

NO_x - Minderung im Gewebefilter

Ing. Sabine STELZER, DI. Dr. Robert WEINBERGER
ETE Litzlbauer & Partner KEG, Enzenkirchen, Österreich
www.ete.at

„ Innovationen sind Pfeiler, die die Zukunft tragen“
Norbert Stoffel

1) Einleitung

Die Erfahrungen mit Hochleistungsrauchgasreinigungen auf Basis Trockensorption führten im Verlauf 2001 die Autoren zu Überlegungen, wie eine eventuelle NO_x - Reduktion mit einem derartigen System zu realisieren sei.

Dazu mussten 2 Lösungen erarbeitet werden:

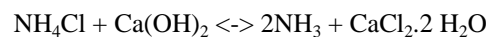
- alternative NH₃ Freisetzung
- Katalysator Anordnung / Einbringung

Die Freisetzung von Ammoniak sollte nicht durch Verdampfen von Ammoniakwasser oder Eindüsen von Harnstofflösungen erfolgen. Der Katalysator sollte ohne Wiederaufheizung eingesetzt werden.

Aufgrund der Scale Up Erfahrungen wurde die Größe einer halbertechnischen Versuchsanlage festgelegt und zum Testen ein Teilstrom eines Zementwerkes mit ungewöhnlichen Schadstofffrachten benutzt.

2) Ideen

A) Freisetzung von Ammoniak als Reduktionsmittel zur katalyt. Entstickung mittels folgender chem. Reaktion :



Da ja im Rezirkulationsbereich Ca(OH)₂ reichlich vorhanden ist.

Ca(OH)₂ = gelöschter Kalk (Kalkhydrat)
NH₄Cl = Ammoniumchlorid

Das nachfolgende Bild 1 zeigt die freie Bildungsenthalpie dG der Reaktion sowie den Umsatz.

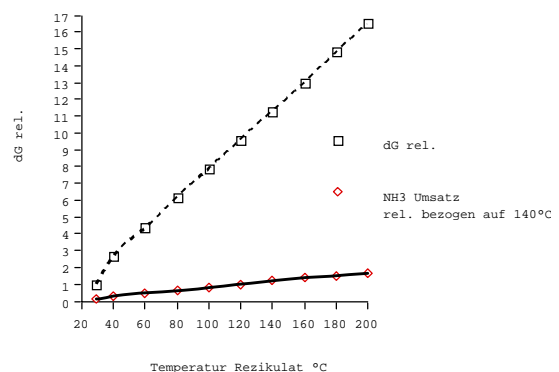
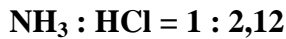


Bild 1 Bildungsenthalpie der NH₃ Freisetzung

Deutlich ist die Zunahme mit der Temperatur ersichtlich d.h. die Freisetzungsreaktion läuft mit steigender Temperatur „besser“. NH_3 und HCl entstehen dabei im Massenverhältnis:



aus Ammoniumchlorid NH_4Cl

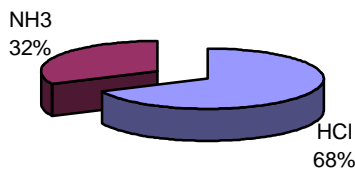


Bild 2 NH_3 HCl aus NH_4Cl

B) Anordnung des Wabenkatalysators ohne Wiederaufheizung im Reingasbereich

Da durch Ammoniakfreisetzung nach A) keine Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden muss

NT : Katalysator muss wegen Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ periodisch „ausgeheizt“ werden

C) Pulverförmiger Katalysator als Additiv

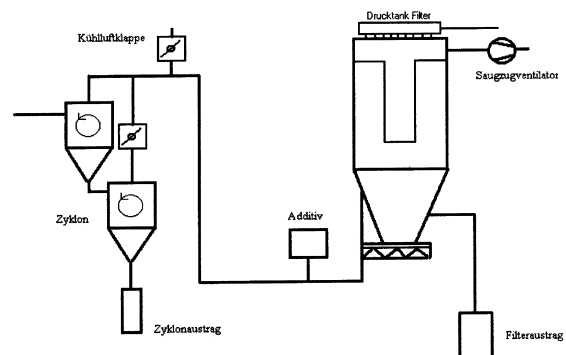
Seit einigen Jahren geistert eine derartige Idee bzw. Verfahren durch die Branche

3) Beschreibung der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage bestand im wesentlichen aus einer Vorentstaubung zur Reduktion der sehr hohen Rohgasstaubfracht von $>100\text{g}/\text{Nm}^3$ auf vertretbare Werte $< 2\text{g}/\text{Nm}^3$.

Einer Kühlluftklappe für den Notfall, um die Filterschläuche schützen zu können.

Der Aufgabestation für die Additivdosierung, dem Gewebefilter mit integrierter Rezirkulation, einer Möglichkeit zur Montage eines Wabenkatalysators im Filter, sowie einem Saugzugventilator.



ETE Litzbauer & Partner KEG 2002

Bild 3 Versuchsanlage schem.

Die Auslegungsparameter für die Anlage waren:

- $V = 250 - 300\text{ Nm}^3/\text{h}$
- $T_{\text{max. Filtereintritt}} = 250^\circ\text{C}$
- Anzahl der FS = 8
- Länge der FS = 2250mm,
- Filterfläche ca. 9m^2

Rohgaswerte:

- $\text{SO}_x = 2500\text{ mg}/\text{Nm}^3$
- $\text{NO}_x = 1000\text{ ppm}$
- Staub vor Vorabscheider $> 100\text{ g}/\text{Nm}^3$

Abreinigungsdruck = 3 – 3,5 bar

4) Ergebnisse

Rohgas / Reingas			Abscheidegrad
SO _x mg/Nm ³	2500	< 50	Bis 98%
NO _x ppm	1000	<500	45 – 55%
NH ₃ Schlupf		< 5	

Tabelle 1 Ergebnisse der Versuchsanlage

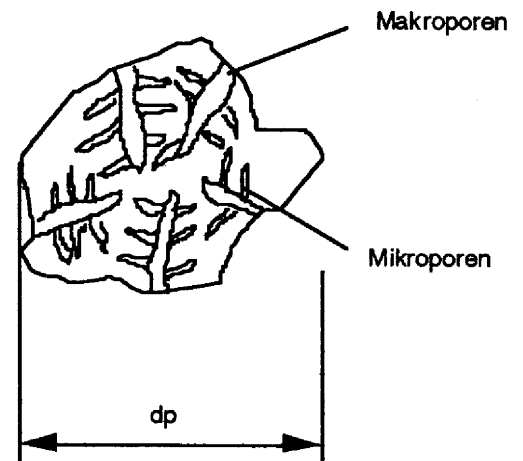


Bild 4 poröser Festkörper

5) Theoretisches Modell

Der relativ geringe Minderungsgrad an NO_x scheint auf den ersten Blick enttäuschend, da jedoch ein Kompromiss in der Betriebstemperatur zur Abscheidung der sauren Komponenten bzw. dem Umsatz des Katalysators vorliegt, ist es verständlich dass die NO_x Minderung geringer sein muss, als beim reinen SCR Verfahren. Ein weiterer Grund ist das Ablaufen von mehreren Reaktionen gleichzeitig, ebenso könnte das Massenverhältnis von 1:25000 – 1:10000 zwischen Katalysatorpulver, Sorptionsmittel und Flugstaub eine Rolle spielen.

Alle emissionsmindernden Reaktionen von der Adsorption, Chemiesorption und Katalyse laufen an porösen Festkörpern ab,

wobei das NH₃ sowie die NO_x den Weg zu den katalytisch wirksamen Oberflächenbereichen erst finden müssen.

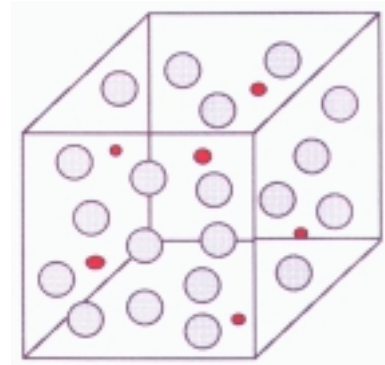


Bild 5 Anordnung im Volumenelement

Letztendlich sind sämtliche Reaktionen diffusionskontrolliert. Eine Erhöhung des Verhältnisses zwischen Kat-Pulver und Sorptionsmittel + Flugstaub auf kurzzeitig bis 1:10 !!! brachte keine wesentliche Verbesserung der NO_x Minderung bei gleicher NH₃ Freisetzung.

6) Einsatzgrenzen / Kosten

NOx Abscheidung: ca. 50%

Kosten des pulverförmigen Katalysators von 15€/kg
Bei einem Einsatz von 15 mg/Nm³ entspricht dies 0,225€1000Nm³.

Der durchschnittliche Sorptionsmitteleinsatz einer trockenen RGR von 1g/Nm³ kostet als Vergleich dazu ohne Entsorgung 0,26€1000Nm³.

VT:

- keine Änderung der Hardwareanlagenkonfiguration
- genehmigungsrechtl. Vorteil
- keine Verlegung des Niedertemperaturkatalysators durch (NH₄)₂SO₄

NT :

- nur 50 % Minderung

Kostenvergleich für 1000 Nm³ Abgas

Annahmen :

NOx Rohgas :	400 mg/Nm ³
Erdgas :	0,36€/m ³
Strom :	0,145€/kWh
NH ₄ Cl :	0,7€/kg
Ammoniakwasser 25% :	0,15€/kg
Ca(OH) ₂ :	0,2€/kg
Rückstandsentsorg.:	0,65€/kg
Kat - Pulver :	15€/kg
Lebensdauer	
Wabenkat :	3 a

E1 = Energiebedarf Verdampfung Ammoniakwasser
E2 = Energiebedarf Druckluftherzeugung für Zerstäubung

E3 = Energiebedarf Wiederaufheizung (140 -> 240 °C)
() Werte mit Energieverschiebesystem (190 -> 240°C)

Betriebskosten (ohne Wartung):

Reduktion mit Gewebefilter		SCR	
Kat	0,225	Kat	0,225
NH ₄ Cl	0,44		-
Ca(OH) ₂	0,085		-
Rückst. (CaCl ₂ ·2H ₂ O)	0,553		-
	-	NH ₃ aus 25 % Ammoniakwasser	0,48
	-	E1	0,015
	-	E2	0,0006
	-	E3	1 (0,5)
	<u>1,303</u>		<u>1,721</u> <u>(1,221)</u>

Investkosten (ohne MSR) :

Reduktion mit Gewebefilter		SCR	
2 unabh. Dosierer NH ₄ Cl Katpulver (im wesentlichen von der Kubatur unabhängig !)	<u>12000</u>	Kat-Gehäuse	<u>?</u> <u>>>12000</u>
		Wiederaufheizung	
		Ammoniakwasserlager	
		Eindüsung Ammoniakwasser	
		Energieverschiebesystem	

7) Resümee

Die vorgestellte Methode zur Minderung von NO_x mittels Gewebefilter ist vor allem zur Nachrüstung von kleinen und mittleren Anlagen geeignet. Vor dem Einsatz sollten alle möglichen Primärmaßnahmen wie die Herabsetzung des O₂-Partialdruckes mittels Abgasrückführung, eine möglichst genaue Einhaltung der Feuerraumtemperatur der Nachbrennkammer bzw. Nachbrennzone (im möglichen unteren Temperaturbereich), ggf. auch Reburning (Beimischung von Brennstoff, in der Regel Erdgas, am Ende der Nachbrennzone) zur Verminderung der NO_x Emissionen ausgeschöpft werden. Die wesentlichen Vorteile liegen in den kaum notwendigen baulichen Maßnahmen und dem Wegfall zusätzlicher Genehmigungen, sowie dem einfachen Handling der verwendeten Substanzen. Der Hauptnachteil ist eine nur 50 % NO_x Minderung und auch für diese Methode gilt :

**Kein Kochrezept =
Fallentscheidung erforderlich !!!**