

NO_x-Minderung um jeden Preis? - Was bedeuten weitere Emissionsgrenzwert-Absenkungen

Rudi Karpf, Yannick Conrad, ete.a Ingenieurgesellschaft mbH

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation / Hintergrund	1
2	NO _x -Minderungsverfahren	5
3	Energie- und Netto-Emissionsbilanz bei der NO _x -Minderung.....	11
4	Einfluss weiterer Emissionsgrenzwert-Reduzierungen	14
5	Zusammenfassung	17
6	Literaturverzeichnis.....	19

1 Motivation / Hintergrund

Das Thema Stickoxide (NO_x) ist derzeit in den Medien und der Gesellschaft sehr präsent, nicht zuletzt durch den Abgasskandal in der Automobilbranche. Die Stickoxidemissionen sind neben den Feinstaub- und den CO₂-Emissionen die Leitkomponenten in den Umwelt- und Klimadiskussionen der nun schon fast zwei Jahrzehnten andauernden politischen Diskussion in Deutschland als auch auf Europäischer Ebene. Der Druck auf die politisch Verantwortlichen aus der Bevölkerung und den so genannten NGO's nimmt zu, da die Immissionsgrenzwerte, insbesondere in Ballungsgebieten immer noch nicht ganzjährig eingehalten werden.

Die wichtigsten Stickoxide sind Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO₂. Beide zusammen werden als NO_x bezeichnet. Die Hauptemittenten für Stickoxide sind thermische Prozesse und Verkehr. Wir finden Stickoxide und andere Oxide des Stickstoffs fast überall in der Atmosphäre. Während der Nacht werden Stickstofftrioxid-Radikale NO₃• gebildet und sind die aktivsten oxidierenden Verbindungen. Radikale sind sehr instabile Moleküle, die sehr schnell reagieren (vgl. Abbildung 1). In Gebieten mit hoher Luftverschmutzung kann sich dann N₂O₅ (Salpetersäure-Anhydrid) bilden, was dann an Tröpfchen und feuchten Oberflächen mit Wasser zu Salpetersäure HNO₃ reagieren kann. HNO₃ trägt zum sauren Charakter des sauren Regens bei. Salpetersäure kann sich bei Tag auch durch die Oxidation von NO₂ bilden. Die Salpetersäure ist der Hauptweg, wie Stickoxide wieder aus der Atmosphäre entfernt werden, entweder durch trockenes

Absetzen an Oberflächen (trockene Deposition) oder durch Auswaschung durch Regen (feuchte Deposition).

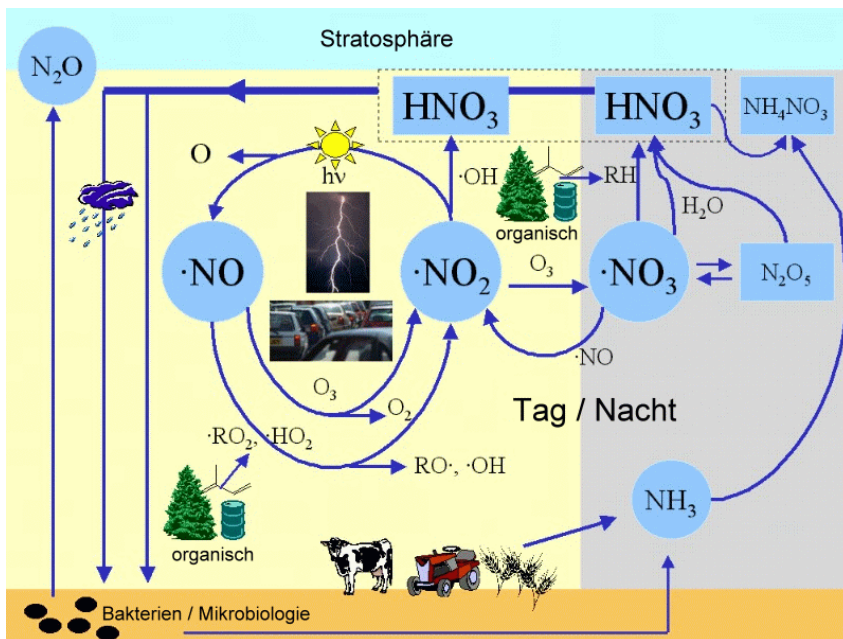


Abbildung 1: Reaktionswege der Stickoxide in der Atmosphärenchemie [1]

Einfluss der NO_x-Emission bzw. NO_x-Immission

Neben der trockenen und feuchten Deposition der in die Atmosphäre emittierten Stickoxide und deren Einfluss auf die Flora und Fauna werden Menschen direkt durch die Atemluft belastet. Die WHO geht davon aus, dass zukünftig die Luftschadstoffemissionen zur wichtigsten umweltbedingten Ursache vorzeitiger Todesfälle sein werden [2]. Stickstoffdioxid ist als stechender Geruch, an Ozon und Chlor erinnernd, ab einer Konzentration von ca. 200 - 400 µg/m³ wahrnehmbar. Die Aufnahme und dessen Effekte finden überwiegend in tieferen Regionen der Lunge in terminalen Bronchiolen und Alveolen (Lungenbläschen) statt. Die toxische Wirkung von NO₂ kann zu Reizungen der Atemwege, Beeinträchtigung der Lungenfunktion, Gewebeschädigungen, Entzündungsreaktionen bis hin zu Schädigungen von Abwehrzellen in der Lunge führen.

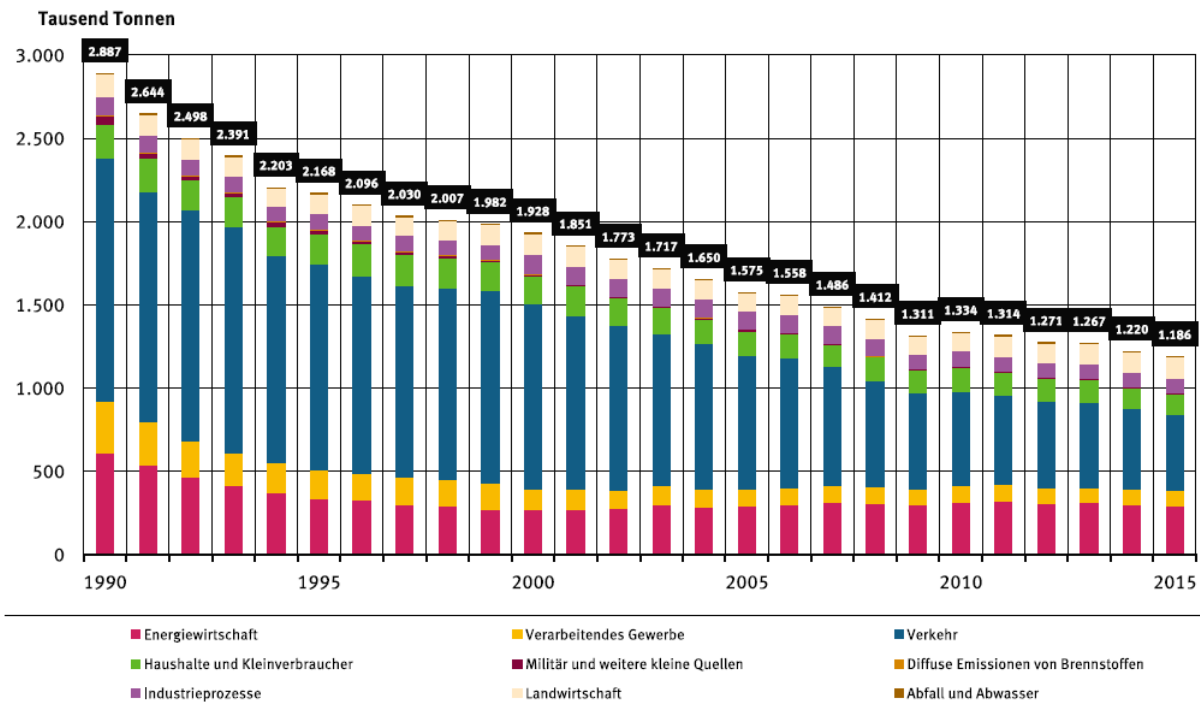
Grundlage für die Immissionsgrenzwertfestsetzung durch die WHO von 40 µg/m³ (Jahresmittelwert) ist eine Kohortenstudie über Morbidität und Luftverschmutzung der *Harvard Six City*¹-Studie von 1993.

Um die Krankheitslasten durch luftgetragene NO₂-Expositionen in Deutschland erfassen und quantifizieren zu können, hat das Umweltbundesamt eine Studie beim Helmholtz-Zentrum München in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse sollten ursprünglich bis Anfang 2017 vorliegen, was jedoch noch nicht der Fall ist.

¹ An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities; Douglas W. Dockery, C. Arden Pope, et. al.; N Engl J Med 1993; 329:1753-1759 December 9, 1993DOI: 10.1056/NEJM199312093292401

NO_x-Emissionsgrenzwerte

Von 1990 bis 2015 ist ein Rückgang der NO_x-Emissionen um über 1,7 Millionen Tonnen (Mio. t) oder 59 Prozent (%) zu verzeichnen (siehe Abbildung 2). Dieser Rückgang erfolgte in allen Quellkategorien – mit einem Minus von rund 1 Mio. t am deutlichsten im Verkehr. Trotz dieser Minderung ist der Verkehrsbereich mit einem Emissionsanteil von 38 % weiterhin mit Abstand der größte Verursacher von NO_x-Emissionen [3].



Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2015 (Stand 02/2017)

Abbildung 2: Stickstoffdioxid (NO_x, gerechnet als NO₂) -Emissionen nach Quellkategorien [4]

Der Anteil der Abfallverbrennung im Jahr 2015 in Deutschland emittierten NO_x-Fracht von 1.186 · 10³ t/a (gesamt) lag bei 0,47 · 10³ t/a, was einem prozentualen Anteil von 0,04 % entspricht.

Um negative Effekte auf die menschliche Gesundheit und Ökosysteme zu verringern, haben die Parteien der Genfer Luftreinhaltekonvention (dazu gehören unter anderem die EU-Mitgliedstaaten, die Europäische Kommission, osteuropäische und zentralasiatische Staaten sowie die USA und Kanada) das Multikomponentenprotokoll (Göteborg-Protokoll) beschlossen, welches im Mai 2005 in Kraft trat.

Im Mai 2012 haben die Vertragsparteien die Novellierung des Multikomponentenprotokolls beschlossen. Darin hat sich Deutschland verpflichtet, die Emissionen gegenüber 2005 sowohl für 2020 (-39 %) als auch für 2030 (-65 %) weiter zu senken. Diese Ziele stellen Deutschland vor eine große Herausforderung und bedeuten in ihrer Umsetzung weiterhin zusätzliche Maßnahmen zur Minderung der Stickstoffemissionen zu ergreifen.

Die derzeitigen Emissionsgrenzwerte sind in der novellierten 17. BImSchV vom Mai 2013 festgeschrieben (vgl. Tabelle 1)

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte am Kamin nach § 8, 17. BImSchV [5]

Parameter	Einheit	Tagesmittelwert § 8 (1), Nr. 1	Halbstundenmittelwert § 8 (1), Nr. 2
a) Gesamtstaub	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	5	20
b) Organische Stoffe als C _{ges}	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	10	20
c) HCl	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	10	60
d) HF	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	1	4
e) SO _x als SO ₂	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	50	200
f) NO _x als NO ₂	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	150	400
g) Hg	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	0,03	0,05
h) CO	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	50	100
i) NH ₃	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	10	15
Emissionsgrenzwerte für krebserzeugende Stoffe § 8 (1), Nr. 3		Mittelwerte über Probenahmezeit	
a) Summe: Cd, Tl	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	0,05	
b) Summe: Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	0,5	
c) Summe: As, Benzo(a)pyren, Cd, Co, Cr	mg/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	0,05	
d) PCDD/PCDF *	ng/m ³ i.N.tr. 11% O ₂	0,1	

Gemäß § 10 der 17. BImSchV ist für Neuanlagen mit einer Feuerungswärmeleistung von > 50 MW zusätzlich ein Jahresmittelwert für den NO_x-Emissionsgrenzwert von 100 mg/m³ i.N.tr. 11% O₂ einzuhalten.

Der derzeitige Entwurf des BVT Dokument schlägt die in Tabelle 2 beschriebenen Emissionsgrenzwerte für NO_x und Ammoniak (NH₃) vor.

Die im Entwurf des BVT-Dokument genannten Obergrenzen für NO_x und NH₃ für bestehende Anlagen entsprechen den derzeitigen Emissionsgrenzwerten in Deutschland. Sollten die Diskussionen und Abstimmungen mit dem IPPC Bureau der Europäischen Union kleinere Emissionsgrenzwerte festgelegt werden, ist davon auszugehen, dass heutige SNCR-Anlagen ggf. ein Problem haben werden diese dann einzuhalten.

In wieweit eine weitere Reduzierung der NO_x-Fracht im Abfallverbrennungsbereich zur Erreichung der gesteckten Minderungszielen gerechtfertigt ist, wird im Weiteren diskutiert.

Tabelle 2: BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for NO_x and CO emissions to air from incineration and for NH₃ emissions from the use of SNCR and/or SCR Parameter [6]

Component	BAT-AEL (mg/m ³ i.N.)		Averaging period
	New plant	Existing plant	
NO _x	50–120 ⁽¹⁾	50–150 ^{(1) (2)}	Daily average
CO	10–50	10–50	
NH ₃	3–10 ⁽³⁾	3–10 ^{(3) (4)}	

(1) The lower end of the BAT-AEL range can be achieved when using SCR.
 (2) The higher end of the BAT-AEL range is 180 mg/m³ i.N. where SCR is not applicable.
 (3) The lower end of the BAT-AEL range can be achieved when using SCR.
 (4) For existing plants fitted with SNCR without wet abatement techniques, the higher end of the BAT-AEL range is 15 mg/m³ i.N.

2 NO_x-Minderungsverfahren

Im Folgenden werden die NO_x-Minderungsverfahren und deren Randbedingungen aufgezeigt und beschrieben.

Entstehung von Stickoxiden

Als Stickoxide werden alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bezeichnet. Von den Stickoxiden sind vor allem die Verbindungen N₂O, NO und NO₂ von Bedeutung. Da bei den Verbrennungsprozessen hauptsächlich NO (Stickstoffmonoxid) und NO₂ (Stickstoffdioxid) entstehen, werden lediglich diese beiden Verbindungen unter dem Begriff NO_x zusammengefasst.

Bei Abgasen aus Verbrennungsprozessen hat hierbei das NO einen Anteil von etwa 95 Vol.-% und das NO₂ von ca. 5 Vol.-% an den gesamten NO_x-Emissionen. Die Schadstoffbelastung durch NO_x wird jedoch stets als NO₂ angegeben, da NO bei der Abkühlung in der Atmosphäre durch den Luftsauerstoff zu NO₂ oxidiert wird.

Es gibt drei wesentliche Mechanismen der NO_x- bzw. NO-Bildung (vgl. Tabelle 3):

- 1.) das Brennstoff-NO_x
- 2.) das thermische NO_x (Zeldovich-Mechanismus)
- 3.) das prompte NO_x (Mechanismus nach Fenimore)

Die Mechanismen unterscheiden sich in Bezug auf die Stickstoffquelle (Brennstoff- oder Luftstickstoff) und den Ort der Reaktion (Flammenfront oder im Rauchgas der Nachreaktionszone).

Tabelle 3: Mechanismen der NO_x-Bildung bei Verbrennungsprozessen [7]

Stickstoffquelle	Reaktionszone	Mechanismus der NO-Bildung
<p>N₂ (Luftstickstoff) N ≡ N</p>	<p>Abgas N₂ + O ↔ NO + N N + O₂ ↔ NO + O</p>	<p>Thermisches NO</p>
		<p>Prompt-NO</p>
<p>NX (Brennstickstoff) (z.B. C₃H₅N)</p>	<p>Flammenfront HCN HCN → NHi a) NHi + OX ↔ NO + ... b) NHi + NO ↔ N₂ + ...</p>	<p>Brennstoff-NO</p>

z.B. N₂ + CH ↔ N + HCN

Die NO_x-Bildung wird von vielen Parametern beeinflusst, wobei es auch zu Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Einflussgrößen kommen kann:

- Brennstoffart: Heizwert, Stickstoffgehalt
- Flammentemperatur: Radikalbildung, Dissoziationsenergie
- Luftvorwärmung: Temperaturniveau
- Sauerstoffangebot: Luftzahl λ, Oxidation
- Brennerkonstruktion: Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsluft
- Verbrennungsablauf: gestufte Brennstoff- und Verbrennungsluftzufuhr
- Verweilzeit: Reaktionsgeschwindigkeit, Abgasführung
- Feuerraumgeometrie: Anordnung der Brenner
- Feuerraumbelastung: ab ca. 2,5 MW/m³ erhöhter Anstieg der NO_x-Emissionen
- Feuerraumkühlung: Kesselwandtemperatur
- Feuerungswärmeleistung: Wärmestromdichte, Lastbereich

Verfahren zur NO_x-Minderung

Bei den Verfahren zur Stickoxidemissionsminderung unterscheidet man zwischen Primär- und Sekundärmaßnahmen.

Während bei den Primärmaßnahmen die Vermeidung der Stickoxidbildung im Vordergrund steht, zielen die Sekundärmaßnahmen i.d.R. darauf ab, bereits gebildetes NO_x durch chemische Reaktionen mit geeigneten Stoffen zu molekularem Stickstoff (N₂) zu reduzieren (in der Gasphase) oder zu Nitraten (z.B. NH₄NO₃) bzw. Salpetersäure (HNO₃) zu oxidieren.

Primärmaßnahmen sind feuerungstechnische Maßnahmen wie z.B.

- Schaffung von reduzierender Verbrennungszonen durch partiellen O₂-Mangel im Flammenkern oder Flammenanfang
- Flammenkühlung, Vermeidung von Zonen hoher Temperaturen
- Verbesserung der Verbrennungsbedingungen (Verbesserung der Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsluft)
- Verringerung der Heizflächenbelastung (Vergrößerung von Brennraum und Heizflächen)

Sekundärmaßnahmen sind chemische und technische Verfahrensmaßnahmen, die dazu geeignet sind, die im Abgas enthaltenen NO_x-Emissionen zu verringern.

Zu den Sekundärmaßnahmen zählen sowohl nasse als auch trockene Verfahren (vgl. Abbildung 3).

In der Abfallverbrennung haben sich zwei trockene Verfahren, das Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR)- und das Selective Catalytic Reduction (SCR)-Verfahren, etabliert.

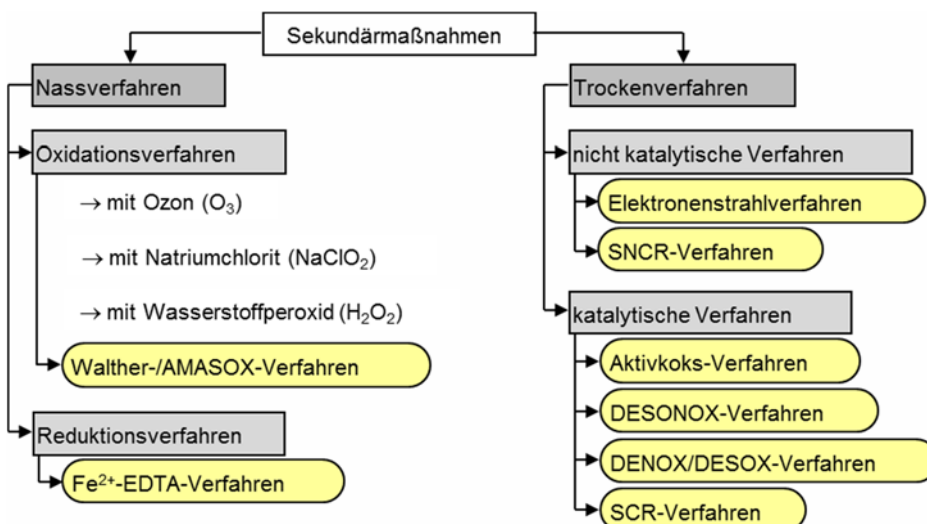


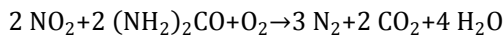
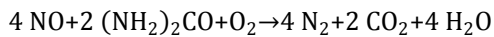
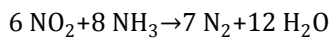
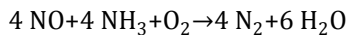
Abbildung 3: Verfahrensübersicht der Sekundärmaßnahmen zur Stickoxidminderung

SNCR-Verfahren

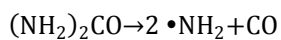
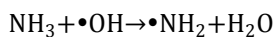
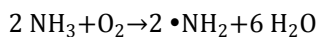
Das SNCR-Verfahren basiert, wie auch das SCR-Verfahren, auf der Umsetzung von NO mit einem zugeführten Reduktionsmittel, das vorzugsweise als Precursor für NH₂-Radikale dient. Als Reduktionsmittel werden vorwiegend Ammoniak (NH₃), Harnstoff (NH₂-CO-NH₂), Isocyanensäure (HNCO) sowie einige weitere stickstoffhaltige Verbindungen eingesetzt.

Alle Reduktionsmittel haben gemeinsam, dass sie nur in einem verhältnismäßig engen Temperaturbereich, typischerweise 850 bis 950 °C (Harnstoff) bzw. 950 bis 1050 °C (Ammoniak), eine signifikante Stickoxidminderung ohne Nebenprodukte erzielen. In diesem Fall spricht man von selektiver nicht-katalytischer Reduktion (SNCR).

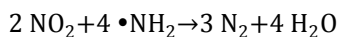
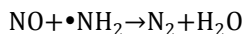
Die wichtigsten Bruttoreaktionen für die Stickoxid-Reduktion lauten:



Der Reaktionsweg verläuft jeweils über die Bildung von NH_2 -Radikalen:



Die eigentlichen radikalischen Reduktionsreaktionen lassen sich wie folgt darstellen:



In den meisten SNCR-Entstickungsanlagen wird als Reduktionsmittel wässrige Harnstofflösung mit Konzentrationen von 20 - 30 Gew.-% verwendet, die durch eine Zweistoffdüse mittels Druckluft direkt im Kessel in dem heißen Abgasstrom versprüht wird. Hierzu ist ein Bezug auf das Temperaturfenster geeigneter Ort im Kessel zu wählen und darüber hinaus muss die Bauart des Kessels nach der Vermischung eine hinreichende lange Verweilzeit bei entsprechender Temperatur gewährleisten. Unter Wahrung der spezifischen Sicherheitsanforderungen an die Gefahrstoffe Ammoniak oder wässrige Ammoniaklösung, ist ihr Einsatz aber ebenso möglich. Der Umgang mit festem Harnstoff oder Harnstofflösung ist hingegen sicherheitstechnisch unproblematisch.

Die häufigsten unerwünschten Nebenprodukte der SNCR-Technik sind Ammoniak (NH_3), Lachgas (N_2O) und je nach Reduktionsmittel ggf. auch Isocyanäure (HNCO) [8]. Ihre Konzentrationen im Abgas sollen durch die Reaktionsführung minimiert werden, da eine vollständige Unterdrückung in der Regel aber nicht gelingt. Blausäure (HCN) und Dicyan ($(\text{CN})_2$) werden als weitere theoretisch mögliche Nebenprodukte im Allgemeinen nicht beobachtet, können aber bei nicht hinreichender Einhaltung der Reaktionsbedingungen nicht ausgeschlossen werden.

Um möglichst hohe NO-Reduktionsraten zu erzielen und unerwünschte Nebenprodukte zu vermeiden, müssen folgende Parameter berücksichtigt werden:

- Reaktionstemperatur
- Verweilzeit im relevanten Temperaturfenster
- Molverhältnis von Reduktionsmittel zu NO
- Vermischungsqualität von Reduktionsmittel und Abgas
- Art des Reduktionsmittels und dessen Zugabe in den Prozess

Die Eindüsung der Reduktionsmittel erfolgt aufgrund des erforderlichen Temperaturfensters in der Nachbrennzone der Feuerung (1. Kesselzug).

Bei der Eindüsung von Harnstofflösung lässt sich eine größere Eindringtiefe erzielen, da der Wasseranteil erst vollständig verdampfen muss, bevor sich der Harnstoff thermisch zersetzen und NH_2 -Radikale bilden kann, während das Ammoniak bereits vor der vollständigen Tropfenverdampfung desorbiert.

SCR-Verfahren

Das SCR-Verfahren ist ein trockenes Verfahren, bei dem unter Verwendung von Ammoniak (NH_3) als Reduktionsmittel und unter Einsatz eines meist wabenförmigen keramischen Katalysators die Stickoxide im Abgas zu Stickstoff und Wasserdampf umgesetzt werden.

Ohne das Hilfsmittel Katalysator sind diese Reaktionen wie bereits o.g. nur in einem Temperaturbereich von ca. 900 bis 1000 °C durchführbar. Mit Katalysatoren kann die Reaktionstemperatur jedoch auf ca. 200 bis 400 °C herabgesetzt werden.

Die technische Umsetzung sowie das erforderliche Katalysatorvolumen werden vor allem von folgenden Faktoren beeinflusst:

- Katalysatormaterial
- Katalysatorfläche pro Volumeneinheit
- Reaktionstemperatur
- Rauchgaszusammensetzung
- Geforderter Entstickungsgrad
- Zulässiger NH_3 -Schlupf durch den Katalysator

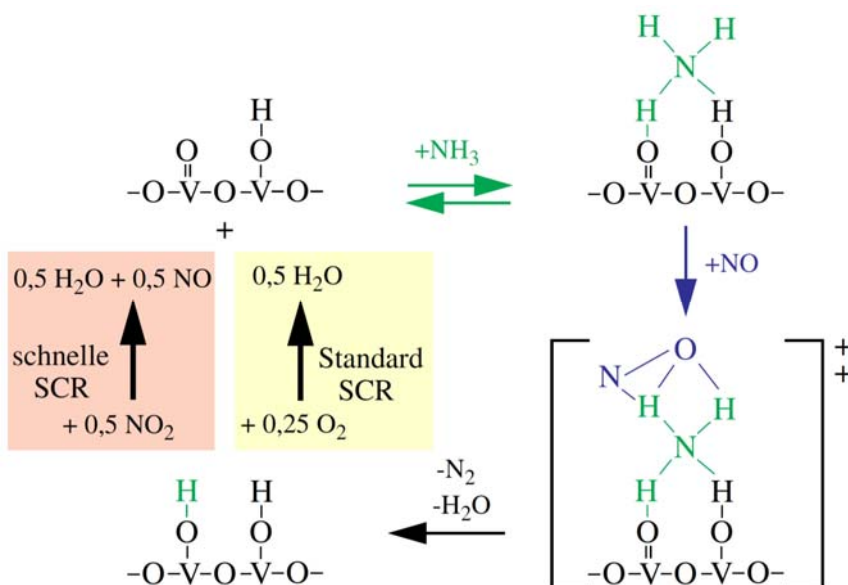
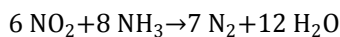
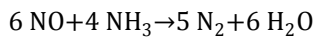
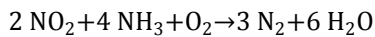
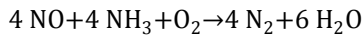


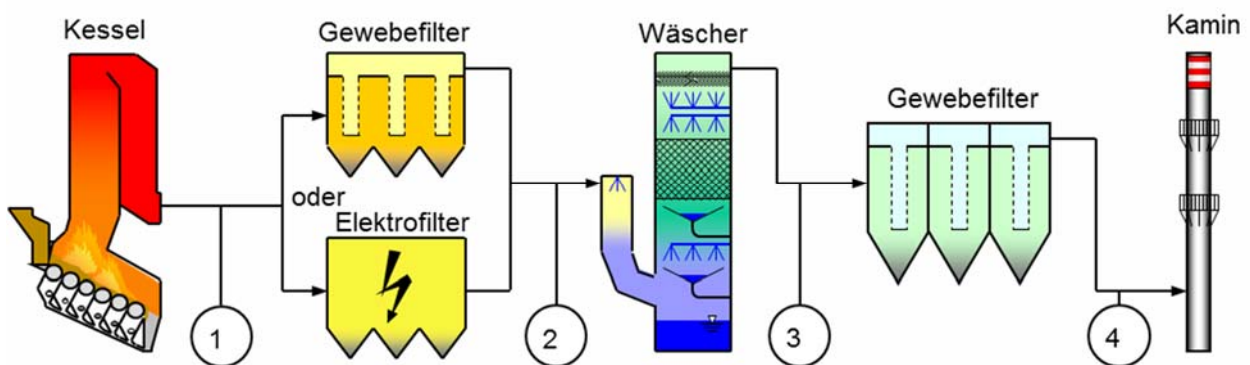
Abbildung 4: SCR-Reaktionsmechanismus an Vanadiumpentoxid [9]

Die Gase diffundieren an die Katalysator-Oberfläche (Adsorption). Hier findet die Reaktion des Ammoniaks mit den Stickoxiden und dem Sauerstoff statt (vgl. Abbildung 4). Anschließend diffundieren die Reaktionsprodukte wieder zurück ins Rauchgas (Desorption).

Die Hauptreaktionsgleichungen zur Reduzierung der Stickoxide:



Für die Positionierung der SCR-Anlage innerhalb der Abgasreinigung gibt es, in Abhängigkeit der Auslegung und den Prozessbedingungen, unterschiedliche Möglichkeiten. In Abbildung 5 sind die verschiedenen Positionierungen sowie deren Vor- und Nachteile beschrieben.



Position	1	2	3	4
Anordnung	High Dust	Low Dust / High SO _x	Low Dust / Low SO _x	Tail End
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - einfache und kostengünstige Anlagentechnik - kein Wärmetauscher und kein zusätzlicher Energieverbrauch (Erdgas, Dampf) wie in 3 und 4 - zusätzliche Dioxinzerstörung - keine aufwendige Staubvorabscheidung 	<ul style="list-style-type: none"> - kein Wärmetauscher wie in 3 und 4 - zusätzlich komplette Dioxinminderung im Katalysator möglich 	<ul style="list-style-type: none"> - zusätzlich komplette Dioxinminderung im Katalysator möglich - keine Dioxinbeladung im Reststoff bei nachgeschaltetem Polzeifilter 	<ul style="list-style-type: none"> - keine signifikante Desaktivierung - hohe Standzeiten - bei Niedertemperatur-SCR Verwendung von Dampf zur Wiederaufheizung möglich - fast kein SO₂ / SO₃ - keine Staubbläser
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - gewährleistete Katalysatorstandzeit von 16.000 h - Staubbläser notwendig 	<ul style="list-style-type: none"> - aufwendige Staubvorabscheidung < 20 mg/m³ - durch die SO₂ / SO₃-Konversion relativ hohe SO₃-Konzentration (Aerosolbildung) - zum Teil Staubbläser notwendig 	<ul style="list-style-type: none"> - aufwendige und kostenintensive Wiederaufheizung - Verwendung von korrosionsbeständigen Materialien (Wasser-/ Säuretaupunkt) im Nassbereich 	<ul style="list-style-type: none"> - nur bei Niedertemperatur-SCR → hohes Katalysatorvolumen - hohe Reststoffbeladung mit Organika des vorgeschalteten Adsorbers - aufwendige und kostenintensive Wiederaufheizung

Abbildung 5: Positionierung sowie Vor- und Nachteile verschiedener Schaltungsvarianten von SCR- Anlagen

3 Energie- und Netto-Emissionsbilanz bei der NO_x-Minderung

Wie bereits Eingangs beschrieben ist die durch die Abfallverbrennung emittierte NO_x-Fracht, gespiegelt an der gesamten NO_x-Fracht, verschwindend gering.

Bezogen auf den noch geltenden NO_x-Emissionsgrenzwert von 200 mg/m³_{i.N.tr. 11% O₂} für bestehende Anlagen > 50 MW Feuerungswärmeleistung liegt der mittlere NO_x-Emissionswert bei 97 mg/m³_{i.N.tr. 11% O₂} [10]. Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, sind ca. zwei Drittel SCR-Anlagen und ca. ein Drittel SNCR-Anlagen zur NO_x-Minderung hinter Abfallverbrennungsanlagen in Betrieb. Im Vergleich besitzt das SCR-Verfahren das größere Abscheidopotential, sodass davon auszugehen ist, dass Anlagen, die ein SCR-Verfahren zur NO_x-Minderung in Betrieb haben, auch mögliche zukünftige NO_x-Emissionsgrenzwerte (≤ 100 mg/m³) sicher eingehalten werden können. Wogegen die eine oder andere Anlage, die ein SNCR-Verfahren besitzt nicht ohne weitere Maßnahmen dazu in der Lage sein wird.

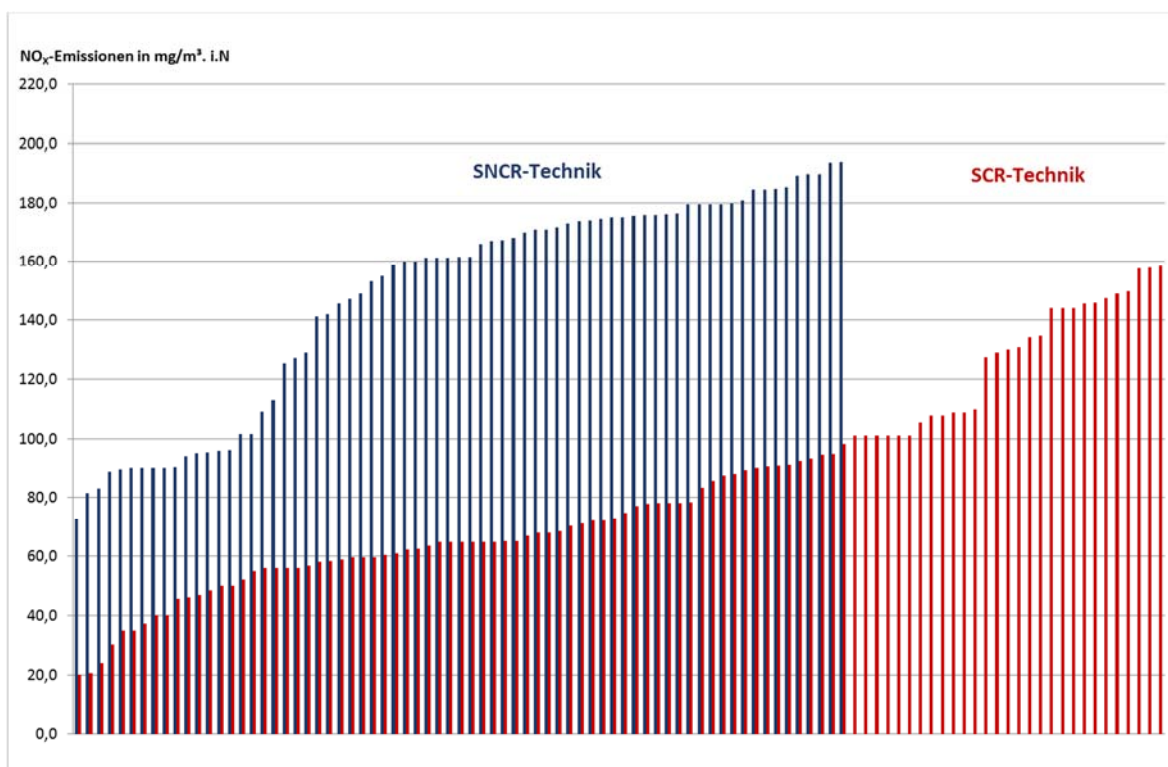


Abbildung 6: NO_x-Emissionen beim Einsatz von SCR- und SNCR-Technik in der Abfallverbrennung [11]

Um das SNCR- und SCR-Verfahren vergleichen zu können, erfolgt die Ermittlung der Energieaufwendungen in Form des Kumulierten Energieaufwand (KEA), sowohl für die Herstellung und den Betrieb der Anlagen als auch für die Energie, die zur Entsorgung der Anlagen nach 20 Jahren notwendig ist.

Per Definition [12] beschreibt der Kumulierte Energieaufwand die Summe aller primärseitigen Aufwendungen die zur Herstellung (KEA_H), Nutzung (KEA_N) und Entsorgung (KEA_E) eines Produktes oder Dienstleistung aufgebracht und zugewiesen werden können.

$$KEA = KEA_H + KEA_N + KEA_E$$

Für die Ermittlung des Kumulierten Energieaufwands zur Herstellung, Betrieb und Entsorgung der NO_x-Minderungsverfahren wurden für eine Referenzanlagengröße von 100.000 m³/h i.N.tr. anhand von Planungsunterlagen die Massen- und Energiebilanzen in [13] erstellt. Verknüpft mit den spezifischen Energieaufwendungen der einzelnen Materialien und unter Berücksichtigung der Montage-/Demontage- und Transportaufwendungen konnten die Kumulierten Energieaufwendungen KEA_H und KEA_E ermittelt werden. Zur Bestimmung des Kumulierten Energieaufwands für den Betrieb der Anlagen (KEA_N) wurden zunächst auf die entsprechenden Abhängigkeiten der benötigten Betriebsmittel, wie z. B. Ammoniak, Druckluft oder die allgemeinen elektrischen Verbraucher, eingegangen und anhand von Praxiserfahrungen Berechnungsansätze zur Massen- und Energiebilanz abgeleitet.

Aus der Gegenüberstellung der einzelnen Kumulierten Energieaufwendungen (gemäß [13]) geht hervor, dass der KEA_H und KEA_E im Vergleich zum KEA_N mit einem Anteil von < 1 % nahezu vernachlässigt werden kann. Erwartungsgemäß ist der Kumulierte Energieaufwand für die SCR-Anlage in der Herstellung (KEA_H) mit 10.760.546 MJ um ein Vielfaches höher als für die Herstellung einer SNCR-Anlage (vgl. Tabelle 4). Dieser Energieaufwand entspricht unter Berücksichtigung der spez. NO_x-Emission des deutschen Strommix² einer resultierenden NO_x-Emission von lediglich 969 kg.

Tabelle 4: Ergebnisse zur NO_x-Bilanzierung für die Herstellung und Entsorgung (nach 20 Jahren)

Parameter	SCR	SNCR	Δ SCR - SNCR
KEA _H [MJ]	10.760.546	347.371	10.413.175
NO _x aufgrund KEA _H [kg]	1668	54	1614
KEA _E [MJ]	-4.285.135	-126.308	-4.158.827
NO _x Gutschrift KEA _E [kg]	-664	-20	-645
resultierende NO _x Emission KEA _E u. KEA _H [kg]	1004	34	969

Der Kumulierte Energieaufwand für die Entsorgung KEA_E geht mit einem Minus in die Energie- und somit in die Netto-NO_x-Bilanz ein, da aufgrund der heutigen und vor allem zukünftigen Recyclingstruktur die Rückführung von bestimmten Materialien in den Wertstoffkreislauf zur Gewinnung neuer Produkte ein geringerer Kumulierten Energieaufwand erforderlich ist.

Bei der NO_x-Bilanzierung für den Betrieb der beiden in der Praxis eingesetzten Entstickungs-Verfahren (SCR- und SNCR-Verfahren) wurde eine Abscheidung auf 100 mg/m³i.N.tr. für das SNCR-Verfahren und 70 mg/m³i.N.tr. für das SCR-Verfahren zugrunde gelegt. Es zeigt sich, dass der Einsatz eines Katalysators, trotz höherer Energieaufwendungen, günstiger als das SNCR-Verfahren ist. Das liegt daran, dass der NO_x-

² 1,55E-07 KJ/kg; Umweltbundesamt und Öko-Institut. Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente (ProBas). <http://www.probas.umweltbundesamt.de>. [Online]

Massenstrom, der sich aus den höheren Energieaufwendungen bei dem SCR-Verfahren ergibt (höherer Druckverlust und somit höhere elektrische Saugzugleistung, Minderstromerzeugung durch die Abgasaufheizung mit Hochdruckdampf), nur einen Bruchteil (ca. 1/6) dessen ausmacht, was durch den Einsatz des SCR-Verfahrens im Vergleich zum SNCR-Prozess an zusätzlicher Stickoxidreduktion bei der Abfallverbrennung erreicht werden kann.

Tabelle 5: Ergebnisse zur NO_x-Mehr- und Minderemissionen im Vergleich der SCR-SNCR basierend auf dem KEA_N

Parameter	Einheit	Bilanzwert
Diff. NO _x -Konzentration Reingas SCR-SNCR	mg/m ³	30
Diff. NO _x -Massenstrom Reingas SCR-SNCR	kg/h	3
Diff. KEA _N -Gesamt SCR-SNCR	kJ/h	6.061.613
Diff. KEA _{N-Strom} SCR-SNCR	kJ/h	1.224.947
Energieaufwand zur Abgasaufheizung in der SCR	kJ/h	5.408.587
KEA-Strom durch Minderstromgewinnung aufgrund der Abgasaufheizung durch Dampf in der SCR	kJ/h	4.316.936
spez. NO _x -Emission dt. Strommix ³	kg/kJ	1,55E-07
Massenstrom NO _x aufgrund des Mehrenergiebedarfs KEA _{N-Strom} (SCR-SNCR) bez. auf den dt. Strommix	kg/h	0,859
Δm NO _x -Emission KEA _{N-Strom} (SCR-SNCR)	kg/h	2,141
NO _x -Reingas-Soll SNCR KEA _{N-Strom} (SCR-SNCR)	mg/m ³	78,59

Der Tabelle 5 können die Energiedifferenzen und die daraus resultierenden NO_x-Mehr- und Minderemissionen entnommen werden. Für die Berechnung der Minderstromerzeugung aufgrund der fehlenden Dampfmenge, die für die Abgaswiederaufheizung benötigt wird, sind bestehenden Ausführungen zugrunde gelegt worden.

Es zeigt sich, dass der absolute NO_x-Emission-Massenstrom (Δm NO_x-Emission KEA_{N-Strom} (SCR-SNCR)) mit dem Einsatz eines SCR-Verfahren um 2,141 kg/h geringer gegenüber dem Betrieb mit einer SNCR-Technologie ist. Um eine ausgeglichene NO_x-Bilanz zu erlangen, müsste die NO_x-Emission (NO_x-Reingas-Soll SNCR KEA_{N-Strom} (SCR-SNCR)) beim Betrieb einer SNCR-Anlage ≤ 78,59 mg/m³ betragen.

Falls die Konfiguration des Abgasreinigungssystems mit SNCR-Verfahren die Reduzierung des Ammoniak-Schlupfes (< 10 mg/m³) sicherstellen kann, ist nach neuesten Entwicklungen das SNCR-Verfahren in der NO_x-Bilanz dem SCR-Verfahren jedoch nahezu gleichzusetzen.

³ Umweltbundesamt und Öko-Institut. Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente (ProBas). <http://www.probas.umweltbundesamt.de>. [Online]

4 Einfluss weiterer Emissionsgrenzwert-Reduzierungen

Was würde eine weitere NO_x-Emissionsgrenzwert-Absenkung bedeuten? Die Bundesrepublik Deutschland hat sich im Rahmen des Multikomponentenprotokolls verpflichtet, die Emissionen gegenüber 2005 sowohl für 2020 um 39 % als auch für 2030 um 65 % weiter zu senken. Das bedeutet in Zahlen ausgedrückt, dass in den kommenden drei Jahren eine weitere Reduzierung auf $929 \cdot 10^3$ t/a (gesamt) und im Jahr 2030 nur noch $551 \cdot 10^3$ t/a (gesamt) NO_x-Fracht emittiert werden darf. Da selbst bei unverändertem Anteil der emittierter NO_x-Fracht der Abfallverbrennungsanlagen von $0,47 \cdot 10^3$ t/a (Bezugsjahr 2015), würde das einem Anteil von nur 0,085 % an der in 2030 gesamten NO_x-Fracht bedeuten. Würde man über entsprechende gesetzliche Verpflichtungen die zulässigen NO_x-Emissionen von dem derzeitigen mittleren Emissionswert von 97 mg/m³ i.N.tr. um ca. die Hälfte auf 50 mg/m³ i.N.tr. reduzieren, würde das bei einer linearen Extrapolation, mit Bezug auf die in 2015 emittierte NO_x-Fracht von $0,47 \cdot 10^3$ t/a, einem prozentualen Anteil von nur 0,00025 % bzw. 0,25 ‰ entsprechen.

Tabelle 6: Ergebnisse zur NO_x-Mehr- und Minderemissionen im Vergleich der SCR-SNCR basierend auf dem KEA_N für einen NO_x-Emissionswert von 100 mg/m³ (SNCR) und 50 mg/m³ (SCR)

Parameter	Einheit	Bilanzwert
Diff. NO _x -Konzentration Reingas SCR-SNCR	mg/m ³	50
Diff. NO _x -Massenstrom Reingas SCR-SNCR	kg/h	5
Diff. KEA _N -Gesamt SCR-SNCR	kJ/h	6.400.074
Diff. KEA _{N-Strom} SCR-SNCR	kJ/h	1.224.947
Energieaufwand zur Abgasaufheizung in der SCR	kJ/h	5.408.587
KEA-Strom durch Minderstromgewinnung aufgrund der Abgasaufheizung durch Dampf in der SCR	kJ/h	4.316.936
spez. NO _x -Emission dt. Strommix ⁴	kg/kJ	1,55E-07
Massenstrom NO _x aufgrund des Mehrenergiebedarfs KEA _{N-Strom} (SCR-SNCR) bez. auf den dt. Strommix	kg/h	0,859
Δm NO _x -Emission KEA _{N-Strom} (SCR-SNCR)	kg/h	4,141
NO _x -Reingas-Soll SNCR KEA _{N-Strom} (SCR-SNCR)	mg/m ³	58,59

Das Potential für einen NO_x-Emissionswert von 50 mg/m³ ist bei dem SCR-Verfahren grundsätzlich gegeben. Stellt man jedoch die beiden Minderungsverfahren, wie bereits in Kapitel 4, gegenüber, so ergibt sich für die Energie- und NO_x-Netto-Bilanz eine Minder-NO_x-Emission von 4,14 kg/h.

⁴ Umweltbundesamt und Öko-Institut. Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente (ProBas). <http://www.probas.umweltbundesamt.de>. [Online]

Es zeigt sich (Tabelle 6), dass in diesem Fall der absolute NO_x -Emission-Massenstrom ($\Delta m \text{NO}_x$ -Emission $\text{KEA}_{\text{N-Strom}}$ (SCR-SNCR)) mit dem Einsatz eines SCR-Verfahren um 4,141 kg/h geringer gegenüber dem Betrieb mit einer SNCR-Technologie ist. Um eine ausgeglichene NO_x -Bilanz zu erlangen, müsste die NO_x -Emission (NO_x -Reingas-Soll SNCR $\text{KEA}_{\text{N-Strom}}$ (SCR-SNCR)) beim Betrieb einer SNCR-Anlage $\leq 58,59 \text{ mg/m}^3$ betragen. Dieser NO_x -Sollwert für den Betrieb einer SNCR-Anlage ist selbst mit nachgeschalteten NH_3 -Minderungsstufen nicht zu erreichen. Bestehende SNCR-Anlagen, die für einen NO_x -Reingaswert von $70 \text{ mg/m}^3 \text{ i.N.tr.}$ ausgelegt worden sind, haben heute massive Probleme.

Eine dieser Anlagen ist das MHKW Ulm dessen Abgasreinigung aus einer SNCR-Anlage, Elektrofilter, 3-stufiger Wäscher und einem nachgeschalteten Gewebefilter besteht.

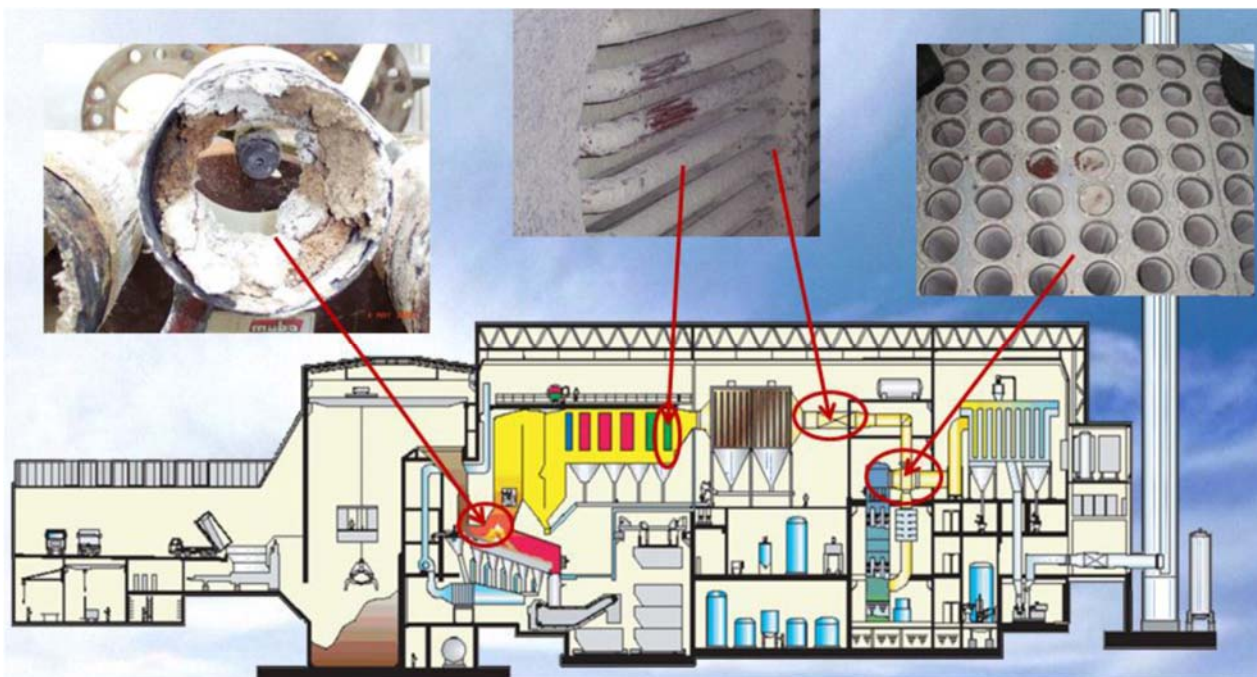


Abbildung 7: Längsschnittansicht MHKW Ulm mit Kennzeichnung der Problemstellen durch den zu hohen Ammoniak-Schlupf [14]

Die geforderte NO_x -Reingaskonzentration von $< 70 \text{ mg/m}^3 \text{ i.N.tr.}$ führt verfahrensbedingt zu einem erhöhten NH_3 -Schlupf, der im MHKW Ulm bis zu $20 \text{ mg/m}^3 \text{ i.N.tr.}$ beträgt. Der überwiegende Anteil des Ammoniaks reagiert mit dem gleichzeitig im Abgas vorliegenden Chlorwasserstoff (HCl) zu Ammoniumsalzen und mit dem Schwefeldioxid (SO_2) zu Ammoniumsulfaten, welche sich dann als Ablagerungen an verschiedenen Stellen der Anlage wieder finden. Wie in Abbildung 7 gezeigt, kommt es z.B. zu Ablagerungen in den Rezykulationsluftdüsen die die Feuerung beeinträchtigen. Des Weiteren gibt es Ablagerungen in den Abgaskanälen, verstärkt Beläge an den Eco-Heizflächen die den Wärmeübergang verschlechtern und zu Korrosion führen sowie zu Verstopfungen der Rohre des Gas-/Gas-Wärmeübertrager und dessen Folgeproblemen (schlechterer Wärmeübergang, hoher Differenzdruck, zu niedrige Abgastemperatur im Gewebefilter).

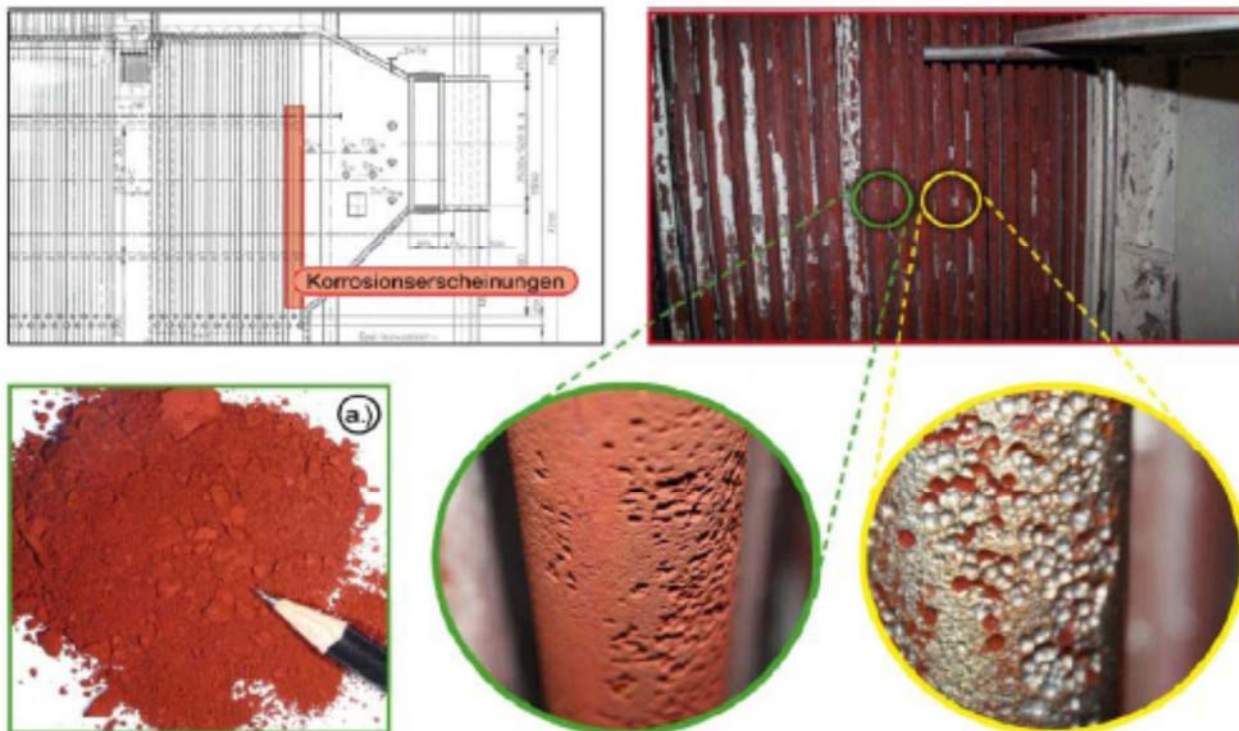


Abbildung 8: Korrosion an den Eco-Rohren (links: Eisenoxid, Ammoniumeisenchlorid; rechts: Muldenkorrosion (Lochfrass) durch deliqueszente Ammoniumsalze) [14]

Durch die Beläge der Eco-Heizflächen und das dadurch steigende Potential von Korrosionsschädigungen (vgl. Abbildung 8) lässt eine energieoptimierte Kesselfahrweise nicht zu und steht somit im Widerspruch zur NO_x-Emissionsminderung beim SNCR-Verfahren.

Ein nicht außer Acht zu lassender Aspekt sind die Kosten der beiden NO_x-Minderungsverfahren. In [15] wurden die Investitions- und Betriebskosten für das SNCR- und SCR-Verfahren für verschiedene NO_x-Emissionswerte wie in Tabelle 7 gegenübergestellt.

Tabelle 7: Investitionskosten von SNCR- und SCR-Anlagen ohne Reduktionsmittellager für unterschiedliche Grenzwertanforderungen (NO_x-Konzentration Rohgas: 400 mg/m³ i.N.tr.) [15]

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

Erwartungsgemäß sind die Investitionskosten für eine SNCR-Anlage nur ein Viertel bis ein Zehntel der Kosten für eine SCR-Anlage. Gemäß dem vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Gutachten [15] kommt man zu folgendem Ergebnis, was die Betriebsmittelkosten anbelangt.

„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 Reduktionsmittellager) 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“ [15].

5 Zusammenfassung

Stickoxide sind ab bestimmten Konzentrationen als Immission auf Dauer für bestimmte Personengruppen gesundheitsschädlich, sodass der Gesetzgeber hierfür eine Immissionsbegrenzung von 40 µg/m³ als durchschnittliche Jahreskonzentration festgelegt hat. Diese wird jedoch vielerorts nicht eingehalten, sodass über weitere Verschärfungen der Emissionsgrenzwerte auch bei Abfallverbrennungsanlagen diskutiert wird. Betrachtet man sich jedoch die emittierte NO_x-Fracht der Abfallverbrennungsanlagen gespiegelt an der Gesamt NO_x-Fracht, so liegt dieser bei einem Anteil von 0,04 % (Bezugsjahr 2015). Die derzeit in der Abfallverbrennung angewandten NO_x-Minderungstechniken, das SNCR- und das SCR-Verfahren haben das Potential NO_x-Emissionswerte im Bereich von 40 - 160 mg/m³ i.N.tr. sicherzustellen.

Bezogen auf den noch geltenden NO_x-Emissionsgrenzwert von 200 mg/m³ i.N.tr. für bestehende Anlagen > 50 MW Feuerungswärmeleistung liegt der mittlere NO_x-Emissionswert bei 97 mg/m³ i.N.tr. [10], was jedoch keine Zuordnung auf die emittierte NO_x-Fracht zulässt. Basierend auf der Leistungsfähigkeit der beiden Verfahren besitzt das SCR-Verfahren grundsätzlich das höhere Abscheidepotential. Auch bei der angestellten NO_x-Netto-Emissionsbilanz auf Basis des Kumulierten Energieaufwand (KEA) zeigte sich, dass der absolute NO_x-Emission-Massenstrom mit dem Einsatz eines SCR-Verfahren um 2,141 kg/h geringer gegenüber dem Betrieb mit einer SNCR-Technologie ist. Würde eine weitere Verschärfung der gesetzlichen NO_x-Emissionswerte < 100 mg/m³ i.N.tr. erfolgen, könnte dies bei Verwendung des SNCR-Verfahrens ohne weitergehende Maßnahmen und mit entsprechenden Folgen in der installierten Anlagentechnik nicht realisiert werden. In Folge von z.B. erhöhten Korrosionsrisiken im Kesselbereich ist dem zufolge eine Betriebsweise mit niedrigen Kesselaustrittstemperaturen nicht möglich, sodass eine Abwägung zwischen Energieeffizienz und Emissionsniveau getroffen werden muss.

Da die Bundesrepublik Deutschland sich im Rahmen des Multikomponentenprotokolls verpflichtet hat, die Emissionen gegenüber 2005 sowohl für 2020 um 39 % als auch für 2030 um 65 % weiter zu senken, ist eine Diskussion zur weiteren NO_x-Grenzwertanpassung nicht auszuschließen. Die Abfallverbrennung ist

jedoch für eine weitere Reduzierung der emittierten NO_x-Fracht sicherlich der falsche Hebel und volkswirtschaftlich nicht gerechtfertigt. Nichtsdestotrotz wäre für den Anlagenbestand eine weitere Reduzierung der Gesamt-NO_x-Fracht ohne weitere nennenswerte Zusatzinvestitionen in der Anlagentechnik denkbar. Angelehnt an die Regelungen in Skandinavien oder an den CO₂-Zertifikatehandel könnte ein NO_x-Fond etabliert werden. Die meisten vorhandenen SNCR-Anlagen erreichen NO_x-Emissionswerte im Bereich von 100 - 150 mg/m³. Die Mehrzahl der vorhandenen SCR-Anlagen besitzen, ohne weitere Investitionen vornehmen zu müssen, ein erweitertes NO_x-Minderungspotential, das noch ausgeschöpft werden kann. Mit der Schaffung eines NO_x-Ausgleichs-Fond für bestehende Abfallverbrennungsanlagen könnten die Mehrkosten für den dann erhöhten Ammoniakverbrauch der SCR-Anlagen durch die Einzahlung von NO_x-Abgaben der SNCR-Betreiber gegenfinanziert werden. Somit wäre eine win-win-Situation sowohl für die Umwelt als auch für die Betreiber von Abfallverbrennungsanlagen geschaffen worden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] espere; Dr. Elmar Uherek - MPI for Chemistry, Mainz; 2004
- [2] OECD-Umweltausblick bis 2050. Paris: OECD
- [3] UBA, Stickstoffoxid-Entwicklung seit 1990, 12.06.2017
- [4] Umweltbundesamt, Dessau, Feb. 2017
- [5] BMUB, Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 1021, 1044, 3754)
- [6] Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Waste Incineration; Directorate B – Growth and Innovation Circular Economy and Industrial Leadership Unit European IPPC Bureau; Draft I May 2017
- [7] de Soete, G.: Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickstoffoxidbildung in industriellen Flammen. Gas Wärme International 30 (1981), Nr. 1, S. 15-23.)
- [8] Klaus Sattler: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate 2., überarb. und erw. Aufl. 1995; VCH; Weinheim
- [9] INOMATA et al., 1980
- [10] Huneke, F., et al. Beitrag Thermischer Abfallbehandlungsanlagen zur Energiewende; Berlin Feb. 2017, S.49
- [11] M. Treder: ITAD Emissionsbericht 2016, vorläufig, unveröffentlicht, Düsseldorf 10.09.2017
- [12] VDI-Richtlinie 4600. Kumulierter Energieaufwand - Begriffe, Definitionen, Berechnungsmethoden. Berlin : Beuth-Verlag, 1997
- [13] Karpf, R. Emissionsbezogene Energiekennzahlen von Abgasreinigungsverfahren bei der Abfallverbrennung. Neuruppin : TK Verlag Thomé-Kozmiensky, 2012. ISBN 978-3-935317-77-1
- [14] Zinsler, S. Energieeffizienz im MHKW Ulm und Auswirkungen von besonderen Grenzwertanforderungen; Regensburger Fachtagung, Regensburg, Juni 2012
- [15] Beckmann, M. Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Kosten und Energieverbrauch. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, November 2011