

# „Heiße DeNO<sub>x</sub>“ (katalytische Entstickung) im Müllheizkraftwerk Würzburg

Ferdinand Kleppmann, Dr. Werner Grüttner und Bogdan Dima



**Ferdinand Kleppmann**  
Jurist, seit 1989 Geschäftsführer des Zweckverbandes Abfallwirtschaft Raum Würzburg, zudem seit 1999 Vorsitzender des Vorstandes der ITAD e. V. und seit 2001 Präsident der CEWEP (EU)



**Dr. Werner Grüttner**  
Dipl.-Chemiker, Geschäftsführer der WGU Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umwelttechnik mbH in Ochsenfurt/Main, zudem seit 2002 Technischer Betriebsleiter am MHKW für den Zweckverband Abfallwirtschaft Raum Würzburg



**Dipl.-Ing. Bogdan Dima**  
Dipl.-Ing. Verfahrenstechnik, seit 1983 (zeitgleich mit der Errichtung) am MHKW Würzburg beschäftigt, seit 1992 als Betriebsleiter für die Stadtwerke Würzburg AG

## Zusammenfassung

Die katalytische Entstickung (SCR) von Rauchgasen aus der thermischen Abfallbehandlung ist auch im high-dust-Bereich vor der eigentlichen Rauchgasreinigung möglich.

Damit kann der Einsatz von wertvoller Energie (z. B. Erdgas) entfallen, der für die Wiederaufheizung der Rauchgase bei Entstickung im low-dust-Bereich notwendig ist.

Eine Vorentstaubung (z. B. Elektrofilter oder Zyklon) ist nicht notwendig.

## Abstract

The selective catalytic reduction of nitrogen oxides is also practicable in high-dust-area before the final flue gas cleaning.

So the addition of precious energy (e. g. gas) can be avoided, which otherwise is required for heating-up in case of reduction in low-dust-area.

The extraction of dust particles (e. g. electrostatic precipitator or cyclone) is not necessary.

## 1. Ausgangssituation

Die Linien 1 und 2 (beide Baujahr 1984) des Müllheizkraftwerkes Würzburg waren bereits von Beginn an mit Gewebefiltern ausgerüstet und erfüllten damit nicht nur die damals geltende TA-Luft 1986, sondern darüber hinaus auch schon weitgehend die deutlich verschärften Anforderungen der 17. BImSchV, die ab 1996 gefordert sind.

Für die sichere Einhaltung der 17. BImSchV-Grenzwerte für Dioxine/Furane und insbesondere Quecksilber wurde die Rauchgasreinigung nach dem System der einstufigen Trockensorption (System Würzburg) nachgerüstet. Hierzu wurde ein Verdampfungskühler als Konditionierungsstufe und die anschließende getrennte Dosierung von Herdofenkoks und Kalk installiert. Für die sichere Einhaltung des 17. BImSchV-Grenzwertes für Stickoxide wurde am Ende der Rauchgasreinigung eine low-dust-Entstickung nach dem SCR-Verfahren realisiert.

Damals wurde noch eine Reaktionstemperatur von ca. 300 °C am Katalysator gefordert. Die dafür erforderliche Wiederaufheizung der mit ca. 140 °C aus dem Gewebefilter austretenden Rauchgase erfolgt durch Wärmerückgewinnung mit einem ReGaVo und mit zusätzlichen Gasbrennern. Mittlerweile werden die Katalysatoren allerdings nur noch mit einer Temperatur von 225 °C betrieben.

Abbildung 1 zeigt, dass die Rauchgase am schon vorher vorhandenen Gewebefilter vorbei in den Verdampfungskühler geführt werden, dann wieder vom

Verdampfungskühler zurück in den Gewebefilter und von dort in den Reaktor zur Entstickung.

Die folgenden Grafiken zeigen die %-Emissionsanteile der Linien 1 und 2 im Vergleich zu den Anforderungen der 17. BImSchV (100 %):

Die Emissionswerte für die wesentlichen Schadstoffe Dioxine/Furane und Quecksilber unterschreiten nunmehr seit 10 Jahren bei beiden Linien grundsätzlich die Vorsorgewerte der 17. BImSchV/Europäischen Abfallverbrennungsrichtlinie um über 90 %.

Der Emissionswert für NO<sub>x</sub> liegt als durchschnittlicher Tagesmittelwert von bis zu 70 mg/m<sup>3</sup> ebenfalls deutlich unterhalb des Grenzwertes von 200 mg/m<sup>3</sup>.

Die Anlagen entsprechen nach wie vor bestverfügbarer Technik, haben jedoch derzeit noch den Nachteil, dass die wertvolle Primärenergie Gas für die Wiederaufheizung der Rauchgase vor der Entstickung eingesetzt wird.

## 2. Linie 3 am MHKW Würzburg

Die Projektierung der Linie 3 wurde in den Jahren 1995 und 1996 nach erfolgreichem Abschluss der oben beschriebenen Nachrüstung nach dem gleichen Verfahren der Trockensorption durchgeführt.

Beauftragt wurde ein Konzept der Fa. Noell-KRC, bei dem als Besonderheit die katalytische Entstickung nicht „low-dust“ am Ende der Rauchgasreinigung angeordnet ist, sondern „high-dust“ im Bereich des Kessels nach dem dritten Zug (heiße SCR). Bei einer Temperatur von > 300 °C an dieser Stelle war eine Wiederaufheizung der Rauchgase nicht mehr notwendig. Das Verfahren sah zunächst eine Vorentstaubung mit acht Zyklonen vor, um möglichst viel Grobstaub zu entfernen und den Katalysator nur noch mit dem Rohgas und Feinstaub zu beaufschlagen (Zyklone = Pos.13 in Abb. 3).

Auf Grund der damals aktuellen Erkenntnisse bei der DeNovo-Synthese von Dioxinen und Furanen wurde bewusst auf einen Elektrofilter verzichtet. Es sollte versucht werden, den Temperaturbereich bis hinab zu 200 °C möglichst schnell zu durchfahren. Bei einem solchen Pilotprojekt war es natürlich unbedingt Voraussetzung, die Einhaltung des NO<sub>x</sub>-Grenzwertes von 200 mg/m<sup>3</sup> auch ohne katalytische Entstickung zu gewährleisten.

Dies erfolgte durch zusätzlichen Einbau einer nicht katalytischen Entstickung im Feuerraum (SNCR). Damit war es genehmigungsrechtlich auch möglich, die heiße SCR-Entstickung zu umfahren und den Grenzwert trotzdem sicher einzuhalten. Mit diesem Konzept wurde auch gleichzeitig die Möglichkeit eröffnet, die nicht katalytische Entstickung im Feuerraum (SNCR) in Kombination mit der nachfolgend angeordneten heißen katalytischen Entstickung (SCR) zu betreiben.

Die erste Warminbetriebnahme der Linie 3 begann im Dezember 1998. Schon unmittelbar nach der Inbetriebnahme zeigten sich Staubablagerungen am Eintritt der Katalysator-Waben, die sehr schnell (mehrere Versuche, jeweils im zweistelligen Stundenbereich) zur vollständigen Verstopfung des Katalysators führten.

Alle relativ einfach und kurzfristig durchführbaren Nachbesserungen, diese Verstopfungen mit aufgesetzten Gittern o. ä. zu beseitigen, scheiterten. Die Waben

Abgasreinigung nach dem konditionierten Trockensorptionsverfahren im MKW Würzburg, Linie 1 und 2

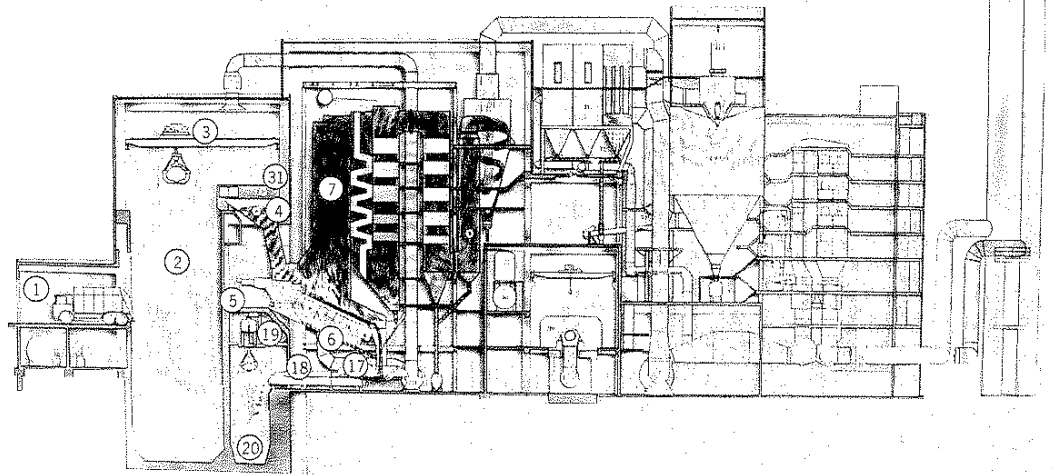


Abb. 1: Anlagen-Schema nach Durchführung der Nachrüstung der Rauchgasreinigungen 1994 und 1995

- |   |                                |   |   |   |
|---|--------------------------------|---|---|---|
| <b>Müllanlieferung und -beschickung</b>                     | 7 Müll-Strahlungskessel        | 14 DeNo <sub>x</sub> -Katalysator (2-lagig) | 20 Schlackenbunker  | 25 Unterwindgebläse                               |
| 1 Entladehalle  | 8 ehemalige Rauchgasreinigung  | 15 Reservelagen für Oxidationskatalysator   | 21 Asche-Transportband  | 26 Filterheizkreislauf-Gebläse                    |
| 2 Müllbunker  | 9 Noell-KRC-Verdampfungskühler | 16 Kamin                                    | 22 Filterstaubtransportsystem                                   | 27 Trägergasgebläse                               |
| 3 Müllgreifer-Kran  | 10 Zerstäubermaschine          | <b>Asche- und Staubtransport</b>            | 23 Adsorbenszugabe von: Kalkhydrat, Herdofenkoks, Rezirkulat    | 28 NH <sub>3</sub> -OH Eindüsung-Energieerzeugung |
| 4 Beschickungs-Trichter                                     | 11 Gewebefilter                | 17 Nass-Entschäcker                         | 24 Staubtransportsystem; Verdampfungskühler; Nebeneinrichtungen | 29 Turbine  |
| 5 Beschickungseinrichtung Verbrennung und Rauchgasreinigung | 12 Saugzventilator             | 18 Schlackentransportband                   |   | 30 Speiswasserbehälter                            |
| 6 Rückschubrost   | 13 Regenerativer Wärmetauscher | 19 Schlackenkrän                            |   | 31 Kranführerkabine                               |
|   |                                |   |   | 32 Bunker-Luftabsaugung                           |

des Katalysators mit einem pitch (Wabenweite) von 6 mm wurden immer wieder verstopft.

### 3. Lösungsansätze

#### 3.1 Entfernung der Vorentstaubung

Der damalige Werkdirektor der Stadtwerke Würzburg AG (Betreiber des MKW Würzburg für den Zweckverband), Dipl.-Ing. Gerhard Kerber, schlug vor, in einem Versuch die Vorentstaubung außer Betrieb zu nehmen. Die Idee war, dass der dann im Rohgas vorhandene Grobstaub die Staubablagerung am Katalysator durch „Putzeffekt“ verhindern würde.

Trotz aller Bedenken, dass der Grobstaub die Oberfläche des Katalysators negativ beeinflussen oder gar zerstören könnte, wurden die Versuche durchgeführt. Die Außerbetriebnahme der Vorentstaubung wurde realisiert, indem die Zyklone vollgefahren wurden. Die Versuche zeigten eine deutlich geringere Staubablagerung am Katalysator.

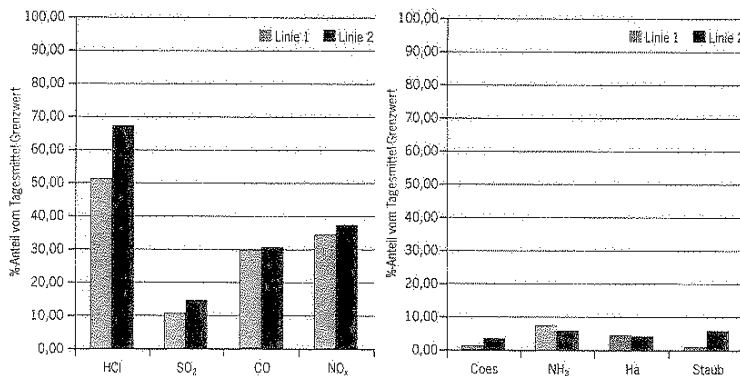
#### 3.2 Absenkung der Katalysator-Temperatur

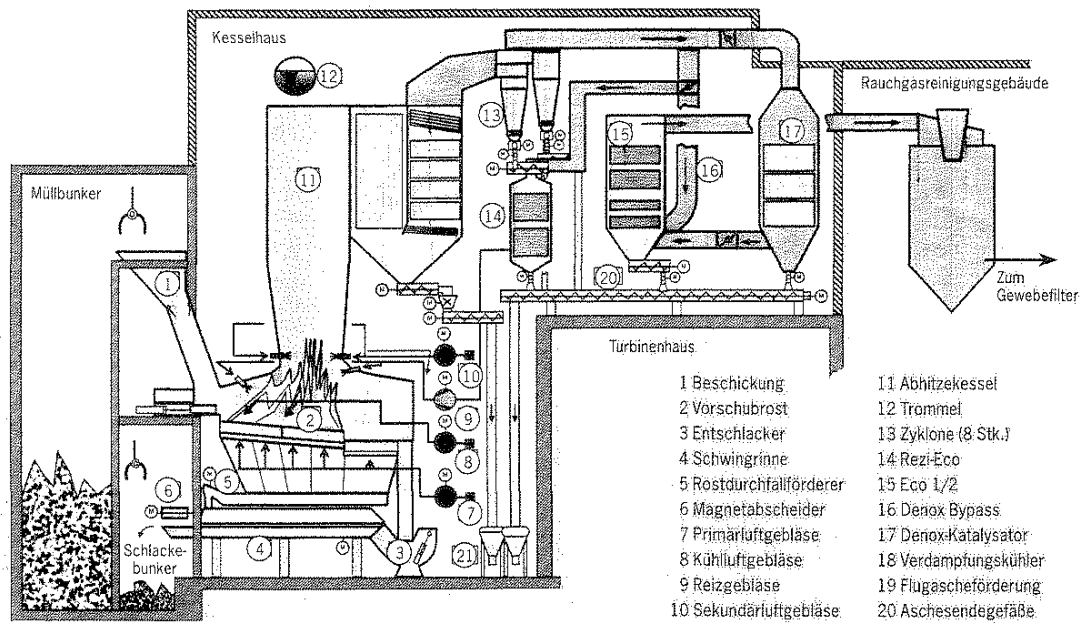
Schon während der vorgenannten Versuche (vollgefahrte Zyklone, Rohgas mit Grobstaub) zeigte sich, dass der Katalysator keine Reaktivität mehr besaß. Die Analyse des Katalysatormaterials wies u. a. deutliche Anteile von Blei auf, die die Katalysatoroberfläche nahezu vollständig belegt und damit die Aktivität zerstört hatten.

Umfangreiche Recherchen bei vergleichbaren und ähnlichen Anlagen führten schließlich zu der Erkenntnis, dass die Bleibeleugung stark temperaturabhängig ist. Mit Änderung des Temperaturfensters für den Katalysator sollte es daher möglich sein, dieser Bleibeleugung zu begegnen.

Geplant wurde eine Absenkung der Temperatur von vorher ca. 330 °C auf dann ca. 250 °C. Hierzu wurde nach dem dritten Kesselzug und vor dem SCR-Reaktor anstelle der vorher vorhandenen Vorentstaubung (Zyklone = Pos.13 in Abb. 3) ein Economizer (Eco 3 = Pos. 11 in Abb. 4) eingebaut. Damit kann mit einer Abwei-

Abb. 2: Emissionen der Linien 1 und 2 und Anforderungen der 17. BImSchV (100%)





- |                         |                       |
|-------------------------|-----------------------|
| 1 Beschickung           | 11 Abhitzekessel      |
| 2 Vorschubrost          | 12 Trommel            |
| 3 Entschlacker          | 13 Zyklone (8 Stk.)   |
| 4 Schwingrinne          | 14 Rezi-Eco           |
| 5 Rostdurchfallförderer | 15 Eco 1/2            |
| 6 Magnetabscheider      | 16 Denox Bypass       |
| 7 Primärluftgebläse     | 17 Denox-Katalysator  |
| 8 Kühlluftgebläse       | 18 Verdampfungskühler |
| 9 Reizgebläse           | 19 Flugascheförderung |
| 10 Sekundärluftgebläse  | 20 Aschesendegefäße   |

Abb. 3:  
Linie 3 mit  
Vorentstaubung

chung von  $\pm 10$  Grad eine Reaktionstemperatur von  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  am Katalysator realisiert werden. Der Katalysator selbst wurde erneuert, nun mit einem größeren pitch von 10 mm.

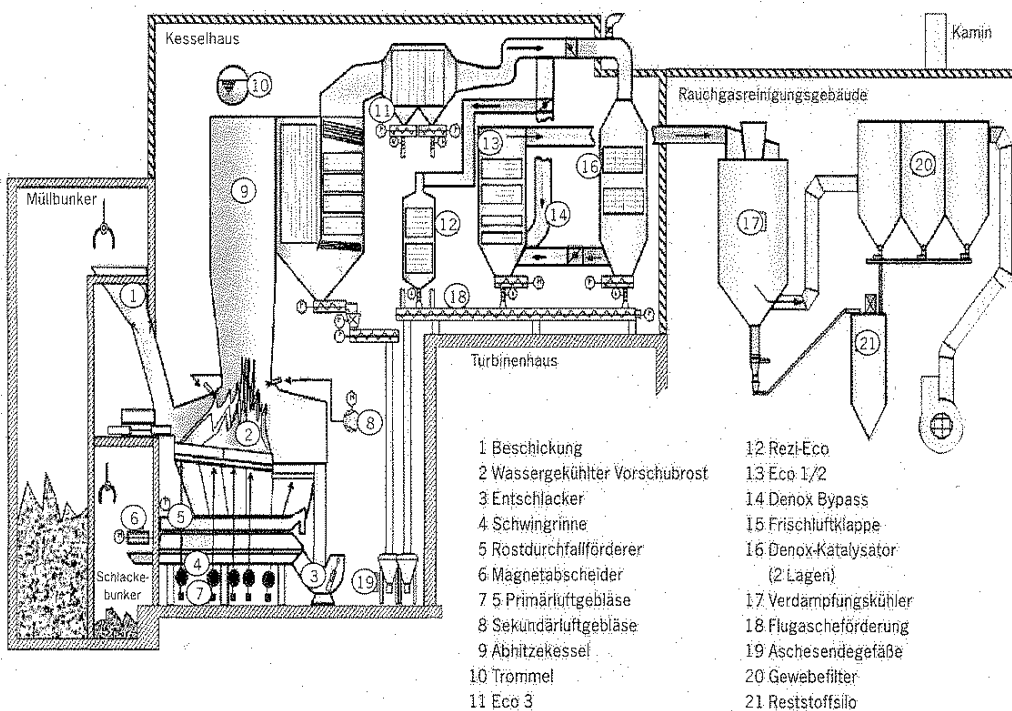
Nach diesem Umbau konnte keine Bleibeleugung der Katalysatoroberfläche mehr festgestellt werden, weitere Staubablagerungen machten jedoch den zusätzlichen Einbau von Leitblechen im Reaktor notwendig. Mit dieser Konstellation konnten dann erstmals über 8.000 Stunden störungsfreier Betrieb realisiert wer-

den. Der Zusatz von Ammoniakwasser in der SCR-Anlage wurde relativ niedrig gehalten, um den  $\text{NH}_3$ -Schlupf zu minimieren.

Die Reingaswerte für  $\text{NO}_x$  wurden bei dieser Fahrweise von ca.  $180\text{ mg/m}^3$  nach der nichtkatalytischen Reduktion (SNCR) weiter auf etwa  $150\text{ mg/m}^3$  gesenkt.

### 3.3 Sonstige Änderungen/Einbau einer zweiten Lage

Mit Einbau einer zweiten Katalysatorlage sollte nun ein weiterer Optimierungsschritt erfolgen. Bei unver-



- |                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 Beschickung                  | 12 Rezi-Eco                    |
| 2 Wassergekühlter Vorschubrost | 13 Eco 1/2                     |
| 3 Entschlacker                 | 14 Denox Bypass                |
| 4 Schwingrinne                 | 15 Frischluftklappe            |
| 5 Rostdurchfallförderer        | 16 Denox-Katalysator (2 Lagen) |
| 6 Magnetabscheider             | 17 Verdampfungskühler          |
| 7 5 Primärluftgebläse          | 18 Flugascheförderung          |
| 8 Sekundärluftgebläse          | 19 Aschesendegefäße            |
| 9 Abhitzekessel                | 20 Gewebefilter                |
| 10 Trommel                     | 21 Reststoffsilo               |
| 11 Eco 3                       |                                |

Abb. 4:  
Linie 3 mit Eco 3,  
bereits mit 2 Katalysatorlagen (Pos. 16)

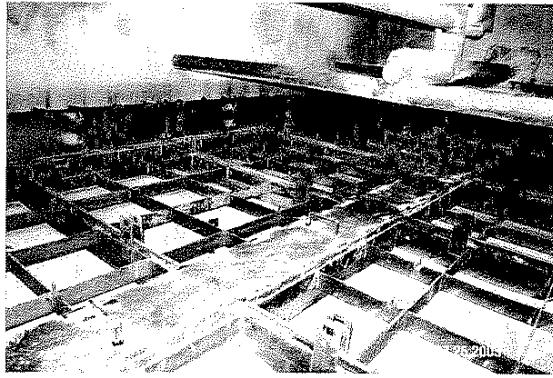


Abb. 5:  
Einbau der ersten Katalysator-Lage – Juli 2003

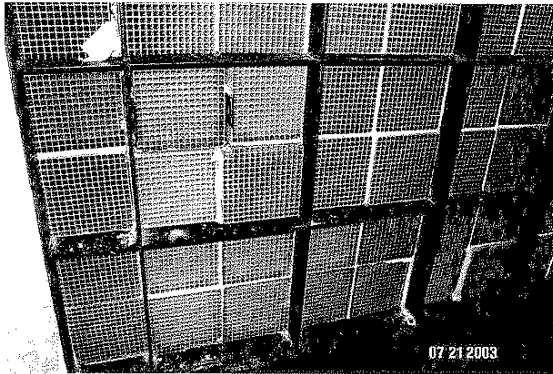


Abb. 7:  
Nach ca. 12.000 Betriebsstunden (Reinigung mit Wasser)

ändert guter und sicherer Einhaltung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen sollte der Emissionswert für  $\text{NH}_3$  noch weiter abgesenkt werden. Um den Anstieg des  $\Delta p$  (Delta p = Druckverlust über den SCR-Reaktor) möglichst gering zu halten, wurde ein pitch von 12 mm gewählt. Trotzdem war durch nun wieder stärker auftretende Staubablagerung der Einbau weiterer Leitbleche, die Verjüngung des freien Reaktorquerschnittes und die damit verbundene Erhöhung der Durchtrittsgeschwindigkeit notwendig.

Seit Realisierung dieser Maßnahmen läuft die Entstickung mit zwei Katalysatorlagen ohne wesentliche Probleme. Darüber hinaus wird im laufenden Betrieb die Veränderung des  $\Delta p$  und der Reaktionstemperatur am Katalysator sensibel überwacht. Auftretenden Unregelmäßigkeiten wird schnell mit geeigneten anlagenspezifischen Maßnahmen entgegengewirkt. Verstopfungen treten nach derzeitigem Stand nur noch auf, wenn die installierten Rußbläser eine Fehlfunktion zeigen.

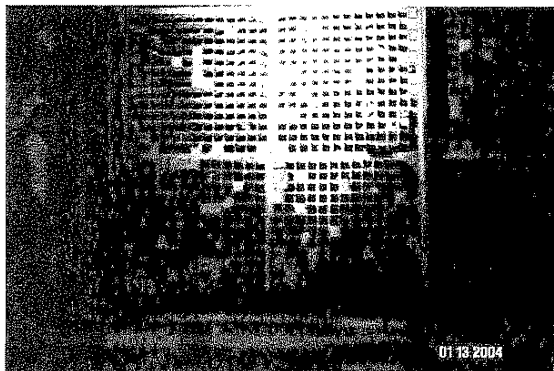


Abb. 6:  
Nach ca. 2.500 Betriebsstunden (90% der Fläche frei)

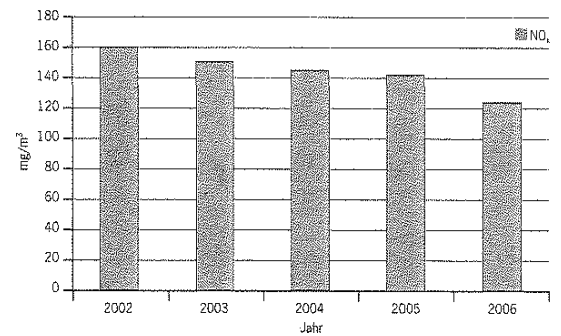


Abb. 8:  
Entwicklung der  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Reingas der Linie 3

Die Anlage wird so gefahren, dass die Reingas-Emissionswerte für  $\text{NO}_x$  zufriedenstellend deutlich und sicher unterhalb der Grenzwerte der 17. BImSchV/Europäische Abfallverbrennungsrichtlinie liegen. Der Mittelwert liegt derzeit bei etwa  $145 \text{ mg/m}^3$  und schwankt je nach Fahrweise (Mülldurchsatz, Ammoniak-Dosierung, Temperatur) zwischen  $85 \text{ mg/m}^3$  und  $170 \text{ mg/m}^3$ .

Der Einbau einer dritten Lage ist verfahrenstechnisch auf Grund des dann nochmals höheren  $\Delta p$  und damit zu erwartender Probleme nicht geplant. Gleichwohl sehen die verantwortlichen Mitarbeiter insgesamt weitere Möglichkeiten und auch weiteren Bedarf zur Optimierung.

#### 4. Zusammenfassung

Die meisten neu errichteten Müllheizkraftwerke sind heute mit einer nichtkatalytischen Entstickung (SNCR) ausgerüstet. Die Angaben für damit erreichbare  $\text{NO}_x$ -Reingaswerte werden inzwischen mit bis zu  $100 \text{ mg/m}^3$  benannt.

Daher erscheint es geradezu paradox, dass die Betreiber von thermischen Abfallentsorgungsanlagen permanent versuchen, diesen niedrigen Reingas-Grenzwert für  $\text{NO}_x$  von  $200 \text{ mg/m}^3$  nochmals deutlich zu unterschreiten. Gleichzeitig ist es Zementwerken nach den Gesetzen erlaubt, bis zu  $500 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$  zu emittieren (und in der Realität emittieren diese auch durchaus etwa  $400 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$ ). Angesichts der vergleichsweise geringen Massenströme der thermischen Abfallentsorgungsanlagen ist der Grenzwert von  $200 \text{ mg/m}^3$

NO<sub>x</sub> viel zu niedrig angesetzt und der entsprechende Aufwand zur Einhaltung viel zu hoch.

Andererseits haben moderne thermische Abfall-entsorgungsanlagen in den letzten Jahren immer mehr die Vorreiterrolle im Emissionsschutz übernommen und sind inzwischen die saubersten Anlagen zur Erzeugung von Energie aus fossilen Brennstoffen.

Die Emissionen der Dioxine/Furane sind vergleichbar mit denen von Erdgasheizungen (vgl. Abbildung 9).

Wenn auch mit deutlichem Entwicklungsaufwand (6 Jahre, von 1999 bis 2005) hat die Linie 3 am MHKW Würzburg mit mittlerweile 15.000 Stunden störungs-freiem Betrieb doch letztlich den Beweis erbracht, dass eine heiße katalytische Entstickung möglich ist.

Voraussetzung hierfür ist jedoch eine anlagenspezi-fische Abstimmung von Rauchgas-Geschwindigkeit, Katalysatorpitch, Reaktionstemperatur und die Mög-lichkeit einer effektiven Reinigung während des Be-triebes. Weitere Versuche in dieser Hinsicht werden derzeit in der Anlage von Brescia (Italien) durchge-führt.

Beide Anlagen sind im Übrigen über ihre nationa-len Dachverbände Federambiente und ITAD auch Mit-glied in der europäischen CEWEP. Insofern finden im Rahmen vieler kleinerer oder – wie hier – größerer Schritte weitere permanente Verbesserungen bei der thermischen Abfallbehandlung bzw. den „waste-to-energy plants“ statt.

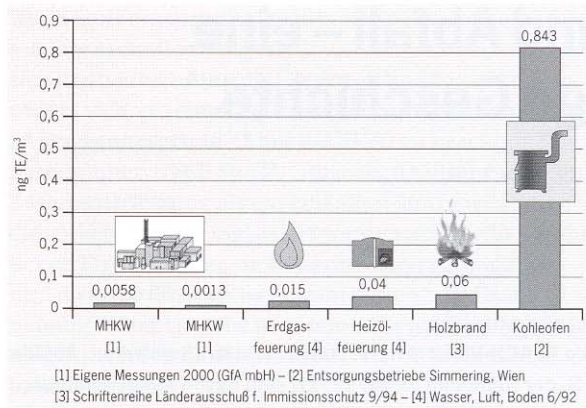


Abb. 9:  
Dioxinmissionen des  
MHKW Würzburg im  
Vergleich zu anderen  
Heizungsanlagen

#### Adressen der Autoren:

##### Ferdinand Kleppmann

Geschäftsleiter Zweckverband Abfallwirtschaft Raum Würzburg;  
Vorsitzender ITAD e.V., Präsident CEWEP e.V.,  
Zweckverband Abfallwirtschaft Raum Würzburg  
Eichhornstr. 5, 97070 Würzburg  
Tel. 0931-660 58 0

##### Dr. Werner Grüttner

Technischer Betriebsleiter des Zweckverbandes im MHKW;  
Müllheizkraftwerk Würzburg  
Gattinger Str. 31, 97076 Würzburg  
Tel. 0931-35 96 807

##### Dipl.-Ing. Bogdan Dima

Betriebsleiter der Stadtwerke Würzburg AG im MHKW  
Müllheizkraftwerk Würzburg  
Gattinger Str. 31, 97076 Würzburg  
Tel. 0931-36 25 11