. reduziert werden. Charakteristisch für das Verfahren ist, dass dies unter gleichzeitiger Einhaltung eines niedrigen Ammoniak-Schlupfes (weniger als 10 mg/Nm^3 tr.) erfolgt (alle Emissionswerte bezogen auf 11 % Vol.-% O_2).

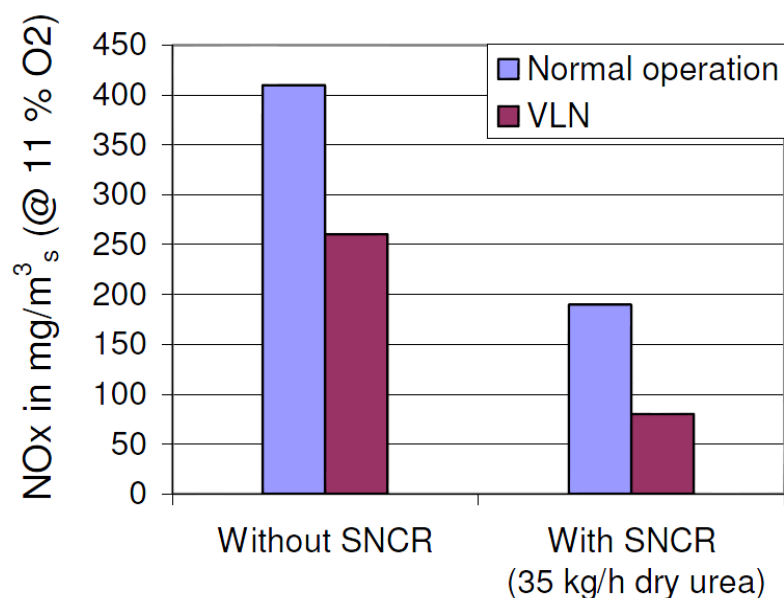


Abbildung 21: Versuchsergebnisse der NO_x -Minderung mit dem VLN-Verfahren in der Abfallverbrennungsanlage Thiverval/Frankreich 2008 [Go-10].

Zum Beispiel wird die NO_x -Emission in der Abfallverbrennungsanlage Thiverval/Frankreich, die einen Abfalldurchsatz von 12 t/h hat, während des Versuchsbetriebs mit dem VLN-Verfahren von 190 mg/Nm³ tr. auf 80 mg/Nm³ tr. abgesenkt (siehe Abbildung 21). Dabei wurde trockener Harnstoff als Reduktionsmittel in SNCR-Verfahren eingesetzt [Go-10].

Ein weiterer Vorteil des VLN-Verfahrens liegt in der relativ niedrigen Luftzahl von ca. 1,5. Gegenüber gewöhnlichen Abfallverbrennungsanlagen mit einer Luftzahl von ca. 1,8 wird die Abgasmenge dadurch um über 15 % reduziert. Dies führt zu einer erhöhten Energieeffizienz und zu kleineren Abgasreinigungsanlagen. Ferner wird der Austrag an Flugasche in den Kessel und in das Abgasreinigungssystem durch die reduzierten Abgasgeschwindigkeiten im Feuerraum vermindert [Kor-10]. Zur Einhaltung der aktuell vorgeschriebenen NO_x -Grenzwerte kann in Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken nicht auf Sekundärmaßnahmen verzichtet werden.

3.1.3 Vermischung

Um gleichmäßige Reaktionsbedingungen in der Nachbrennzone zu erzeugen, müssen das Gas aus dem Rost (1. Einheit) und das über die Sekundärzuführung zugegebene Reaktionsgas bzw. zurückgeführte Abgas sorgfältig miteinander vermischt werden. Dabei ist zur Vergleichmäßigung der Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse zunächst ein Rührkessелеlement und zur weiteren Erhöhung des Abbaugrades in Reihe dahinter geschaltet ein Kolbenströmer vorzusehen (siehe Abbildung 14) [ScB-01].

Für die Durchmischung scheiden wegen des hohen Temperaturniveaus, der Korrosion usw. mechanische Einbauten in der Regel aus. Bei der Rostfeuerung bietet sich der fluid-dynamische Rührmechanismus mit einzelnen oder mehrfach nebeneinander angeordneten Freistrahlen an, die als Injektoren das umgebende Medium ansaugen, es so vermischen und umwälzen.

Der Eintrittsimpuls, gebildet aus der Eintrittsgeschwindigkeit und dem Eintrittsmassenstrom, bleibt über dem Mischungsweg konstant. Durch den Impulsaustausch mit der Umgebung wird das umliegende Medium erfasst, wodurch der Strahldurchmesser und der Massenstrom zunehmen und Geschwindigkeit des Strahles und die mittlere Geschwindigkeit längs des Weges abnehmen.

Bei der Vermischung wird eine möglichst vollständige Überdeckung des Querschnitts (Dimensionierung von Düsenfeldern, Düsengeometrie, Eintrittsimpuls) durch eine hinreichende Eindringtiefe der Injektorstrahlen angestrebt. Es ist günstig, dass eine Injektoranordnung über mehrere Ebenen verwirklicht werden kann (siehe Abbildung 22). Dadurch lässt sich gleichzeitig bei genügend großem Abstand der Ebenen eine gestufte Verbrennung realisieren. Diese verfahrenstechnische Maßnahme führt zur Ausbildung einer intensiven Mischzone (Rührkessелеlement) als Voraussetzung eines optimalen Ausbrandes in der sich anschließenden Zone (Kolbenströmer). Die Gesamtluftzahl kann reduziert werden, wenn anstatt Sekundärluft das zurückgeführte Abgas hierbei eingesetzt wird.

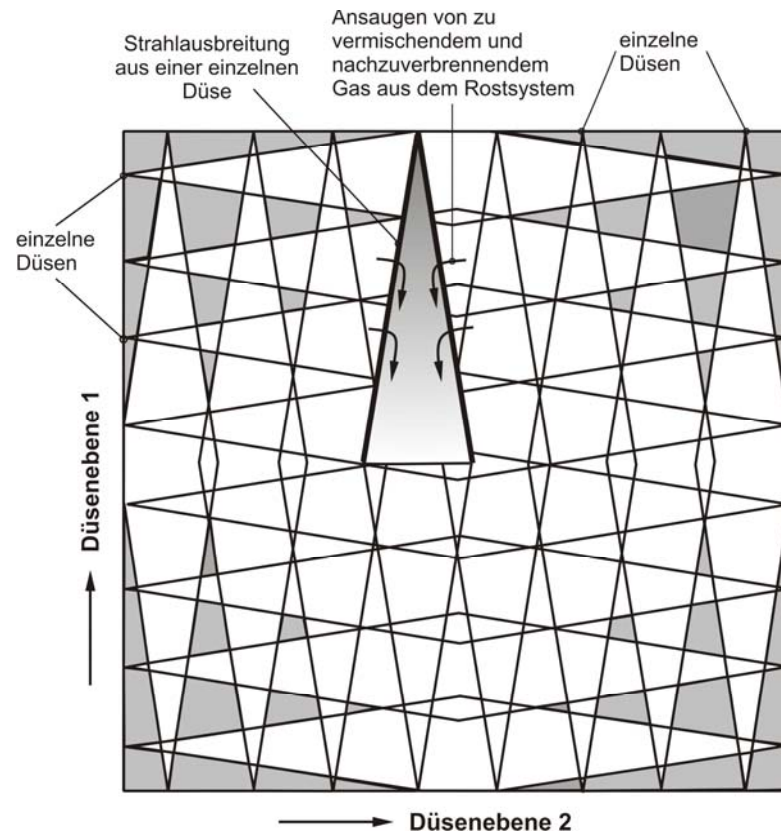


Abbildung 22: Möglichkeiten der Anordnung von Düsenfeldern in zwei Ebenen über einem Strömungsquerschnitt zur Herstellung eines „Rührkessel“-Elementes [ScB-91].

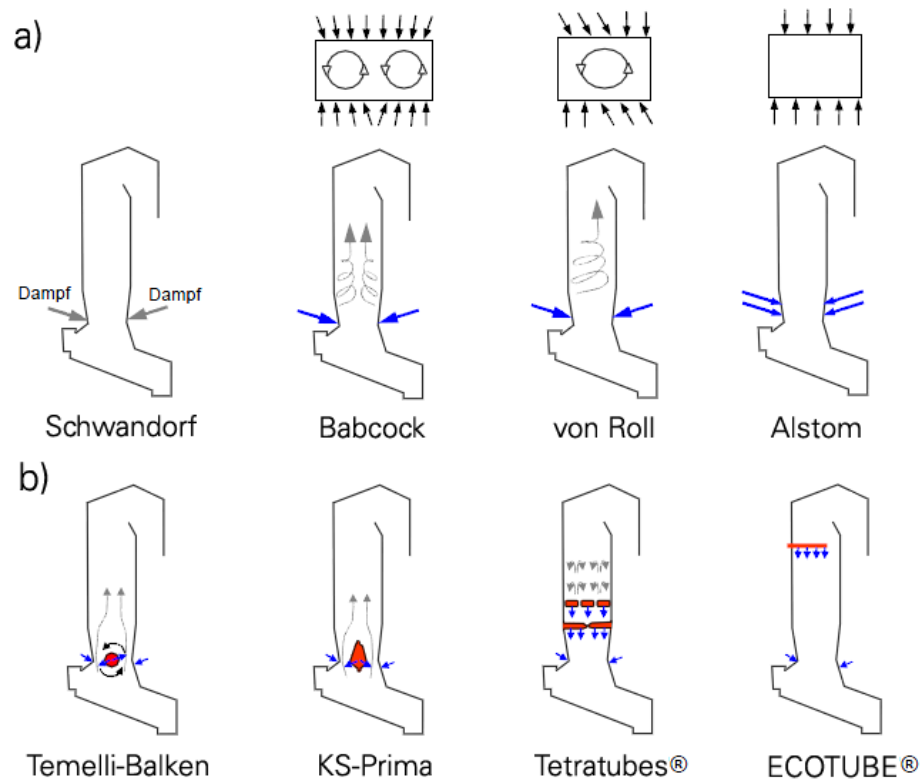


Abbildung 23: Verschiedene Möglichkeiten zur Abgashomogenisierung: a) Eindüsungssysteme; b) Einbauten mit Eindüsung [Schu-07].

Statt Sekundärluft oder zurückgeführten Abgases kann zur Vermischung auch Dampf verwendet werden. Außerdem kann durch eine besondere Düsenanordnung eine zusätzliche Verwirbelung erzeugt werden (siehe Abbildung 23), was die Feststoff-Gas-Vermischung begünstigt.

Bei der Reduzierung des Luftüberschusses von laufenden Anlagen besteht noch die Möglichkeit, die Gasvermischung durch statische Einbauten mit zusätzlichen Eindüssystemen zu verbessern. Mittels der statischen Einbauten in der Eindüsebene kann der Strömungsquerschnitt verringert werden, sodass trotz des kleinen Eintrittsimpulses ein guter Homogenisierungseffekt erzielt wird. In Abbildung 23 sind einige Optimierungsmöglichkeiten der Feststoff-Gas-Vermischung bei der Rostfeuerung dargestellt.

3.2 Sekundärmaßnahmen

Als Sekundärmaßnahmen werden hier

- SNCR- und
- SCR-Verfahren

dargestellt und diskutiert.

Die nachfolgenden Darstellungen zu dem SNCR-Verfahren beziehen sich zunächst auf Rostsysteme, sind aber prinzipiell auch auf Wirbelschichtsysteme übertragbar. Auf spezielle Aspekte bei Wirbelschichtsystemen wird wie erwähnt getrennt in einem weiteren Kapitel eingegangen.

Die Ausführungen zu dem SCR-Verfahren gelten prinzipiell feuerungsunabhängig für Rost- und Wirbelschichtsysteme gleichermaßen.

In der vorliegenden Studie wird nicht auf die Eindüsung von gasförmigem Ammoniak eingegangen.

3.2.1 SNCR-Verfahren bei Rostsystemen

Bei der selektiven nichtkatalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden (SNCR-Verfahren) werden Reduktionsmittel in der Regel in wässriger Lösung, wie z.B. Ammoniakwasser oder Harnstofflösung, in die heißen Abgase eingedüst. Je nach Reduktionsmittel entstehen nach der Reduktion molekularer Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid (siehe Gleichungen 27 - 32). Da diese Reaktionen in ihrer Kinetik und der Gleichgewichtslage Temperatur abhängig sind, ist die Einstellung der Temperatur von großer Bedeutung.

In Abbildung 24 sind die Verläufe der NO_x -Reduktionsgrade und der Schlupfmenge des Ammoniaks in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Je nach Abgaszusammen-

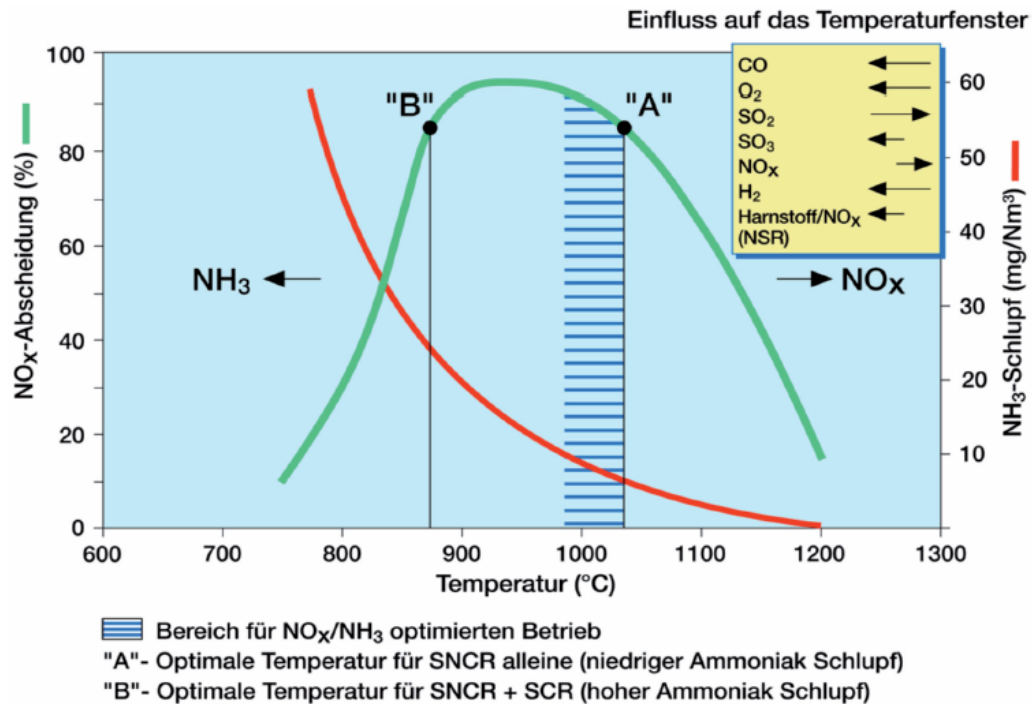


Abbildung 24: NO_x-Reduzierung in Abhängigkeit von der Temperatur [vdH-11].

setzung liegt der optimale Temperaturbereich bei Einsatz von Ammoniakwasser als Reduktionsmittel in dem ein hoher NO_x-Reduktionsgrad (> 75 %) erzielt wird, zwischen 850 und 1050 °C. Unterhalb dieses Temperaturfensters ist die Reduktionsgeschwindigkeit zu langsam, sodass ein schlechter NO_x-Reduktionsgrad und ein hoher Ammoniakschlupf zustande kommen. Oberhalb dieses Temperaturbereiches wird in zunehmendem Maße Ammoniak zu Stickstoffoxiden oxidiert. Unter der Berücksichtigung eines vorgesehenen NH₃-Grenzwertes von 10 mg/Nm³ tr. (bezogen auf 11 Vol.-% O₂) ergibt sich ein engerer Temperaturbereich zwischen 980 bis 1030 °C.

Stickoxide reagieren mit wässriger Harnstofflösung in einem erweiterten Temperaturbereich (Grund: siehe unten). Das optimale Temperaturfenster kann je nach Abgaszusammensetzung geringfügig verschoben werden. In Anwesenheit von Kohlenmonoxid, Sauerstoff, Schwefeltrioxid und Wasserstoff wird der optimale Temperaturbereich zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben, mit zunehmenden Schwefeldioxid- und Stickoxidgehalten erhöhen sich die optimalen Arbeitstemperaturen [vdH-00].

1) Reduktionsmittel

Grundsätzlich kann für die NO_x-Minderung in Abfallverbrennungsanlagen sowohl Harnstofflösung als auch Ammoniakwasser verwendet werden. Für eine optimale NO_x-Reduktion bei minimalem NH₃-Schlupf muss das Reduktionsmittel gut mit den Abgasen durchmischt werden. Dazu müssen die Reduktionsmittel gleichmäßig im optimalen Temperaturbereich im Abgas verteilt werden.

Der in Wasser gelöste Harnstoff kann sich erst in reaktionsfähige Radikale spalten, wenn das Wasser, welches die Harnstoffmoleküle umgibt, komplett verdampft ist. Mit der Größe der Wassertropfen und der daraus resultierenden Eindringtiefe kann die Stelle im Abgas, wo die Reaktionen stattfinden sollen, im Voraus festgelegt werden. Wenn der Wassertropfen groß genug ist und weit genug eindringen kann, erlaubt dies z.B. die Eindüsung in eine für die NO_x -Reduktion zu *heiße* Stelle und ermöglicht die Reaktionen an einer *kälteren* Stelle im Abgas. Die Masse des Verdünnungswassers, das bei Harnstofflösungen zusätzlich als Trägermedium verwendet wird, stellt eine hohe Eindringtiefe sicher. Gleichzeitig sind damit eine entsprechende Abkühlung des Abgases und ein Energieverlust (Verdampfungsenthalpie) verbunden.

Da Ammoniak vor der Reaktion nicht zersetzt werden muss, findet die NO_x -Reduktion unmittelbar nach der Eindüsung in das Abgas statt. Um die optimale Eindringtiefe zu erzielen, muss der notwendige Impuls, wegen der gegenüber einem Wassertropfen geringeren Masse, durch höheren Energieaufwand erzeugt werden. Dies erfolgt bei älteren Anlagen durch eine Erhöhung der als Treibmedium eingesetzten Dampf- bzw. Druckluftmenge. Trotzdem ist eine homogene Verteilung sehr schwierig, da Abgase bei hohen Temperaturen sehr zäh sind und sich nur sehr schwer vermischen lassen. Dieser Nachteil, der bei Anlagen mit Ammoniakwasser häufig zu einem erhöhten NH_3 -Schlupf geführt hatte, kann weitgehend ausgeglichen werden, wenn auch für Ammoniaklösung Verdünnungswasser als Trägermedium verwendet wird. Mit diesem Konzept werden heute vergleichbar gute Ergebnisse hinsichtlich NO_x -Minderung und NH_3 -Schlupf erreicht, wie es mit Harnstofflösung bereits seit den neunziger Jahren zum Standard gehört.

Der wesentliche Unterschied bei der NO_x -Reduktion, der zwischen den beiden Redukti-

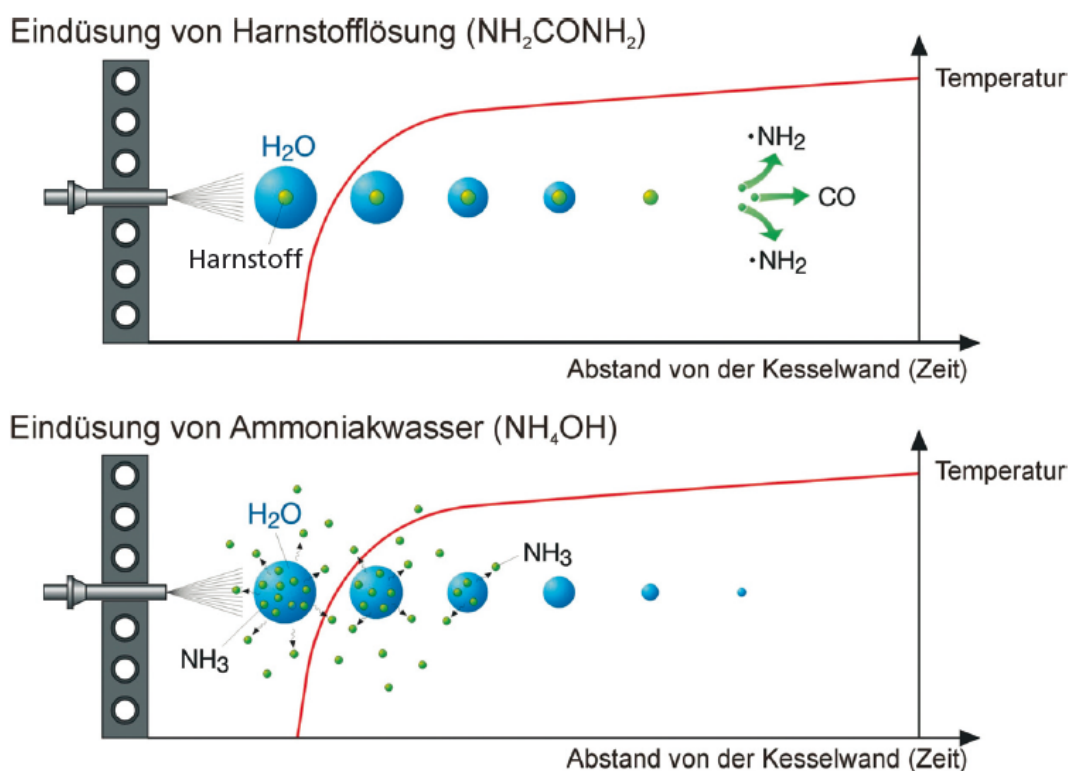


Abbildung 25: NO_x -Reduzierung mit Harnstofflösung im Vergleich zu Ammoniakwasser [vdH-08].

onsmitteln Ammoniakwasser und Harnstofflösung besteht, ist in Abbildung 25 stark vereinfacht dargestellt.

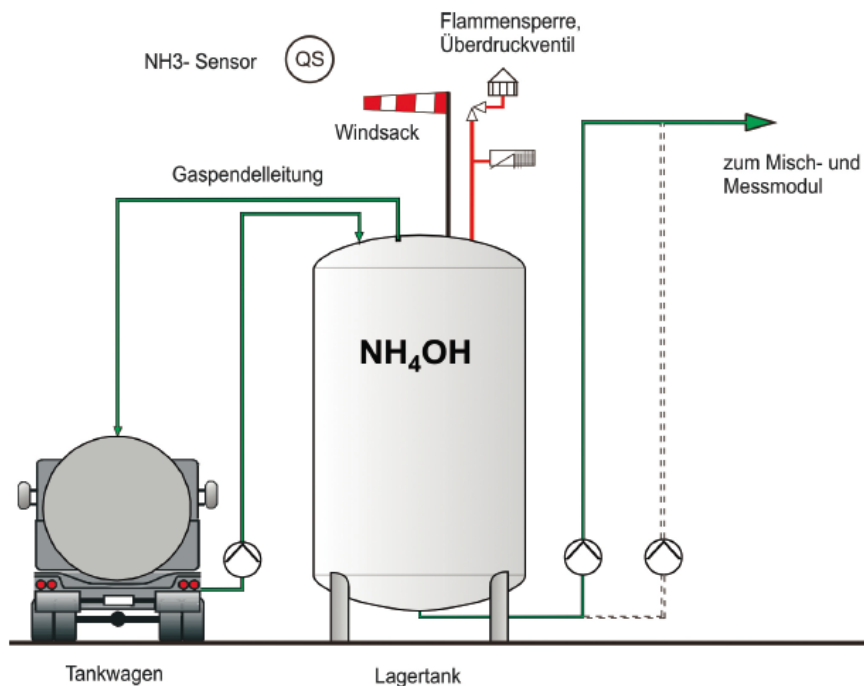


Abbildung 26: Vereinfachtes Fließbild für ein Ammoniakwasserlager [vdHL-10].

Ammoniakwasser (NH ₃ : 25 Ma.-%)	NO _x AMID® (Harnstofflösung)
Gefahrgutklasse 8	kein Gefahrgut
Wassergefährdungsklasse II	Wassergefährdungsklasse I
nach Gefahrstoffverordnung: umweltgefährlich und ätzend	nach Gefahrstoffverordnung: keine Gefährdung
3.1 Abnahmeprüfzeugnis nach EN 10204	
Be- und Entlüftung (Über- und Unterdruckventil mit Flammensperre)	
Gasdetektoren, Windrichtungsanzeige	
Sicherheitsausrüstung (Körper- und Gesichtsschutz), Notdusche, Augendusche mit Trinkwasseranschluss	
Wasseranschlüsse im Lagerbereich	
Gaspendelsystem	
Explosionsschutz im Tank	
Druckstufe PN10	

Tabelle 3: Vergleich der Lagerbedingungen von Ammoniakwasser und NO_xAMID® (Harnstofflösung) [vdHL-10] (bearbeitet).

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

Wegen der chemischen Bindung von Ammoniak im Harnstoffmolekül können dagegen Harnstofflösungen bis 106 °C erwärmt werden, ohne dass Ammoniakgas ausdampft. Die Zersetzung von Harnstoff in Ammoniak und Kohlendioxid beginnt erst bei 130 °C und erreicht ein Maximum bei etwa 380 °C. Diese hohen Temperaturen können bei der Lagerung nicht erreicht werden. Die für Ammoniakwasser vorgeschriebenen Sicherheitsvorkehrungen sind deshalb für Harnstofflösung nicht nötig [vdH-08].

Die SNCR-Anlage, die mit Ammoniakwasser als Reduktionsmittel betrieben wird, muss wegen der strengeren Sicherheitsanforderungen für Ammoniakwasser aufwendiger geplant und gebaut werden als für Harnstofflösung (siehe Abbildung 26 und Tabelle 3).

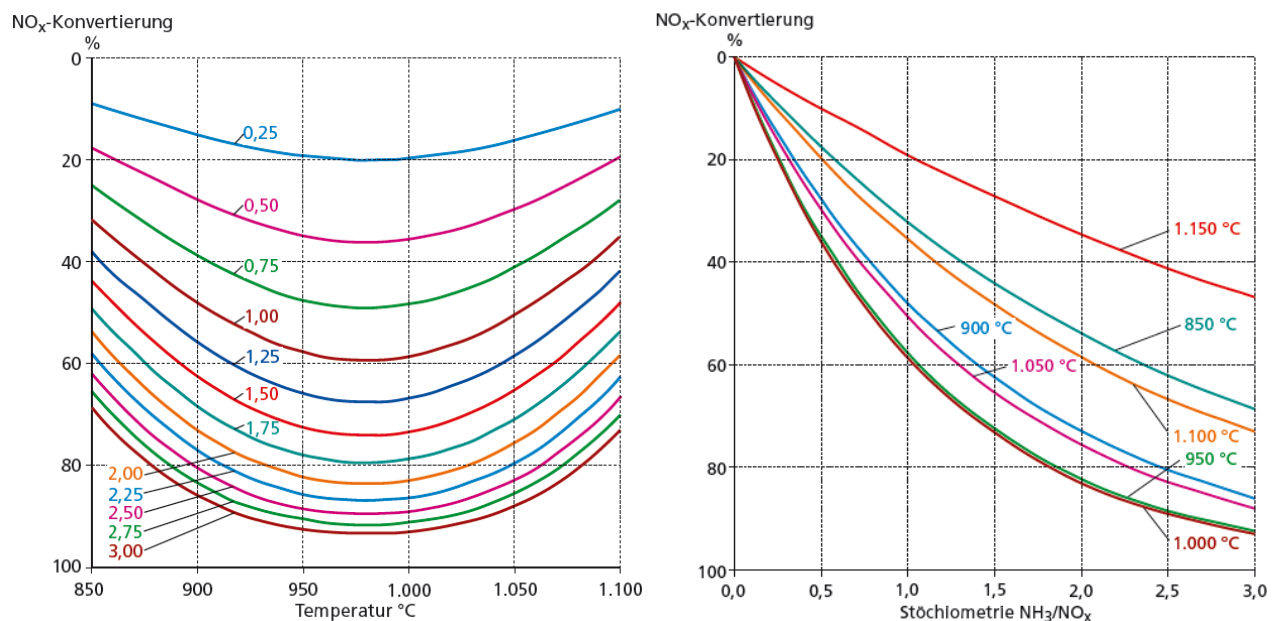


Abbildung 27: NO_x -Konvertierung nach dem SNCR-Verfahren in Abhängigkeit von Stöchiometriefaktoren und Temperaturen [DiN-02].

Der Reduktionsmittelverbrauch nimmt bei SNCR-Verfahren mit zunehmender Konvertierungsrate (Reduktionsgrad) exponentiell zu (Beispiele siehe Abbildung 27).

Durch Nebenreaktionen der eingesetzten Reduktionsmittel können Störstoffe entstehen, die den Betrieb der nachgeschalteten Anlagenkomponenten durch Ablagerungen oder aufgrund ihrer korrosiven Eigenschaften stören können. Hierzu zählt die Bildung von Am-

moniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumchlorid. Ihre Bildungsvorgangsweisen sind identisch wie bei SCR-Verfahren (siehe Kapitel 2.2.2).

2) klassische SNCR-Anlage

In Abbildung 28 ist das vereinfachte Verfahrensfliessbild einer klassischen SNCR-Anlage für Harnstofflösung als Reduktionsmittel dargestellt. Diese Anlagen werden je nach Anforderungen mit ein oder zwei Eindüsebenen ausgerüstet, die abhängig von der Last bzw. der Abgastemperatur umgeschaltet werden können. Gemäß dem NO_x -Grenzwert der 17. BImSchV von $200 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ werden diese SNCR-Anlagen mit NO_x -Reduktionsgraden bis zu 60 % betrieben.

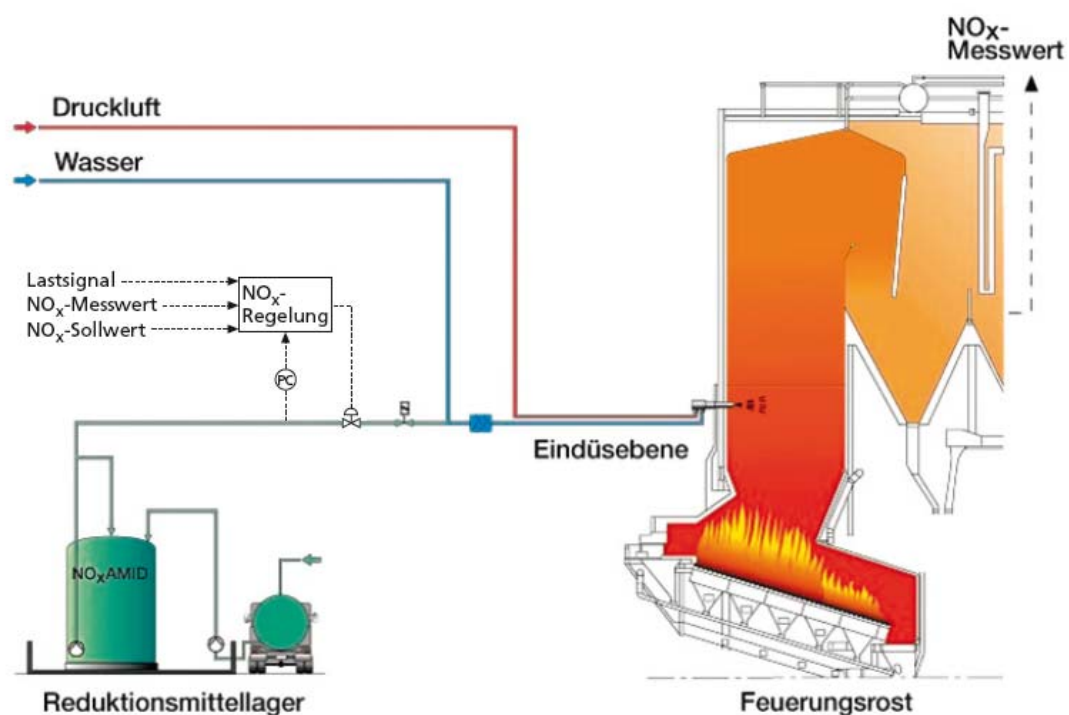


Abbildung 28: Verfahrensfliessbild einer klassischen SNCR-Anlage mit Harnstofflösung [vdH-08].

Mit diesem Konzept können NO_x -Grenzwerte von 120 bis $150 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ und einem NH_3 -Schlupf von 10 bis $15 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ verlässlich eingehalten werden, wenn die Eindüsulanzen so angeordnet sind, dass die Eindüsung innerhalb des relativ weit gefassten Temperaturfensters erfolgt. Die geringere Reduktion an einer Stelle, bedingt durch Temperaturschwankungen und Schiefanlagen, werden durch höhere Reduktionen an einer anderen Stelle ausgeglichen. Bei Lastschwankungen während des Betriebs, was in Abfallverbrennungsanlagen aufgrund der Heterogenität des Abfalls sehr häufig vorkommt, wird der gewünschte Reduktionsgrad durch zwei Eindüsebenen, die abhängig von der gemittelten Kesseldeckentemperatur umgeschaltet werden, gewährleistet. Unter günstigen Betriebsbedingungen, wie sie bei der Verbrennung homogener Brennstoffe und konstanter Kesselast vorzufinden sind, ist mit diesem Konzept bereits heute auch ein NO_x -Grenzwert $< 100 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ mit einem moderaten NH_3 -Schlupf möglich [vdH-08].

3) moderne SNCR-Anlage

Um einen Emissionswert von $100 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr. NO}_x$ (angegeben als NO_2) als Tagesmittelwert sicher zu unterschreiten, sind Betriebswerte von $\text{NO}_x < 90 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ anzustreben [Rey-08]. Dafür reicht das obige Konzept allerdings nicht mehr aus. Deshalb muss unter allen vorherrschenden Betriebsbedingungen über den gesamten Querschnitt von jeder Lanze aus in das ideale NO_x/NH_3 optimierte Temperaturfenster eingedüst werden, das nur etwa 50 K umfasst (siehe Abbildung 24) [vdH-08].

a) fortschrittliche Temperaturmessung:

Die ständig wechselnde Zusammensetzung des Abfalls führt zu starken Änderungen von Heizwert und Zündverhalten des Brennstoffs, wodurch die Wärmefreisetzung und damit die Temperatur im Feuerraum stark schwanken (siehe Abbildung 29). Außerdem wandert das Temperaturfenster aufgrund des zunehmenden Verschmutzungsgrades der Heizflächen mit dem Verlauf der Reisezeit im Feuerraum weiter nach oben.

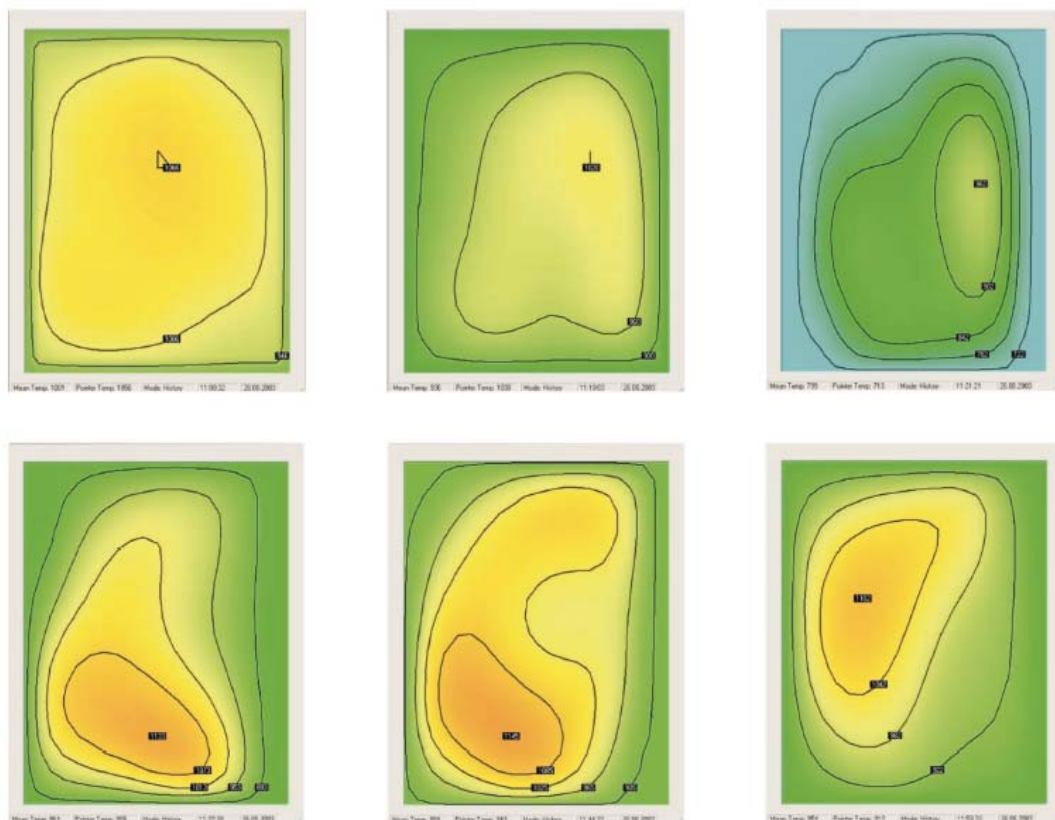


Abbildung 29: Temperaturen in der agam-Messebene einer Abfallverbrennungsanlage innerhalb einer Stunde [vdH-08].

Die genaue Kenntnis der Temperaturverteilung im Feuerraum ist deshalb für die NO_x -Minderung mit dem SNCR-Verfahren entscheidend. Die üblichen mit Thermoelementen gemessenen und gemittelten Kesseldeckentemperaturen sind dabei als Referenztemperaturen nur mit Einschränkungen verwertbar, da diese Durchschnittstemperaturen keine Aussage über das Temperaturprofil bzw. die Schief lagen in den Eindüsebenen zulassen.

Bei der Temperaturerfassung mit diesen Thermoelementen werden die Strahlungseinflüsse aus der Feuerung und den Wänden mit erfasst, wodurch Differenzen zu den tatsächlichen Abgastemperaturen von 60 bis 100 K resultieren. Die Ablagerung auf den Thermoelementen wirken darüber hinaus mit fortschreitender Reisezeit zunehmend isolierend, sodass die gemessenen Temperaturen erst mit einer Verzögerung im Prozessleitsystem vorliegen.

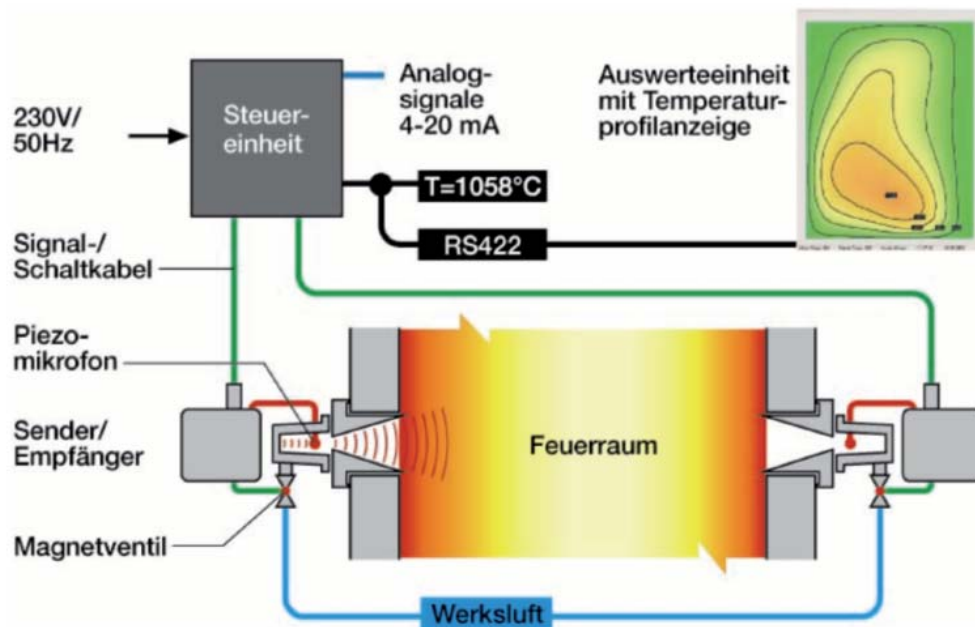


Abbildung 30: Prinzipieller Aufbau des akustischen Gastemperaturmesssystems (agam) [vdH-08].

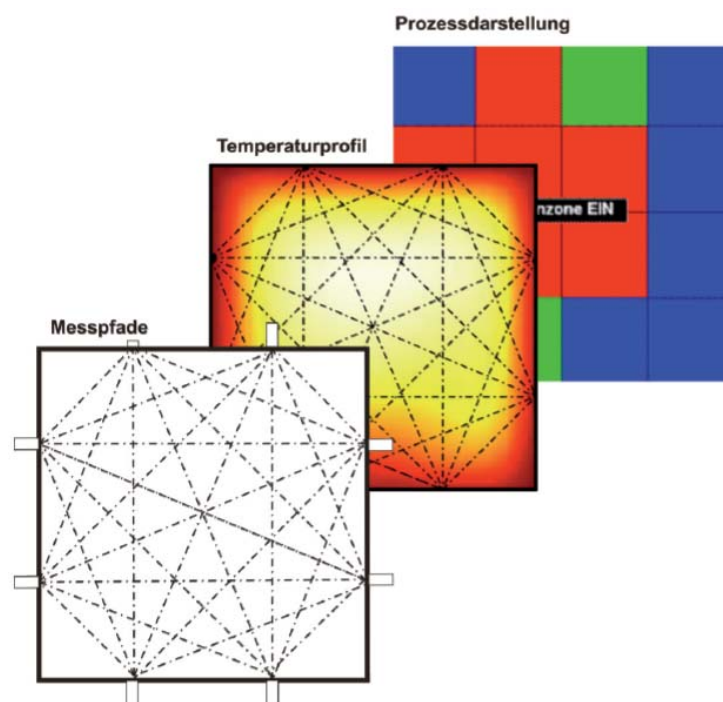


Abbildung 31: Beispiel für die Anordnung und Aufteilung der Messstellen des akustischen Gastemperaturmesssystems (agam) [vdH-11].

Als Optimierungsmaßnahme dazu werden in Abfallverbrennungsanlagen für höchste Anforderungen akustische Gastemperaturmesssysteme (agam) eingesetzt, mit denen über dem Feuerraumquerschnitt nahe den Eindüsstellen die wahren Gastemperaturen gemessen und Temperaturprofile ermittelt werden. Das agam-System besteht aus mechanisch und elektrisch baugleichen Sender- und Empfängereinheiten, die an den Wänden des Feuerraums angebracht und mit einer externen Steuereinheit verbunden sind (siehe Abbildung 30). Bei der Messung öffnet das Magnetventil in der Druckluftleitung auf der Senderseite, wodurch akustische Signale erzeugt werden. Die Signale werden an der Sender- und Empfängerseite zeitgleich aufgezeichnet. Aus den digitalisierten Signalen wird die Schalllaufzeit ermittelt. Da die Streckenlängen bekannt sind, erhält man die Schallgeschwindigkeit, die in die so genannte Pfadtemperatur umgerechnet werden kann. Mit mehreren kombiniert wirkenden Sender-/Empfängereinheiten in einer Ebene erhält man Mehrpfadkonfigurationen, mit denen die zweidimensionale Temperaturverteilung in einer Ebene ohne Zeitverzögerung ermittelt wird.

Das ermittelte Temperaturprofil wird in Sektionen aufgeteilt und kann einzelnen Lanzen oder Lanzengruppen zugeordnet werden, die dann abhängig von der gemessenen Abgas-temperatur umgeschaltet werden können (siehe Abbildung 31) [vdH-08].

Mit dem akustischen Temperaturmesssystem kann nicht nur die Eindüsung des Reduktionsmittels bei SNCR-Verfahren optimiert werden, sondern auch die Feuerungsführung [HuT-10]. Für den Verbrennungsprozess bietet es sich an, die ermittelten Temperaturen aus agam auch für die Feuerungsleistungs- und Feuerungslageregelung der Verbrennungs-

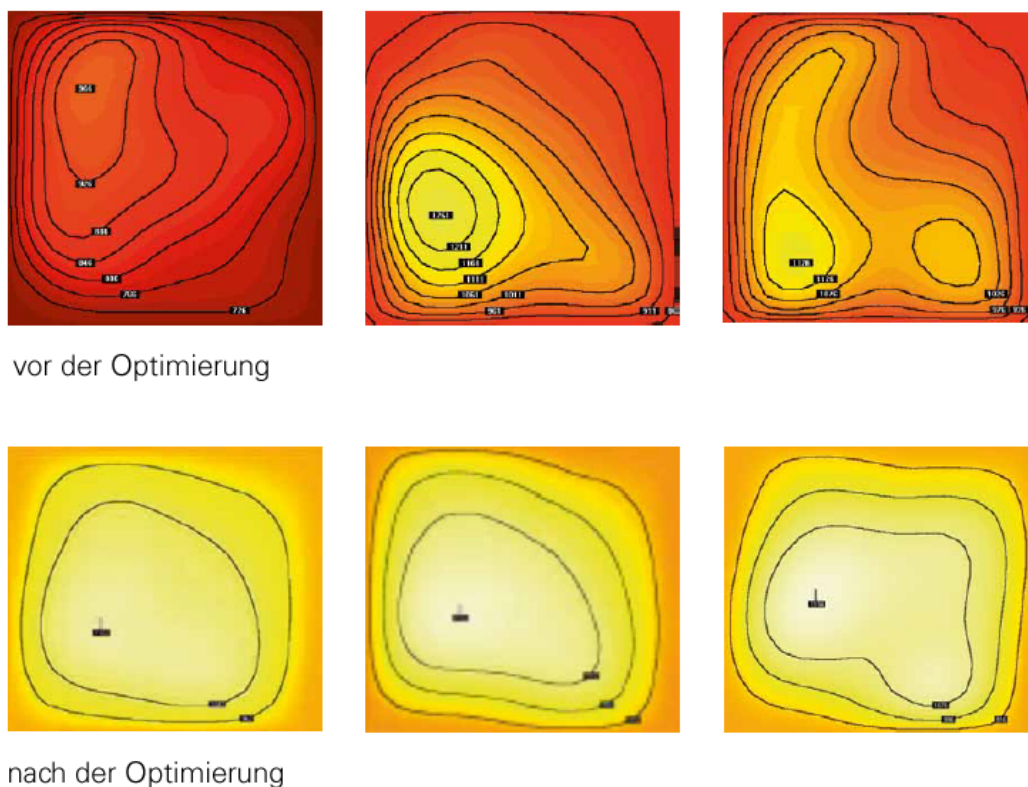
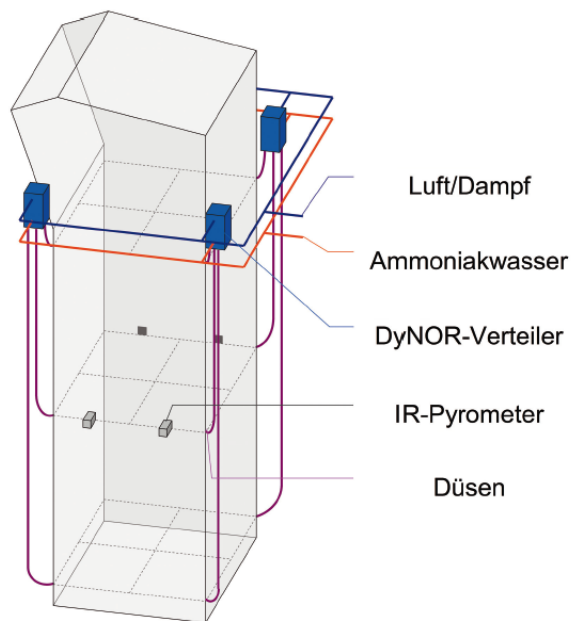


Abbildung 32: Temperaturverteilung (°C) über den Feuerraumquerschnitt vor und nach der Optimierung mit einem akustischen Gastemperaturmesssystem [HuT-10].



anlage zu nutzen. Abbildung 32 zeigt beispielhaft eine Temperaturverteilung über den Feuerraumquerschnitt eines Dampferzeugers vor und nach Optimierung der Feuerungsführung.

Zur schnellen und präzisen Temperaturmessung an den Eindüsstellen können ebenfalls Infrarot(IR)-Strahlungspyrometer zum Einsatz kommen. In Abbildung 33 ist der viergeteilte Kesselzug einer Verbrennungsanlage dargestellt, die mit Infrarot-Strahlungspyrometern für SNCR-Verfahren ausgestattet ist.

Abbildung 33: SNCR-Verfahren mit Infrarot(IR)-Strahlungspyrometer [BaS-10].

b) optimierte Eindüsungssysteme:

Aufgrund der Heterogenität der Abfälle und der daraus resultierenden Heizwertschwankungen werden Abfallverbrennungsanlagen in der Regel mit wechselnden Lasten betrieben. Das für die Dosierung der Reduktionsmittel geeignete Temperaturfenster verschiebt sich deshalb in der Höhe ständig. Außerdem kommt das gewünschte Temperaturfenster in dem Feuerraum nicht nur in einer bestimmten Höhe vor, sondern möglicherweise in mehreren. Eine weitere Optimierungsmöglichkeit besteht deshalb darin, die Eindüsungslanzen in mehreren Ebenen des Kessels auf verschiedenen Höhen zu installieren. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass die NO_x -Moleküle von NH_3 -Radikalen abgefangen werden, größer.

Anwendung	Lastbereich %	NO_x -Reingas $\text{mg}/\text{Nm}^3 \text{ tr.}^*$	NH_3 -Schlupf $\text{mg}/\text{Nm}^3 \text{ tr.}^*$	Eindüsebenen	Sonstiges
kleine Feuerungsanlagen	80 - 100	< 200	< 20	1	
moderater NO_x -Reduktionsgrad	90 - 100	< 200	< 15	1	
moderater NO_x -Reduktionsgrad	60 - 100	< 150 - 200	< 15	2	
hoher NO_x -Reduktionsgrad	50 - 100	< 100 - 150	< 15	3	
hoher NO_x -Reduktionsgrad, geringer NH_3 -Schlupf	50 - 100	< 100	< 10	3	akustische Temperaturmessung

*Werte bezogen auf Betriebssauerstoffgehalt.

Tabelle 4: Anlagenkonzepte für verschiedene Anwendungen [vdHL-10] (bearbeitet).

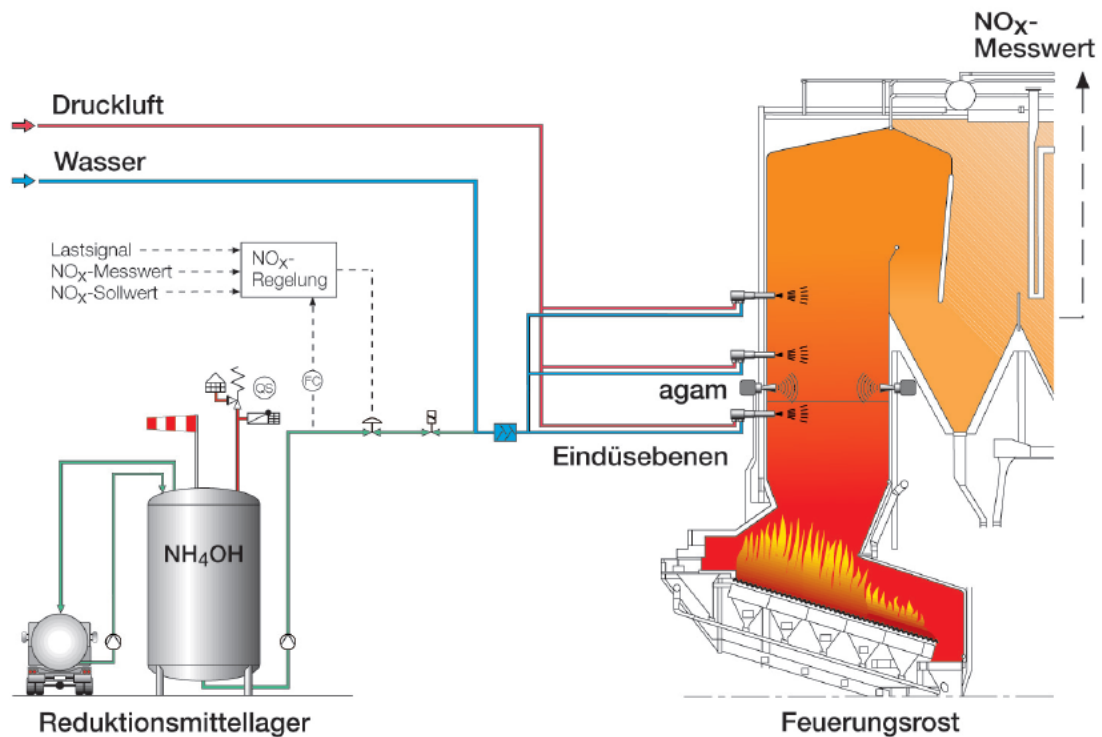


Abbildung 34: Verfahrensfliessbild einer mit agam optimierten SNCR-Anlage mit Ammoniakwasser [vdHL-11].

Die Anzahl der Eindüseebenen ist abhängig von der Anlagengröße, den vorgesehenen Lastschwankungen und den Anforderungen an die NO_x -Grenzwerte. In Tabelle 4 sind die von [vdH-10] vorgeschlagenen Anlagenkonzepte bezüglich Anlagengröße, Lastschwankungen und Anforderungen an NO_x -Grenzwerte zusammengefasst. In Abbildung 34 ist das mit einem akustischen Gastemperaturmesssystem optimierte SNCR-Verfahren mit drei Eindüseebenen vereinfacht dargestellt.

Alternativ zur klassischen Eindüstechnik in mehreren Ebenen kann eine variable Eindüsung mit motorisch angetriebenen Winkeldüsen eingesetzt werden. Dadurch wird das Reduktionsmittel tangential in nur einer Eindüseebene eingebracht (siehe Abbildungen 35 und 36). Durch Änderung der Winkelstellung der Düsen zur Eindüseebene können den Temperaturänderungen an der Eindüsstelle angepasst werden [LÖT-10].

Bei der Eindüsung in große Feuerräume mit mehreren parallelen Rostbahnen werden die Eindüsungslanzen in Gruppen verschaltet (Lanzengruppenregelung), sodass Temperatur- bzw. Mengenschiefen bei der Regelung der Reduktionsmittelmengen berücksichtigt werden können. Für

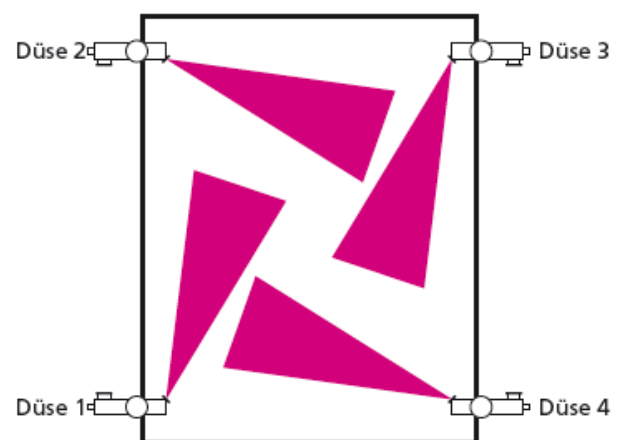


Abbildung 35: Tangentiale Eindüstechnik mit Zweistoff-Winkeldüsen in Abfallverbrennungsanlagen [DiN-02].

Anlagen mit hohen Anforderungen an den NO_x -Reduktionsgrad von über 70 % kann es erforderlich sein, die Eindüslanzeln individuell mit Reduktionsmittel zu beaufschlagen (Lanzeneinzelreglung) [Rey-09]. In Abbildung 37 ist ein Schaltbild für die Lanzeneinzelreglung in einer Ebene dargestellt.

Für eine optimale NO_x -Minderung mit dem SNCR-Verfahren müssen die eingesetzten Düsen nach der Größe und Geschwindigkeit der Tropfen, der Kesselgeometrie und der Abgasbedingungen ausgelegt werden. In der Regel wird aufgrund der einfacheren Handhabung Druckluft anstatt Dampf als Treibmedium verwendet. Als Verdünnungswasser, das als Trägermedium dient, kann für die Harnstofflösungen wie z.B. $\text{NO}_x\text{AMID}^\circledR$ normales Prozesswasser verwendet werden. Da $\text{NO}_x\text{AMID}^\circledR$ Additive enthält, die Kalkausfällungen verhindern, ist eine Entsalzung des Wassers hierbei nicht notwendig. Für Ammoniakwasser ist Deionat oder vollentsalztes Wasser zwingend erforderlich [vdHL-10].

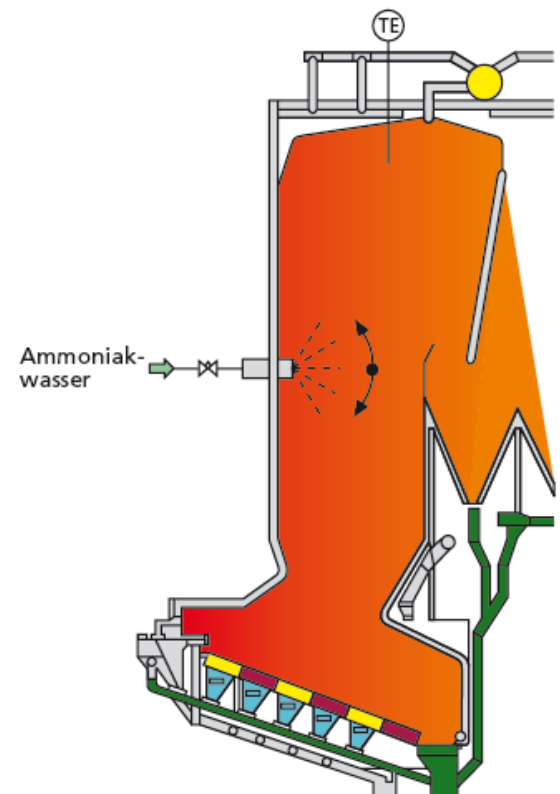


Abbildung 36: Eindüslung von Ammoniakwasser mit Winkeldüsen in einer Ebene [Th-05].

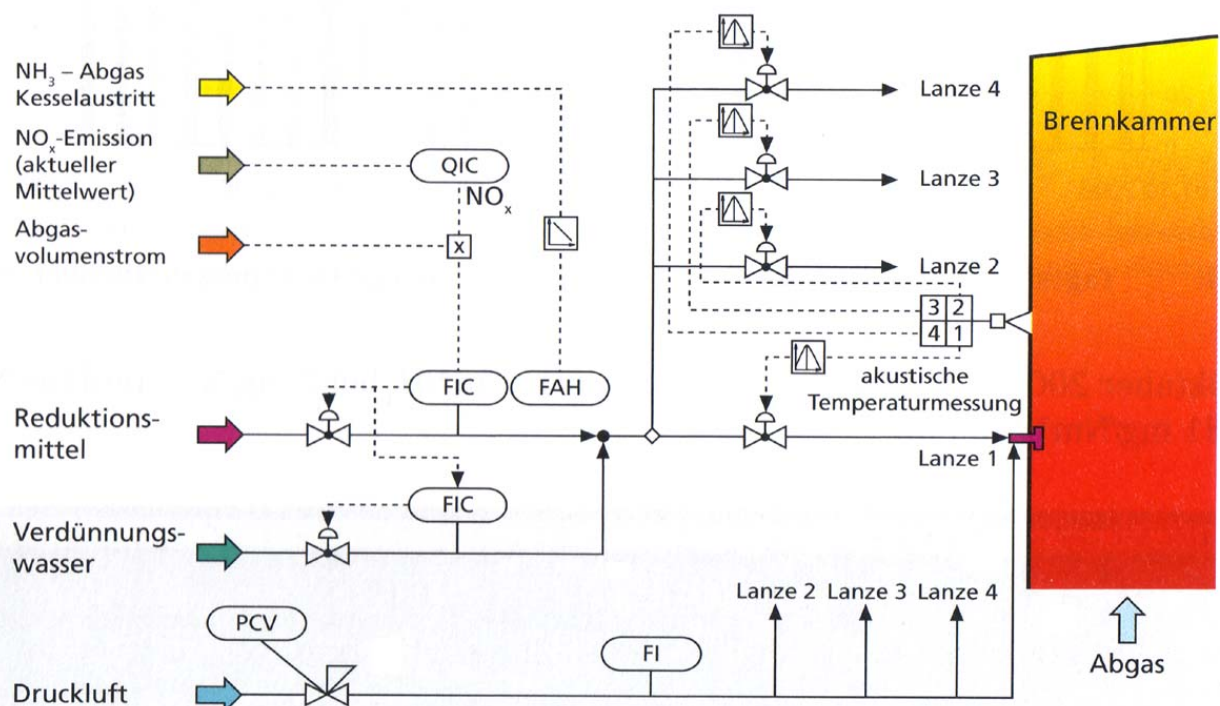


Abbildung 37: Steuerung der Reduktionsmitteldosierung - Lanzeneinzelreglung - in Kombination mit akustischer Temperaturmessung [Rey-09].

c) Prozessreglung:

Zeitgleiche Messungen der NO_x -Konzentrationen im Roh- und Reingas bei SNCR-Verfahren sind schwierig. In der Praxis erfolgen teilweise bereits im kalten Abgas nach Kessel NO -Messungen. In der Regel werden jedoch die Dosiermengen der Reduktionsmittel anhand der NO_x -Reingaswerte eingestellt. Aufgrund dieser Zeitverzögerung wird die Reduktionsmittelmenge in Abhängigkeit von der Kessellast vorausberechnet, um den wechselnden Betriebsbedingungen so schnell wie möglich folgen zu können.

Dies geschieht mit Hilfe eines Lastsignals, dem festgelegten NO_x -Reingaswert und der sich daraus ergebenden NO_x -Fracht. Abhängig vom tatsächlich gemessenen NO_x -Reingaswert wird die Menge dann ständig korrigiert. Damit die Reduktionsmittelmengen nicht zu extrem schwanken, wird abhängig von der zu erwartenden Betriebsweise eine konstante Grundmenge vorgewählt, die nicht unterschritten wird. Das Einschalten der SNCR-Anlagen und gegebenenfalls das Umschalten der Eindüseebenen finden abhängig von der Feuerraum- bzw. der Kesseldeckentemperatur statt, die ersatzweise als Referenztemperatur zugrundegelegt wird.

Bei der Anfahrt der Feuerungsanlagen wird die SNCR-Anlage erst eingeschaltet, wenn der NO_x -Grenzwert erreicht wird, was erst mit Verzögerung nach der Abfallaufgabe eintritt. Der Grund dafür liegt darin, dass die Anlage zuerst mit den Zündbrennern, die mit Öl oder Erdgas gefeuert werden, hochgefahren wird. Die NO_x -Emission dieser Brenner liegt viel niedriger als die aus der Abfallverbrennung. Aufgrund der zuvor ausgewählten Grundmenge werden die Reduktionsmittel zunächst überdosiert, was zu einem hohen NH_3 -Schlupf führt. Dies dauert solange bis die NO_x -Konzentrationen aus der Abfallverbrennung so stark gestiegen sind, dass genügende NO_x als Partner für die Reaktionen mit dem Reduktionsmittel zur Verfügung stehen.

Beim Abfahren der Feuerungsanlagen wird die SNCR-Anlage unabhängig von der Abgas-temperatur bereits abgeschaltet, wenn die NO_x -Rohgaswerte $< 200 \text{ mg/Nm}^3$ tr. sind. Das ist erfahrungsgemäß einige Minuten nach Abschaltung der Brennstoff- bzw. Abfallzufuhr und Zuschaltung der Stützbrenner der Fall. Eine konkrete Zeitverzögerung ist für jede Anlage während der Inbetriebnahme zu ermitteln [vdHL-10].

Für einen besseren NO_x -Minderungseffekt soll in der Zukunft bei Auslegung neuer Abfallverbrennungsanlagen bzw. Ersatzbrennstoff-Kraftwerke die Prozessreglung des SNCR-Verfahrens in die Feuerungsreglung integriert werden.

d) Harnstofflösung zur verfahrenstechnischen Optimierung:

Neben der Weiterentwicklung der Anlagentechnik hat sich die Eindüsung von Harnstofflösung anstelle von Ammoniakwasser als effektive Optimierungsmaßnahme erwiesen, insbesondere in großen Kesseln.

Wie zuvor erwähnt liegt das Ammoniak, auch bei Zufuhr von Ammoniakwasser, unmittelbar nach dem Eintritt in den Feuerraum gasförmig vor. Der Transport von Ammoniak in

das Kerngebiet des Abgasstroms ist bei der üblichen seitlichen Eindüsung sehr aufwändig; mit größerer Anzahl an Eindüslanzen und Ebenen, zu realisieren. Dabei verlässt ein großer Teil des eingedüsten Ammoniaks unverbraucht den Feuerraum als Schlupf. Durch Erhöhung des Anteils an Verdünnungswasser kann die Eindringtiefe verbessert werden. Allerdings verschlechtert sich mit zunehmender Wassermenge für die Eindüsung auch die Energieeffizienz.

Im Gegensatz dazu verbleibt der Harnstoff aus der Harnstofflösung bis zum vollständigen Verdampfen des Wassertropfens weitgehend inert, und generiert auch dann erst sukzessive die für die Reaktion notwendigen Aminradikale. Die Aminradikale gelangen dadurch in den NO_x -reichen Abgaskern. Deshalb ist es möglich, mit Harnstofflösung in einfacherer Weise, mit geringerer Anzahl an Eindüslanzen und -ebenen, den NH_3 -Schlupf größtenteils zu minimieren [Rey-08].

e) CFD-Simulation als Auslegungsgrundlage:

Bei der Auslegung einer nachgerüsteten SNCR-Anlage müssen zuerst die Anzahl und die Positionen der Eindüseebenen festgelegt werden. Als Grundlagen dazu dient vor allem die Temperaturverteilung im Kessel bei verschiedenen Lasten. Die Abgaszusammensetzungen bezüglich z.B. O_2 - und CO -Konzentrationen sind ebenfalls wichtig.

Durch eine CFD-Simulation können nicht nur die oben genannten Größen sondern auch andere Informationen wie z.B. die Abgasgeschwindigkeit und die Strömungsrichtung vorausberechnet werden (siehe Abbildung 38). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Temperatur abhängig. Bei höheren Temperaturen wird das Reaktionsgleichgewicht schneller erreicht, bei niedrigeren dann langsamer. Aus diesem Grund sind die Kenntnisse der Abgasgeschwindigkeiten und deren Verteilung im Feuerraum von besonderer Bedeutung. Die Strömungsrichtung des Abgases muss ebenfalls bei dem Auslegungsprozess mit berücksichtigt werden, denn unter Umständen können Rückströmungen entstehen, mit denen die eingedüsten Reduktionsmittel eventuell in die unteren Bereiche gelangen, wo höhere Temperaturen vorherrschen. Dies führt zu erhöhten NO_x -Emissionen.

Allerdings muss die Plausibilität der Simulation überprüft werden, d.h. die Simulationsergebnisse müssen mit den realen Messwerten validiert und gegebenenfalls die Modellparameter im CFD-Programm eingestellt werden.

Die realen Temperaturen im Kessel können mit Absaugpyrometern oder IR-Pyrometern bestimmt werden, z.B. in verschiedenen Höhen bei ausgewählten Kessellasten. Wenn keine CFD-Berechnungen vorhanden sind, dienen diese gemessenen Temperaturen als Referenzwerte für die Auslegung des Eindüsungssystems.

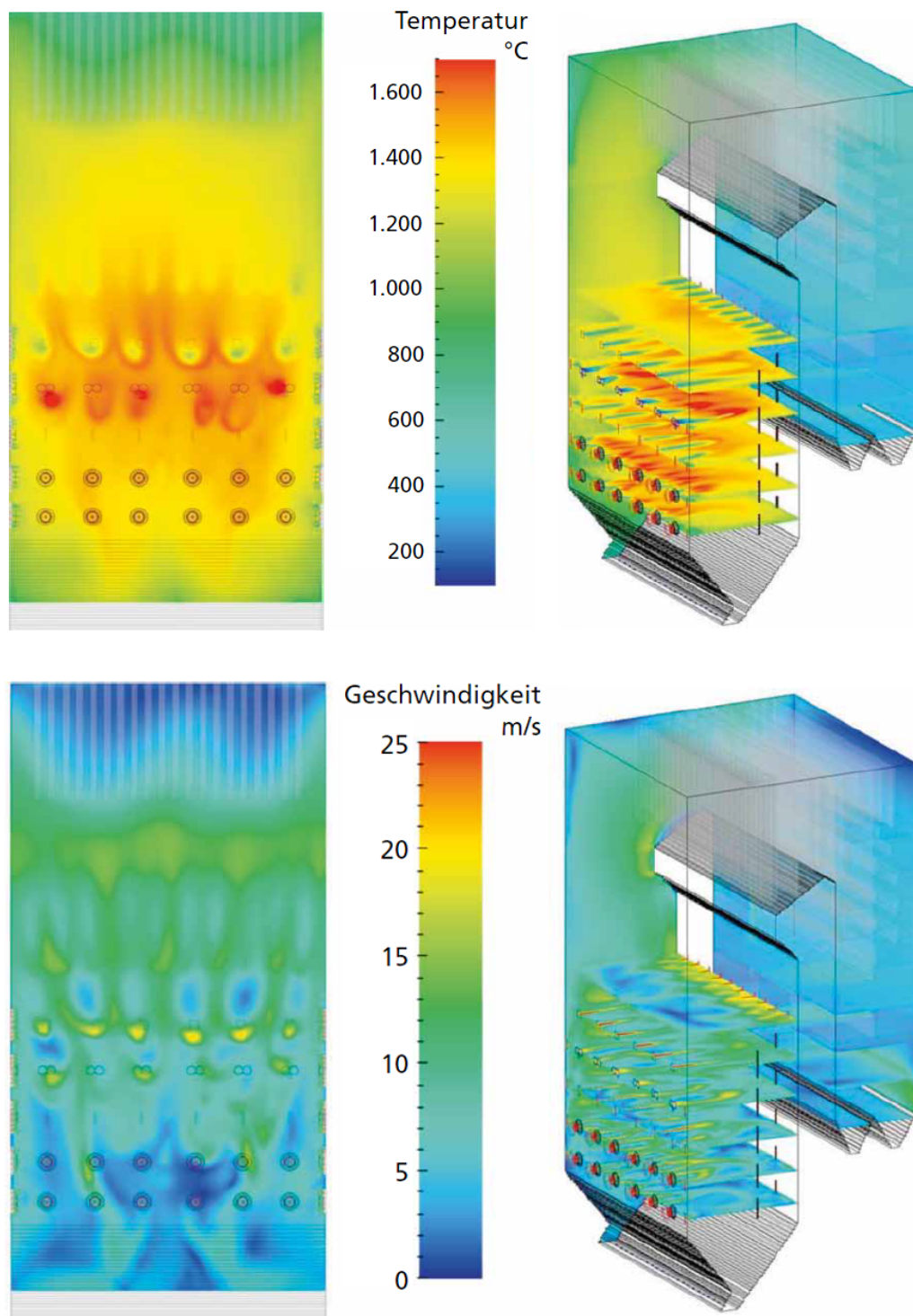


Abbildung 38: CFD-Simulation für einen mit Steinkohle und Biomasse befeuerten Kessel [HuT-10] (bearbeitet).

4) Verfügbarkeit

Die Verfügbarkeit der Abfallverbrennungsanlage wird mit SNCR-Anlagen nicht beeinträchtigt, da alle für den Betrieb relevanten Komponenten sind redundant ausgeführt. Die Verschleißteile, wie die Eindüslungsanlagen, müssen regelmäßig kontrolliert und gewartet

werden. Dies kann während des Betriebs problemlos erfolgen und gegebenenfalls können die Lanzen ausgetauscht werden.

Unter Umständen können Kalkablagerungen im Rohrleitungssystem, einschließlich der Armaturen und Eindüslanzen auftreten. Dies kann vermieden werden, wenn die Harnstofflösungen mit einem geeigneten Additiv gemischt werden. Wenn die SNCR-Anlage mit Ammoniakwasser als Reduktionsmittel betrieben wird, ist Deionat oder vollentsalztes Wasser als Verdünnungswasser erforderlich. Das Reinigen von Kalkablagerungen ist sehr zeitaufwendig und kann die Verfügbarkeit der Gesamtanlagen beeinflussen [vdHL-10].

5) Betriebsergebnisse mit modernen SNCR-Verfahren

In anderen europäischen Ländern wurde längst der NO_x -Grenzwert unterhalb von $100 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ (bezogen auf 11 Vol.-% O_2) vorgeschrieben. Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen im Abgas dürfen dabei im Unterschied zu der in Deutschland geltenden Vorschrift auf den Bezugssauerstoffgehalt umgerechnet werden.

Abbildung 39 zeigt die Tagesmittelwerte der NO_x - der Abfallverbrennungsanlage Linköping im Oktober 2008, für die dauerhaft unter $100 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ gemessen wurden. In Tabelle 5 sind Betriebsergebnisse verschiedener Anlagen mit der optimierten SNCR-Technik gemäß 100/10 aufgeführt.

Laut [Rey-08] liegt die niedrigste NO_x -Emission, die aktuell kontinuierlich mit einer SNCR-Anlage erreicht wird, bei $< 55 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ im Tagesmittel bei einem NH_3 -Schlupf von unter $10 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$

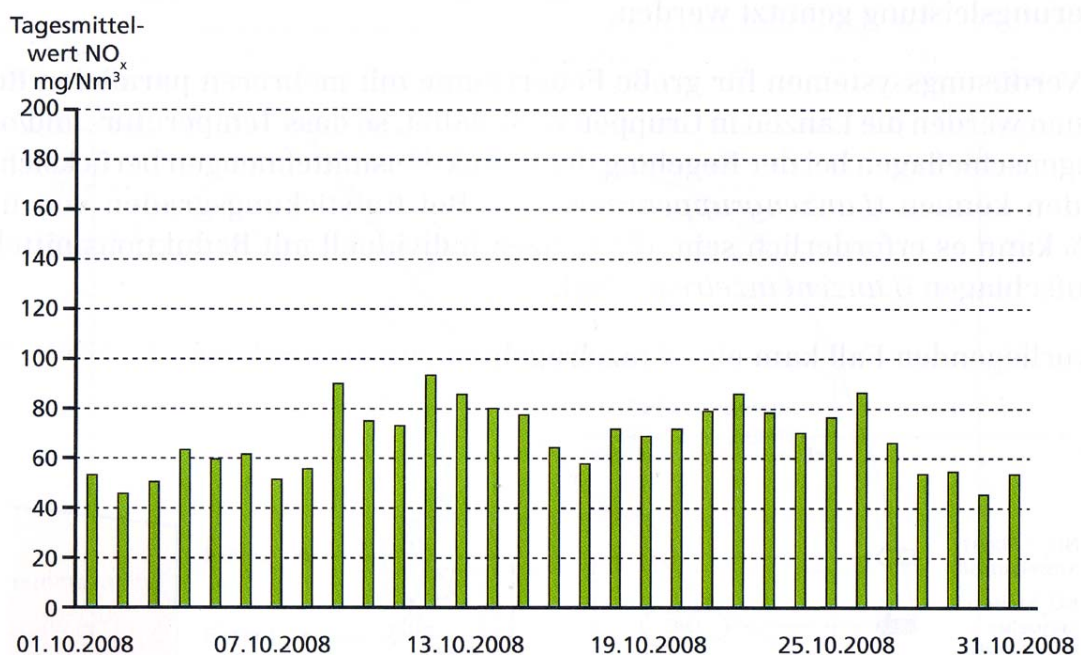


Abbildung 39: Tagesmittelwerte der NO_x -Emissionen der Anlage Linköping (Schweden) im Oktober 2008 [Rey-09].

	Hausmüll Klementsrud (Norwegen)	Altholz Holz & Stock (Schweiz)	Hausmüll AVI Amsterdam (Niederlande)	Hausmüll Linköping (Schweden)
Leistung	2 x 10 t/h	11 MW	2 x 113 t/h	1 x 68 MW
NO _x -Ausgangswert	400 mg/Nm ³	400 mg/Nm ³	350 mg/Nm ³	320 mg/Nm ³
NO _x -Emissionswert	< 100 mg/Nm ³	< 80 mg/Nm ³	< 70 mg/Nm ³	< 65 mg/Nm ³
NH ₃ -Schlupf	< 10 mg/Nm ³	< 10 mg/Nm ³	< 10 mg/Nm ³	< 10 mg/Nm ³
Reduktionsmittel	carbamin®*	carbamin®*	Ammoniakwasser	carbamin®*
Anzahl der Lanzen	1 x 3	1	2 x 12	1 x 6

*Harnstofflösung mit Additiv

Tabelle 5: Ergebnisse verschiedener Anlagen mit SNCR-Technik [Rey-09].

6) Nebenreaktionen und -produkte

Das Maß an Nebenreaktionen ist ein wichtiger Parameter für die Güte der Entstickungsreaktion. Die meisten Nebenreaktionen sind auf das nicht reagierte Ammoniak im Abgas zurückzuführen. Wie in Kapitel 2 bereits erwähnt, bilden sich bei den Nebenreaktionen diverse Nebenprodukte, die teils eine umweltrelevante Wirkung, teils auch einen schädlichen Einfluss auf die Aggregate haben können.

NH₃-Schlupf kann bei Temperatur unter 350 °C mit SO₃ und Wasserdampf Ammoniumsulfat bilden (siehe Gleichung 35). Dieses Salz verbleibt zum großen Teil in der Kesselasche [HuT-10]. Bei Temperaturen unterhalb von 160 °C könnte Ammoniak mit den gleichen Reaktionspartnern Ammoniumhydrogensulfat bilden (siehe Gleichung 36). Ammoniumhydrogensulfat würde auf Wärmeübertragerflächen haften und zu Korrosionsschäden führen.

Laut [vdHL-10] kann die Bildung von Ammoniumsalzen bei Anlagen mit hohen SO₃- und niedrigen Staubkonzentrationen einen erheblichen Einfluss auf die Funktion und Verfügbarkeit der nachgeschalteten Anlagenteile haben. Wegen des geringen SO₃-Gehaltes kommt es in Abfallverbrennungsanlagen zu keinen anlagentechnischen Problemen. Mit einem angepassten Anlagenkonzept hält sich die Belastung in der Flugasche und in den Nebenprodukten aus der Abgasreinigung im akzeptablen Rahmen.

Bei zu hohem NH₃-Schlupf wird in einigen Abfallverbrennungsanlagen extra eine Stufe zur Ammoniakabscheidung in Form eines Nasswäschers mit einer Strippanlage eingesetzt, um die NH₃-Grenzwerte einzuhalten.

Bei nassen Entschwefelungsverfahren wird der NH₃-Schlupf nahezu komplett abgeschieden, was jedoch unter Umständen die Entsorgung des Reststoffs aus der Abgasreinigung erschweren kann.

Ammoniak kann unter 140 °C mit Chlorwasserstoff Ammoniumchlorid bilden (siehe Gleichung 37). Da der HCl-Gehalt im Reingas allerdings so gering ist, reicht es nicht aus, große Menge von Ammoniumchlorid zu bilden. Die Abgasreinigungsrückstände werden deshalb nicht durch den NH_3 -Schlupf belastet [Rey-06].

Wegen des im Harnstoffmolekül enthaltenen CO wird häufig argumentiert, dass SNCR-Anlagen, die mit Harnstofflösung als Reduktionsmittel betrieben werden, mehr CO emittieren als Anlagen, die Ammoniakwasser einsetzen. Solange die Reaktionstemperatur ausreichend hoch ist (> 900 °C), hat die Eindüsung des Reduktionsmittels keinen messbaren Einfluss auf die CO-Werte.

Lachgas (N_2O) bildet sich erst in großem Maße bei Temperaturen unter 850 °C. Aufgrund des Arbeitstemperaturfensters der SNCR-Technik ist keine Steigerung der N_2O -Bildung zu beobachten.

7) Leistungsgrenzen und Weiterentwicklungspotentiale

Laut [Rey-11] sind mit dem modernen SNCR-Verfahren NO_x -Reduktionsgrade von 85 % möglich, solange die NO_x -Konzentration im Rohgas kleiner als 400 mg/ Nm^3 tr. beträgt. Damit lässt sich die 100/10-Forderung auch sicher einhalten. Bei NO_x -Rohgaskonzentrationen höher als 400 mg/ Nm^3 tr. hängt die Leistungsfähigkeit der SNCR-Technik stark von der Qualität der Feuerung und Feuerraumdimensionierung ab. NO_x -Reingaskonzentrationen kleiner als 70 mg/ Nm^3 tr. sind mit derzeitigem Kenntnisstand nur mit der SCR-Technik sicher zu unterschreiten.

Als Weiterentwicklungspotentiale des SNCR-Verfahrens werden folgende Punkte zusammengefasst:

- Das Reduktionsmittel muss in den optimalen Temperaturbereich für die NO_x -Minderung eingedüst werden; dieser Bereich ist abhängig von der Abgaszusammensetzung. Bei Lastschwankungen und ungleichmäßiger Verteilung des Brennbettes auf dem Rost sowie Temperaturschieflagen kann die gezielte Eindüsung durch die variablen Düsen (z.B. Winkeldüsen) realisiert werden. Die echtzeitige Temperaturüberwachung im Feuerraum soll mit modernen Technologien (z.B. akustische Gastemperaturmessung) unterstützt werden [Rey-11].
- Die Abdeckung des Kesselquerschnittes mit Reduktionsmittel muss durch die maximale Wurfweite der Düsen gewährleistet sein. Bei großen quadratischen Kesseln ist es schwierig, das Reduktionsmittel in die Mitte des Querschnittes einzubringen. Mit den neu entwickelten Düsen lässt sich die Entstickung in großen Feuerräumen auch mit dem SNCR-Verfahren realisieren. Die Verwendung von Harnstofflösung anstatt Ammoniakwasser erhöht die Eindringtiefe zusätzlich [Rey-11].
- Das SNCR-Verfahren soll in der Zukunft ein Baustein des Feuerraums sein, d.h. die SNCR-Technik muss in die Planung einer Verbrennungsanlage integriert werden.

Dadurch kann die Steuerung der Eindüsung mit der Verbrennungsführung besser angepasst werden.

3.2.2 SCR-Verfahren

Bei SCR-Verfahren reagieren Stickstoffoxide ebenfalls in oxidierender Atmosphäre bei Anwesenheit von Ammoniak zu molekularem Stickstoff und Wasser. Katalytische Materialien setzen die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion herab, sodass die NO_x -Reduktion durch Anwesenheit des Katalysators auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen stattfindet. Die wesentlichen Reaktionen sind ähnlich wie bei SNCR-Verfahren (siehe Gleichungen 27 - 28).

1) Reaktionsablauf

Für die Reaktionen ist die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich. Im Allgemeinen setzt die Reaktion bei Verwendung von Metallkatalysatoren, wie z.B. Vanadiumpentoxid V_2O_5 , bereits bei O_2 -Gehalten kleiner 0,5 % ein. Somit ist eine Sauerstoffkonzentration von etwa 1 % für die Reaktionen schon ausreichend, welche in Abgasen von Abfallverbrennungsanlagen stets vorhanden ist. Der Ablauf der Reaktion, wie z.B. NO-Reduktion (Gleichung 27), lässt sich im Wesentlichen in vier Hauptvorgänge aufteilen [Krü-08]:

- NH_3 -Adsorption,
- NO-Adsorption/Reduktion,
- N_2 - und H_2O -Desorption und
- Wasserstoff-Desorption.

Bei Anwesenheit aller wichtigen Komponenten, die zur vollständigen Umsetzung vorhanden sein müssen, lässt sich oben genannter Ablauf an der Katalysatoroberfläche, wie in Abbildung 40 gezeigt, darstellen.

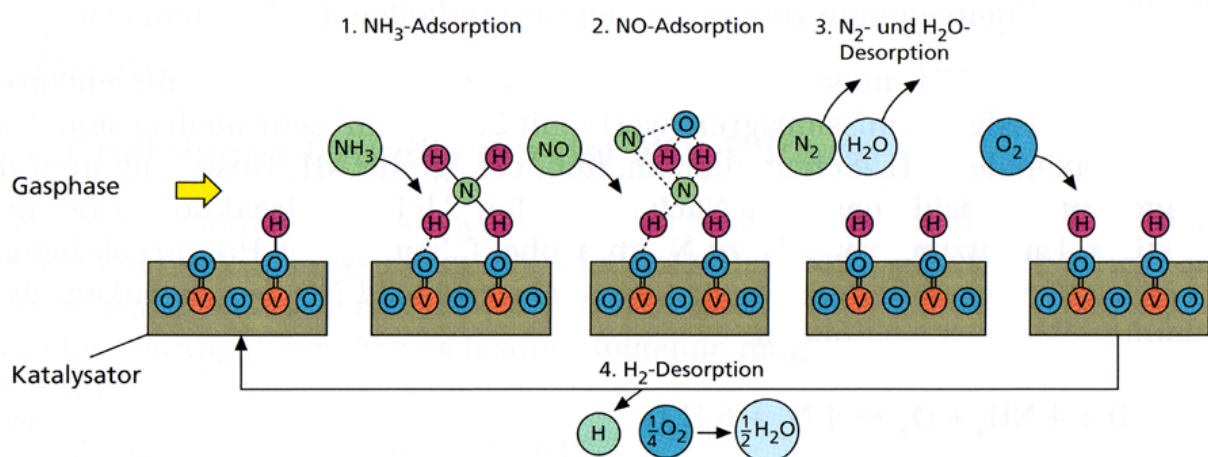


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Reaktionen an den aktiven Zentren des Katalysators [Krü-08].

Neben den Hauptreaktionen laufen Neben- oder Konkurrenzreaktionen ab. Die Eigenoxidation des eingesetzten Reduktionsmittels ist bei katalytischer Entstickung vernachlässigbar gering. Dafür werden mit dem Katalysator Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid zu Schwefeltrioxid und Kohlendioxid aufoxidiert. Außerdem können Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Dioxine und Furane, je nach Art der Katalysatoren und der Betriebstemperatur auch oxidiert werden.

2) unterstöchiometrische Dosierung

Aus der Gleichung 27 geht hervor, dass bei der NO-Reduktion das Stoffmengenverhältnis von NH_3 zu NO 1:1 (äquimolares Molverhältnis) beträgt. Das ist aber in der tatsächlichen technischen Ausführung nicht möglich. Das Ziel des Verfahrens ist, das zudosierte Ammoniak nahezu vollständig umzusetzen, sodass der NH_3 -Schlupf vernachlässigbar klein wird.

Wenn Ammoniakwasser mit dem äquimolaren Molverhältnis in die SCR-Anlage zugegeben wird, können hohe NO_x -Minderungsgrade je nach Auslegung erreicht werden. Die NH_3 -Konzentrationen hinter dem Katalysator sind jedoch genauso hoch wie die NO-Konzentrationen. Bei überstöchiometrischer Dosierung steigt der NH_3 -Schlupf im Reingas signifikant an. Um diese Emissionen und sich daraus ergebende Ablagerungen und Korrosionen an den der SCR-Anlage nachgeschalteten Komponenten zu vermeiden, wird Ammoniakwasser in der Regel unterstöchiometrisch zudosiert, d.h. im praktischen Betrieb der katalytischen Entstickung liegt der Stöchiometriefaktor (SV_1), bezogen auf den Stickstoffoxidgehalt des Rohgases, unter 1.

Allerdings wird immer ein geringer Anteil des Reduktionsmittels nicht umgesetzt und passiert die Katalysatorlagen als NH_3 -Schlupf. Bei SCR-Verfahren wird heute von den Anlagelieferanten ein Ammoniak-Schlupf von unter 5 vpm (parts per million per volume) gewährleistet. Dies entspricht etwa $3,8 \text{ mg/Nm}^3$ [LÖT-10]. Das nicht reagierte NH_3 kann sich mit SO_x zu Ammoniumsalzen umsetzen.

3) Schaltungsvarianten

Die SCR-Anlage kann in der Verfahrenskette einer Abgasreinigung prinzipiell an verschiedenen Stellen angeordnet werden. Je nach Staubgehalt und Gehalt an Schwermetallen im Abgas unterscheiden sich hauptsächlich folgende drei Schaltungsvarianten (siehe Abbildung 41):

- High-Dust,
- Low-Dust und
- Tail-End.

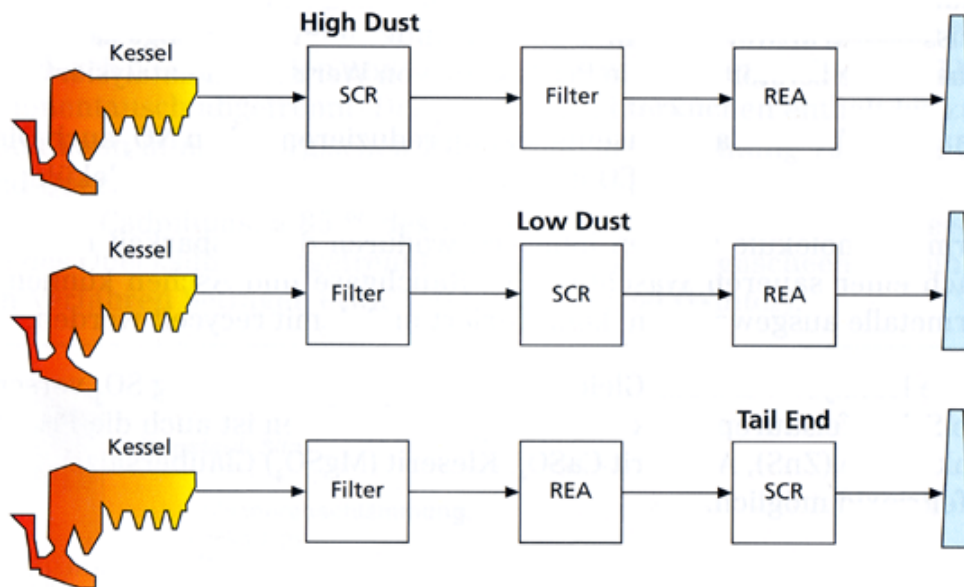


Abbildung 41: Schaltungsvarianten der SCR-Anlage in der Abgasreinigungskette [SchS-08].

a) High-Dust-Schaltung

Bei der High-Dust-Schaltung wird der SCR-Katalysator im Kesselbereich nach dem Überhitzer angeordnet. Das Abgas durchströmt den Katalysator mit den hohen Staub- und Schadstoffgehalten aus der Feuerung. Diese Variante wird deshalb als High-Dust bezeichnet. Vor dem Katalysator wird Ammoniakwasser mit 25 Ma.-% NH_3 zudosiert und im Abgas verteilt.

Zu den Vorteilen dieser Schaltungsvariante gehört vor allem, dass die zur katalytischen Reaktion benötigten Abgastemperaturen von 300 bis 400 °C bereits vorhanden sind. Diese Schaltung wurde unter dem Druck der hohen Betriebskosten für die Wiederaufwärmung der Abgase mit Primärenergie (z.B. Erdgas) im Vergleich zu den anderen zwei Verfahrensvarianten entwickelt. Als Begründung für die hohen Betriebstemperaturen sind die Gefahr der Kondensation von Ammoniumsalzen und die ausreichende Reaktivität zu benennen.

Der größte Nachteil dieser Variante ist die hohe Staubbeladung, die die Standzeit des Katalysators merklich verringert. Da bei der Schaltungsvariante die Entschwefelung erst „hinten“ stattfindet, oxidiert das im Abgas noch enthaltene Schwefeldioxid SO_2 aufgrund der katalytischen Wirkung vermehrt zu Schwefeltrioxid SO_3 (siehe Gleichung 34). Das nicht verbrauchte Ammoniak bildet dabei in erhöhtem Maße mit SO_3 Ammoniumsulfat, welches bei niedriger Temperatur ausfällt und sich am Luftvorwärmer bzw. Economiser ablagert.

Das Potential zur Quecksilberabscheidung wird aber bei dieser Schaltung am besten genutzt, weil der Katalysator bei Anwesenheit von gasförmigen Halogenen auch das im Abgas vorhandene elementare Quecksilber oxidiert. Das Quecksilberoxid lässt sich dann im hinteren Wäscher oder Filter besser abscheiden.

Diese Schaltungsvariante wird bisher bei Abfallverbrennungsanlagen aufgrund der erhöhten Vergiftungsgefahr des Wabenkatalysators selten angewendet. Mit dem neu entwickelten Plattenkatalysator ist aber diese Schaltungsvariante für schadstoffreiche Abgase wieder einsetzbar (Beispiel: siehe Abbildung 42).

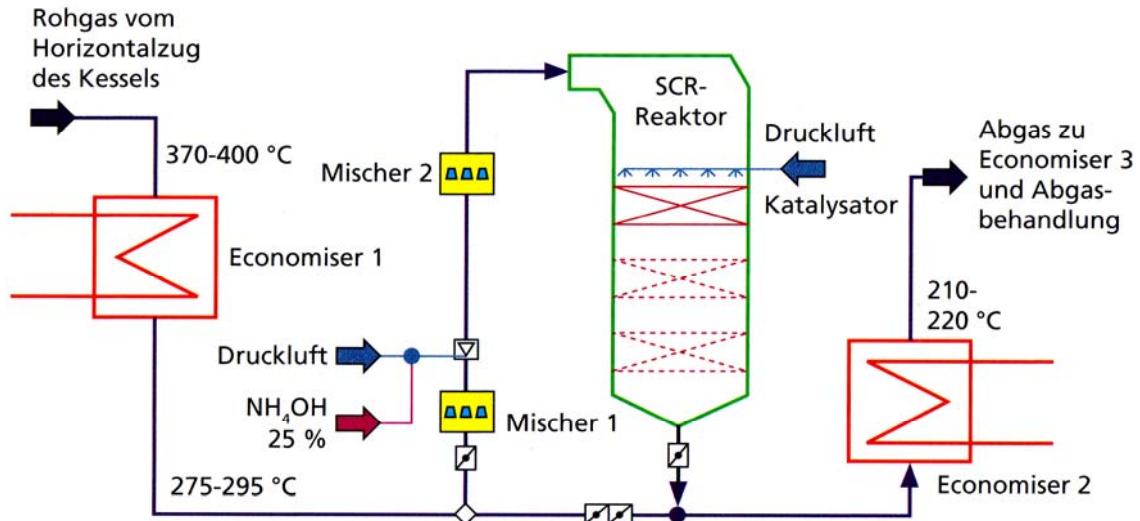


Abbildung 42: Vereinfachtes Prozessfließbild eines High-Dust-SCR mit Plattenkatalysator (Abfallverbrennungsanlage Brescia, Italien) [Schü-08].

Die SCR-Anlage wird im Kesselbereich zwischen 2 Economisern installiert. Der Grund für den Bypass vor dem Katalysator liegt darin, dass diese Anlage im Feuerraum noch über eine SNCR-Anlage verfügt. D.h. mit diesem Bypass kann die Anlage theoretisch mit und ohne Katalysator fahren. Es ist daher auch möglich, dass die beiden Entstickungsanlagen simultan betrieben werden (sog. Kombi-Verfahren).

b) Low-Dust-Schaltung

Wie in Abbildung 41 schon gezeigt, treffen die Abgase erst nach der Entstaubung auf den Katalysator. Die Entstaubung erfolgt in der Regel mit Elektro- oder Gewebefilter. Durch die vorherige Abscheidung von erosiven Bestandteilen im Abgas verlängert sich die mechanische Lebensdauer des Katalysators. Der geringe Staubgehalt gestattet eine vergleichsweise feine Katalysatorstruktur (z.B. Waben) und damit aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen ein geringes Katalysatorvolumen. Die Möglichkeit der Katalysatorvergiftung durch Schwermetalle ist ebenfalls gering. Bei dieser Schaltungsvariante schließt sich die Entschwefelungsanlage an den SCR-Katalysator an.

Aufgrund der Temperatureinschränkung von Filtermaterialien (z.B. bei Gewebefiltern) muss das Abgas zuvor abgekühlt und für die NO_x -Minderung am Katalysator wieder aufgeheizt werden.

Wegen der hohen Schwefelkonzentration bei Abfallverbrennungsanlagen ist es nicht möglich, eine SCR-Anlage als Low-Dust oder High-Dust bei Temperaturen $< 280^\circ\text{C}$ mit aus-

reichender Verfügbarkeit zu fahren, da ausfallendes Ammoniumsulfat den Katalysator blockieren würde.

Für die Entstaubungstechnik $> 300\text{ °C}$ haben sich bisher nur Elektrofilter und Zyclone bewährt. Bei Entstaubung mit einem Elektrofilter ist keine Temperaturabsenkung erforderlich, Nachteil der Elektrofilter ist die in diesem Temperaturbereich katalysierte Dioxinentstehung (sog. De-novo-Synthese). Zwar werden die Dioxine im Katalysator bei entsprechender Auslegung wieder zerstört, die Reststoffe bleiben jedoch weiter belastet und müssen als Sonderabfall beseitigt werden [SchS-08].

c) Tail-End-Schaltung

In diesem Konzept ist der SCR-Katalysator nach der Entstaubung und Entschwefelung angeordnet, d.h. am Ende der Abgasreinigungskette (Tail-End). Diese Schaltungsvariante hat sich bei Abfallverbrennungsanlagen durchgesetzt. Da in der vorgeschalteten Abgasbehandlung staub- und gasförmig vorliegende Schwermetalle aus dem Abgas entfernt wurden, besitzt der Katalysator in dieser Schaltung eine längere Standzeit.

Je nach Betriebstemperatur wird hierbei zwischen Hoch- und Niedertemperaturkatalysator (siehe unten) unterschieden.

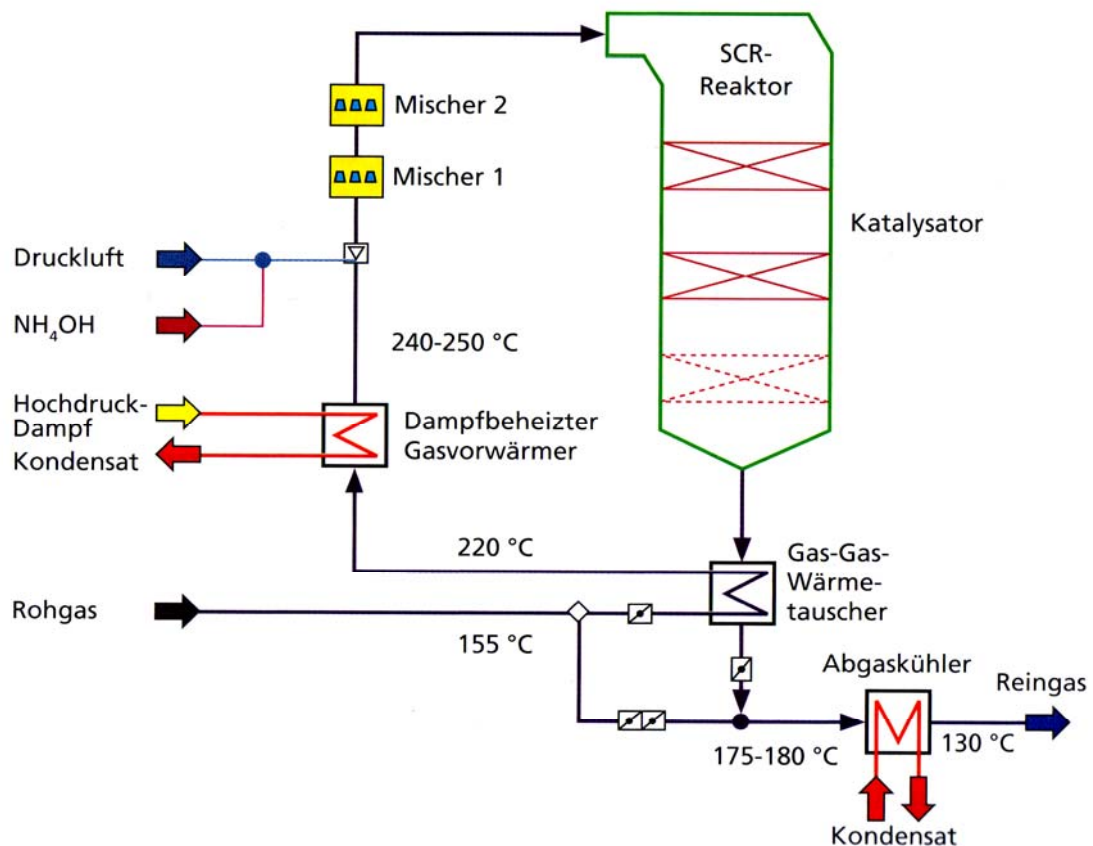


Abbildung 43: Vereinfachtes Prozessfließbild eines Tail-End-SCR mit Wärmeverschiebungssystem und Dampf-Gas-Vorwärmer (Biomasseverbrennungsanlage Hengelo, Niederlande) [Schü-08].

Der Nachteil dieser Variante liegt darin, dass das Abgas nur noch Temperaturen kleiner als 100 °C bei nasser und um 140 °C bei trockener Entschwefelung mit Kalkadditiv aufweist. Ähnlich wie bei der Low-Dust-Schaltung muss das Abgas für die NO_x-Minderung am Katalysator wieder aufgeheizt werden. Dies erfolgt in der Regel mit Erdgasbrennern. Als Alternative kann das Abgas mit Wasserdampf in einem Dampf-Gas-Vorwärmer (DaGaVo) aufgewärmt werden (siehe Abbildung 43). Dabei setzt sich voraus, dass der Hochdruckdampf die Siedetemperatur von etwa 250 °C besitzt (entspricht dem Siededruck von 40 bar). Der energetische Wirkungsgrad der Abfallverbrennungsanlage wird reduziert, da der zur Wiederaufheizung des Abgases benötigte Dampf nicht zur Umwandlung in elektrische Energie oder als Prozessdampf zur Verfügung steht. Die Gesamtenergiebilanz im Vergleich zur Erdgasaufheizung ist aber je nach weiterer Nutzung des Kondensates zu bewerten.

Bei der Kombination von dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat und einem Niedertemperaturkatalysator kann die kontinuierliche Wiederaufheizung entfallen. Eine kurzzeitige Regeneration des Katalysators aufgrund der Ammoniumsulfatablagerung ist weiterhin erforderlich. Darauf wird im weiteren Verlauf des Kapitels eingegangen.

d) Anordnung der Katalysatoren hinsichtlich der Entschwefelung

Hinsichtlich der Entschwefelung können die Schaltungen wie folgt unterteilt werden:

- Rohgasschaltung (vor Entschwefelung):
 - SCR-Katalysator nach vorgeschalteter Entstaubung mit einem Elektrofilter (Low-Dust),
 - High-Dust ohne vorgeschaltete Entstaubung
- Reingasschaltung (nach Entschwefelung, Tail-End):
 - Hochtemperaturkatalysator ggf. kombiniert mit gleichzeitiger Dioxin- und Furanzerstörung,
 - Niedertemperaturkatalysator.

4) Formen und Einsatztemperaturen von Katalysatoren

Für die Entstickung bei Abfallverbrennungsanlagen werden folgende zwei Formen von Katalysatoren (siehe Abbildung 44) eingesetzt:

- Wabenkatalysator (Honeycomb) und
- Plattenkatalysator.

Tabelle 6 zeigt die prinzipiellen Vor- und Nachteile von Waben- und Plattenkatalysatoren. Mit den neuentwickelten Plattenkatalysatoren ist es möglich, die SCR-Technik bei Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken im Kesselbereich (High-Dust) einzusetzen. Dabei muss jedoch ein größeres Katalysatorvolumen im Vergleich zum Wabenkatalysator bei gleicher Reduktionsleistung eingeplant werden. Bei dem Kombinationsver-

fahren von SNCR- und SCR-Verfahren kann dieser Plattenkatalysator als Polizei-Katalysator für den NH_3 -Schlupf verwendet werden.

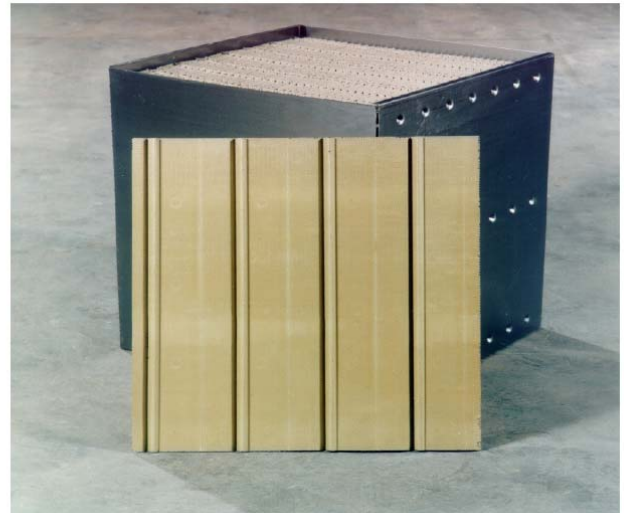
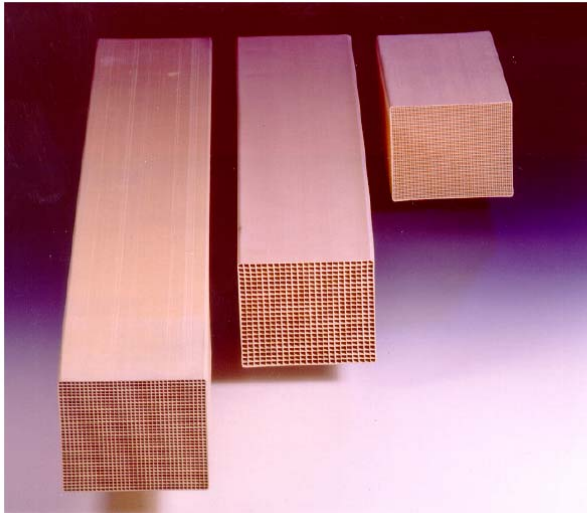


Abbildung 44: Waben- und Plattenkatalysator [Schü-08].

Wabenkatalysator (Honeycomb)	Plattenkatalysator
hohe spezifische Oberfläche hohe Aktivität in Low-Dust-Abgasen (geringes Katalysatorvolumen) Druckverlust optimiert Länge und Anzahl der Zellen variabel (etwa 6 bis 300 Zellen je Quadrat Inch) für Low-Dust-Anwendungen bei Brennstoffen: Gas, Diesel, Schweröl, Kohle, Abfall, Ersatzbrennstoff, Biomasse usw.)	variabler Pitch minimale Staubablagerungen hohe Erosionsbeständigkeit geringere Vergiftungsgefahr niedriger Druckverlust größerer freier Querschnitt und variable Höhe für High-Dust und besondere Anwendungen bei Brennstoffen: Kohle, Schweröl und Raffinerie-Rückstände, Abfall, Ersatzbrennstoff, Biomasse, usw. sowie spezielle industrielle Anwendungen)

Tabelle 6: Vor- und Nachteile von Waben- und Plattenkatalysatoren [Schü-08].

Hinsichtlich der Einsatztemperatur können SCR-Katalysatoren in Hoch- und Niedertemperaturkatalysatoren unterteilt werden. Bei der Hochtemperaturvariante liegt die Betriebstemperatur zwischen 260 und 320 °C. Der Niedertemperaturkatalysator kann bereits in einem Temperaturbereich von 160 bis 240 °C NO_x zu N_2 und Wasserdampf reduzieren.

Ein wichtiger Vorteil des Hochtemperaturkatalysators ist die simultane Dioxine- und Furannabscheidung.

In Abbildung 45 ist die Temperaturabhängigkeit eines vanadiumhaltigen SCR-Katalysators auf Basis Titandioxid dargestellt. Die maximale Aktivität wird bei einer Temperatur von etwa 360 °C erreicht. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Katalysatoraktivität rasch wieder ab. Mit Niedertemperaturkatalysatoren werden im Prinzip größere Katalysatorvo-

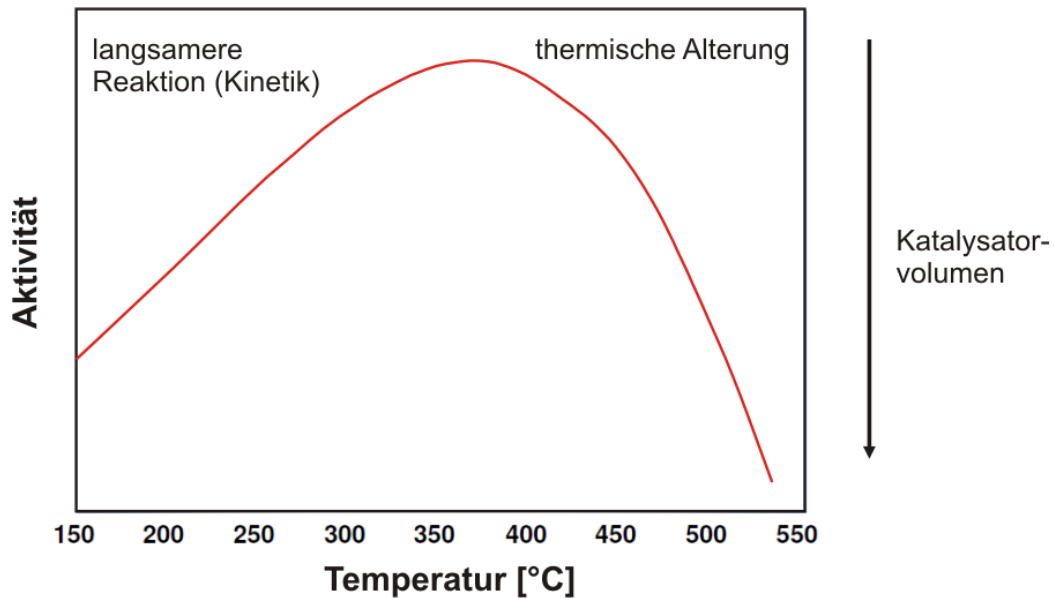


Abbildung 45: Typische Aktivitätskurve eines vanadiumhaltigen SCR-Katalysators auf Basis Titanoxid (Quelle: Johnson Matthey Catalysts (Germany) GmbH; bearbeitet).

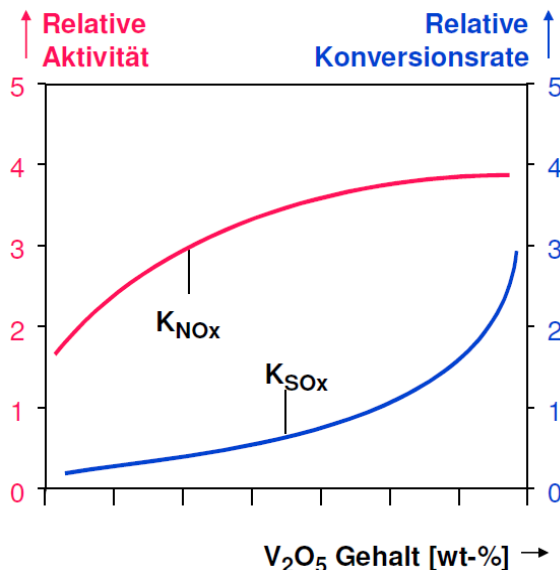


Abbildung 46: Relative NO_x -Reduktionsaktivität und SO_2 -Konversionsrate in Abhängigkeit des V_2O_5 -Gehaltes eines SCR-Katalysators (Quelle: Johnson Matthey Catalysts (Germany) GmbH).

lumen für gleiche Reduktionsleistung im Vergleich zu Hochtemperaturkatalysatoren benötigt.

Die Aktivität des Katalysators hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Gehalt katalytischer Bestandteile - vor allem V_2O_5 (Vanadiumpentoxid) - ab. Zur Minimierung des Katalysatorvolumens wird eine möglichst hohe NO_x -Reduktionsaktivität angestrebt. Der Vanadiumpentoxid-Gehalt im Katalysator kann aufgrund der strukturellen Einschränkung jedoch nicht beliebig erhöht werden. Die Kurve relativer NO_x -Reduktionsaktivität verläuft nach einem bestimmten V_2O_5 -Gehalt nur asymptotisch. Dabei steigt aber die SO_2 -Konversion exponentiell an (sie-

he Abbildung 46). Deshalb werden die hochaktiven Katalysatoren, die einen relativ hohen Anteil an Vanadiumpentoxid besitzen, insbesondere als Niedertemperaturkatalysatoren eingesetzt, da die SO_2 -Konversion in diesem Temperaturbereich nur eine untergeordnete Rolle spielt.

5) Aktivität der Katalysatoren

In Abbildung 47 ist die relative Gesamtaktivität eines dreilagigen Katalysators über einen Zeitraum von etwa 100.000 Betriebsstunden dargestellt. Dabei ist eine leicht progressive

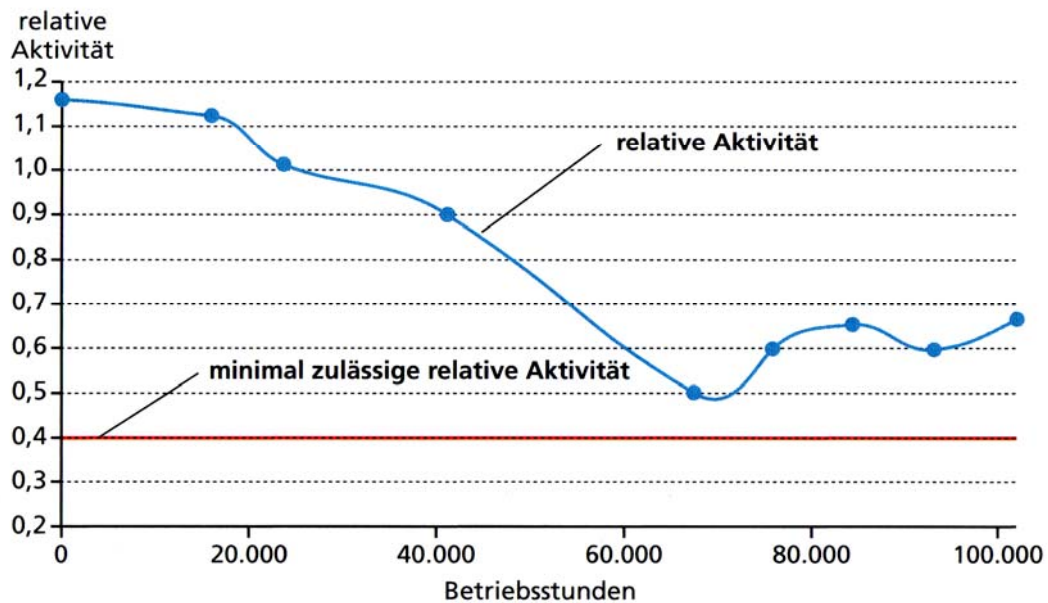


Abbildung 47: Verlauf der relativen Gesamtaktivität eines dreilagigen Katalysators [KiA-07].

Abnahme der relativen Aktivität vor der Regeneration nach 67.500 Betriebsstunden zu erkennen.

Die markanten Schadstoffkonzentrationen an den Katalysatoroberflächen nehmen erwartungsgemäß von der ersten zur zweiten und weiter zur dritten Lage hin ab [KiA-07].

Ursachen für die abnehmende Aktivität sind die Katalysatorvergiftung und Ablagerungen diverser Salze.

6) Katalysatorvergiftung

Die katalytischen Bestandteile eines Katalysators setzen sich in der Regel aus Übergangsmetallen und ihren Oxiden wie Vanadiumoxid und Titanoxid in einem bestimmten Mengenverhältnis zusammen. Wenn die Zusammensetzung dieser katalytischen Bestandteile verändert wird, können die gewünschten Reaktionen nicht optimal unterstützt werden. Somit lässt die Aktivität des Katalysators nach, was durch eine chemische Regenerierung kompensiert werden kann.

Unter Katalysatorvergiftung versteht man chemische Reaktionen von Katalysatorgiften mit den aktiven Substanzen des Katalysators. Katalysatorgifte sind z.B. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Arsen, Blei, Chloride oder Fluoride, die durch vorgeschaltete Reinigungsstufen auf sehr niedrige Konzentrationen reduziert werden müssen [Fu-09].

7) Belegung aktiver Oberflächen

Ein weiteres Problem, das zur Abnahme der Aktivität des Katalysators führt, ist die Belegung aktiver Oberflächen durch die Ablagerung von Salzen und Staub.

Die Salze (z.B. Ammoniumsulfat) bilden sich aus den im Abgas enthaltenen sauren Gasverbindungen wie z.B. SO_3 und dem nicht reagierten Ammoniak. Ammoniumsulfat liegt bei hohen Temperaturen (ca. 280 °C) gasförmig vor. Bei niedrigen Temperaturen sublimiert es aus und bildet salzartige Beläge, die an den Oberflächen des Katalysators anhaften oder die Strömungskanäle der Wabenstruktur verstopfen. Die mikroskopische Sperrschicht verhindert, dass das Abgas an die Zentren des Katalysators gelangt. Starke Verstopfungen führen zu hohen Druckverlusten und zu überhöhten Strömungsgeschwindigkeiten bei den offenen Kanälen. Dies kann wiederum verstärkte mechanische Erosionen zur Folge haben.

Die Bildung von Ammoniumsalzen ist von NH_3 -, SO_3 -Konzentrationen und der Abgastemperatur abhängig (siehe Abbildung 9). In [Fu-09] wurde ein Diagramm (siehe Abbildung 48) zu Betriebstemperaturen mit und ohne Ablagerung von Ammoniumsalzen einer SCR-Anlage in Abhängigkeit der SO_x -Konzentration dargestellt.

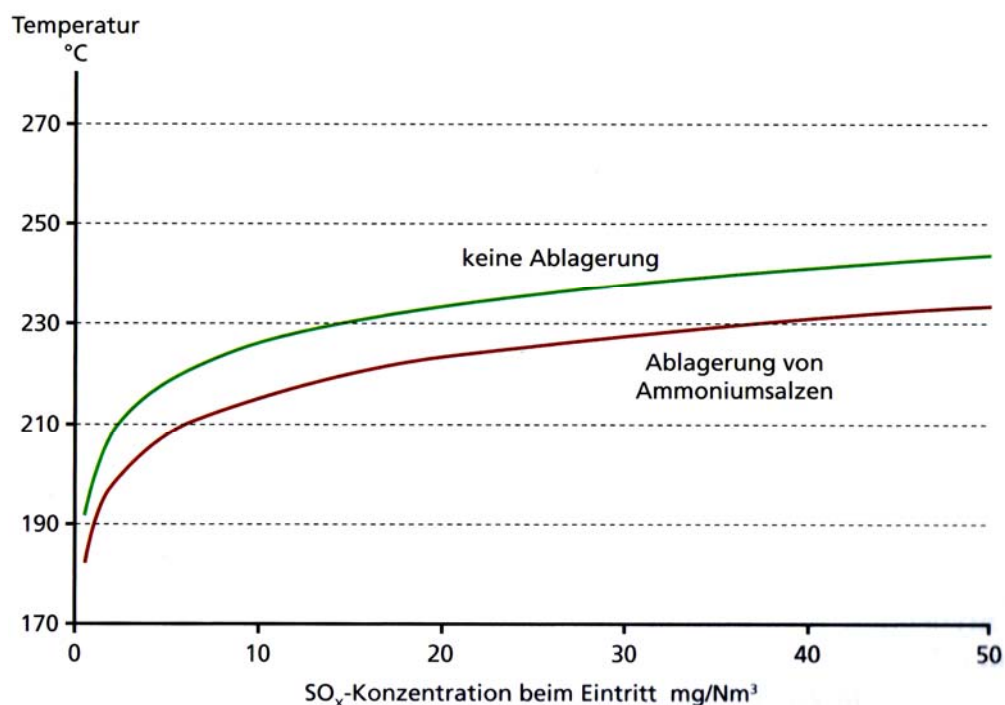


Abbildung 48: Betriebstemperaturen für SCR-Anlagen in Abhängigkeit der SO_x -Konzentration [Fu-09].

Um einen stabilen und langfristigen Betrieb der SCR-Anlagen sicherzustellen, sollen Katalysatoren bei hohen Temperaturen um etwa 300 °C betrieben werden. Dabei sind liegen die Ammoniumsalze gasförmig vor und können sich nicht auf der Katalysatoroberfläche ablagern.

Katalysatoren, die nach aufwendigen zusätzlichen Abgasreinigungsstufen, wie Aktivkoks-Festbettadsorber, geschaltet sind, werden jedoch bei deutlich niedrigeren Temperaturen ebenso sicher betrieben, da die Konzentrationen von SO_3 und Katalysatorgiften relativ gering sind. In diesem Fall kann der Katalysator bei einer Temperatur um etwa 200 °C oder sogar noch niedriger betrieben werden [Fu-09].

Durch einen vorgeschalteten, leistungsstarken Staubabscheider können die Sperrschichtbildung auf der Oberfläche und die Verstopfung des Katalysators wegen des Staubs in den Abgasen vermieden werden. Bei dem High-Dust-SCR in Abfallverbrennungsanlagen sollte der aufgrund seiner geometrischen Vorteile gegenüber der Staubablagerung unempfindlichere Plattenkatalysator eingesetzt werden.

Die Aktivitätsabnahme des Katalysators durch die Oberflächenbelegung ist ein reversibler Vorgang. Nach entsprechender Reinigung der Oberflächen kann das vorherige Aktivitätsniveau wieder erreicht werden.

8) Regeneration von Katalysatoren

Wenn die Aktivitätsabnahme des Katalysators wegen der Vergiftung nachlässt, so muss eine Regenerierung durchgeführt werden. Diese erfolgt i.d.R. mit Ultraschall. Vor der Einführung der Ultraschall-Regeneration war entweder der Austausch deaktivierter Katalysatorlagen gegen Neumaterial oder das Hinzufügen einer weiteren Katalysatorlage notwen-

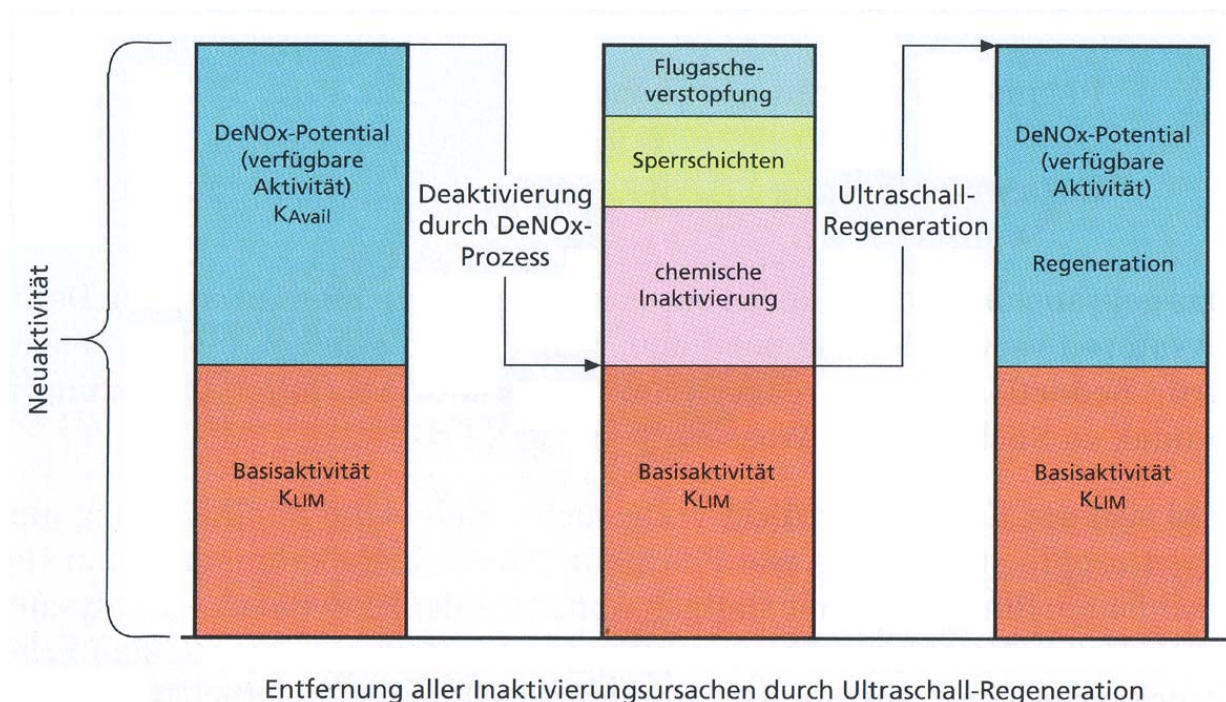


Abbildung 49: Prinzip der Ultraschall-Regeneration von SCR-Katalysatoren [EbS-08].

dig. Dabei musste mechanisch noch intaktes Material verworfen oder ein höherer Druckverlust in Kauf genommen werden.

In den meisten Fällen befindet sich der Katalysator bei Erreichen seines chemischen Lebensendes, das durch die Abnahme seiner Aktivität bis auf ein kritisches Niveau charakterisiert ist, in einem guten mechanischen Zustand. Diese mechanische Stabilität ist ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Regenerierbarkeit. [EbS-08] meint, dass unabhängig von der Inaktivierungsursache sowohl Waben-, Platten- als auch Glasfaserkatalysatoren auf das Niveau fabrikneuer Katalysatoren regenerierbar sind.

Die Regenerationsbehandlung unterteilt sich in verschiedene Stufen:

- mechanische Vorreinigung und chemische Vorbehandlung,
- Ultraschallbehandlung,
- chemische Nachbehandlung und
- Trocknung.

Dabei stellt die Ultraschallbehandlung den zentralen Schritt dar.

In einem ersten Schritt wird der zu regenerierende Katalysator mechanisch vorgereinigt. Dabei werden die lose anhaftenden Flugaschen entfernt. In der chemischen Vorbehandlung werden dann die Katalysatorgifte vorgelöst und mobilisiert, sodass deren Entfernung bei der Ultraschallbehandlung erleichtert wird.

Bei der Ultraschallbehandlung wird Ultraschall über ein flüssiges Medium auf die Katalysatoroberfläche gebracht und erzeugt dort mikroskopisch kleine Implosionen. Diese sorgen dafür, dass auch schwer wasserlösliche Verbindungen vollständig entfernt werden. Das Katalysatormodul wird in die Flüssigkeit eingetaucht und bei gleichzeitiger Bewegung beschallt. Die Ultraschallbehandlung wird durch chemische Zusätze unterstützt, sodass letztlich alle Katalysatorgifte vollständig entfernt werden können.

Es schließen sich verschiedene chemische Nachbehandlungsschritte und eine Reinspülung an. Letzter Schritt ist die Trocknung des Katalysators.

Die mit Ultraschall regenerierten Katalysatoren zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus [EbS-08]:

- 95 bis 100 % der Aktivität des fabrikneuen Katalysators,
- SO_2/SO_3 -Konversionsrate nicht erhöht,
- Deaktivierungsverhalten wie fabrikneue Katalysatoren. Dies ist aufgrund der vollständigen Entfernung aller Störstoffe und Gifte möglich.
- Katalysatoren sind mehrmals regenerierbar.

Die mechanische Erosion kann jedoch nicht rückgängig gemacht werden.

Die Verlängerung der Lebensdauer von Katalysatoren durch Ultraschallregeneration stellt ein großes Kosteneinsparungspotential dar.

Wenn die Aktivität eines Katalysators durch Belegung oder Versalzung abnimmt, so muss nur eine mechanische oder thermische Regenerierung durchgeführt werden. Je nach Art der Belegung gibt es hierzu mehrere Möglichkeiten.

Bei Ablagerung von Staub mit/ohne Versalzung kann der Katalysator gewaschen werden. Hierzu werden bei Anlagenstillstand die Katalysatormodule aus dem Gehäuse herausgenommen und in einer Waschlösung behandelt. So werden die Sperrschichten abgespült und die Ammoniumsalze gelöst. Es gibt mobile Waschanlagen, mit denen die Reinigung direkt vor Ort durchgeführt werden kann. Nach der Reinigung werden die Module getrocknet und wieder in den Katalysator eingebaut. Die Oberflächen der Katalysatorlagen sind nach der Reinigung wieder frei von Staub und Salzen. Die Aktivität kann fast wieder auf dem fabrikneuen Niveau liegen. Nur die Vergiftungseffekte können mit dieser mechanischen Regeneration nicht rückgängig gemacht werden und führen zu einem schleichenden Aktivitätsverlust.

Wenn die Aktivitätsabnahme lediglich durch Versalzung und nicht durch Belegung mit Stäuben entstanden ist, kann der Katalysator im eingebauten Zustand durch Aufheizung auf etwa 300 °C regeneriert werden, da bei diesen Temperaturen die Salze sublimieren und die Oberflächen wieder frei werden. Problematisch ist bei dieser Art der Regenerierung die Emission von SO_x , die insbesondere beim Erreichen der unteren Sublimationstemperatur hohe Werte annehmen kann [Fu-09].

9) Optimierungsmöglichkeiten der SCR-Technik

a) Einbau statischer Mischer in Katalysatoren

Um den NH_3 -Schlupf und die daraus resultierende Belagsbildung und auch Korrosionerscheinungen an den der SCR-Anlage nachgeschalteten Komponenten zu minimieren, ist eine gleichmäßige Vermischung vom eingedüsten Ammoniakwasser und Abgas im Querschnitt des Katalysators erforderlich. Dies kann z.B. durch den Einbau statischer Mischer im Katalysator realisiert werden (siehe Abbildungen 42 und 43), durch welche örtlich immer wieder auftretende Konzentrationsunterschiede von NO_x vor den Katalysatorlagen vergleichmäßigt werden. Ammoniakwasser wird oberhalb der Mischer über Lanzensysteme gleichmäßig dosiert. Andererseits kann die notwendige Ammoniakmenge vor dem statischen Mischer zugeführt werden. Über diese Vermischung kann sich eine ausreichend gleichmäßige Verteilung einstellen.

b) Einsatz von Niedertemperaturkatalysatoren

Durch den Einsatz eines Niedertemperaturkatalysators als SCR-Katalysator, dessen Betriebstemperatur zwischen 160 - 240 °C liegt, kann der Energieaufwand zur Aufheizung des Abgases verringert werden. Bei einer Kombination mit dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat kann dann die Wiederaufheizung entfallen. Obwohl die SO_x -Konzentration nach der Entschwefelung relativ gering ist, bilden sich im Laufe der Zeit bei

dieser Betriebstemperatur Ammoniumsalze, welche sich am Katalysator ablageren. Deshalb soll eine thermische Regeneration regelmäßig durchgeführt werden, um die Oberflächenbelegung zu beheben.

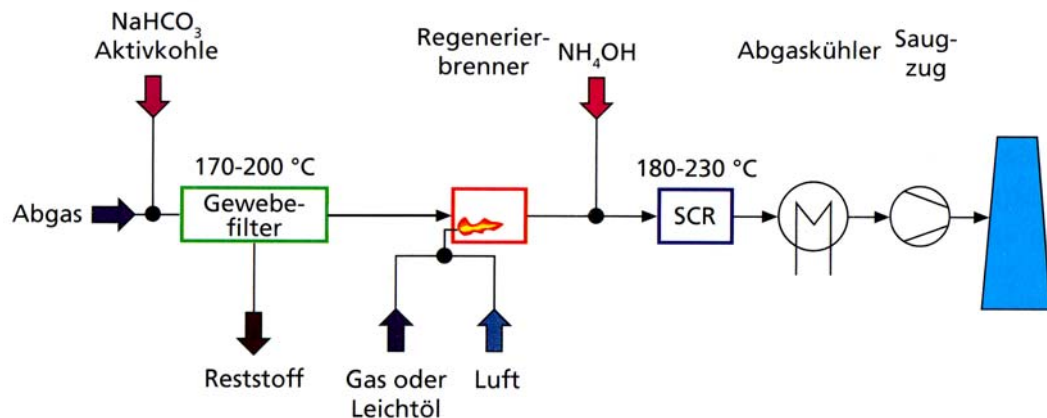


Abbildung 50: Vereinfachtes Fließbild der Abgasreinigung in Abfallverbrennungsanlagen mit einem SCR-Katalysator hinter dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat [Schü-08] (bearbeitet).

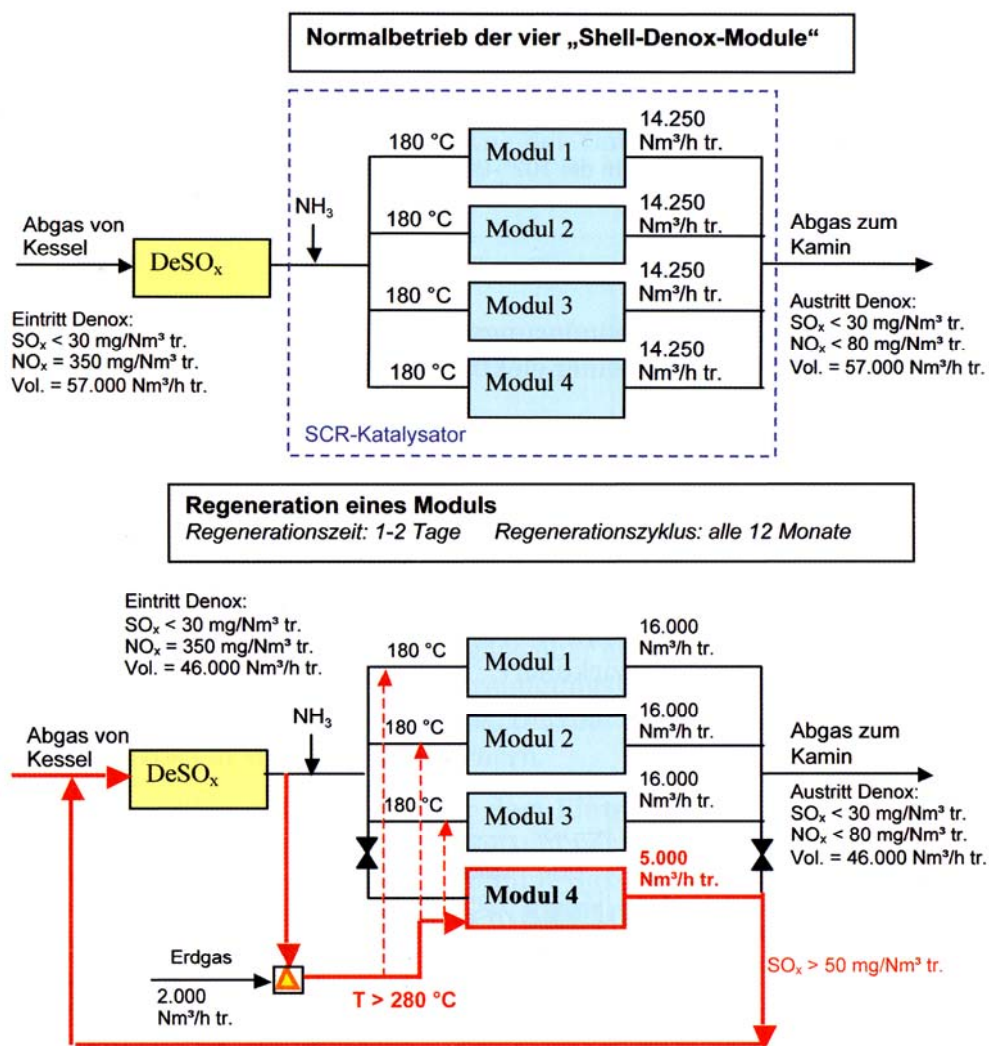


Abbildung 51: Aufbau und Regeneration des Niedertemperaturkatalysators in der Müllverbrennungsanlage Paris, Carrier-sur-Seine (Quelle: Shell, environmental catalysts & systems) [KaK-11].

In Abbildung 50 ist ein vereinfachtes Fließbild zur Tail-End-Schaltung des Katalysators hinter einer trockenen Entschwefelung mit NaHCO_3 dargestellt. Der Katalysator soll sich aus mehreren Modulen zusammensetzen, damit die thermische Regeneration eines Modules während des Betriebs anderer Module durchgeführt werden kann (modulweise Regeneration).

Dazu wird ein einzelnes Modul separiert und mit einem Abgasteilstrom beaufschlagt. Mittels eines Erdgasbrenners wird der Teilstrom auf eine Temperatur $> 280\text{ °C}$ erwärmt (siehe Abbildung 51). Dabei werden die Ammoniumsulfatverbindungen desublimiert und NH_3 und SO_x freigesetzt. Um eine Grenzwertüberschreitung zu verhindern, wird das mit SO_x beladene Abgas nach dem zu generierenden Katalysator wieder der vorgeschalteten Entschwefelungsstufe (DeSO_x) zugeführt.

Die Regeneration eines Moduls dauert ein bis zwei Tage und wird einmal jährlich durchgeführt. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass aufgrund der speziellen Bauweise einzelne Module während des Betriebes abgetrennt und regeneriert werden können. Für die thermische Regeneration ist nur ein sehr geringes Abgasvolumen notwendig, sodass der Energieaufwand zur Anhebung der Temperatur vor dem zu regenerierenden Modul entsprechend gering ist. Ein weiterer Vorteil dieser Schaltung ist, dass auch während der Regeneration alle Emissionswerte eingehalten können [KaK-11].

Mit dem Einsatz von Niedertemperaturkatalysatoren bestehen noch andere Verfahrensmöglichkeiten, wie z.B. Tail-End-Schaltung mit Quasitrockenverfahren mit Kalkhydrat. Dabei kommt das Abgas mit einer Temperatur um 140 °C aus der Entschwefelungsstufe. Es wird anschließend in einem Dampf-Gas-Vorwärmer (DaGaVo) mit Hochdruckdampf aus dem Kessel auf die Betriebstemperatur des Katalysators von 180 °C gebracht. Durch die Verwendung von Niedertemperaturkatalysatoren wird generell der Energieaufwand der Wiederaufheizung im Vergleich mit gewöhnlichen Katalysatoren erheblich reduziert.

10) Leistungsgrenzen

Der NO_x -Reduktionsgrad kann bei SCR-Verfahren in der Regel maximal bis 95 % betragen, in besonderen Fällen bis 98 %. Diese NO_x -Reduktionsgrade gelten als Stand der Technik [LÖT-10].

Diese angegebenen Reduktionsgrade sind aber streng genommen nur auf bestimmte Eingangskonzentrationen bezogen. Je niedriger die Rohgaskonzentration ist, desto schwieriger ist eine hohe Verminderung zu erzielen.

Bei Abfallverbrennungsanlagen können die NO_x -Reingaswerte mit SCR-Technik bereits unter 50 mg/Nm^3 tr. liegen, was in [KiA-07] berichtet wurde. Dabei lagen die NO_x -Rohgaswerte bei 350 mg/Nm^3 tr..

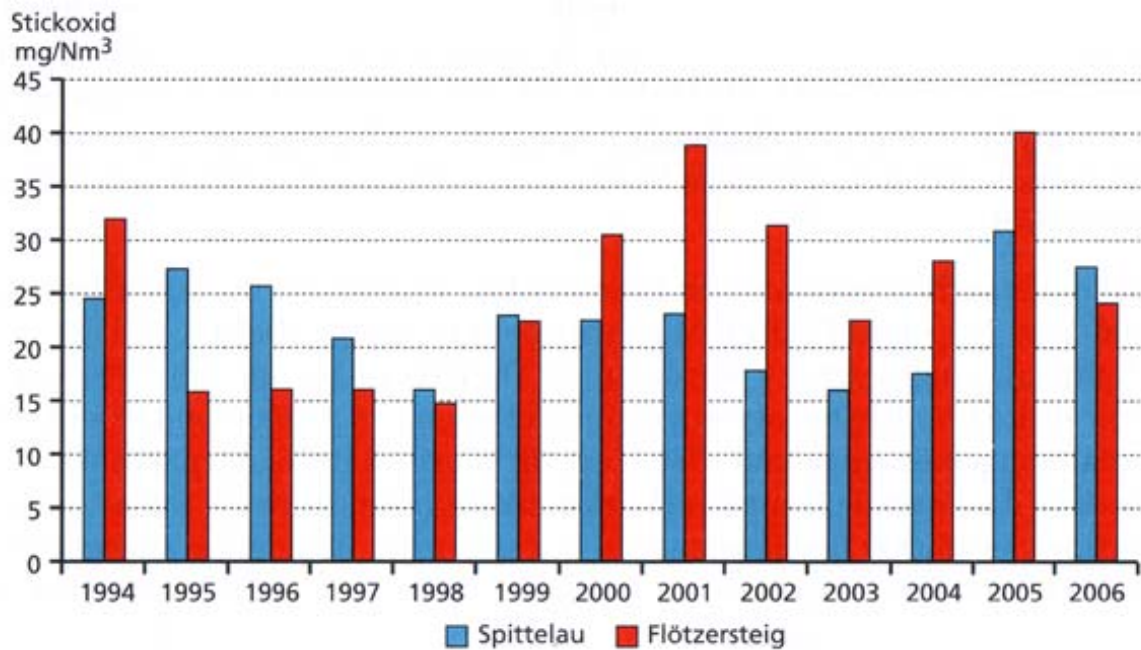


Abbildung 52: Jahresmittelwerte NO_x von MVA Spittelau und MVA Flötzersteig (beide Anlagen in Wien, Österreich, 1994 - 2006) [KiA-07].

3.2.3 Kombi-Verfahren

Bei dem Kombi-Verfahren handelt es sich um eine Kombination aus SNCR- und SCR-Verfahren. Nach der nichtkatalytischen Stufe im Feuerraum werden restliche Stickstoffoxide und NH_3 -Schlupf in der katalytischen Stufe weiter reduziert und verringert. Die Gesamtreduktionsleistung wird auf beide Stufen aufgeteilt, sodass der Reduktionsmittelverbrauch in der SNCR-Stufe möglichst minimiert wird. In der SCR-Nachreinigungsstufe wird kein Reduktionsmittel zudosiert. Das überschüssige Reduktionsmittel aus dem Feuerraum reagiert am Katalysator mit NO_x zu N_2 und H_2O . Der NH_3 -Schlupf kann sich nach der katalytischen Stufe auf etwa 5 ppm verringern.

Da der Großteil von NO_x in der SNCR-Stufe bereits reduziert wird, ist ein kleineres Katalysatorvolumen im Vergleich zum üblichen SCR-Verfahren für die katalytische Stufe notwendig.

[Rey-11] meint, dass sich dieses Verfahren für Dampferzeuger mit Temperaturen unter 900°C gut eignet. Denn durch die geringen Temperaturen entsteht ein hoher NH_3 -Schlupf, der zur weiteren Reduktion von NO_x am Katalysator genutzt werden kann. Die Reduktionsgrade für Niedertemperaturkessel können mit dem Kombi-Verfahren deutlich verbessert werden.

In Abfallverbrennungsanlagen kann die katalytische Nachreinigungsstufe als Low-Dust- oder Tail-End-Schaltung betrieben. Durch den Einsatz der Plattenkatalysatoren kann die SCR-Stufe aber auch als High-Dust-Variante durchgeführt werden. Die Katalysatorplatten

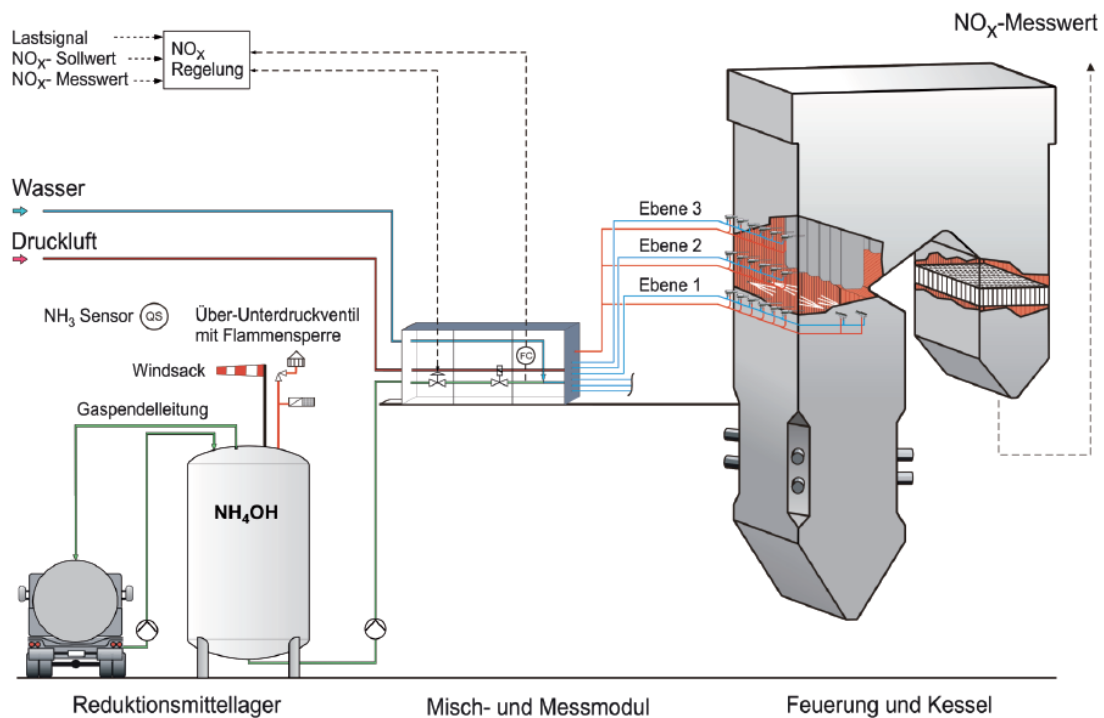


Abbildung 53: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild für ein Kombi-Verfahren mit einem Plattenkatalysator im Kessel [vdH-11].

können im Bereich des Economisers installiert werden (siehe Abbildung 53). Da kein Reduktionsmittel benötigt wird, entfällt der Platzbedarf für die Eindüsung, statische Mischer und die Anströmung. Dieses Kombi-Verfahren ist eine gute Optimierungsmöglichkeit für die Großkesselfeuerung, da die große Dimension des Feuerraums oft zu hohem NH_3 -Schlupf führt.

Nach [Rey-11] erreicht das Kombi-Verfahren bei etwa 80 mg/Nm^3 tr. seine Grenzen. Bei noch geringeren Grenzwerten bestimmt die Gleichverteilung von Stickstoffoxiden und Reduktionsmittel die maximale mögliche Reduktion.

3.3 NO_x -Minderung bei Wirbelschichtsystemen

Bei Anlagen mit Wirbelschichtsystemen kann die NO_x -Minderung prinzipiell analog mit Primär- und Sekundärmaßnahmen wie bei Anlagen mit Rostsystemen erfolgen. Im Folgenden sei daher nur auf einige Besonderheiten der NO_x -Minderung bei Anlagen mit Wirbelschichtsystemen eingegangen.

1) Niedrige Verbrennungstemperatur

Da die Verbrennungstemperatur bei der Wirbelschichtfeuerung selten 900°C überschreitet (siehe Abbildung 54), resultieren weniger als 10 % der NO_x -Emissionen aus dem

thermischen Bildungsweg [Bas-05]. Eine niedrige Verbrennungstemperatur verhindert nicht nur die Bildung von Thermischen-NO, sondern auch die Brennstoff-NO-Bildung. Niedrige Temperaturen führen jedoch zur erhöhten N_2O -Bildung (siehe Abbildung 55).

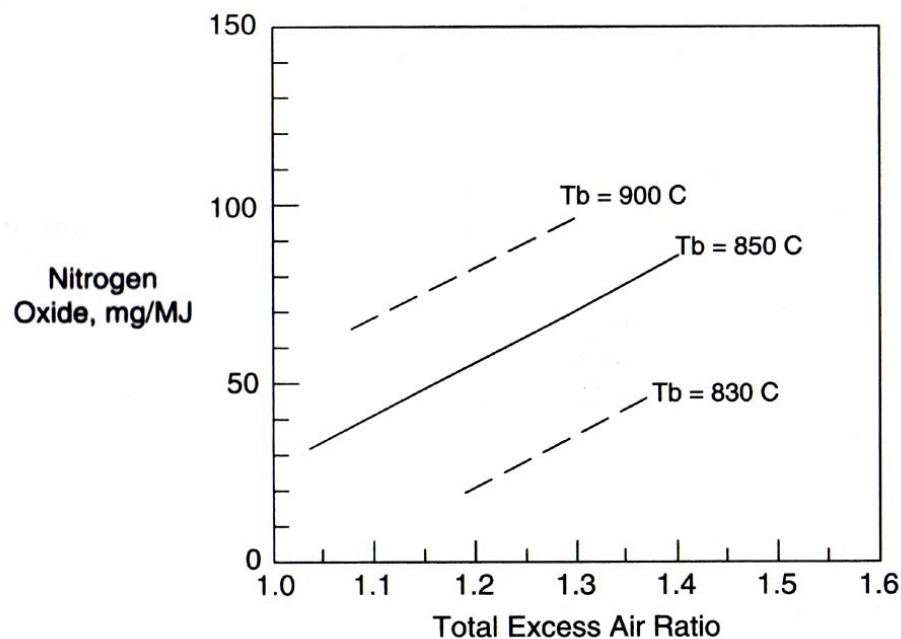


Abbildung 54: Energiebezogene NO_x -Emissionen in Abhängigkeit von Temperatur und Luftüberschuss [Bas-05].

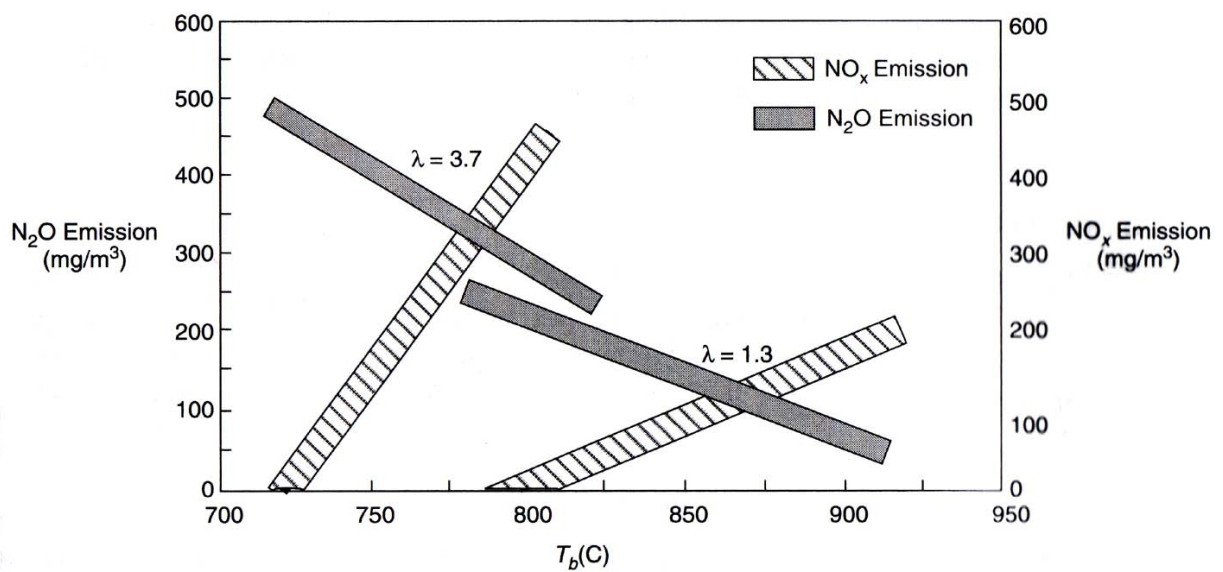


Abbildung 55: NO_x - und N_2O -Emissionen in Abhängigkeit von Temperatur bei einer Wirbelschichtfeuerung mit niederflüchtigen, bituminösen Kohlen. Dicke der Linien stellt die Streuung der Messdaten dar (Quelle: Braun, 1987) [Bas-05].

2) Luftstufung

Laut [Bas-05] hat die Luftstufung einen signifikanten Effekt auf die Reduzierung von NO_x -Emissionen, insbesondere bei hochflüchtigen Kohlen. Bei einer reduktiven Atmosphäre im

unteren Bereich der Wirbelschicht werden Stickstoffoxide mit Koks und CO zu Stickstoff reduziert (siehe Gleichungen 14 - 16).

3) Reduzierung des Luftüberschusses

Abbildung 54 zeigt, dass die NO_x -Konzentrationen mit steigendem Luftüberschuss ebenfalls zunehmen. Deshalb wird ein niedriger Luftüberschuss für die NO_x -Minderung bevorzugt.

4) SNCR-Verfahren

Prozessbedingt liegt die maximale Feuerraumtemperatur bei der Wirbelschichtfeuerung in der Regel zwischen 850 bis 900 °C. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen NO_x und Reduktionsmitteln ist stark von der Temperatur abhängig. Das Reaktionsgleichgewicht ist z.B. bei Temperaturen von über 1000 °C nach weniger als 0,1 s erreicht, während dafür bei 850 °C eine Verweilzeit von 0,5 s benötigt wird.

Das Eindüssystem wird so ausgelegt, dass die Reaktion stets im richtigen Temperaturbereich stattfinden kann. Nicht umgesetztes Reduktionsmittel kann zum sogenannten NH_3 -Schlupf führen. Eine optimale Eindüsstelle ist z.B. am Eintritt des Zyklons der rezirkulierenden Wirbelschicht (siehe Abbildung 56). In diesem Beispiel werden die Eindüslanzen so positioniert, dass ihre Sprühstrahlen einen Vorhang bilden, um so den größtmöglichen Teil des vorbeiströmenden Abgases erreichen zu können. Der Vorteil dieser Eindüsstelle ist eine optimale Vermischung von Reduktionsmittel und Abgas nach der Eindüsung.

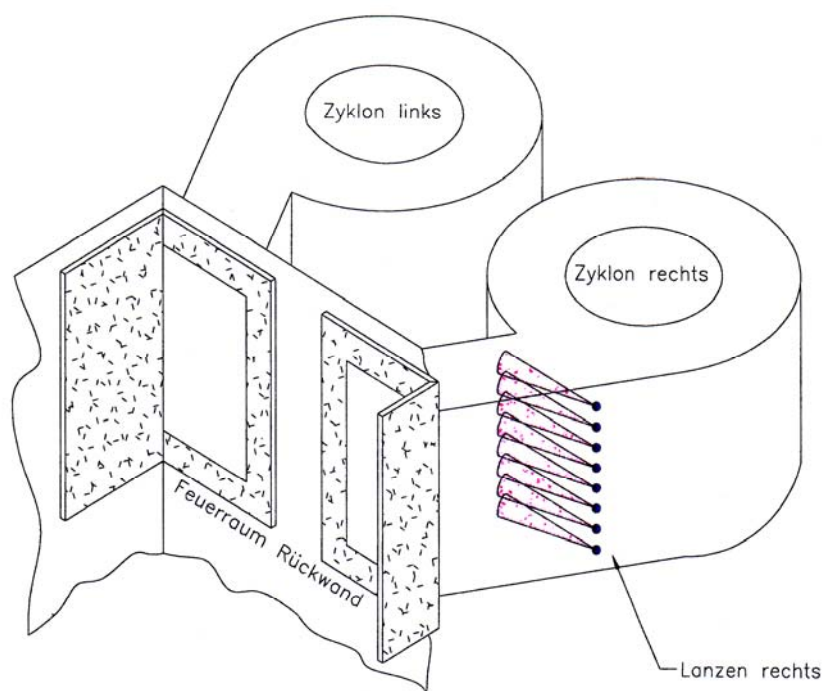


Abbildung 56: Positionierung der Eindüslanzen am Zyklon einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung [TuM-10].

Ebenfalls, wie bei der Rostfeuerung werden bei großen Lastschwankungen mehrere Eindüseebenen im Feuerraum benötigt.

5) Nachverbrennung in Zyklon

Die Bildungsmechanismen von N_2O wurden bereits in Kapitel 2.1.4 erläutert. Die Verbrennungstemperatur spielt dabei eine entscheidende Rolle. Bei hohen Temperaturen zerfällt N_2O wieder zu N_2 oder wird zu NO umgesetzt. In Abbildung 55 wird angezeigt, dass die NO_x -Emissionen mit steigender Temperatur zunehmen, und N_2O -Konzentration kontinuierlich absinkt.

Es wurde an einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung beobachtet, dass die N_2O -Konzentration entlang der Höhe des Feuerraums ansteigt, während die NO -Konzentration absinkt [Bas-05].

Bei hochflüchtigen Brennstoffen wird die N_2O -Bildung gemindert, die NO_x -Bildung aber gefördert. Denn bei den Brennstoffen, die geringe flüchtige Bestandteile haben, bleibt mehr Kohlenstoff im Wirbelbett, was die Reduktion von NO_x zu Stickstoff N_2 begünstigt; der molekulare Stickstoff ist ein Vorläufer für N_2O (siehe Gleichung 17). Die Eindüsung des Ammoniakwassers hilft bei der NO_x -Reduzierung, fördert jedoch die N_2O -Bildung [Bas-05].

Zur Minderung der N_2O -Bildung stellt die Nachverbrennung im Zyklon der zirkulierenden Wirbelschicht eine gute Technik dar. Durch die Erhöhung der Abgastemperatur geht die N_2O -Konzentration, wie in Abbildung 55 gezeigt, zurück.

Laut [Bas-05] hängt die Konversion des Brennstoff- NO zu N_2O von dem Vergasungsprozess ab. Es wurde beobachtet, dass beim Aufheizen von Kohle auf 900 °C mit einer moderaten Aufheizgeschwindigkeit nur ein geringer Anteil des Brennstoff- NO in HCN umgesetzt und damit freigesetzt wird. HCN ist die Hauptquelle von N_2O (siehe Gleichungen 20 - 24). Die Steuerung der Aufheizgeschwindigkeit von Brennstoffen könnte eine Möglichkeit sein, die N_2O bei Wirbelschichtfeuerung zu reduzieren.

4 Bilanzierung der betrachteten Verfahrenskonzepte

Um die Einflüsse der Absenkung von NO_x -Grenzwerten auf die Bilanzen und Kosten der Abgasreinigung in Abfallverbrennungsanlagen darzustellen, wird eine Abfallverbrennungsanlage mit zwei ausgewählten Abgasreinigungskonzepten jeweils für SNCR- und SCR-Technik für unterschiedliche NO_x -Grenzwertanforderungen bilanziert.

Es ist nicht Ziel der Studie, alle in der Praxis üblichen Abgasreinigungssysteme einer Bilanzierung und Bewertung im Hinblick auf die Eignung und den Vergleich von SNCR- und SCR-Verfahren zur NO_x -Minderung zu unterziehen. Neben verschiedenen Verfahrenskonzepten wären dann auch unterschiedliche Rohgaskonzentrationen usw. einzubeziehen. Vielmehr geht es in dem hier gesteckten Rahmen um die Frage der prinzipiellen Eignung der beiden Verfahren (SNCR und SCR) sowie um eine beispielhafte Bilanzierung, um zu zeigen, welche Aspekte bei einem konkreten Vergleich zu beachten sind.

Für die Bilanzierung des SNCR-Verfahrens wird die folgende Anlagenvariante aus [BeK-11] ausgewählt (siehe Abbildung 57). In diesem Konzept wird anstatt des Verdampfungskühlers ein zusätzlicher Economiser hinter dem Kessel eingesetzt, um das Abgas auf die gewünschte Betriebstemperatur abzukühlen (Natriumbicarbonat als Additiv). An dieser Stelle besteht auch die Möglichkeit, das in der Anlage anfallende Prozesswasser einzudüsen. Die Leistung des Economisers muss dann durch eine entsprechende Regelung angepasst werden. Die restliche Abgaswärme nach der Abgasreinigung kann über den Wärmeübertrager hinter dem Gewebefilter für die Fernwärmeproduktion genutzt werden. Die Reingastemperatur beträgt somit 135°C vor dem Kamin.

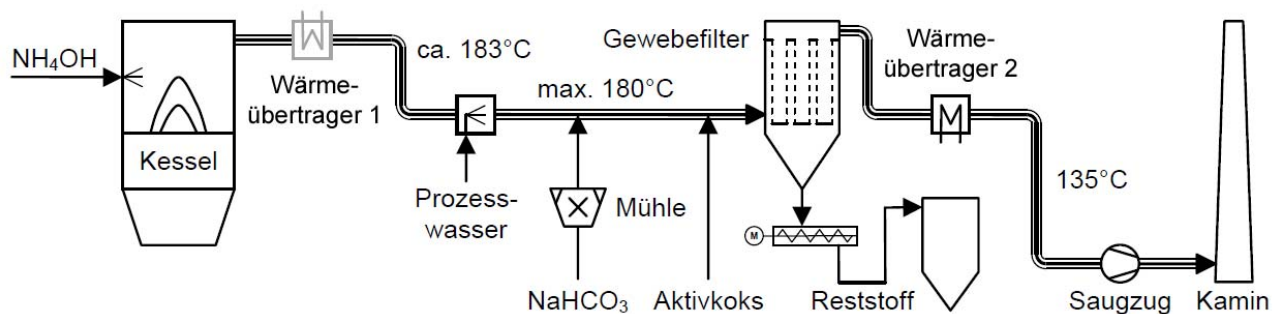


Abbildung 57: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild für eine Abfallverbrennungsanlage mit SNCR-Verfahren und Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat [BeK-11].

Für das SCR-Verfahren ist eine Abfallverbrennungsanlage zu bilanzieren, deren Abgasreinigungskette aus dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat und Tail-End-SCR besteht (siehe Abbildung 58). Dank der hohen Betriebstemperatur des Verfahrens (um 180°C , Natriumbicarbonat als Additiv) und des Einsatzes von Niedertemperaturkatalysatoren kann eine kontinuierliche Abgaswiederaufheizung entfallen. Eine regelmäßige Regeneration der Katalysatoren ist jedoch immer erforderlich, um die an der Katalysatoroberfläche anhaftenden Ammoniumsalze zu entfernen. Diese erfolgt über die Aufheizung des Abgasstroms auf 320°C bei einer verminderten Kesselleistung von 60 % mit Kanalbrennern, die mit Erdgas befeuert werden. Laut [BeK-11] werden 8 Reinigungsgänge pro

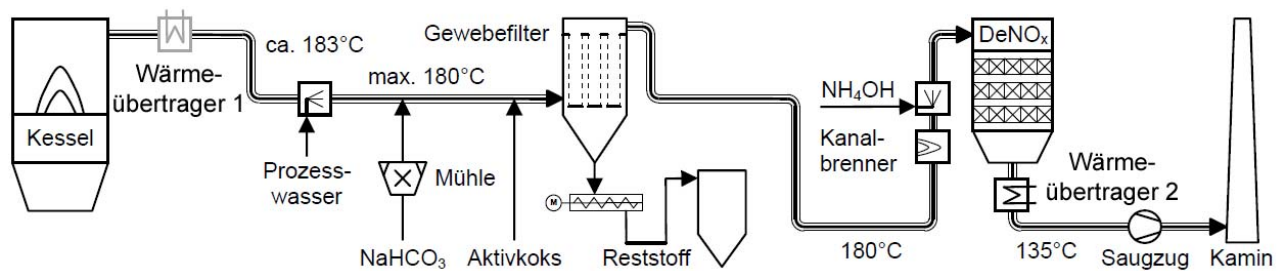


Abbildung 58: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild für eine Abfallverbrennungsanlage mit Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat und Tail-End-SCR-Verfahren [BeK-11].

Jahr für den SCR-Katalysator, der für die dargestellte Abfallverbrennungsanlage ausgelegt ist, in der Berechnung angesetzt und jeder Reinigungsgang soll 6 Stunden dauern.

Für beide Anlagenkonzepte wird festgelegt, dass die Austrittstemperatur des Abgases im Kessel 200 °C beträgt. Da die Eindüsung des Ammoniakwassers im Feuerraum Einfluss auf den Kesselwirkungsgrad hat, muss außer der Abgasreinigung noch die Feuerung im Kesselbereich bei der Bilanzierung mit betrachtet werden.

Bei der Bilanzierung wird die Rohgaskonzentration von NO_x mit 400 mg/Nm³ tr. angenommen. Je nach Leistungsgrenzen beider Entstickungsverfahren sind folgende NO_x -Konzentrationen im Reingas festgelegt.

NO _x -Konzentration Rohgas: 400 mg/Nm ³ tr.			Bilanzierungsvariante		
SNCR-Verfahren	NO _x Reingas	mg/Nm ³ tr.	200	150	100
	NO _x -Reduktionsgrad	%	50	62,5	75
SCR-Verfahren	NO _x Reingas	mg/Nm ³ tr.	150	100	50
	NO _x -Reduktionsgrad	%	62,5	75	87,5

Tabelle 7: Bilanzierungsvarianten für SNCR- und SCR-Verfahren in Abhängigkeit von unterschiedlichen NO_x-Reduktionsgraden.

Die Grenzwerte in der 17. BImSchV sind auf den Normzustand (273,15 K, 1,01325 MPa) sowie auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 11 Vol.-% trocken bezogen. Für die Stoffe, deren Emissionen durch Abgasreinigungseinrichtungen gemindert und begrenzt werden, dürfen nach § 12 der 17. BImSchV die Messwerte nur für die Zeiten umgerechnet werden, in denen der gemessene Sauerstoffgehalt über dem Bezugssauerstoffgehalt liegt. D.h. bei Unterschreitung des Bezugssauerstoffgehaltes müssen dennoch - ohne Umrechnung - die genannten Grenzwerte eingehalten werden [Löt-10].

Da der Sauerstoffgehalt im Abgas bei Abfallverbrennungsanlagen in der Regel unterhalb von 11 Vol.-% liegt, dürfen die Emissionswerte nicht umgerechnet werden. Die oben genannten NO_x-Konzentrationen beziehen sich deshalb auf den trockenen Abgasvolumen-

strom nach der Verbrennungsrechnung (siehe Kapitel 4.1.3) im Normzustand und den betrieblichen Sauerstoffgehalt.

Ein Vergleich zwischen SNCR- und SCR-Verfahren ist in dieser Studie nicht vorgesehen, da die Massen- und Energiebilanzen sowie die daraus resultierende wirtschaftliche Betrachtung von den gesamten Abgasreinigungskonzeptionen abhängig sind. Die Betriebstemperaturen einzelner Verfahren und ihre Anforderungen an die Abgasqualität beeinflussen die anderen Reinigungsstufen in der Verfahrenskette. Für Vergleichsbeispiele ist auf [BeK-11] zu verweisen. Je nach Kombination von Entschwefelungs- und Entstickungsverfahren sowie den Schaltungsvarianten des SCR-Verfahrens ergeben sich mehrere Abgasreinigungskonzepte für Abfallverbrennungsanlagen. Neben den Kosten müssen aber noch andere Parameter wie z.B. die Flexibilität des Verfahrens gegenüber Lastschwankungen und Schadstoffspitzen, die Betriebsstabilität, die Leistungsgrenzen usw. berücksichtigt werden.

4.1 Auslegungsdaten

Als Grundlage für die Bilanzierung dienen die Daten von [BeK-11]. Die Angaben zu den Entstickungsprozessen für unterschiedliche Reduktionsgrade werden von den ausgewählten Anlagenherstellern zur Verfügung gestellt.

4.1.1 Anlagenkenndaten

Zu bilanzieren ist eine Abfallverbrennungsanlage mit einem jährlichen Durchsatz von 200.000 t und einer thermischen Leistung von etwa 80 MW. Andere Parameter der Anlage sind in Tabelle 8 aufgeführt.

4.1.2 Abfallzusammensetzung

Abfall ist ein sehr heterogener Brennstoff, der sich aus einzelnen, weiter differenzierbaren Abfallfraktionen (z.B. Papier, Kunststoffe, Mineralien, Metalle usw.) zusammensetzt. Für die Bilanzierung wird die in Tabelle 9 angegebene Zusammensetzung verwendet. Die Massenanteile der Komponenten Schwefel, Chlor und Fluor werden unter Annahme eines theoretischen Transferkoeffizienten von 100 % durch eine Stoffbilanz aus der vorgegebenen Abgaszusammensetzung und Schadstoffkonzentration ermittelt.

Parameter	Einheit	Betrag
Jahreskapazität	[t/a]	200.000
Verfügbarkeit (Reisezeit)	[h/a]	8.000
Anzahl der Verbrennungslinien	[-]	1
Verbrennungsleistung	[t/h]	25
thermische Leistung	[MW]	80
Abfallheizwert h_u (i.roh), nom	[MJ/kg]	11,41
Abfallheizwert h_u (i.roh), min / max	[MJ/kg]	7 / 16
Kesselwirkungsgrad	[%]	85,0
elektrischer Wirkungsgrad	[%]	20
Dampfmenge	[t/h]	80
Dampftemperatur	[°C]	400
Dampfdruck	[bar(a)]	40
Kondensatordruck	[bar(a)]	0,06
Abgasmenge (trocken, i.N.)	[Nm ³ tr./h]	131.472
Abgasmenge (feucht, i.N.)	[Nm ³ f./h]	152.766
Abgastemperatur nach Kessel	[°C]	200

Tabelle 8: Anlagenkenndaten der zu bilanzierenden Abfallverbrennungsanlage [BeK-11] (bearbeitet).

Komponente	Massenanteil [Ma.-%]
C (Kohlenstoff)	28,253
H (Wasserstoff)	4,089
O (Sauerstoff)	14,870
N (Stickstoff)	0,542
S (Schwefel)	0,171
Cl (Chlor)	0,767
F (Fluor)	0,007
W (Wasser)	25,650
A (Asche)	25,651

Tabelle 9: Zusammensetzung des Abfalls im Rohzustand [BeK-11].

4.1.3 Verbrennungsrechnung

Mit der Verbrennungsrechnung können der Verbrennungsluftbedarf, der Abgasmassenstrom und der entsprechende Volumenstrom sowie die Abgaszusammensetzung ermittelt werden. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Verbrennungsrechnung aufgeführt.

Für die Verbrennungsrechnung gelten folgende Randbedingungen:

- Die Luftzahl λ wird so berechnet, dass sich eine Übereinstimmung mit dem in [BeK-11] vorgegebenen trockenen Abgasvolumenstrom ergibt (siehe Tabelle 10).
- Die Verbrennungsluft besitzt folgende Eigenschaften: Temperatur $\vartheta_{VL} = 20 \text{ °C}$, Luftdruck $p_{VL,abs} = p_U = 1000 \text{ mbar}$ und relative Feuchte $\varphi_{VL} = 60 \text{ %}$.
- Die Transferkoeffizienten für Schwefel (S), Chlor (Cl) und Fluor (F) werden mit 100 % angenommen. D.h. die in flüchtigen Bestandteilen enthaltenen Mengen an Schwefel, Chlor und Fluor werden sich nach der Verbrennung vollständig im Abgas befinden.
- Der Flugascheanteil an der gesamten Aschefraktion wird so berechnet, dass der Flugaschegehalt $2.500 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ beträgt.
- Die Stickstoffoxide liegen im Abgas zu 95 Mol.-% als NO und zu 5 % Mol.-% als NO₂ vor. Das Distickstoffmonoxid N₂O wird hierbei nicht berücksichtigt.
- Die Konversionsrate von SO₃ wird mit 0,5 Mol.-% angenommen.

Parameter	Einheit	Betrag
Abfallmassenstrom	kg/h	25.000
Abfallenergiestrom	MJ	79,5
Luftzahl	-	1,724
Mindestluftbedarf (f.)	Nm ³ VL f./kg AF	3,161
tatsächlicher Luftbedarf (f.)	Nm ³ VL f./kg AF	5,450
Luftvolumenstrom (f.)	Nm ³ VL f./h	136.248
Abgasvolumenstrom (f.)	Nm ³ AG f./h	152.766
Abgasvolumenstrom (tr.)	Nm ³ AG tr./h	131.472
brennstoffspez. CO ₂ -Emission	kg CO ₂ /kg AF	1,036
energiespez. CO ₂ -Emission (Einsatzenergie)	kg CO ₂ /kWh	0,3258

Tabelle 10: Ergebnisse der Verbrennungsrechnung für den ausgewählten Abfall.

4.1.4 Abgaszusammensetzung

Aus der Verbrennungsrechnung lässt sich die Abgaszusammensetzung ermitteln. Neben den NO_x -Konzentrationen werden die anderen Schadstoffkomponenten anhand der typischen Konzentrationen im Rohgas bei der Abfallverbrennung vorgegeben:

CO: 30 mg/Nm³ tr.

HCl: 1.500 mg/Nm³ tr.

HF: 14 mg/Nm³ tr.

SO_x: 650 mg/Nm³ tr. (angegeben als SO₂)

NO_x: 400 mg/Nm³ tr. (angegeben als NO₂)

FA: 2.500 mg/Nm³ tr. (Flugasche).

Die Abgaszusammensetzung aus der Verbrennungsrechnung ist in Tabelle 11 dargestellt. Es wird angenommen, dass das Abgas vor der Eindüsung des Ammoniakwassers für die Entstickung mit dem SNCR-Verfahren ebenfalls diese Zusammensetzung besitzt. In der Realität ist der Ausbrandvorgang bei der Eindüsung des Reduktionsmittels noch nicht abgeschlossen.

Hauptbestandteile	Volumenanteile Vol.-% f.	Massenstrom kg/h	spezifische Menge kg/kg AF
CO ₂ (Kohlendioxid)	8,63	25.892	1,036
N ₂ (Stickstoff)	68,76	131.214	5,249
Ar (Argon)	0,81	2.206	0,088
O ₂ (Sauerstoff)	7,74	16.886	0,675
H ₂ O (Wasserdampf)	13,94	17.101	0,684
Schadstoffe	Konzentration mg/Nm ³ tr.	Massenstrom kg/h	spezifische Menge kg/t AF
CO (Kohlenmonoxid)	30	3,944	0,158
HCl (Chlorwasserstoff)	1.500	197,208	7,888
HF (Fluorwasserstoff)	14	1,841	0,074
SO ₂ (Schwefeldioxid)	646,750	85,030	3,401
SO ₃ (Schwefeltrioxid)	4,063	0,534	0,021
NO (Stickstoffmonoxid)	247,826	32,582	1,303
NO ₂ (Stickstoffdioxid)	20,000	2,629	0,105
FA (Flugasche)	2.500	328,680	0,013

Tabelle 11: Abgaszusammensetzung vor SNCR nach der Verbrennungsrechnung.

4.1.5 Emissionswerte

Für die Reingaskonzentrationen gelten die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV. In folgender Tabelle sind die Emissionsgrenzwerte für Abgase bei der thermischen Abfallbehandlung aufgelistet:

Schadstoff	Einheit	TMW	HMW
Kohlenmonoxid (CO)	mg/Nm ³ tr.	50	100
gasförmige anorganische Chlorverbindungen als HCl	mg/Nm ³ tr.	10	60
gasförmige anorganische Fluorverbindungen als HF	mg/Nm ³ tr.	1	4
Schwefeloxide (SO _x) als Schwefeldioxid (SO ₂)	mg/Nm ³ tr.	50	200
Stickstoffoxide (NO _x) als Stickstoffdioxid (NO ₂) ¹	mg/Nm ³ tr.	200	400
Gesamtstaub	mg/Nm ³ tr.	10	30

¹ Ab einer Feuerungsleistung von 50 MW gilt für Stickoxide ein Jahresmittelwert von 100 mg/Nm³ tr..

Tabelle 12: Emissionsgrenzwerte nach 17. BImSchV (bezogen auf das trockene Abgas im Normzustand bei 11 Vol.-% O₂ tr.). TMW: Tagesmittelwert; HMW: Halbstundenmittelwert.

Bei der weiteren Grenzwertabsenkung wird zusätzlich für den NH₃-Schlupf ein Grenzwert von 10 mg/Nm³ tr. verlangt.

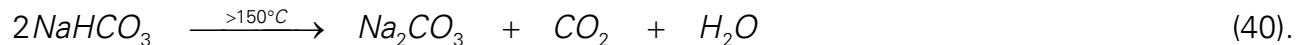
Die oben genannten Grenzwerte werden in den Bilanzen als Reingaskonzentrationen für die betrachteten Schadstoffe festgelegt, die sich auf das trockene Abgas nach der Verbrennungsrechnung beziehen.

4.2 Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat

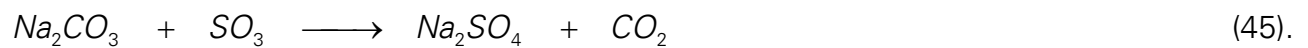
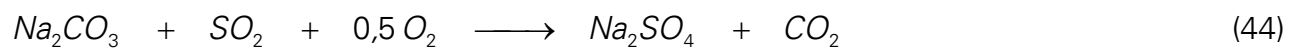
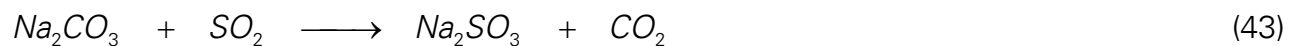
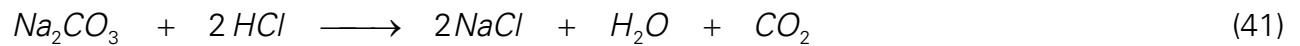
Bei dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat wird die Reaktionstemperatur auf 180 °C begrenzt, um eine ausreichende Abscheidung von Quecksilber an Aktivkoks zu gewährleisten.

Der reaktive NaHCO₃-Anteil des Natriumbicarbonats beträgt 98 Ma.-%. Für die Minderung von Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Schwefeloxid (SO₂ und SO₃) wird eine Stöchiometrie von SV₂ = 1,2 festgelegt (bezogen auf die abgeschiedene Schadstoffmenge). Voraussetzung für eine effektive Schadstoffabscheidung sind hierbei eine hohe Mahlfineinheit und eine gute Verteilung des Additives sowie eine Verweilzeit von länger als 2 s im Abgasstrom. Das Natriumbicarbonat wird in der Regel in Form von Granulat geliefert und erst vor der Eindüsung mit Stiftmühlen auf gewünschte Feinheit gemahlen.

Bei der Trockensorption mit Natriumbicarbonat basieren die Reaktionsmechanismen auf einer für den Prozess außerordentlich wichtigen Startreaktion, dem thermischen Zerfall des Natriumbicarbonats:



Das frisch entstandene Natriumcarbonat besitzt noch keine Kristallstruktur und ist dadurch besonders reaktiv. Es reagiert dann sofort mit den sauren Schadgasen nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Mit dem Stöchiometrieverhältnis $\text{SV}_2 = 1,2$ wird eine Additivmenge von 814,371 kg/h benötigt. Der Aktivkoksbedarf von 22,365 kg/h wird mit dem spezifischen Bedarf von 170 mg/Nm³ tr. AG ermittelt.

Mit den vorgegebenen Roh- und Reingaskonzentrationen der sauren Schadgase ergibt sich folgende Massenbilanz für das Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat:

Parameter	Einheit	HCl	HF	SO ₂	SO ₃	FA
Rohgaskonzentration	mg/Nm ³ tr.	1.500	14	650 (als SO _x)		2.500
Reingaskonzentration	mg/Nm ³ tr.	10	1	50 (als SO _x)		10
Schadstoffeintritt	kg/h	197,208	1,841	85,030	0,534	328,680
Schadstoffaustritt	kg/h	1,315	0,132	6,574	0,000	1,315
Schadstoffabscheidung	kg/h	195,893	1,709	78,456	0,534	327,365
Abscheidegrad	%	99,333	92,857	92,269	100,00	99,600

Tabelle 13: Massenbilanz für das Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat (alle Konzentrationen bezogen auf den trockenen Abgasvolumenstrom nach der Verbrennungsrechnung im Normzustand und den betrieblichen Sauerstoffgehalt).

Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Reststoffs, der im Gewebefilter abgeschieden und nachfolgend entsorgt werden muss, werden folgende Annahmen getroffen [BeK-11]:

- 70 Mol.-% des Schwefelanteils werden als Natriumsulfit und 30 Mol.-% als Natriumsulfat abgeschieden.

- Der Reagenzüberschuss liegt vollständig als thermisches Zersetzungsprodukt des Natriumbicarbonats in Form von Natriumcarbonat vor.
- Die zugegebenen Feststoffe (Aktivkoks und Inertstoffe im Natriumbicarbonatgranulat) befinden sich vollständig im Reststoff.

Damit ergibt sich folgende Zusammensetzung des Reststoffs für das Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat:

Komponente	Formel	Menge kg/h	Anteil Ma.-%
Natriumchlorid	NaCl	313,966	33,806
Natriumfluorid	NaF	3,589	0,386
Natriumsulfit	Na ₂ SO ₃	108,711	11,706
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	52,507	5,654
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	83,925	9,037
Aktivkoks	AK	22,365	2,408
Flugasche	FA	327,365	35,249
Inertstoffe (BC)	In	16,287	1,754
Summe		928,715	100,000

Tabelle 14: Reststoffzusammensetzung bei dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat (Stöchiometrieverhältnis $SV_2 = 1,2$).

Zur Vervollständigung der Massen- und Energiebilanz des Trockensorptionsverfahrens werden ebenfalls die Parameter der pneumatischen Reagenz- und Additivförderung benötigt.

Parameter	Einheit	Natriumbicarbonat	Aktivkoks
Förderlufttemperatur	°C	40	20
Förderluftmenge	Nm ³ /h	2616,4	180

Tabelle 15: Pneumatische Reagenz- und Additivförderung bei dem Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat.

4.3 Entstickung mit SNCR-Verfahren

Für die Bilanzierung des SNCR-Verfahren mit Ammoniakwasser (25 Ma.-% NH₃) werden die Gleichungen 27 und 28 zugrunde gelegt. Die Ammoniakoxidation ist dabei zu berücksichtigen.

sichtigen, da Ammoniak überstöchiometrisch eingedüst wird (siehe Gleichungen 31 und 32). Der überschüssige Ammoniak verbrennt zum Teil zu Stickstoffoxiden, die dann mit dem restlichen Ammoniaküberschuss zu Stickstoff und Wasserdampf reagieren.

Die dabei benötigten Vorgaben wie z.B. Ammoniakwasserbedarf, NH_3 -Schlupf usw. bei unterschiedlichen NO_x -Reduktionsgraden werden von Herstellern der SNCR-Anlagen zur Verfügung gestellt:

NO _x -Emission Rohgas 400 mg/Nm ³ tr.		NO _x -Emission Reingas		
Parameter	Einheit	Variante a)	Variante b)	Variante c)
		200 mg/Nm ³ tr.	150 mg/Nm ³ tr.	100 mg/Nm ³ tr.
NO _x -Reduktionsgrad	%	50	62,5	75
Ammoniakwasserbedarf (25 Ma.-% NH ₃)	kg/Nm ³ tr.	0,0008	0,0010	0,0012
spezifischer Verdünnungswasserbedarf je kg Ammoniakwasser	kg/kg	4,27	4,26	3,75
spezifischer Druckluftbedarf je kg verdünntes Ammoniakwassers	kg/kg	0,15	0,15	0,15
NH ₃ -Schlupf	mg/Nm ³ tr.	10	15	8
Anzahl Düsenebene(n)	-	1~2	2	3
Anzahl Düsen je Ebene	-	6	6~8	8
elektrischer Energie	kW	5	5	5,5

Tabelle 16: Vorgaben für die Bilanzierung des SNCR-Verfahren mit Ammoniakwasser für unterschiedliche NO_x-Reduktionsgrade (Mittelwerte aus Daten von Herstellern).

Die hier angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf den trockenen Abgasvolumenstrom nach der Verbrennungsrechnung im Normzustand und den betrieblichen Sauerstoffgehalt. Die Variante a) und b) entsprechen den Standard-SNCR-Anlagen, die nur mit einer Düsenebene oder mit zwei Düsenebenen und ohne fortschrittliches Temperaturmesssystem im Feuerraum ausgestattet sind. Die letzte Variante, die die neuen Anforderungen - 100 mg/Nm³ tr. NO_x (als NO₂ angegeben) und 10 mg/Nm³ tr. NH₃-Schlupf - erfüllen kann, stellt die moderne, optimierte SNCR-Technik dar.

Zum elektrischen Energiebedarf zählen hierbei der Stromverbrauch der Pumpen für die Ammoniakwassereindüsung (kontinuierlicher Energieverbrauch) und der Strombedarf für

	Druckluft	Ammoniakwasser	Verdünnungswasser
Eintrittstemperatur [°C]	20	15	15

Tabelle 17: Eintrittstemperaturen der zuzugebenden Medien bei SNCR-Verfahren (Mittelwerte aus Daten von Herstellern).

die Entladung des Ammoniakwassers bei der Belieferung (diskontinuierlicher Energieverbrauch).

Die Eintrittstemperaturen der jeweiligen Medien sind für die Energiebilanzen ebenfalls erforderlich (siehe Tabelle 17). Im Folgenden werden die Massenbilanzen des SNCR-Verfahrens für die drei NO_x -Reduktionsgrade dargestellt:

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SNCR)		
		50 %	62,5 %	75 %
NO _x -Rohgaskonzentration	mg/Nm ³ tr.	400		
NO _x -Reingaskonzentration	mg/Nm ³ tr.	200	150	100
reduzierte NO-Menge	kg/h	16,291	20,364	24,437
reduzierte NO ₂ -Menge	kg/h	1,315	1,643	1,972
Ammoniakbedarf	kg/h	26,294	32,868	39,441
Stöchiometrieverhältnis (SV ₁)	-	1,331	1,663	1,996
Ammoniakwasserbedarf	kg/h	105,178	131,472	157,766
Verdünnungswasser	kg/h	449,108	560,071	591,624
Druckluftbedarf	kg/h	83,143	103,731	112,409
Sauerstoffverbrauch	kg/h	25,662	31,614	39,793
NH ₃ -Schlupf (Überschuss)	kg/h	1,315	1,972	1,052
Stickstoff (Reaktionsprodukt)	kg/h	28,574	35,447	43,619
Wasserdampf (Reaktionsprodukt)	kg/h	39,673	49,070	60,972

Tabelle 18: Massenbilanzen des SNCR-Verfahrens mit Ammoniakwasser für die drei NO_x -Reduktionsgrade (alle NO_x -Konzentrationen bezogen auf den trockenen Abgasvolumenstrom nach der Verbrennungsrechnung im Normzustand und den betrieblichen Sauerstoffgehalt).

4.4 Entstickung mit SCR-Verfahren

Im Gegensatz zum SNCR-Verfahren erfolgt die Bilanzierung für das SCR-Verfahren nur nach den Gleichungen 27 und 28. Die Verbrennung des überschüssigen Ammoniaks wird

	Druckluft	Ammoniakwasser
Eintrittstemperatur [°C]	20	15

Tabelle 19: Eintrittstemperaturen der zuzugebenden Medien bei SCR-Verfahren (Daten vom Hersteller).

hierbei vernachlässigt, da Ammoniak bei diesem Verfahren unterstöchiometrisch zugegeben wird.

NO _x -Emission Rohgas 400 mg/Nm ³ tr.		NO _x -Emission Reingas		
Parameter	Einheit	Variante a)	Variante b)	Variante c)
		150 mg/Nm ³ tr.	100 mg/Nm ³ tr.	50 mg/Nm ³ tr.
NO _x -Reduktionsgrad	%	62,5	75	87,5
Ammoniakwasserbedarf (25 Ma.-% NH ₃)	kg/Nm ³ tr.	0,00040	0,00047	0,00055
spezifischer Druckluftbedarf je kg Ammoniakwassers	kg/kg	1	1	1
NH ₃ -Schlupf	mg/Nm ³ tr.	5	5	5
elektrischer Bedarf	kW	0,3	0,3	0,3
Druckverlust infolge Katalysatorlagen	mbar	6,8	7,9	10,1

Tabelle 20: Vorgaben für die Bilanzierung des SNCR-Verfahren mit Ammoniakwasser für unterschiedliche NO_x-Reduktionsgrade (Daten vom Hersteller).

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SCR)		
		62,5 %	75 %	87,5 %
NO _x -Rohgaskonzentration	mg/Nm ³ tr.	400		
NO _x -Reingaskonzentration	mg/Nm ³ tr.	150	100	50
reduzierte NO-Menge	kg/h	20,364	24,437	28,509
reduzierte NO ₂ -Menge	kg/h	1,643	1,972	2,301
Ammoniakbedarf	kg/h	13,007	15,477	17,946
Stöchiometrieverhältnis (SV ₁)	-	0,658	0,783	0,908
Ammoniakwasserbedarf	kg/h	52,027	61,906	71,786
Druckluftbedarf	kg/h	52,027	61,906	71,786
Sauerstoffverbrauch	kg/h	5,430	6,516	7,603
NH ₃ -Schlupf (Überschuss)	kg/h	0,657	0,657	0,657
Stickstoff (Reaktionsprodukt)	kg/h	20,173	24,208	28,243
Wasserdampf (Reaktionsprodukt)	kg/h	19,614	23,537	27,459

Tabelle 21: Massenbilanzen des SCR-Verfahrens mit Ammoniakwasser für die drei NO_x-Reduktionsgrade (alle NO_x-Konzentrationen bezogen auf den trockenen Abgasvolumenstrom nach der Verbrennungsrechnung im Normzustand und den betrieblichen Sauerstoffgehalt).

Bei der Eindüsung des Ammoniakwassers (25 Ma.-% NH_3) ist kein Verdünnungswasser erforderlich. Infolge der unterstöchiometrischen Dosierung und der hohen Reaktivität im Katalysator ist ein niedrigerer NH_3 -Schlupf im Vergleich zum SNCR-Verfahren zu erwarten. Der vom Hersteller angegebene NH_3 -Schlupf von $5 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr.}$ stellt die Schlupfmenge am Ende der Garantierdauer dar, die 24.000 Stunden beträgt. Das größere Katalysatorvolumen zur Umsetzung der Grenzwertabsenkung führt zu einem entsprechend höheren Druckverlust. Der elektrische Energiebedarf umfasst den Stromverbrauch der Pumpen und der Eindüsung. Aufgrund der relativ kurzen Prozessdauer der Katalysatorregeneration wird diese bei der Bilanzierung nicht berücksichtigt. Der dafür benötigte Erdgasbedarf wird aber über eine zusätzliche Bilanz ermittelt und in der wirtschaftlichen Betrachtung einbezogen. Somit ergeben sich die in Tabelle 21 dargestellten Massenbilanzen für das SCR-Verfahren für die drei NO_x -Reduktionsgrade.

4.5 Bilanzierungsergebnisse

In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3460 Blatt 2 sind die Massen- und Energiebilanzen für die zwei betrachteten Konzeptvarianten für unterschiedliche NO_x -Minderungsleistungen erstellt worden (siehe Anlagen 1 - 6). Im Folgenden werden die Bilanzierungsergebnisse von einzelnen Apparaten und den Gesamtabgasreinigungslinien tabellarisch dargestellt.

4.5.1 SNCR-Verfahren

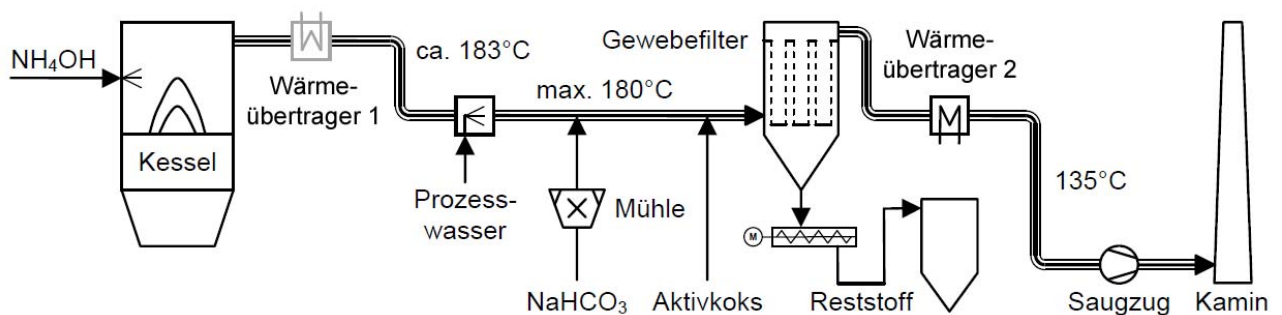


Abbildung 59: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild für eine Abfallverbrennungsanlage mit SNCR-Verfahren und Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat [BeK-11].

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SNCR)		
		50 %	62,5 %	75 %
Abgasmassenstrom (f.)	kg/s	53,961	54,005	54,023
Eintrittstemperatur	°C	200		
Austrittstemperatur	°C	183,355	183,351	183,349
nutzbare Wärmeleistung ($\eta_{WT1} = 0,95$)	kW	948,7	950,3	950,9

Tabelle 22: Bilanzierungsergebnisse des Wärmeübertragers 1 (Economiser) bei SNCR-Verfahren.

Wärmeübertrager 1 (Economiser):

Siehe Tabelle 22.

Gewebefilter:

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SNCR)		
		50 %	62,5 %	75 %
spezifische Filterflächenbelastung	m ³ /(m ² ·h)	60		
betrieblicher Abgasvolumenstrom (f.)	m ³ f./h	270.529,4	270.856,6	270.998,0
Gesamtfilterfläche	m ²	4.509	4.514	4.517
spezifischer Druckluftbedarf	Nm ³ /(m ² ·h)	0,048		
Druckluftbedarf	Nm ³ /h	216,4	216,7	216,8

Tabelle 23: Bilanzierungsergebnisse des Gewebefilters bei SNCR-Verfahren.

Wärmeübertrager 2 (Fernwärme):

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SNCR)		
		50 %	62,5 %	75 %
Abgasmassenstrom (f.)	kg/s	55,107	55,151	55,170
Eintrittstemperatur	°C	180		
Austrittstemperatur	°C	135		
nutzbare Wärmeleistung ($\eta_{WT2} = 0,95$)	kW	2.592,7	2.596,2	2.597,7

Tabelle 24: Bilanzierungsergebnisse des Wärmeübertragers 2 (Fernwärme) bei SNCR-Verfahren.

Saugzug:

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SNCR)		
		50 %	62,5 %	75 %
Abgasmassenstrom (f.)	kg/s	55,107	55,151	55,170
Druckdifferenz	mbar	35		
Leistungsbedarf ($\eta_{SGZ} = 0,82$)	kW	287,8	288,1	288,3

Tabelle 25: Bilanzierungsergebnisse des Saugzuges bei SNCR-Verfahren.

Gesamtbilanz:

NO_x-Reduktionsgrad: 50 % (SNCR-Verfahren)

Parameter	Einheit	Kessel vor SNCR	SNCR	Kessel nach SNCR	WÜ 1 (ECO)	GWF	WÜ 2 (FW)	vor SGZ	nach SGZ
Abgasmenge i.N.	Nm ³ tr./h	131.472	131.530	131.530	131.530	134.584	134.584		134.584
	Nm ³ /h	152.766	153.531	153.531	153.531	156.753	156.753		156.753
Abgastemperatur	°C	1.000	990,0	200,0	183,4	180,0	135,0		138,9
H ₂ O	Vol.-%	13,939	14,330	14,330	14,330	14,142	14,142		14,142
Abgasdruck (abs.)	mbar	1.000	1.000	1.000	994	974	968	965	1.000
Druckverlust	mbar				6	20	6	3	
Abgasmenge i.B.	m ³ /h	721.477	719.377	269.471	261.560	270.529	245.175		239.602
O ₂	Vol.-% tr.	8,996	8,989	8,989	8,989	9,251	9,251		9,251
HCl	mg/Nm ³ tr.	1.500	1.499	1.499	1.499	10	10		10
HF	mg/Nm ³ tr.	14	14	14	14	1	1		1
SO _x (als SO ₂)	mg/Nm ³ tr.	650	650	650	650	49	49		49
NO _x (als NO ₂)	mg/Nm ³ tr.	400	200	200	200	195	195		195
NH ₃	mg/Nm ³ tr.	0	10	10	10	10	10		10
Staub	mg/Nm ³ tr.	2.500	2.499	2.499	2.499	10	10		10

 Tabelle 26: Bilanzierungsergebnisse des SNCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 50 %.

NO_x-Reduktionsgrad: 62,5 % (SNCR-Verfahren)

Parameter	Einheit	Kessel vor SNCR	SNCR	Kessel nach SNCR	WÜ 1 (ECO)	GWF	WÜ 2 (FW)	vor SGZ	nach SGZ
Abgasmenge i.N.	Nm ³ tr./h	131.472	131.545	131.545	131.545	134.599	134.599		134.599
	Nm ³ /h	152.766	153.721	153.721	153.721	156.943	156.943		156.943
Abgastemperatur	°C	1.000	987,5	200,0	183,4	180,0	135,0		138,9
H ₂ O	Vol.-%	13,939	14,426	14,426	14,426	14,237	14,237		14,237
Abgasdruck (abs.)	mbar	1.000	1.000	1.000	994	974	968	965	1.000
Druckverlust	mbar				6	20	6	3	
Abgasmenge i.B.	m ³ /h	721.477	718.857	269.803	261.880	270.857	245.471		239.892
O ₂	Vol.-% tr.	8,996	8,987	8,987	8,987	9,250	9,250		9,250
HCl	mg/Nm ³ tr.	1.500	1.499	1.499	1.499	10	10		10
HF	mg/Nm ³ tr.	14	14	14	14	1	1		1
SO _x (als SO ₂)	mg/Nm ³ tr.	650	650	650	650	49	49		49
NO _x (als NO ₂)	mg/Nm ³ tr.	400	150	150	150	147	147		147
NH ₃	mg/Nm ³ tr.	0	15	15	15	15	15		15
Staub	mg/Nm ³ tr.	2.500	2.499	2.499	2.499	10	10		10

 Tabelle 27: Bilanzierungsergebnisse des SNCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 62,5 %.

NO_x-Reduktionsgrad: 75 % (SNCR-Verfahren)

Parameter	Einheit	Kessel vor SNCR	SNCR	Kessel nach SNCR	WÜ 1 (ECO)	GWF	WÜ 2 (FW)	vor SGZ	nach SGZ
Abgasmenge i.N.	Nm ³ tr./h	131.472	131.548	131.548	131.548	134.603	134.603		134.603
	Nm ³ /h	152.766	153.803	153.803	153.803	157.025	157.025		157.025
Abgastemperatur	°C	1.000	986,5	200,0	183,3	180,0	135,0		138,9
H ₂ O	Vol.-%	13,939	14,469	14,469	14,469	14,279	14,279		14,279
Abgasdruck (abs.)	mbar	1.000	1.000	1.000	994	974	968	965	1.000
Druckverlust	mbar				6	20	6	3	
Abgasmenge i.B.	m ³ /h	721.477	718.662	269.947	262.019	270.998	245.599		240.017
O ₂	Vol.-% tr.	8,996	8,984	8,984	8,984	9,246	9,246		9,246
HCl	mg/Nm ³ tr.	1.500	1.499	1.499	1.499	10	10		10
HF	mg/Nm ³ tr.	14	14	14	14	1	1		1
SO _x (als SO ₂)	mg/Nm ³ tr.	650	650	650	650	49	49		49
NO _x (als NO ₂)	mg/Nm ³ tr.	400	100	100	100	98	98		98
NH ₃	mg/Nm ³ tr.	0	8	8	8	8	8		8
Staub	mg/Nm ³ tr.	2.500	2.499	2.499	2.499	10	10		10

 Tabelle 28: Bilanzierungsergebnisse des SNCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 75 %.

Betriebsmittel - Aufwand und Nutzen:
NO_x-Reduktionsgrad: 50 % (SNCR-Verfahren)

Parameter		Einheit	Kessel vor SNCR	SNCR	Kessel nach SNCR	WÜ 1 (ECO)	GWF	WÜ 2 (FW)	SGZ	Summe
Aufwand	elektrische Energie	kWh/h		5,00			200,0		287,8	492,8
	Natriumbicarbonat	kg/h					814,4			814,4
	Aktivkoks	kg/h					22,4			22,4
	Ammoniakwasser	kg/h		105,2						105,2
	Verdünnungswasser	kg/h		449,1						449,1
	Druckluft tr.	Nm ³ /h		64,4			216,4			280,8
	Reststoff zur Entsorgung	kg/h					928,7			928,7
Nutzen	Wärme zur Dampferzeugung	kWh/h	15.716		52.280	948,7				68.946
	Fernwärme	kWh/h						2.593		2.593

 Tabelle 29: Betriebsmittel des SNCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 50 %.

NO_x-Reduktionsgrad: 62,5 % (SNCR-Verfahren)

Parameter		Einheit	Kessel vor SNCR	SNCR	Kessel nach SNCR	WÜ 1 (ECO)	GWF	WÜ 2 (FW)	SGZ	Summe
Aufwand	elektrische Energie	kWh/h		5,00			200,0		288,1	493,1
	Natriumbicarbonat	kg/h					814,4			814,4
	Aktivkoks	kg/h					22,4			22,4
	Ammoniakwasser	kg/h		131,5						131,5
	Verdünnungswasser	kg/h		560,1						560,1
	Druckluft tr.	Nm³/h		80,3			216,7			297,0
	Reststoff zur Entsorgung	kg/h					928,7			928,7
Nutzen	Wärme zur Dampferzeugung	kWh/h	15.716		52.176	950,3				68.843
	Fernwärme	kWh/h						2.596		2.596

 Tabelle 31: Betriebsmittel des SNCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 62,5 %.

NO_x-Reduktionsgrad: 75 % (SNCR-Verfahren)

Parameter		Einheit	Kessel vor SNCR	SNCR	Kessel nach SNCR	WÜ 1 (ECO)	GWF	WÜ 2 (FW)	SGZ	Summe
Aufwand	elektrische Energie	kWh/h		5,50			200,0		288,3	493,8
	Natriumbicarbonat	kg/h					814,4			814,4
	Aktivkoks	kg/h					22,4			22,4
	Ammoniakwasser	kg/h		157,8						157,8
	Verdünnungswasser	kg/h		591,6						591,6
	Druckluft tr.	Nm³/h		87,0			216,8			303,8
	Reststoff zur Entsorgung	kg/h					928,7			928,7
Nutzen	Wärme zur Dampferzeugung	kWh/h	15.716		52.135	950,9				68.802
	Fernwärme	kWh/h						2.598		2.598

 Tabelle 30: Betriebsmittel des SNCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 75 %.

4.5.2 SCR-Verfahren

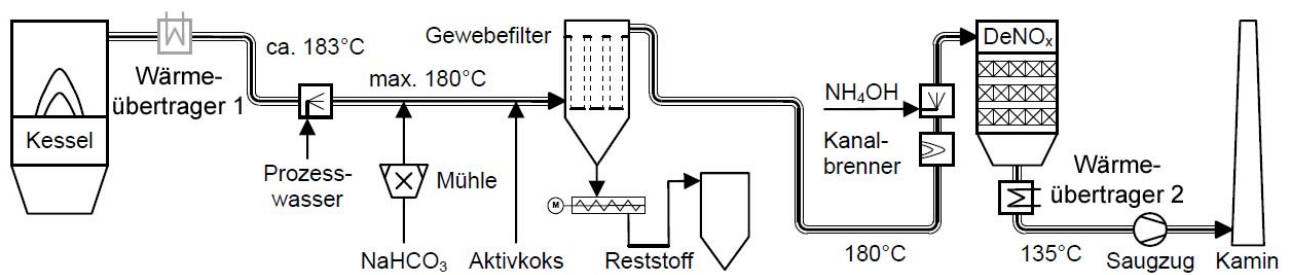


Abbildung 60: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild für eine Abfallverbrennungsanlage mit Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat und Tail-End-SCR-Verfahren [BeK-11].

Wärmeübertrager 1 (Economiser):

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SCR)		
		62,5 %	75 %	87,5 %
Abgasmassenstrom (f.)	kg/s	53,784	53,784	53,784
Eintrittstemperatur	°C	200	200	200
Austrittstemperatur	°C	183,372	183,372	183,372
nutzbare Wärmeleistung ($\eta_{WT1} = 0,95$)	kW	942,6	942,6	942,6

Tabelle 32: Bilanzierungsergebnisse des Wärmeübertragers 1 (Economiser) bei SCR-Verfahren.

Gewebefilter:

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SCR)		
		62,5 %	75 %	87,5 %
spezifische Filterflächenbelastung	m ³ /(m ² ·h)	60		
betrieblicher Abgasvolumenstrom (f.)	m ³ f./h	269.207,2	269.207,2	269.207,2
Gesamtfilterfläche	m ²	4.487	4.487	4.487
spezifischer Druckluftbedarf	Nm ³ /(m ² ·h)	0,048		
Druckluftbedarf	Nm ³ /h	215,4	215,4	215,4

Tabelle 33: Bilanzierungsergebnisse des Gewebefilters bei SCR-Verfahren.

Kanalbrenner:

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SCR)		
		62,5 %	75 %	87,5 %
Abgasmassenstrom (f.)	kg/s	32,984	32,984	32,984
Abgaseintrittstemperatur	°C	180		
Abgasaustrittstemperatur	°C	320		
erforderliche Heizleistung ($\eta_{KBR} = 0,85$)	kW	6.101,2	6.101,2	6.101,2
tat. Erdgasbedarf ($h_{u,EG} = 10,0 \text{ kWh/Nm}^3$)	Nm ³ /h	610,1	610,1	610,1
Anzahl der Reinigungsvorgänge (RV)	RV/a	8		
Dauer der Reinigungsvorgänge	h/RV	6		
erforderliche Erdgasmenge	Nm ³ /a	29.285,9	29.285,9	29.285,9
spez. Erdgasbedarf (bezogen auf 8000 h/a)	Nm ³ /h	3,661	3,661	3,661

Tabelle 34: Bilanzierungsergebnisse der Kanalbrenner bei SCR-Verfahren.

Wärmeübertrager 2 (Fernwärme):

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SCR)		
		62,5 %	75 %	87,5 %
Abgasmassenstrom (f.)	kg/s	54,959	54,964	54,970
Eintrittstemperatur	°C	179,442	179,336	179,231
Austrittstemperatur	°C	135		
nutzbare Wärmeleistung ($\eta_{WT2} = 0,95$)	kW	2.548,7	2.542,9	2.537,2

Tabelle 35: Bilanzierungsergebnisse des Wärmeübertragers 2 (Fernwärme) bei SCR-Verfahren.

Saugzug:

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad (SCR)		
		62,5 %	75 %	87,5 %
Abgasmassenstrom (f.)	kg/s	54,959	54,964	54,970
Druckdifferenz	mbar	46	47	49
Leistungsbedarf ($\eta_{SGZ} = 0,82$)	kW	377,7	387,1	405,9

Tabelle 36: Bilanzierungsergebnisse des Saugzuges bei SCR-Verfahren.

Gesamtbilanz:

NO_x-Reduktionsgrad: 62,5 % (SCR-Verfahren)

Parameter	Einheit	Kessel	WÜ 1 (ECO)	GWF	SCR	WÜ 2 (FW)	vor SGZ	nach SGZ
Abgasmenge i.N.	Nm ³ tr./h	131.472	131.472	134.525	134.562	134.562		134.562
	Nm ³ /h	152.766	152.766	155.987	156.097	156.097		156.097
Abgastemperatur	°C	200,0	183,4	180,0	179,4	135,0		140,2
H ₂ O	Vol.-%	13,939	13,939	13,759	13,796	13,796		13,796
Abgasdruck (abs.)	mbar	1.000	994	974	963	957	954	1.000
Druckverlust	mbar		6	20	11	6	3	
Abgasmenge i.B.	m ³ /h	268.128	260.267	269.207	272.083	246.904		239.321
O ₂	Vol.-% tr.	8,996	8,996	9,259	9,259	9,259		9,259
HCl	mg/Nm ³ tr.	1.500	1.500	10	10	10		10
HF	mg/Nm ³ tr.	14	14	1	1	1		1
SO _x (als SO ₂)	mg/Nm ³ tr.	650	650	49	49	49		49
NO _x (als NO ₂)	mg/Nm ³ tr.	400	400	391	147	147		147
NH ₃	mg/Nm ³ tr.	0	0	0	5	5		5
Staub	mg/Nm ³ tr.	2.500	2.500	10	10	10		10

Tabelle 37: Bilanzierungsergebnisse des SCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 62,5 %.**NO_x-Reduktionsgrad: 75 % (SCR-Verfahren)**

Parameter	Einheit	Kessel	WÜ 1 (ECO)	GWF	SCR	WÜ 2 (FW)	vor SGZ	nach SGZ
Abgasmenge i.N.	Nm ³ tr./h	131.472	131.472	134.525	134.569	134.569		134.569
	Nm ³ /h	152.766	152.766	155.987	156.118	156.118		156.118
Abgastemperatur	°C	200,0	183,4	180,0	179,3	135,0		140,3
H ₂ O	Vol.-%	13,939	13,939	13,759	13,803	13,803		13,803
Abgasdruck (abs.)	mbar	1.000	994	974	962	956	953	1.000
Druckverlust	mbar		6	20	12	6	3	
Abgasmenge i.B.	m ³ /h	268.128	260.267	269.207	272.367	247.221		239.427
O ₂	Vol.-% tr.	8,996	8,996	9,259	9,260	9,260		9,260
HCl	mg/Nm ³ tr.	1.500	1.500	10	10	10		10
HF	mg/Nm ³ tr.	14	14	1	1	1		1
SO _x (als SO ₂)	mg/Nm ³ tr.	650	650	49	49	49		49
NO _x (als NO ₂)	mg/Nm ³ tr.	400	400	391	98	98		98
NH ₃	mg/Nm ³ tr.	0	0	0	5	5		5
Staub	mg/Nm ³ tr.	2.500	2.500	10	10	10		10

Tabelle 38: Bilanzierungsergebnisse des SCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 75 %.

NO_x-Reduktionsgrad: 87,5 % (SCR-Verfahren)

Parameter	Einheit	Kessel	WÜ 1 (ECO)	GWF	SCR	WÜ 2 (FW)	vor SGZ	nach SGZ
Abgasmenge i.N.	Nm ³ tr./h	131.472	131.472	134.525	134.576	134.576		134.576
	Nm ³ /h	152.766	152.766	155.987	156.139	156.139		156.139
Abgastemperatur	°C	200,0	183,4	180,0	179,2	135,0		140,5
H ₂ O	Vol.-%	13,939	13,939	13,759	13,810	13,810		13,810
Abgasdruck (abs.)	mbar	1.000	994	974	960	954	951	1.000
Druckverlust	mbar		6	20	14	6	3	
Abgasmenge i.B.	m ³ /h	268.128	260.267	269.207	272.964	247.825		239.607
O ₂	Vol.-% tr.	8,996	8,996	9,259	9,260	9,260		9,260
HCl	mg/Nm ³ tr.	1.500	1.500	10	10	10		10
HF	mg/Nm ³ tr.	14	14	1	1	1		1
SO _x (als SO ₂)	mg/Nm ³ tr.	650	650	49	49	49		49
NO _x (als NO ₂)	mg/Nm ³ tr.	400	400	391	49	49		49
NH ₃	mg/Nm ³ tr.	0	0	0	5	5		5
Staub	mg/Nm ³ tr.	2.500	2.500	10	10	10		10

 Tabelle 39: Bilanzierungsergebnisse des SCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 87,5 %.

Betriebsmittel - Aufwand und Nutzen:
NO_x-Reduktionsgrad: 62,5 % (SCR-Verfahren)

Parameter		Einheit	Kessel	WÜ 1 (ECO)	GWF	SCR	WÜ 2 (FW)	SGZ	Summe
Aufwand	elektrische Energie	kWh/h			200,0	0,30		377,7	578,0
	Natriumbicarbonat	kg/h			814,4				814,4
	Aktivkoks	kg/h			22,4				22,4
	Ammoniakwasser	kg/h				52,0			52,0
	Verdünnungswasser	kg/h							0,0
	Druckluft tr.	Nm ³ /h			215,4	40,3			255,6
	Reststoff zur Entsorgung	kg/h			928,7				928,7
	Erdgas	Nm ³ /h				3,661			3,661
Nutzen	Wärme zur Dampferzeugung	kWh/h	68.417	942,6					69.360
	Fernwärme	kWh/h					2.549		2.549

 Tabelle 40: Betriebsmittel des SCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 62,5 %.

NO_x-Reduktionsgrad: 75 % (SCR-Verfahren)

Parameter		Einheit	Kessel	WÜ 1 (ECO)	GWF	SCR	WÜ 2 (FW)	SGZ	Summe
Aufwand	elektrische Energie	kWh/h			200,0	0,30		387,1	587,4
	Natriumbicarbonat	kg/h			814,4				814,4
	Aktivkoks	kg/h			22,4				22,4
	Ammoniakwasser	kg/h				61,9			61,9
	Verdünnungswasser	kg/h							0,0
	Druckluft tr.	Nm ³ /h			215,4	47,9			263,3
	Reststoff zur Entsorgung	kg/h			928,7				928,7
	Erdgas	Nm ³ /h				3,661			3,661
Nutzen	Wärme zur Dampferzeugung	kWh/h	68.417	942,6					69.360
	Fernwärme	kWh/h					2.543		2.543

Tabelle 41: Betriebsmittel des SCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 75 %.**NO_x-Reduktionsgrad: 87,5 % (SCR-Verfahren)**

Parameter		Einheit	Kessel	WÜ 1 (ECO)	GWF	SCR	WÜ 2 (FW)	SGZ	Summe
Aufwand	elektrische Energie	kWh/h			200,0	0,30		405,9	606,2
	Natriumbicarbonat	kg/h			814,4				814,4
	Aktivkoks	kg/h			22,4				22,4
	Ammoniakwasser	kg/h				71,8			71,8
	Verdünnungswasser	kg/h							0,0
	Druckluft tr.	Nm ³ /h			215,4	55,6			270,9
	Reststoff zur Entsorgung	kg/h			928,7				928,7
	Erdgas	Nm ³ /h				3,661			3,661
Nutzen	Wärme zur Dampferzeugung	kWh/h	68.417	942,6					69.360
	Fernwärme	kWh/h					2.537		2.537

Tabelle 42: Betriebsmittel des SCR-Verfahrens mit NO_x-Reduktionsgrad von 87,5 %.

4.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

4.6.1 Investitionskosten der Entstickungsanlagen

Die Preise der Entstickungsanlagen, die hierbei betrachtet werden, basieren auf den Kostenangaben von Anlagenherstellern und aus der Literatur. In Tabelle 43 werden die Investitionskosten je nach Verfahren und Grenzwertanforderung angegeben.

NO_x-Konzentration Rohgas: 400 mg/Nm³ tr.

SNCR-Verfahren	NO _x -Reingaskonzentration	mg/Nm ³ tr.	200	150	100
	Investitionskosten*	€	265.000	280.000	525.000
SCR-Verfahren	NO _x -Reingaskonzentration	mg/Nm ³ tr.	150	100	50
	Investitionskosten*	€	2.280.000	2.308.000	2.365.000

* Anlagenkosten ohne Reduktionsmittellager.

Tabelle 43: Investitionskosten von SNCR- und SCR-Anlagen ohne Lager für unterschiedliche Grenzwertanforderungen (Quellen: Anlagenhersteller).

Die Baukosten von SNCR-Anlagen unterscheiden sich hauptsächlich wegen der Anzahl der Eindüsebenen und Eindüsungslanzen sowie der Kosten des akustischen Gastemperatursmesssystems. Für die Einhaltung des Grenzwertes von 100 mg/Nm³ tr. NO_x als Tagesmittelwert ist ein agam-System erforderlich. Die Investitionskosten steigen entsprechend an und betragen nahezu doppelt so viel wie für eine Standardanlage mit 200 mg/Nm³ tr. NO_x als Grenzwert.

Bei dem SCR-Verfahren erhöhen sich die Baukosten aufgrund des zunehmenden Katalysatorvolumens bzw. der Anzahl der Katalysatorlagen und dementsprechend des größeren Stahlgehäuses der Anlage. Die hierbei vom Hersteller angegebenen Preise basieren auf Kosten bereits ausgeführter Projekte. Dabei sind die Kosten der Regenerationsbrenner bereits mit kalkuliert. Der Investitionsaufwand des Wärmeübertragers zur Abgaskühlung hinter dem SCR-Katalysator ist in den Preisen nicht enthalten.

4.6.2 Betriebsmittelkosten

Anhand der Ergebnisse der erstellten Massen- und Energiebilanzen hat sich herausgestellt, dass sich die einzelnen Prozessstufen gegenseitig beeinflussen. Beispielhaft zeigt es sich beim SNCR-Verfahren, dass die im Kessel ausgekoppelte Wärmemenge weiter abnimmt, je mehr Ammoniakwasser bzw. Verdünnungswasser in den Feuerraum einge-düst wird. Der erhöhte Abgasvolumenstrom aufgrund der Eindüsung fordert am Saugzug ebenfalls einen höheren elektrischen Energiebedarf. Bei der Berechnung der Betriebsmittelkosten werden deshalb die Gesamtabgasreinigungslinien berücksichtigt.

Die in dem Kessel abgegebene Wärme wird in die Kostenbetrachtung nicht einbezogen. Dennoch ist es anzumerken, dass die Wassereindüsung in den Feuerraum zu einer Kesselwirkungsgradabsenkung führt. Bei der Variante c) des SNCR-Verfahrens beträgt der für die Wasserverdampfung erforderliche Wärmestrom beinahe 0,5 MW. Dies sind etwa 0,625 % von der Nennleistung des Kessels (80 MW).

Parameter	Einheit	Preis
elektrische Energie	€/kWh	0,05
Natriumbicarbonat (98 Ma.-% NaHCO_3)	€/t	230,00
Aktivkoks	€/t	420,00
Ammoniakwasser (25 Ma.-% NH_3)	€/t	100,00
Verdünnungswasser (Deionat)	€/t	4,00
Druckluft tr.	€/Nm ³	0,03
Reststoff zur Entsorgung	€/t	135,00
Erdgas H ($h_u = 10,0 \text{ kWh/Nm}^3$)	€/Nm ³	0,60
Wärme zur Dampferzeugung (Economiser)	€/kWh	-0,01
Fernwärme	€/kWh	-0,026

Tabelle 44: spezifische Kosten [BeK-11, Ke-07].

SNCR-Verfahren mit NO_x -Rohgaskonzentration von 400 mg/Nm³ tr.

Parameter		Einheit	NO_x -Reduktionsgrad		
			50 %	62,5 %	75 %
Aufwand	elektrische Energie	kWh/h	492,8	493,1	493,8
	Natriumbicarbonat (98 Ma.-% NaHCO_3)	kg/h	814,4	814,4	814,4
	Aktivkoks	kg/h	22,4	22,4	22,4
	Ammoniakwasser (25 Ma.-% NH_3)	kg/h	105,2	131,5	157,8
	Verdünnungswasser (Deionat)	kg/h	449,1	560,1	591,6
	Druckluft tr.	Nm ³ /h	280,8	297,0	303,8
	Reststoff zur Entsorgung	kg/h	928,7	928,7	928,7
	Erdgas H ($h_u = 10,0 \text{ kWh/Nm}^3$)	Nm ³ /h	0,0	0,0	0,0
Nutzen	Wärme zur Dampferzeugung (Economiser)	kWh/h	948,7	950,3	950,9
	Fernwärme	kWh/h	2.593	2.596	2.598

Tabelle 45: Betriebsmittel der Abgasreinigung mit SNCR-Verfahren für unterschiedliche NO_x -Reduktionsgrade.

SCR-Verfahren mit NO_x-Rohgaskonzentration von 400 mg/Nm³ tr.

Parameter		Einheit	NO _x -Reduktionsgrad		
			62,5 %	75 %	87,5 %
Aufwand	elektrische Energie	kWh/h	578,0	587,4	606,2
	Natriumbicarbonat (98 Ma.-% NaHCO ₃)	kg/h	814,4	814,4	814,4
	Aktivkoks	kg/h	22,4	22,4	22,4
	Ammoniakwasser (25 Ma.-% NH ₃)	kg/h	52,0	61,9	71,8
	Verdünnungswasser (Deionat)	kg/h	0,0	0,0	0,0
	Druckluft tr.	Nm ³ /h	255,6	263,3	270,9
	Reststoff zur Entsorgung	kg/h	928,7	928,7	928,7
	Erdgas H ($h_u = 10,0$ kWh/Nm ³)	Nm ³ /h	3,661	3,661	3,661
Nutzen	Wärme zur Dampferzeugung (Economiser)	kWh/h	942,6	942,6	942,6
	Fernwärme	kWh/h	2.549	2.543	2.537

 Tabelle 46: Betriebsmittel der Abgasreinigung mit SCR-Verfahren für unterschiedliche NO_x-Reduktionsgrade.

SNCR-Verfahren mit NO_x-Rohgaskonzentration von 400 mg/Nm³ tr.

Parameter		Einheit	NO _x -Reduktionsgrad		
			50%	62,50%	75%
elektrische Energie		€/h	24,640	24,657	24,690
Natriumbicarbonat (98 Ma.-% NaHCO ₃)		€/h	187,305	187,305	187,305
Aktivkoks		€/h	9,391	9,392	9,393
Ammoniakwasser (25 Ma.-% NH ₃)		€/h	10,518	13,147	15,777
Verdünnungswasser (Deionat)		€/h	1,796	2,240	2,366
Druckluft tr.		€/h	8,424	8,910	9,115
Reststoff zur Entsorgung		€/h	125,376	125,376	125,376
Erdgas H ($h_u = 10,0$ kWh/Nm ³)		€/h	0,000	0,000	0,000
Wärme zur Dampferzeugung (Economiser)		€/h	-9,487	-9,503	-9,509
Fernwärme		€/h	-67,411	-67,501	-67,539
Summe		€/h	290,552	294,025	296,974
jährliche Kosten bei 8000 h/a		€/a	2.324.412	2.352.203	2.375.790

 Tabelle 47: Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung mit SNCR-Verfahren für unterschiedliche NO_x-Reduktionsgrade.

SCR-Verfahren mit NO_x-Rohgaskonzentration von 400 mg/Nm³ tr.

Parameter	Einheit	NO _x -Reduktionsgrad		
		62,5%	75%	87,5%
elektrische Energie	€/h	28,900	29,370	30,310
Natriumbicarbonat (98 Ma.-% NaHCO ₃)	€/h	187,305	187,305	187,305
Aktivkoks	€/h	9,387	9,387	9,387
Ammoniakwasser (25 Ma.-% NH ₃)	€/h	5,203	6,191	7,179
Verdünnungswasser (Deionat)	€/h	0,000	0,000	0,000
Druckluft tr.	€/h	7,669	7,899	8,128
Reststoff zur Entsorgung	€/h	125,375	125,375	125,375
Erdgas H ($h_u = 10,0$ kWh/Nm ³)	€/h	2,196	2,196	2,196
Wärme zur Dampferzeugung (Economiser)	€/h	-9,426	-9,426	-9,426
Fernwärme	€/h	-66,265	-66,116	-65,966
Summe	€/h	290,344	292,181	294,488
jährliche Kosten bei 8000 h/a	€/a	2.322.756	2.337.451	2.355.907

Tabelle 48: Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung mit SCR-Verfahren für unterschiedliche NO_x-Reduktionsgrade.

Für die Ermittlung der Betriebsmittelkosten werden die in [BeK-11] angegebenen Werte für die spezifischen Kosten übernommen (siehe Tabelle 44).

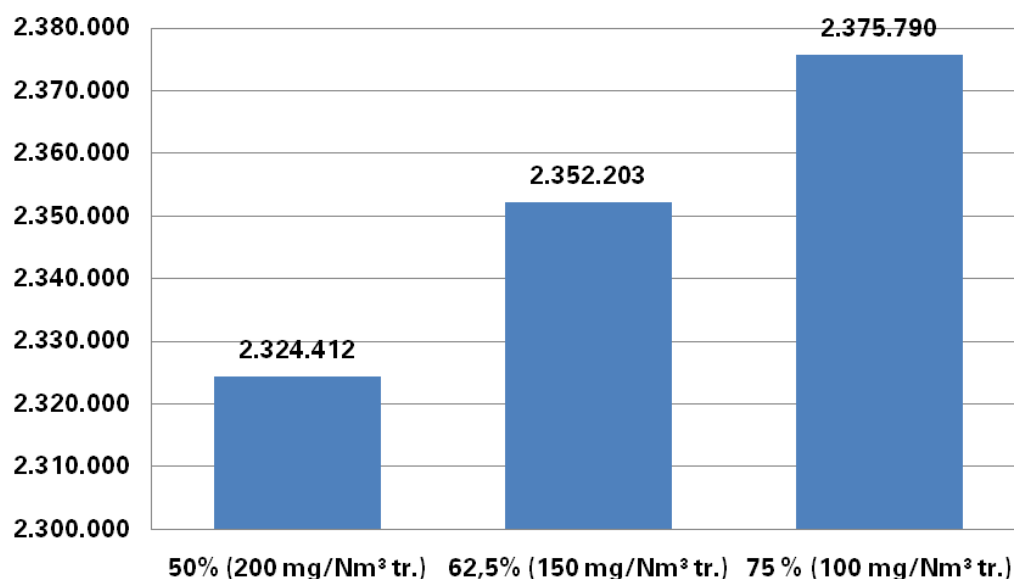


Abbildung 61: Vergleich der Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung mit SNCR-Verfahren für unterschiedliche NO_x-Reduktionsleistungen (Einheit: €/Jahr).

In den Tabellen 45 und 46 sind die zuvor in der Bilanzierung ermittelten Werte (Tabellen 29 bis 31 und 40 bis 42) für das SNCR-Verfahren und das SCR-Verfahren für unterschiedliche Reduktionsgrade zusammengefasst.

Aus den spezifischen Werten (Tabelle 44) und den bilanzierten Daten (Tabellen 45 und 46) ergeben sich dann die Betriebsmittelkosten für die beiden Abgasreinigungskonzepte.

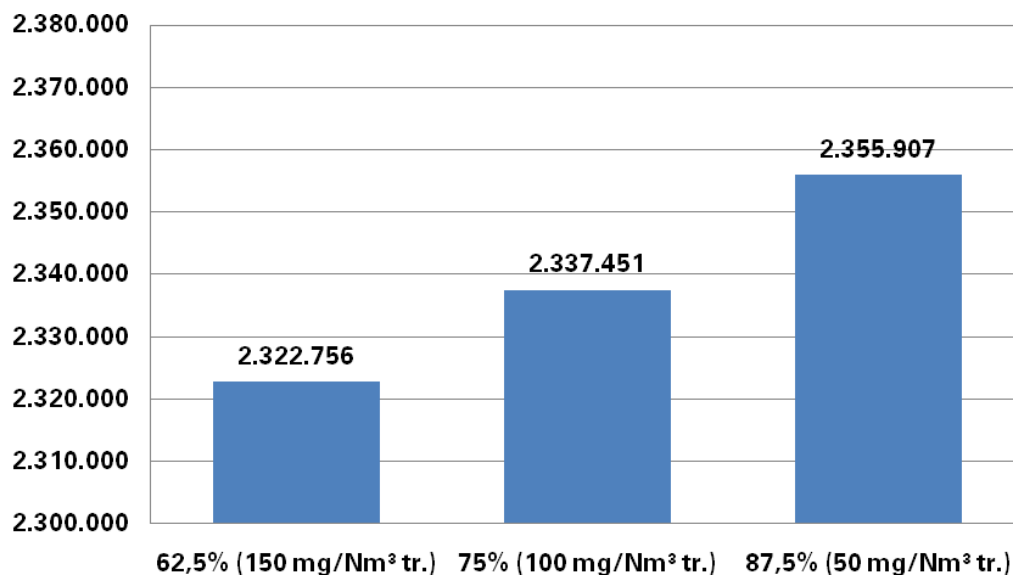


Abbildung 62: Vergleich der Betriebsmittelkosten für die Abgasreinigung mit SCR-Verfahren für unterschiedliche NO_x-Reduktionsleistungen (Einheit: €/Jahr).

In Abbildungen 61 und 62 sind Vergleiche der errechneten Betriebsmittelkosten für die betrachteten Abgasreinigungsketten mit SNCR- und SCR-Verfahren bei unterschiedlichen NO_x-Reduktionsgraden dargestellt.

5 Zusammenfassung

Bei der weiteren Entwicklung der Immissionsrichtlinien werden unter anderem auch die NO_x -Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerke abgesenkt. Das neue Gesetz schreibt vor, dass bei den Anlagen zur Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen mit einer Feuerungsleistung von mehr als 50 MW, die nach dem 31.12.2012 erstmals in Betrieb genommen oder nach diesem Zeitpunkt einer wesentlichen baulichen Änderung unterzogen werden, ab diesem Zeitpunkt ein Jahresmittelwert von 100 mg/Nm^3 tr. NO_x (angegeben in NO_2 , bezogen auf 11 Vol.-% O_2) nicht überschritten werden darf.

Bezüglich der weiteren Grenzwertabsenkung - 100 mg/Nm^3 tr. NO_x als Tagesmittelwert - muss nun geprüft werden, inwieweit und mit welchem Aufwand bei Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken mit modernen NO_x -Minderungsmaßnahmen dieser Grenzwert einzuhalten ist. Durch umfangreiche Literaturrecherchen und Aussagen von Herstellern von Entstickungsanlagen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass dieser Grenzwert bei Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken sowohl mit SCR-Technik als auch mit der modernen SNCR-Technik sicher unterschritten werden kann. Die Eindüsung von gasförmigem Ammoniak wird hierbei nicht berücksichtigt.

Durch ein akustisches Gastemperaturmesssystem und mehrere Eindüseebenen bzw. variable Eindüsungslanzen können die Grenzwerte von 100 mg/Nm^3 tr. NO_x und 10 mg/Nm^3 tr. NH_3 -Schlupf mittels SNCR-Verfahren bei Abfallverbrennungsanlagen und bei Ersatzbrennstoff-Kraftwerken eingehalten werden. Dabei ist zu bemerken, dass der Einsatz der SNCR-Technik in großen Kesseln, wie z.B. in Kohlekraftwerken, momentan erprobt wird. Die Eindüsung von Harnstofflösung stellt aufgrund der größeren Eindringtiefe in den Feuerraum im Vergleich zum Ammoniakwasser eine Optimierungsmöglichkeit dar. Außerdem ist die Lagerung von Harnstofflösung, sowohl hinsichtlich der verfahrenstechnischen Komponenten, als auch der sicherheitstechnischen Anforderungen wesentlich einfacher als von Ammoniakwasser. Dadurch lassen sich die Investitionskosten für eine SNCR-Anlage reduzieren.

Die Leistungsgrenze der modernen SNCR-Technik liegt bei einem NO_x -Reduktionsgrad von maximal 85 %, solange die NO_x -Rohgaskonzentration 400 mg/Nm^3 tr. nicht überschreitet. Bei höheren NO_x -Rohgaskonzentrationen hängt die SNCR-Reduktionsleistung stark von der Feuerführung und Feuerraumdimensionierung ab. Als Weiterentwicklungspotentiale sind neue Düsenkonstruktionen und das in die Feuerführung integrierte Eindüsungssystem zu nennen.

Der NO_x -Reduktionsprozess kann mit Hilfe von Katalysatoren bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Durch die hohe Reduktionsleistung des SCR-Verfahrens lässt sich die neue NO_x -Grenzwertanforderung - 100 mg/Nm^3 tr. NO_x und 10 mg/Nm^3 tr. NH_3 - relativ problemlos erfüllen. Abhängig vom Staubgehalt im Abgas lassen sich drei Schaltungsvarianten beim SCR-Verfahren unterscheiden. Aus bestimmten Gründen, die in der Studie

erläutert worden sind, hatte sich die Tail-End-Variante bei Abfallverbrennungsanlagen durchgesetzt. Allerdings geriet das Verfahren aufgrund des großen Energiebedarfs bei der Wiederaufheizung der Abgase in die Kritik.

Durch den Einsatz der neuen Katalysatortypen, wie z.B. Plattenkatalysator und Niedertemperaturkatalysator, kann die Anwendung des SCR-Verfahrens bei Abfallverbrennungsanlagen viel flexibler sein und energetisch optimiert werden. In der Studie wird ein Abgasreinigungskonzept mit Niedertemperaturkatalysator als Beispiel aufgeführt. Dabei sind die Betriebsmittelkosten durch den Wegfall der Wiederaufheizung erheblich reduziert worden. Außerdem ist der Einsatz der High-Dust-Schaltung in der Abfallverbrennung nun wieder aktuell, da die Plattenkatalysatoren gegenüber den Wabenkatalysatoren weniger ablagerungsempfindlich sind.

Die neue Grenzwertanforderung kann mit den modernen NO_x -Minderungsmaßnahmen erfüllt werden. Aber mit welchem Aufwand kann dies realisiert werden? Diese Frage kann beispielhaft mit der Bilanzierung von zwei ausgewählten Abgasreinigungskonzepten und der darauf basierenden Kostenbetrachtung beantwortet werden.

Die für die Bilanzierung benötigten Betriebsdaten bzw. -vorgaben werden von den Anlagenherstellern zur Verfügung gestellt. Aus den Bilanzierungsergebnissen ist zu erkennen, dass die weitere Grenzwertabsenkung auf $100 \text{ mg/Nm}^3 \text{ tr. NO}_x$ als Tagesmittelwert keine signifikante Wirkung auf die Betriebsmittelkosten hat. Die Investitionskosten für eine 100/10-fähige SNCR-Anlage sind doppelt so hoch wie die Kosten für eine Anlage, die den Grenzwert der 17. BImSchV einhalten muss. Bei dem SCR-Verfahren erhöhen sich sowohl die Investitionskosten als auch die Betriebsmittelkosten aufgrund der Grenzwertabsenkung nur unwesentlich.

Die aus den Massen- und Energiebilanzen errechneten Betriebsmittelkosten für die beiden hier betrachteten Abgasreinigungskonzepte liegen annähernd in gleicher Größenordnung. Bei der gleichen Reduktionsleistung, mit der die weiter abgesenkten Grenzwerte 100/10 eingehalten werden können, liegen die Investitionskosten (ohne Reduktionsmittelager) einer SCR-Anlage erwartungsgemäß höher als die einer SNCR-Anlage. Das SNCR-Verfahren benötigt hingegen aufgrund der überstöchiometrischen Dosierung mehr Reduktionsmittel und damit auch größere Mengen an Druckluft. Das bei der Eindüsung zugeführte Verdünnungswasser verringert die auskoppelbare Wärmeleistung des Kessels. Bei dem SCR-Verfahren ist aber der elektrische Energiebedarf aufgrund des Druckverlustes im Katalysator höher. Hinsichtlich der NO_x -Reduktionsleistung ist die Entstickung mit Katalysator weiterhin die führende Technik.

Eine Empfehlung für ein bestimmtes Entstickungsverfahren kann anhand der Bilanzierung dieser Studie nicht abgeleitet werden, da eine Entstickungsanlage immer Teil einer Gesamtanlage ist, in die sie sinnvoll integriert werden soll. Die Massen- und Energiebilanzen, sowie die daraus resultierende Kostenbetrachtung werden von den gesamten Abgasreinigungskonzeptionen beeinflusst. Je nach Kombination von Entschwefelungs- und Entstickungsverfahren, sowie den Schaltungsvarianten des SCR-Verfahrens ergeben sich mehrere Abgasreinigungskonzepte für Abfallverbrennungsanlagen. Die Betriebstemperaturen

einzelner Verfahren und ihre Anforderungen an die Abgasqualität beeinflussen die anderen Reinigungsstufen in der Verfahrenskette. Wenn zum Beispiel als Entschwefelungsstufe Nasswäscher eingesetzt werden, bietet sich eine Low-Dust-Variante mit Elektrofilter an, da das Abgas vor den Wäschern unbedingt entstaubt werden muss. Die Kosten für den Elektrofilter sollen daher nicht der Entstickungsstufe angerechnet werden.

Neben den Kosten müssen aber noch andere Parameter, wie z.B. die Flexibilität des Verfahrens gegenüber Lastschwankungen und Schadstoffspitzen, die Betriebsstabilität, die Leistungsgrenzen usw. berücksichtigt werden.

Laut der deutschen BImSchV dürfen die gemessenen Konzentrationen von den Schadstoffen, deren Emissionen durch Abgasreinigungseinrichtungen, d.h. Sekundärmaßnahmen, gemindert und begrenzt werden, nur für die Zeiten umgerechnet werden, in denen der gemessene Sauerstoffgehalt über dem Bezugssauerstoffgehalt liegt. Da der Sauerstoffgehalt im Abgas bei Abfallverbrennungsanlagen in der Regel unterhalb von 11 Vol.-% liegt, werden die Emissionswerte nicht umgerechnet. In anderen europäischen Ländern, wie z.B. in der Niederlande, Österreich usw., wo der NO_x -Grenzwert 70 mg/Nm^3 tr. beträgt, beziehen sich dagegen die Messwerte der Schadstoffkonzentrationen nach Abgasreinigungseinrichtungen immer auf den Bezugssauerstoffgehalt (11 Vol.-% O_2). Dieser NO_x -Emissionswert scheint dann strenger als der in Deutschland angegebene Emissionswert. Eigentlich liegt er aber aufgrund der Umrechnung auf gleichem Niveau wie der Wert in Deutschland, der in der Regel bei dem betrieblichen Sauerstoffgehalt ermittelt wird. In der Zukunft sollte eine einheitliche Regelung für den Bezug der Grenzwerte in der EU gefunden werden.

Literatur

- [Ai-00] Aihara, T. et al.: Mechanism of N₂ Formation during Coal Char Oxidation. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 28, 2000, S. 2189-2195.
- [Ba-90] Baumbach, G.: Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften. Springer-Verlag, ISBN 3-540-52677-3, 1990.
- [Bas-05] Basu, P.: Combustion and Gasification in fluidized Beds. Taylor & Francis Group, 2005, ISBN 0-8493-3396-2.
- [BaS-10] Baur, M.; Sigg, A.; Halter, R.: NO_x-Abscheidung mit dem DyNOR SNCR-Verfahren. Energie aus Abfall - Band 7, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010, S. 755-766, ISBN 978-3-935317-46-7.
- [BeG-09] Beckmann, M.; Gampe, U.; Grahl, S.; Hellfritsch, S.: Zielkonflikt Emissionen und Energieeffizienz am Beispiel der 37. BImSchV. Energie aus Abfall - Band 6, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009, S. 3-32, ISBN 978-3-935317-39-9.
- [BeK-11] Beckmann, M.; Karpf, R.; Dütge, V.; Wen, T.: Vergleichende ökonomische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Abgasreinigung. Energie aus Abfall - Band 8, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 583-631, ISBN 978-3-935317-60-3.
- [BeS-97] Beckmann, M.; Scholz, R.; Wiese, C.; Davidovic, M.: Optimization of gasification of waste materials in grate systems. International Conference on Incineration & Thermal Treatment Technologies, 1997, San Francisco, Oakland Bay, California.
- [BeS-98] Beckmann, M.; Scholz, R.; Davidovic, M.; Weichert, C.: Vergasung und Verbrennung von Abfallholz in Rostsystem: VDI-Berichte 1387, 1998, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, S. 395-405.
- [ChK-98] Chambrion, P.; Kyotani, R.; Tomita, A.: C-NO Reaction in the presence of O₂. 27th Symposium (Int.) on Combustion (1998), The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 3053-3059.
- [ChM-86] Chen, S. L.; McCarthy, J. M.; Clark, W. D.; Heap, M. P.; Seeker, W. R.; Pershing, D. W.: NO_x Reduction by Reburning with Gas and Coal. 21st Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1985, S. 1159 -1169.
- [DeS-81] de Soete, G.: Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickstoffoxidbildung in industriellen Flammen. Gas Wärme International 30 (1981), Nr. 1, S. 15-23.
- [DeS-83] De Soete, G.G.: Heterogene Stickstoffreduzierung an festen Partikeln; VDI-Bericht Nr. 498 (1983), S. 171-176.

- [DeS-99] De Soete, G. G.; Croiset, E.; Richard, J. R.: Heterogeneous Formation of Nitrous Oxide from Char-Bound Nitrogen. *Combustion and Flame* 117, 1999, S. 140-154.
- [DiN-02] Dittrich, R.; Nowag, R.: Vergleichende Beurteilung und Abscheideleistung von SNCR-/SCR-Technik. VDI-Wissensforum: BAT- und preisorientierte Rauchgasreinigungstechniken 2002, München.
- [Dür-92] Dürselen, H.-J.: Feuerungsseitige NO_x-Minderung bei Braunkohlestaubfeuerungen – Einfluss von brennstoff- und betriebsseitigen Parametern. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1992.
- [EbJ-83] Eberius, H.; Just, T.; Kelm, S.: NO_x-Schadstoffbildung aus gebundenem Stickstoff in Propan-Luft-Flammen. VDI-Berichte Nr. 498, 1983, S. 183-192.
- [EbS-08] Ebinger, M.; Schluttig, A.: Regeneration von DeNO_x-Katalysatoren - Ein Beitrag zur Verbesserung der wirtschaftlichen Verwertung von Ersatzbrennstoffen und Biomassen -. *Energie aus Abfall - Band 5*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 476-479, ISBN 978-3-935317-34-4.
- [Ep-93] Eppler, B.: Modellierung und Simulation von Strömungs-, Reaktions- und NO_x-Bildungsvorgängen in technischen Feuerungen. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 6, Nr. 295, 1993, VDI-Verlag.
- [EU24-05] Im Rahmen des Forschungsvorhabens „EU24 – Wirkungsgrad von Abfallverbrennungsanlagen; technische, ökologische und ökonomische Optimierung“ (2005, erstellt für das Bayerische Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz) entwickeltes Bilanzierungstool. TU Dresden, Institut für Energietechnik, Lehrstuhl Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung, Stand 2011.
- [Fe-71] Fenimore, C.P.: Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. 13th Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, 1971, S. 373-379.
- [FeF-80] Fenimore, C.P.; Fraenkel, H.A.: Formation and Interconversion of Fixed-Nitrogen Species in Laminar Diffusion Flames. 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1980, S. 143 - 149.
- [Fu-09] Fuchs, C.: Anlagentechnik für die verschärften NO_x-Grenzwerte - Grundlagen, Konzepte und Ausführungsbeispiele -. *Energie aus Abfall - Band 6*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009, S. 360-374, ISBN 978-3-935317-39-9.
- [GIJ-03] Glarborg, P.; Jensen, A. D.; Johnsson, J. E.: Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in Energy and Combustion Science* Vol. 29, 2003, S. 89-113.
- [Go-10] Gohlke, O.: Facing New NO_x Reduction Challenges in Energy from Waste Systems. International Solid Waste Association, Hamburg, 2010.

- [Gö-91] Görner, K.: Technische Verbrennungssysteme - Grundlagen, Modellbildung, Simulation. Springer-Verlag, 1991, ISBN 3-540-53947-6.
- [Ha-77] Haynes, B. S.: Reactions of Ammonia and Nitric Oxide in the Burnt Gases of Fuel-Rich Hydrocarbon-Air Flames. *Combustion and Flame* 28, 1977, S. 81-91.
- [Hä-83] Hämmerli, H.: Grundlagen zur Berechnung von Müllfeuerungen. Müllverbrennung und Rauchgasreinigung, Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), E. Freitag-Verlag, Berlin, 1983, S. 481.
- [Ho-07] Horeni, M.: Möglichkeiten für die energetische Optimierung von Müllverbrennungsanlagen - Entwicklung, Erprobung und Validierung eines Online-Bilanzierungsprogramms. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2007.
- [HuT-10] Huber, K.; Teuber, Z.; Reynolds, T.: SNCR sprengt Leistungsgrenzen. 42. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, 12.-13. Oktober 2010, Dresden.
- [Ja-91] Jansohn, P.: Bildung und Abbau N-haltiger Verbindungen, insbesondere HCN, NH₃ und NO, in turbulenten Diffusionsflammen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991.
- [JaK-88] Jansohn, P.; Kolb, T.; Leuckel, W.: Bildung von Stickstoffoxiden aus Brennstoff-Stickstoff in turbulenten Diffusionsflammen und deren Reduktion durch feuerungstechnische Maßnahmen. Jahrestreffen der Verfahrensingenieure, Hannover, 1988.
- [JaK-89] Jansohn, P.; Kolb, T.; Leuckel, W.: HCN - ein wichtiges Zwischenprodukt bei der NO-Bildung in turbulenten Diffusionsflammen. VDI-Bericht Nr. 765, 1989, S. 231-244.
- [KaK-11] Karpf, R.; Krüger, T.: Energetische Optimierungspotentiale von Abgasreinigungsverfahren. *Energie aus Abfall - Band 8*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 499-526, ISBN 978-3-935317-60-3.
- [Ke-08] Kersting, M.: Beispielhafte Kostenrechnung für den Einsatz einer katalytischen und nichtkatalytischen Entstickungsanlagen für eine Abfallverbrennungsanlage mit einer Kapazität von 200.000 t/a. *Energie aus Abfall - Band 4*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 341-350, ISBN 978-3-935317-32-0.
- [KiA-07] Kirchner, A.; Angerer, T.: Fünfzehn Jahre Betriebserfahrung mit DeNO_x- sowie Dioxin- und Furanfiltern in Wien. *Energie aus Abfall - Band 3*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2007, S. 420-443, ISBN 978-3-935317-30-6.
- [KI-91] Klöppner, G.: Zur Kinetik der NO-Bildungsmechanismen in verschiedenen Reaktortypen am Beispiel der technischen Verbrennung. VDI Fortschrittsberichte, Reihe 6: Energieerzeugung, Nr. 262, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1991.

- [Ko-90] Kolb, T.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Minderung der NO_x-Emissionen technischer Feuerungen durch gestufte Verbrennungsführung. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1990.
- [KoM-03] Kolb, T.; Merz, D.; Bleckwehl, S.; Leibold, H.; Seifert, H.: Detaillierte Untersuchung zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Freisetzung von N-Spezies aus dem Gutbett und Verbrennungsführung einer Rostofenanlage. VDI-Berichte Nr. 1750, Verbrennung und Feuerungen, 2003, S. 211-219.
- [Kor-10] Koralewska, R.: Innovative Technologien der MARTIN GmbH. 15. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung, 2010.
- [Kr-86] Kremer, H.: Grundlagen der NO_x-Entstehung und -minderung. Gaswärme International 35, 1986, S. 239-246.
- [KrS-84] Kremer, H.; Schulz, W.; Zellkowski, J.: NO_x-Entstehung in Feuerungen, NO_x-Minderung bei Feuerungen. VGB-Schrift TB 310, Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V., Essen, 1984.
- [KrS-85] Kremer, H.; Schulz, W.: Reduzierung der NO_x-Emissionen von Kohlenstaubflammen durch Stufenverbrennung. VDI-Berichte Nr. 574, 1985, S. 413-437.
- [Krü-08] Krüger, J.: Betriebserfahrungen mit Katalysatoren in Abgasreinigung. Energie aus Abfall - Band 4, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 313-338, ISBN 978-3-935317-32-0.
- [La-08] Lahl, Uwe: Neue Anforderungen an die Abgasreinigung - die 37. BImSchV. Energie aus Abfall - Band 4, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 153-162, ISBN 978-3-935317-32-0.
- [LeB-03] Leibold, H.; Bleckwehl, S.; Walter, R.; Kolb, T.: Validierung primär NO_x-Maßnahmen. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6944 (Teilprojekt 5-A), 2003, Karlsruhe.
- [LeR-79] Leuckel, W.; Römer, R.: Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen. VDI-Berichte Nr. 346, VDI-Verlag, 1979, S. 323-347.
- [LöA-01] Löffler, G.; Andahazy, A.; Wartha, C.; Winter, F.; Hofbauer, H.: Simulation des Abbrands eines Kohlepartikels in einer stationären Laborwirbelschicht – Untersuchung der Mechanismen zur Bildung von NO_x und N₂O, VDI-Berichte Nr. 1629, 2001, S. 585-590.
- [Löt-10] Löschau, M.; Thomé-Kozmiensky, K. J.: Reinigung der Abgase aus Abfallverbrennungsanlagen. Energie aus Abfall - Band 7, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010, S. 730-752, ISBN 978-3-935317-46-7.
- [Lu-10] Ludewig, S.: Modellgestützte Optimierung von Primärmaßnahmen zur NO_x-Minderung in Rostfeuerungen bei Einsatzstoffen mit unbekannter, zeitlich veränderlicher Zusammensetzung. Dissertation, TU Clausthal, 2010.

- [Ma-93] Malek, C.: Zur Bildung von Stickoxid bei einer Staubfeuerung unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Ausbrandes. CUTEC-Schriftenreihe Nr. 6, Dissertation, TU Clausthal, 1993.
- [MaJ-91] Malek, C.; Jeschar, R.; Scholz, R.: Verfahrenstechnik zur schadstoffarmen Verbrennung von Erdölrückständen. VDI-Berichte Nr. 922, 1991, S. 271-282.
- [Mar-11] Informationsbroschüre: MARTIN Rückschub-Rost Vario. MARTIN GmbH für Umwelt- und Energietechnik, Stand 2011.
- [MaP-75] Malte, P. C.; Pratt, D. T.: Measurement of atomic oxygen and nitrogen oxides in jet-stirred combustion. Symposium (International) on Combustion, Volume 15, 1975, Issue 1, S. 1061-1070.
- [Nar-92] Naruse, I. et al.: Study on N₂O Formation/Destruction Characteristics in Coal Combustion under a wide Temperature Range. Symposium (International) on Combustion, Volume 24, 1992, Issue 1, S. 1415-1421.
- [NoC-99] Noda, K.; Chambrion, P.; Kyotani, T.; Tomita, A.: A Study of the N₂ Formation Mechanism in Carbon-N₂O Reaction by Using Isotope Gases. Energy & Fuels 13, 1999, S. 941-946.
- [NöA-81] Nötzold, D.; Algermissen, J.: Numerische Studie der Bildungskinetik von „prompt-NO“ in Azetylen-Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen. VDI-Forschungsheft, Band 609, VDI-Gesellschaft Energietechn., 1981, S. 35-39.
- [Re-95] Reidick, A.: Experimentelle Untersuchung zur Schadstoffbildung bei der Kohleverbrennung in der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung. Dissertation, 1995, Bochum.
- [ReH-95] Reimann, D.O.; Hämmerli, H.: Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis. Schriftenreihen Umweltschutz, Bamberg, 1995.
- [Rey-08] Reynolds, T.: Mit SNCR-Technik werden die Grenzwerte der 37. BImSchV erreicht. Energie aus Abfall - Band 5, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 275-293, ISBN 978-3-935317-34-4.
- [Rey-09] Reynolds, T.: Erste Erfahrungen mit 100/10 SNCR-Verfahren. Energie aus Abfall - Band 6, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009, S. 377-383, ISBN 978-3-935317-39-9.
- [Rey-11] Reynolds, T.; Reynolds, P.; Pachaly, R.: Ein Vergleich der Möglichkeiten von SCR und SNCR. Energie aus Abfall - Band 8, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 667-680, ISBN 978-3-935317-60-3.
- [RiL-99] Richter, H.; Lorenz, H.: Rauchgasrezirkulation erläutert am Beispiel der Müllverwertungsanlage Ingolstadt. Müll und Abfall 9, 1999, S. 546-555.
- [ScB-91] Scholz, R.; Beckmann, M.; Schulenburg, F.: Möglichkeiten der Verbrennungsführung bei Restmüll in Rostfeuerungsanlagen; Technische Überwachung 32 - Nr.10, 1991, S. 22-39.

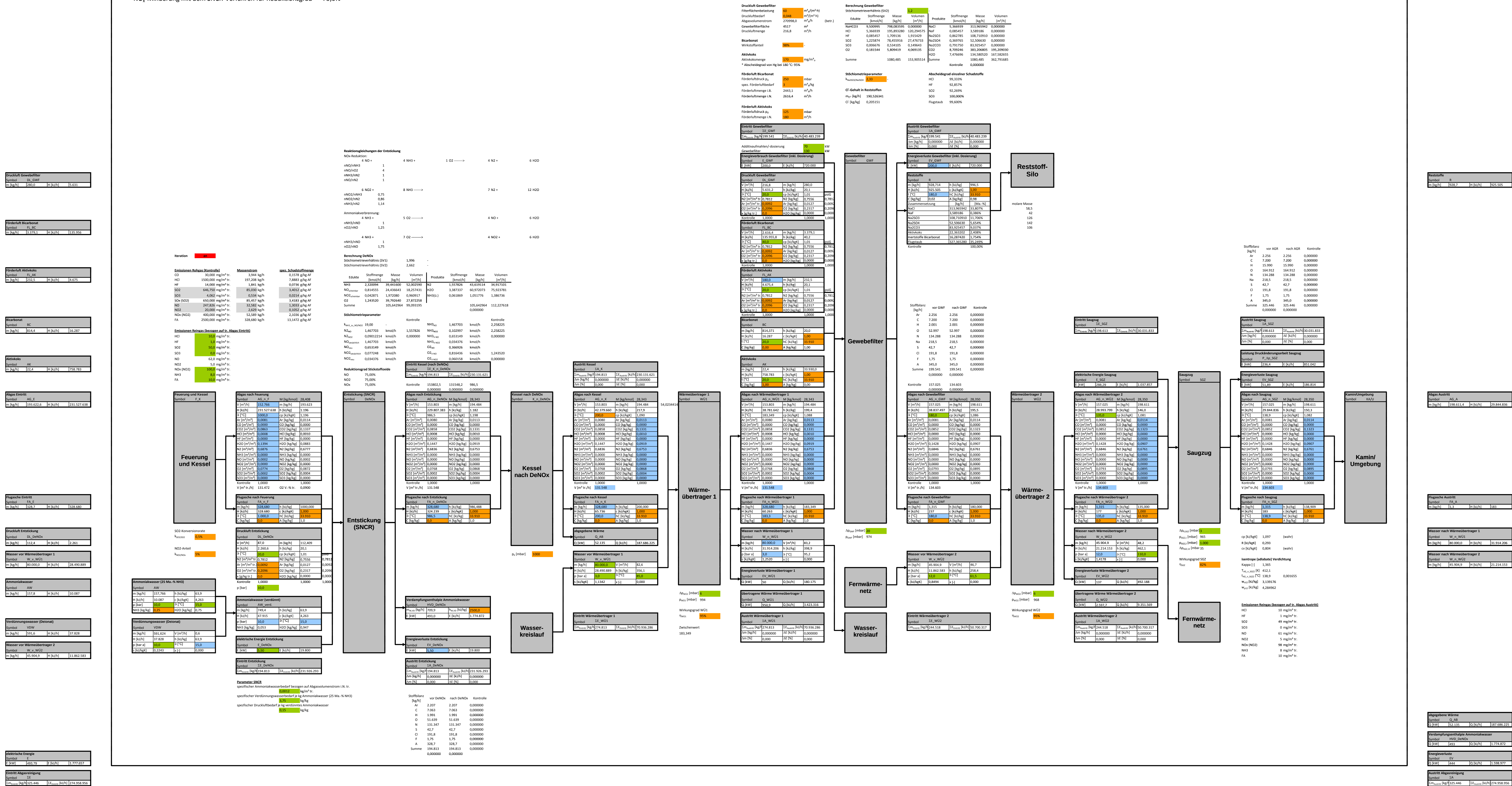
- [ScB-92] Scholz, R.; Beckmann, M.; Horn, J.; Busch, M.: Thermische Behandlung von stückigen Rückständen. BWK/TÜ/Umwelt-Special, S. M22-M37, Okt. 1992.
- [ScB-01] Scholz, R.; Beckmann, M.; Schulenburg, F.: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren - Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte. Teubner-Reihe Umwelt, B. G. Teubner, 2001.
- [Sch-08] Schüttenhelm, W.: Beispiele des Einsatzes von Katalysatoren in der Abgasreinigung von Verbrennungsanlagen. Energie aus Abfall - Band 5, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 275-293, ISBN 978-3-935317-34-4.
- [Scha-08] Schallert, B.: NO_x-Minderung mit Katalysatoren - Grundlagen, Betriebserfahrungen und Optimierungspotentiale. Energie aus Abfall - Band 4, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 295-308, ISBN 978-3-935317-32-0.
- [SchS-08] Schu, R.; Seiler, U.: HOK- und reststofffreie Abgasreinigung im Jahr 2013. Energie aus Abfall - Band 4, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 185-221, ISBN 978-3-935317-32-0.
- [ScS-85] Schrod, M.; Semel, J.; Steiner, R.: Verfahren zur Minderung von NO_x-Emissionen in Rauchgasen. Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985) Nr. 9, S. 717-727.
- [ScSc-93] Scholz, R.; Schulenburg, F.; Beckmann, M.: Kriterien zur Beurteilung thermischer Behandlungsverfahren für Rückstände. VDI-Berichte Nr. 1033, Techniken der Restmüllbehandlung, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1993, S. 111-163.
- [SoB-81] Song, Y. H.; Blair, D. W.; Siminski, V. J.; Bartok, W.: Conversion of Nitrogen to N₂ in Rich Combustion. 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute Pittsburgh, 1981, S. 53-56.
- [TeM-10] Teuber, Z.; Motyczynska, T.: NO_x-Reduzierung an Block Nr. 1 durch Anwendung des SNCR-Verfahrens der ERC GmbH. Interner Bericht. Nov. 2010.
- [Th-05] Thomé, E.: Stickoxidminderungsmaßnahmen bei Abfallverbrennungsanlagen. Optimierung der Abfallverbrennung - Band 2, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2005, S. 373.
- [vdH-00] von der Heide, B.; Bärnthaler, K.; Barok, I.: Nichtkatalytische Entstickung von Rauchgasen aus zwei Kesseln mit Schmelzkammerfeuerung im Kraftwerk Vojany, Slowakische Republik, VGB-Konferenz Kraftwerk + Umwelt 2000, Leipzig.
- [vdH-08] von der Heide, B.: Ist das SNCR-Verfahren noch Stand der Technik? Energie aus Abfall - Band 4, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 275-293, ISBN 978-3-935317-32-0.
- [vdHL-10] von der Heide, B.; Langer, P.: Effizienz und Wartungsfreundlichkeit des SNCR-Verfahrens - Ein Erfahrungsbericht -. Energie aus Abfall - Band 7, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010, S. 730-752, ISBN 978-3-935317-46-7.

- [vdH-11] von der Heide, B.: Das SNCR-Verfahren - Entwicklungsstand und Perspektive. Energie aus Abfall - Band 8, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 683-706, ISBN 978-3-935317-60-3.
- [Ve-98] Vesper, K.: Regenerativ-Wärmetauscher in der Umwelttechnik. VGB Kraftwerkstechnik 66, 1998, Nr. 12.
- [Ver-02] Verma, S. S.: Parametric Studies on N₂O Formation and Destruction Mechanisms. Energy Conversion and Management, Volume 43, September 2002, Issue 13, S. 1737-1746.
- [VoM-96] Vogg, H.; Merz, A.; Hunsinger, H.; Walter, R.: Primäre NO_x-Minderung - Der Schlüssel für eine kostengünstige Abfallverbrennungstechnologie -: Chem. Ing. Tech. 68, 1996, Nr. 1/2, S. 147-150.
- [WaD-03] Warnecke, R.; Davidovic, M.; Schmidt, W.; Schreiner, R.; Priesmeier, U.: Untersuchungen des CUTEC-Instituts zur NO_x-Minderung in Pilot- und Großanlagen. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6944 (Teilprojekt 5-B), 2003, Karlsruhe.
- [WaL-00] Wargadalam, V. J.; Löffler, G.; Winter, F.; Hofbauer, H.: Homogeneous Formation of NO and N₂O from Oxidation of HCN and NH₃ at 600 - 1000 °C. Combustion and Flame 120, 2000, S. 465-478.
- [WeS-76] Wendt, J. O. L.; Schulze, O. E.: On the Fate of Fuel Nitrogen during Coal Char Combustion. AIChE Journal 22, 1976, No. 1, S. 102-110.
- [Wi-10] Wilhelm, R.: Bildung und Reduktion von Stickoxiden bei Braunkohlefeuerungen im Luft- und Oxyfuel-Betrieb. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2010.
- [Wo-72] Wofrum, J.: Bildung von Stickoxiden bei der Verbrennung. Chem. Ing. Tech. 44, 1972, S. 656-659.
- [Ze-85] Zelkowski, J.: Möglichkeiten der NO_x-Minderung durch primärseitige Maßnahmen bei kleineren Kohle- und Ölfeuerungen. Kessel- und Prozesswärmanlagen (Tagungsberichte): Wirtschaftliche Bewältigung der Emissionsanforderungen der neuen TA Luft, 15.-16. Oktober 1985, Essen.
- [Zu-02] Zuberbühler, U.: Maßnahmen zur feuerungseitigen Emissionsminderung bei der Holzverbrennung in gewerblichen Feuerungsanlagen. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.

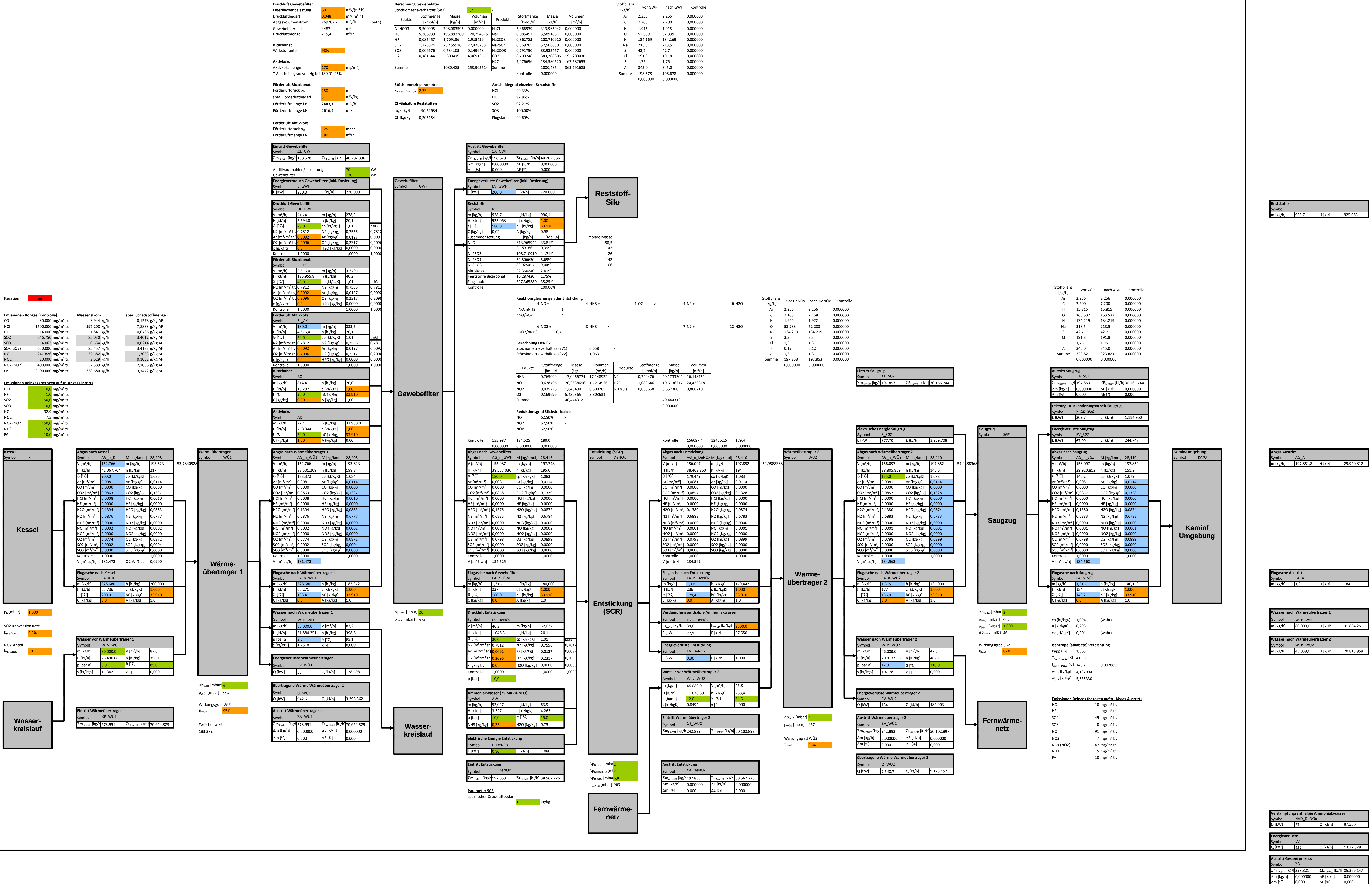
Anlagen

NO_x-Minderung mit dem SNCR-Verfahren für Reduktionsgrad 50,0%

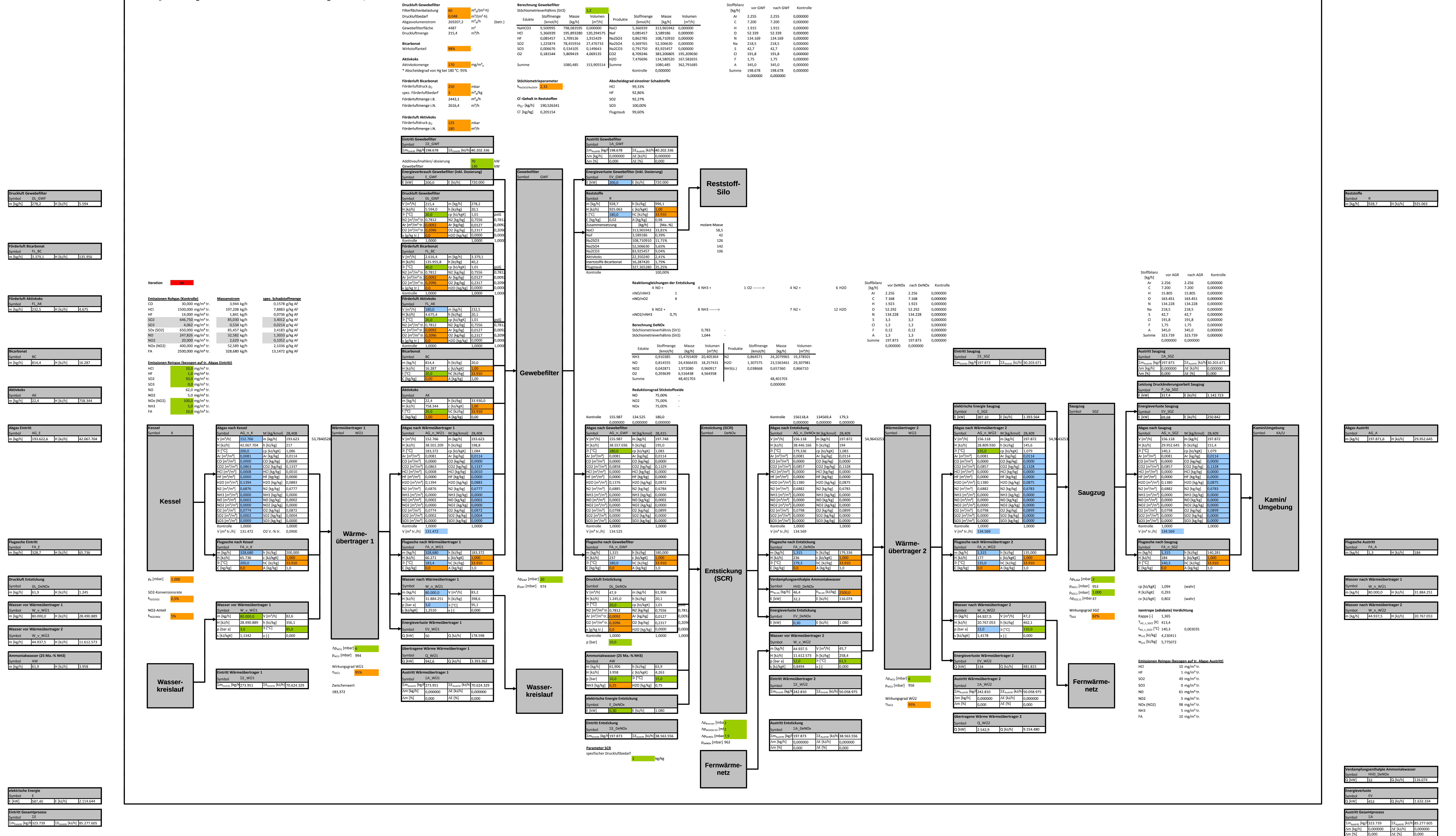
abgegebene Wärme
Symbol Q_{AB}



NO_x-Minderung mit dem SCR-Verfahren für Reduktionsgrad 62,5%



NO_x-Minderung mit dem SCR-Verfahren für Reduktionsgrad 75,0%



NO _x -Minderung mit dem SCR-Verfahren für Reduktionsgrad	87,5%
---	-------

