

NO_x-Minderung im Zementwerk durch High Efficiency SNCR NO_x-Reduction in the cement industry/ High Efficiency SNCR

Claus Fritze, Abteilungsleiter
Lechler GmbH Metzingen

Dr.-Ing. Volker Stephan, Leiter Softwareentwicklung PiT
STEAG Energy Services GmbH, Essen

Kurzfassung

Schlüsselwörter:

Stickoxid-Reduktion, High Efficiency SNCR, Advanced Process Control, Eindüssysteme, Ammoniakwasser-Verbrauchsreduzierung, Sekundärbrennstoffe

Der Bericht behandelt den SNCR Prozess in Zementwerken. Charakteristisch für diesen Prozess ist die Notwendigkeit der Eindüsung eines Reduktionsmittels wie z.B. Ammoniakwasser bei einem Temperaturfenster zwischen 900 °C und 1.000 °C. Unterhalb dieses Temperaturfensters ist die Reaktionsgeschwindigkeit der NO_x-Reduktion langsam, nicht effizient und der Ammoniak-Schlupf (nicht umgesetztes Ammoniak) am Kaminaustritt relativ hoch. Oberhalb dieser Temperatur wird das Reduktionsmittel selbst oxidiert und zusätzliches NO_x im Rauchgas gebildet. Dies führt zu nicht notwendig hohen Betriebskosten für die SNCR. Daher ist es wichtig, die optimale Reduktionsmittelmenge (Temperatur-, NO_x- und O₂-abhängig), zum richtigen Zeitpunkt (abhängig von der Gasgeschwindigkeit), an der richtigen Position einzudüsen. Die Partner Lechler GmbH & STEAG Energy Services GmbH haben ein Advanced Process Control Regelungs- und Eindüskonzept entwickelt, das es ermöglicht, die optimale Menge des Reduktionsmittels, an der bestmöglichen Position, entsprechend der jeweiligen Betriebsbedingungen, einzubringen.

Abstract

Key Words:

NO_x-reduction, High efficiency SNCR; Advanced Process Control; Injection Systems; Ammonia water consumption reduction, residual fuel

This article is focusing on the SNCR process in cement plants. Characteristic for this process is the need to inject a reducing agent like aqueous ammonia into the correct temperature window between approx. 900 °C and 1.000 °C. Below this temperature window the reducing reaction is slow and not efficient and the amount of ammonia slip (unused reducing agent) at

stack level is rather high. Above this temperature the reducing agent is oxidized and additional NO_x is created in the flue gas. This leads to unnecessary high operating costs for the SNCR. Therefore it is important to inject the optimum amount of reducing agent (temperature, NO_x - and O_2 -dependent) at the best time (depending on the gas flue gas speed) and the best place. The partners Lechler GmbH and STEAG Energy Services GmbH have developed an Advanced Process Control (APC) solution which makes it possible to inject the right amount of reducing agent at the best position corresponding to the current operating conditions.

1. Zementherstellung

Die Herstellung von Zementklinker für die Baustoffindustrie erfolgt, zumindest in Europa, fast ausschließlich nach dem Trockenverfahren [1]. Hierbei wird der eingesetzte Rohstoff, der hauptsächlich aus einem Kalkstein-Ton-Gemisch (Mergel) besteht, über einen mehrstufigen Zyklonvorwärmetauscher in einen Drehrohrofen geführt. Die unterschiedlichen Stufen des Vorwärmetauschers werden von unten nach oben vom Abgas des Drehrohrofens durchströmt, während der Rohstoff, das sog. Rohmehl, im Gegenstrom den Vorwärmetauscher durchläuft und aus der untersten Zyklonstufe in den Ofeneintritt geführt wird. Hierbei wird die im Abgas enthaltene Wärmeenergie durch intensive Vermischung mit dem Rohmehl an dieses abgegeben und dabei das Rohmehl gleichzeitig durch Austreiben des im Kalkstein gebundenen CO_2 bereits teilweise vorentsäuert. Das Abgas tritt hierbei mit Temperaturen um $1200\text{ }^\circ\text{C}$ aus dem Ofeneintritt aus und gibt diese Wärmeenergie mit jeder Zyklonstufe an das Rohmaterial ab, so dass sich das Rohmehl immer weiter aufheizt und sich das Abgas gleichzeitig abkühlt.

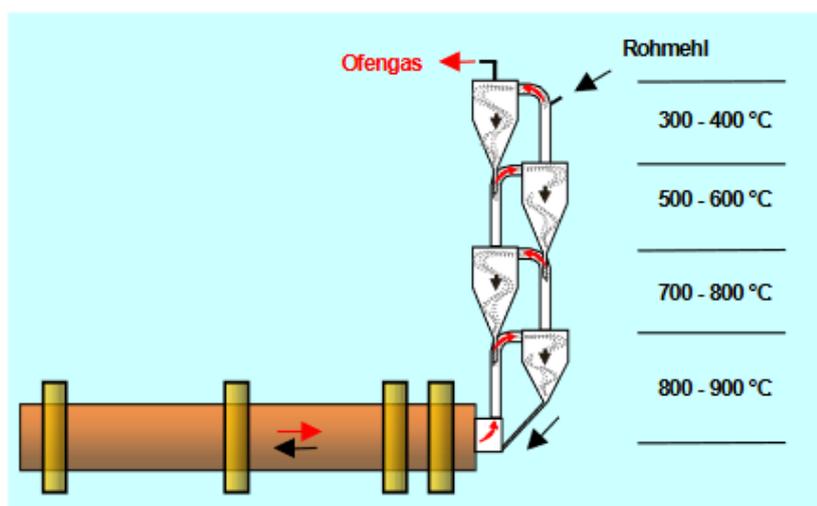
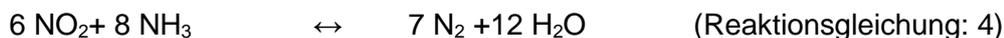


Bild 1: Schematische Darstellung eines Vorwärmetauschers mit Rohmehl- und Gasstromführung in einem 4-stufigen Zyklon [2].

Mittlerweile gilt aber, abgesehen von einigen Übergangsregelungen, der Tagesmittelwert als Gesamt-NH₃ Emission.

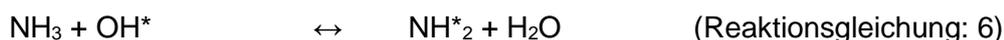
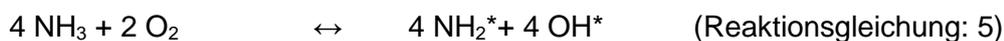
4. Verfahren zur Reduzierung von NO_x-Emissionen

Neben diversen Primärmaßnahmen, wie z.B. Low-NO_x-Burner und der gestuften Verbrennungsführung bei Anlagen mit Calcinatoren, die aber allein die Stickoxidkonzentrationen nicht unter die oben genannten Grenzwerte bringen können, sind derzeit zwei verschiedene Sekundärmaßnahmen, das SCR und das SNCR-Verfahren, für die NO_x-Minderung Stand der Technik in der Zementindustrie. In diesem Bericht wird das SNCR-Verfahren (selektive nicht-katalytische Reduktion) thematisiert, bei dem ohne Vorhandensein eines Katalysators Reduktionsmittel in einem entsprechenden Temperaturfenster zur Reduktion von Stickoxiden eingesetzt wird. Als Reduktionsmittel haben sich bei diesem Verfahren wässrige Harnstoff- und Ammoniakwasserlösungen durchgesetzt. Aufgrund der geringeren Betriebskosten, der rückstandsfreien Verdunstung und der besseren Reduktionsergebnisse setzen aber immer mehr Zementwerke wässrige Ammoniakwasserlösungen (19-24,5%) ein. Das hierin enthaltene Ammoniak setzt sich in einer radikalischen Reaktion bei hohen Temperaturen selektiv mit dem vorhandenen NO_x zu Stickstoff und Wasserdampf gemäß folgender vereinfachter Bruttogleichungen um [6].

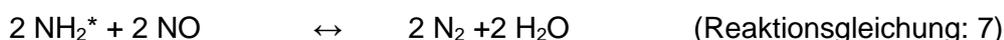


Wobei in der Zementindustrie der Anteil des Stickstoffdioxids im Rauchgas normalerweise nur ca. 5 % beträgt, so dass die Hauptreaktion durch Reaktionsgleichung (3) beschrieben wird.

Die Startreaktion der SNCR erfolgt dabei durch Reaktion des Ammoniaks mit Sauerstoff und Hydroxylradikalen unter Bildung von Aminradikalen.



Diese wiederum reduzieren die Stickoxide zu Stickstoff und Wasser.



Die NO-Reduktion verläuft nur in einem bestimmten Temperaturfenster von ca. 900 °C bis 1.000 °C optimal, da ansonsten Nebenreaktionen überwiegen. In Bild 2 wird die NO Reduktion und der sog. NH₃-Schlupf in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur dargestellt.

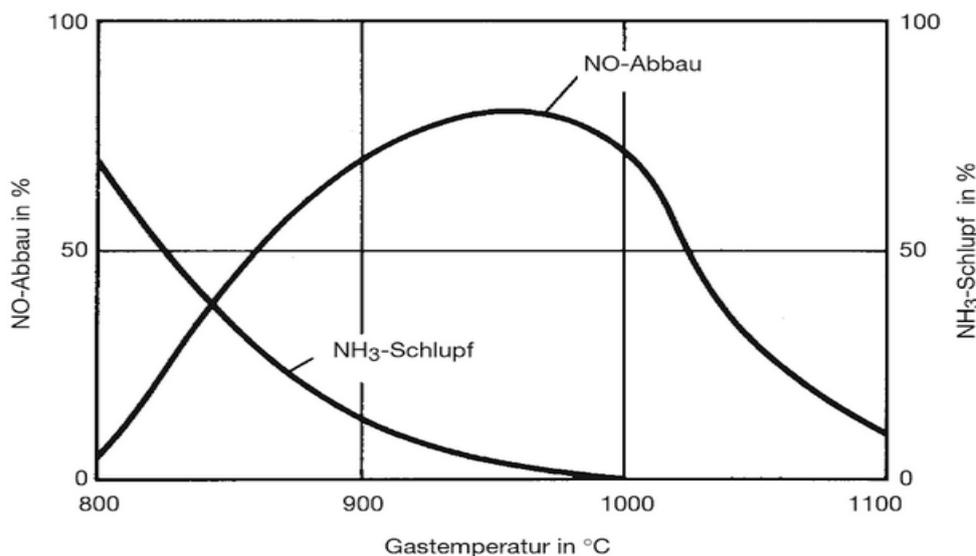
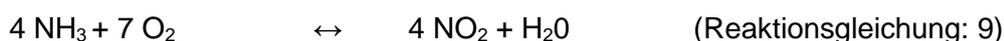
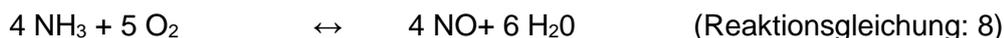


Bild 2: NO-Reduktion und NH₃-Schlupf Verlauf [7].

Oberhalb von 1000 °C wird in zunehmenden Maße Ammoniak oxidiert, mit der Folge erhöhter NO_x-Emissionen [6]:



Unterhalb von ca. 800 °C erfolgt die oben beschriebene Amin-Bildung zu langsam, so dass nicht reagiertes NH₃ emittiert wird. Bis 1.000 °C ist dann der selektive NO-Abbau vorherrschend. Mit zunehmender Verweilzeit der Rauchgase innerhalb dieses Temperaturfensters wird der NH₃-Schlupf vermindert und der NO-Abbau größer, so dass die Rauchgasgeschwindigkeit innerhalb der Reaktionszone einen starken Einfluss auf die möglichen Reduktionsraten hat. Bei Zementanlagen, die nach dem oben beschriebenen Trockenverfahren betrieben werden, bildet sich dieses Temperaturfenster meist im Steigschacht des Vorwärmetauschers oder im oberen Bereich des Calcinators aus. Direkte Temperaturmessungen sind in diesem Bereich aufgrund des hohen Staubgehalts meist nicht möglich. Darüber hinaus verschiebt sich dieses Temperaturfenster aufgrund instationärer

Prozess-Bedingungen. Die Eindüsung des Reduktionsmittels muss daher ständig an die entsprechenden Prozess-Parameter angepasst werden.

5. High Efficiency SNCR

Die oben geforderten Grenzwerte können durch ein konventionelles SNCR-Verfahren im Zementwerk oftmals nicht erreicht werden. Von den Unternehmenspartnern STEAG Energy Services GmbH und Lechler GmbH wurde daher ein gemeinsames Konzept entwickelt, um die geforderten Grenzwerte einhalten zu können und gleichzeitig den Verbrauch an Reduktionsmittel möglichst gering zu halten. Dieser hocheffiziente SNCR-Prozess ist durch folgende Parameter charakterisiert:

- a. Verstopfungsunempfindliche Düsen mit hohem Austrittsimpuls und einer daraus resultierenden guten Vermischung zwischen Reduktionsmittel und Rauchgas.
- b. Individuell regelbare Düsenlanzen, so dass das Reduktionsmittel an der optimalen Position, die entsprechend den Prozessbedingungen ständig variiert, in das Rauchgas eingebracht werden kann.
- c. Eine intelligente Regelung basierend auf einem Advanced Process Control-Ansatz, die sich nach einer Explorations-Phase selbstständig optimiert.

Für eine wirksame NO_x -Reduktion ist eine gute Vermischung des Rauchgases mit dem Reduktionsmittel elementar. Es wurden daher bei Lechler eigene CFD-Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden die chemischen Reaktionen zunächst unberücksichtigt gelassen und verschiedene Parameter wie Tropfengröße, Austrittsgeschwindigkeit etc. unabhängig voneinander untersucht. Die Wechselwirkungen der verschiedenen Parameter wurden dabei nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass sowohl für die Ausbreitung der Tropfen, als auch für die Eindringtiefe des Sprays im Reaktor, die Geschwindigkeit der Tropfen und der Zerstäuberluft, sowie der Volumenstrom der Zerstäuberluft einen großen Einfluss haben.

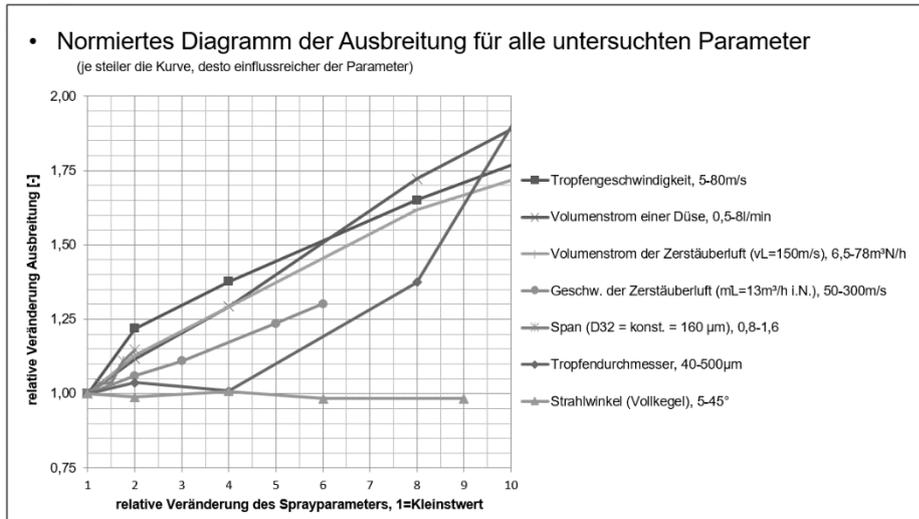


Bild 3: Einfluss verschiedener Sprayparameter auf die Strahlausbreitung

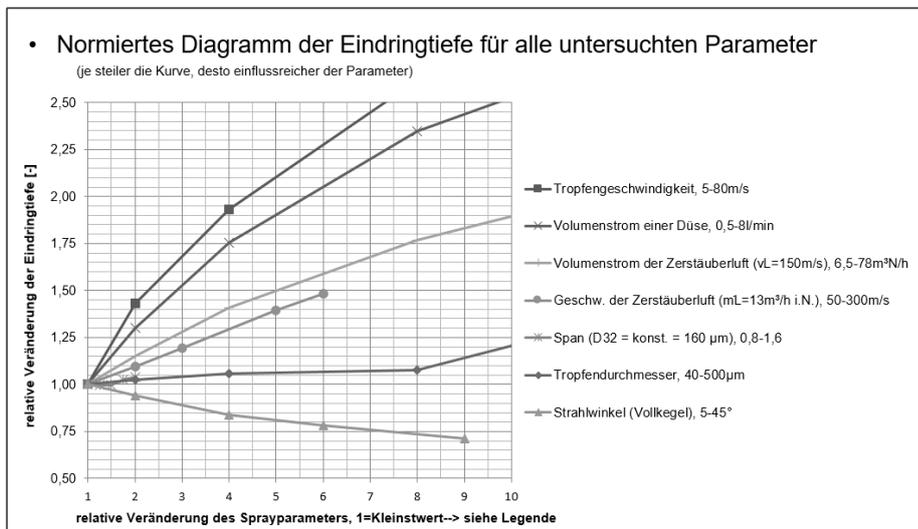


Bild 4: Einfluss verschiedener Sprayparameter auf die Strahlausbreitung

Alle drei Parameter werden am besten durch eine Zweistoffdüse realisiert, die nach dem sogenannten Laval-Prinzip arbeitet.

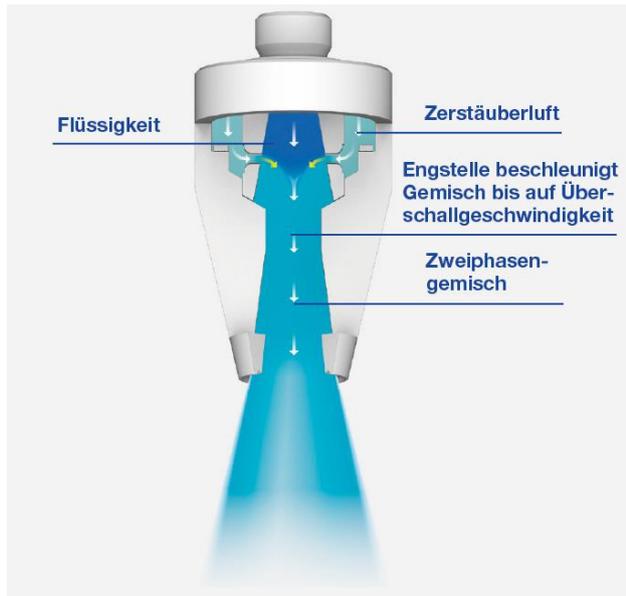


Bild 5 : Schematische Darstellung einer Lechler Laval Düse

Zweistoffdüsen dieses Typs zeichnen sich durch die typische Diffusor-Kontur am Austritt aus, um die Überschallgeschwindigkeit des Zweiphasengemisches zu erzeugen. Hierdurch kommt es sowohl bei den erzeugten Tropfen als auch beim Trägermedium der Zerstäuberluft zu hohen Austrittsgeschwindigkeiten. Dies wiederum wirkt sich positiv auf die Eindringtiefe des Ammoniakgemischs aus.

Gleichzeitig ist die Laval-Düse in Strömungsrichtung einbautenfrei, so dass sie auch eine hohe Verstopfungsunempfindlichkeit aufweist.

6. He-SNCR Regelstation (Hardware):

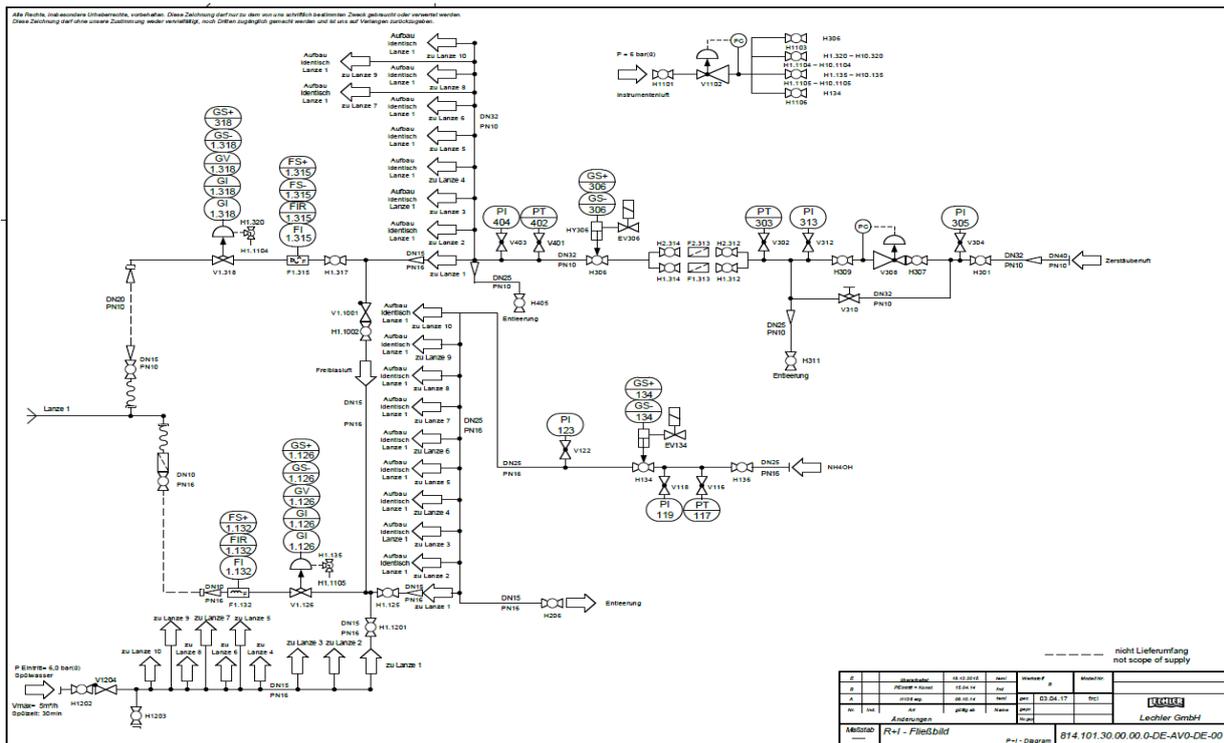


Bild 6: Regelstation einer he-SNCR:

Bild 6 zeigt den Aufbau einer Lechler Regulierstation zur Verteilung des Ammoniakwassers auf die jeweiligen Lanzen. Die Ventilstation ist auf einem Standard-Rahmen modular aufgebaut, so dass entsprechend der notwendigen Anzahl an Lanzen das System auch nachträglich erweitert werden kann. Sowohl auf der Ammoniakwasser- als auch auf der Luftseite ist eine individuelle Regelung der Lanzen durch die jeweiligen Regelventile Vx.126 und Vx.318 möglich. Hierdurch kann das notwendige Tropfenspektrum und die optimale Ammoniakwassermenge an der optimalen Düsenposition zum richtigen Zeitpunkt eingebracht werden.

Durch die Durchflussmesser Fx.126 und Fx.315 ist das weiter unten beschriebene Lanzenmonitoring möglich. Die hierzu häufig verwendete Druckmessung reicht oftmals nicht aus, da bei verstopften Lanzen der korrekte Betriebsdruck angezeigt werden könnte, ohne dass sich der richtige Durchfluss des Mediums einstellt.

7. Regelung der heSNCR Anlage

Die wesentliche Aufgabe der heSNCR-Regelung besteht in der Bestimmung der aktuell erforderlichen Ammoniakwassermenge sowie deren Verteilung auf die aktuell nutzbaren

Lanzen, um mit möglichst geringem Reagenzmitteleinsatz die erforderlichen Grenzwerte bezüglich der NO_x und der NH₃-Emissionen sicher einzuhalten.

Die folgende Grafik zeigt die grundsätzliche Struktur der high efficiency SNCR-Regelung (heSNCR).

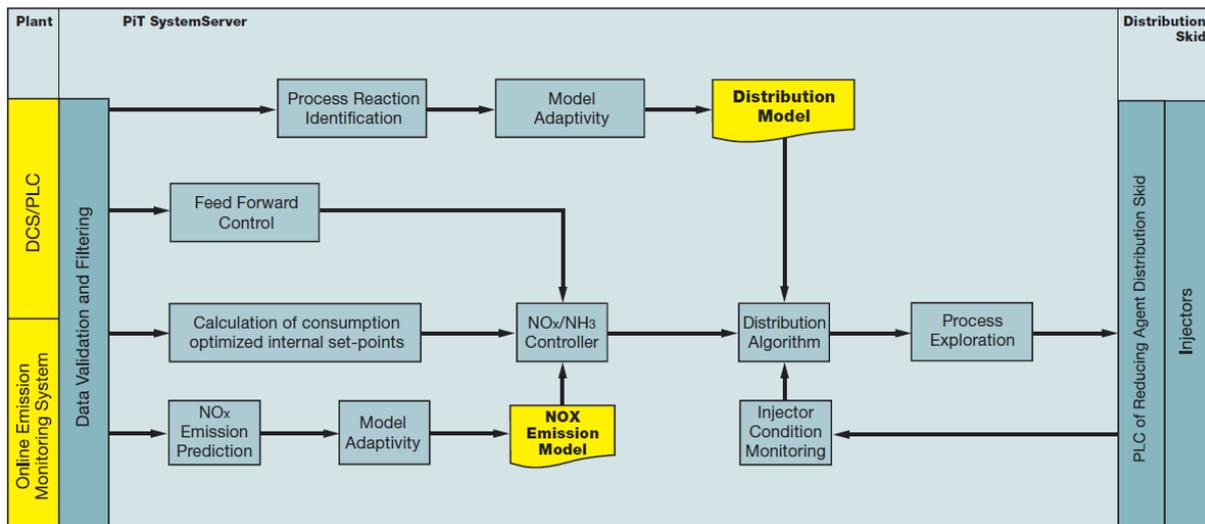


Bild 7: Strukturschema der heSNCR-Regelung.

In den folgenden Abschnitten wird auf die verschiedenen Module detaillierter eingegangen.

8. Datenvorverarbeitung

Grundlage der Regelung sind die Prozessdaten, die aus dem Leitsystem übernommen werden sowie die Messwerte des Emissionsrechners. In einem ersten Schritt werden diese Daten validiert und gefiltert. Dazu werden die eingelesenen Rohwerte zunächst hinsichtlich Ihrer Gültigkeit geprüft, da beispielsweise durch eine Wartung oder automatische Kalibration von Sensoren deren Werte nicht mehr verwertet werden dürfen. Anschließend erfolgt eine Plausibilitätsprüfung sowie eine entsprechende signaltechnische Filterung, um Störeinflüsse zu unterdrücken.

9. Intelligente Sollwertführung

Die heSNCR-Regelung besteht aus mehreren Modulen. Ein wesentliches Element stellt dabei die Berechnung intelligenter interner Sollwerte für die aktuell anzufahrenden NO_x und NH₃-Werte dar. Diese internen Sollwerte werden kontinuierlich nachgeführt, um die sichere Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte bei gleichzeitigem minimalen Verbrauch des Reduktionsmittels zu ermöglichen. Insbesondere durch eine geeignete Führung dieser

Sollwerte ist die sichere Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte bei gleichzeitig minimalem Verbrauch des Reduktionsmittels möglich.

In Europa gilt ab 2019 ein verschärfter NO_x -Emissionsgrenzwert von 200 mg/Nm^3 bezogen auf einen O_2 -Gehalt von 10% im trockenen Rauchgas als Tagesmittelwert sowie 400 mg/Nm^3 als Halbstundenmittelwert. Beide Mittelwerte werden vom Emissionsrechner kontinuierlich aktualisiert bis am Ende des betreffenden Zeitraums der jeweilige tatsächliche Wert feststeht. In Abhängigkeit vom aktuellen NO_x -Emissionswert, der Restlaufzeit bis zum Ende des Tages und dem einzuhaltenden Tagesmittelwert errechnet das erste Modul der zentralen Regelstrecke einen optimalen internen Sollwert. Dieser kann größer oder kleiner sein als der einzuhaltende Tagesmittelwert, denn relevant ist die Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben.

10. Adaptive NO_x -Prognose

Die NO_x und NH_3 -Emissionen werden typischerweise am Kamin gemessen. Da das Rauchgas von der SNCR bis zur Emissionsmessstelle eine Reisezeit von mitunter mehreren Minuten benötigt, beschreiben die Messwerte des Emissionsrechners einen Prozesszustand der schon entsprechend lange in der Vergangenheit liegt. Diese so genannte Totzeit ist für die SNCR-Regelung unvorteilhaft, weil auf etwaige Prozessveränderungen erst verspätet reagiert werden kann.

Um die Auswirkungen dieses Problems zu reduzieren, nutzt die heSNCR ein entsprechendes NO_x -Prognosemodell. Dieses Modell basiert auf Neuronalen Netzwerken und wird auf vorhandenen Prozessdaten so trainiert, dass es auf Grundlage von schneller verfügbaren Messwerten aus dem unmittelbaren Umfeld der SNCR-Eindüsung eine verzögerungsfreie Prognose der NO_x -Emissionen am Kamin errechnet. Diese Prognose wird anschließend zur Bestimmung der erforderlichen Reagenzmenge genutzt.

Um eine dauerhaft ausreichende Güte dieser Prognose zu erreichen, wird dieses Modell automatisch in geeigneten Zeitintervallen auf den aktuellen Prozessdaten nachtrainiert. Dies ist erforderlich, weil sich die Zusammenhänge zwischen den Prozessgrößen aus verschiedenen Gründen über der Zeit schleichend verändern können.

11. Bestimmung der Reagenzmenge

Die aktuell erforderliche Reagenzmenge wird im Wesentlichen aus drei Informationsquellen bestimmt. Eine interne Vorsteuerung sorgt dafür, dass beispielsweise bei gemessenen Rauchgasmengenänderungen unmittelbar die Ammoniakwassermenge angepasst wird.

Parallel dazu arbeiten verschiedene Regler auf den aktuellen Emissionsmesswerten für NO_x und NH₃ am Kamin sowie auf der NO_x-Prognose, wobei die jeweils aktuellen internen Sollwerte genutzt werden.

Die Ergebnisse dieser Verarbeitungsstränge werden abschließend zu der geforderten Reduktionsmittelmenge fusioniert. Im nächsten Schritt muss dann die Frage beantwortet werden, wie diese Menge auf die verfügbaren Lanzen verteilt wird.

12. Verteilungsalgorithmus

Damit beim SNCR-Verfahren die gewünschte Reaktion zur Zerstörung der Stickstoffoxide stattfinden kann, müssen verschiedene Randbedingungen eingehalten werden. Von erheblicher Bedeutung ist dabei die Rauchgastemperatur an der Stelle, an der das Reduktionsmittel eingedüst wird. Bei unterschiedlichen Lasten kann sich der Bereich der geeigneten Temperaturen verschieben. Damit die SNCR-Anlage in allen Lastbereichen zuverlässig funktioniert, werden die Eindüselanzen in mindestens zwei Ebenen eingebaut.

Die Entscheidung darüber, welche Lanze mit welcher Menge an Reduktionsmittel beaufschlagt wird, trifft der Verteilungsalgorithmus (Distribution Algorithm). Eingangsgrößen dieses Moduls sind die Gesamtmenge des Reduktionsmittels, Informationen zur Effizienz der einzelnen Lanzen in verschiedenen Prozesssituationen sowie Angaben über die Verfügbarkeit jeder Lanze. Die letztgenannte Information stellt die Steuerung des Distribution Skids zur Verfügung.

Die Wirksamkeit der einzelnen Lanzen bei der Entstickung des Rauchgases in der aktuellen Betriebssituation wird von dem ALS Modul (Adaptive Lance Select) ermittelt.

Unter Einbeziehung dieser zusätzlichen Information entscheidet der Verteilungsalgorithmus über den Einsatz und die konkrete Beaufschlagung aller Lanzen mit Reduktionsmittel.

13. Adaptive Lance Select

Die wesentliche Aufgabe des Adaptive Lance Select (ALS) Moduls besteht darin, aus historischen Prozessdaten zu ermitteln, unter welchen Bedingungen welche Lanzen am effizientesten arbeiten. Um diese Aufgabe lösen zu können, sind zunächst informative Prozessdaten erforderlich, die im Rahmen der so genannten Prozessexploration gewonnen werden.

Das Explorationsmodul sorgt dafür, dass temporär von der jeweils berechneten Reaktionsmittelverteilung gezielt abgewichen wird. Die jeweilige Durchflussmenge jeder aktiven Lanze wird dazu automatisiert und zufallsgesteuert leicht verändert. Für einen kurzen Zeitraum wird die betreffende Lanze also mit einer höheren oder niedrigeren als der

errechneten optimalen Reduktionsmittelmenge beaufschlagt. Diese Maßnahmen führen zu leichten Veränderungen der NO_x-Reduktion der SNCR-Anlage und durch Auswertung entsprechend umfangreicher Datensätze können anschließend Rückschlüsse auf die Wirksamkeit einzelner Lanzen in verschiedenen Prozesszuständen gezogen werden.

Die dabei angewandte Methode erläutert das folgende Prinzipbild.

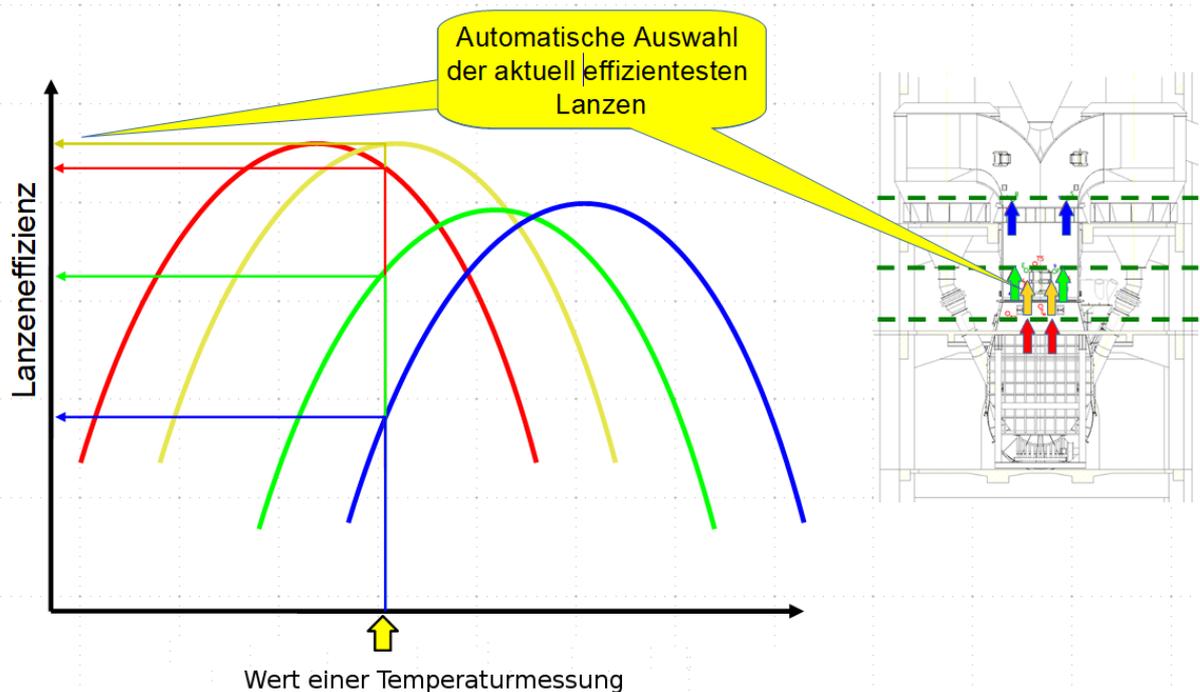


Bild 8: Prinzip der Lanzenauswahl nach Effizienz

Bild 8 zeigt ein fiktives Beispiel zur Erläuterung des Auswahlprinzips anhand der Lanzeneffizienz. Die Effizienz ist auf der Ordinate aufgetragen, auf der Abszisse ist der Wert einer Temperaturmessstelle im Bereich der SNCR aufgetragen. Das ALS Modul bestimmt aus den durch die Exploration gewonnenen informativen Prozessdaten die im Bild 8 dargestellten Effizienzkurven der vier Lanzenebenen in Abhängigkeit von der Temperatur. In diesem vereinfachten Beispiel kann dann darauf aufbauend mit der jeweils aktuell gemessenen Temperatur ermittelt werden, wie effizient die vier Lanzenebenen funktionieren würden. Je nach geforderter Reagenzmittelmenge können nun die effizientesten Lanzen ausgewählt werden.

14. Lanzenmonitoring

Eine weitere Information für das Modul zur Verteilung der Reagenzmenge stellt das Lanzenmonitoring (Injector Condition Monitoring) zur Verfügung. Hier werden kontinuierlich die Soll- und Istwerte der Durchflussmengen aller Lanzen beobachtet und hinsichtlich signifikanter Abweichungen ausgewertet. Treten derartige Abweichungen auf, muss von einer Störung in der Lanze ausgegangen werden. Um negative Auswirkungen auf den SNCR-Betrieb zu vermeiden, werden gestörte Lanzen temporär von der heSNCR-Regelung nicht genutzt. Diese Fehlfunktion wird dem Anlagenbetreiber durch einen Alarm in der Leittechnik angezeigt, um eine möglichst schnelle Kontrolle und ggf. Wartung der betroffenen Lanze zu ermöglichen.

1. Literaturverzeichnis

- [1] Pohlkamp, Johannes (2018): Zementherstellung – ein material- und energieintensiver Prozess. <https://www.vdz-online.de/zementindustrie/zement/herstellung/>, zuletzt geprüft am 25.03.2018.
- [2] Achternbosch M., Bräutigam K.-R.: Herstellung von Zementklinker
Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen.
Forschungszentrum Karlsruhe,
- [3] Ulrich Lenhard Entwicklung eines physikalischen Modells zur Beschreibung polarisationsaufgelöster, stoßinduzierter Energietransferprozesse kleiner Radikale in Flammen: ps-LIF Messungen und Simulationen von OH und NO, https://cuvillier.de/uploads/preview/public_file/4918/3865376983.pdf, zuletzt geprüft am 29.03.2018.
- [4] Harraß, Robin; Hoenig, Volker (2017): Introduction and Overview of present and future legal requirements and their impact on the cement industry. ECRA Seminar Secondary Abatement Technologies, 28.11.2017.
- [5] 17. BImSchV - Siebzehnte Verord. zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013/BJNR104400013.html, zuletzt geprüft am 02.04.2018.
- [6] Prof. Dr. Michael Beckmann: Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoff-Kraftwerken [...] <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4196.pdf> zuletzt geprüft am 01.04.2018.
- [7] Friedrich W.Locher, Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau+Technik, 2000