

Desaktivierung und Regeneration von DeNOx-Katalysatoren

Ruedi Frey

1.	SCR-Konzepte für Energy-from-Waste-Anlagen	382
2.	Mechanismen der Desaktivierung und Vermeidungsstrategien	385
2.1.	Verstopfung durch Staub (physikalische Blockade)	385
2.2.	Schwefelsäurebildung	385
2.3.	Ammoniumbisulfatbildung	387
2.4.	Katalysatorgifte	387
3.	Regeneration von Katalysatoren	388
3.1.	Staubentfernung	388
3.2.	Thermische Regeneration	388
3.3.	Nasschemische Regeneration	390
4.	Schlussfolgerungen	390
5.	Quelle.....	390

Die katalytische Entstickung (Selective Catalytic Reduction) wird seit mehr als zwanzig Jahren im Bereich der thermischen Abfallbehandlung (Energy from Waste, EfW) zur Reduktion von Stickoxiden eingesetzt.

Bei vielen Anlagen wurde die Katalysatoranlage hinter eine bereits bestehende Abgasreinigung nachträglich eingebaut – mit dem Nachteil, dass oftmals das Temperaturniveau von der Sättigungstemperatur eines Nasswäschers auf die Betriebstemperatur des Katalysators wieder angehoben werden musste.

Um die Integration eines Katalysators in das Gesamtkonzept energetisch zu optimieren, wurden deshalb alternative Schaltungen entwickelt und tiefere Betriebstemperaturen angestrebt. Dabei können Desaktivierungen des Katalysators auftreten, deren Ursachen hier ergründet und die möglichen Gegenmaßnahmen erklärt werden sollen.

1. SCR-Konzepte für Energy-from-Waste-Anlagen

High SO_x

Tabelle 1: Betriebsbedingungen einer High SO_x-Schaltung

Schaltung	High SO _x	Bemerkung
Vorgeschaltete Aggregate	Elektrofilter	Standard: 3 Felder
Nachgeschaltete Aggregate	Economizer, nasse oder quasitrockene Abgasreinigung	
Betriebstemperatur	260 bis 300 °C	
Staubkonzentration	< 10, besser < 5 mg/m ³ _N	
SO _x -Konzentration	> 100 mg/m ³ _N	Unkontrolliert, da SO ₂ -Abscheidung erst dahinter
H ₂ O-Konzentration	14 bis 20 Vol.-%	Je nach Abfallzusammensetzung



Bild 1: Beispiel einer High SO_x Schaltung: KVA Thun, Schweiz

Vorteile dieser Schaltung:

- Keine Wiederaufheizung notwendig
- Hohe Energieeffizienz mit nachgeschaltetem Economizer möglich
- restliche Abgasreinigung kann unabhängig von der DeNO_x-Stufe konzipiert werden

Nachteile dieser Schaltung:

- Störungen im E-Filter schlagen direkt durch

Tail end – Wiederaufheizung

Vorteile dieser Schaltung:

- Geringer Schadstoffeintrag, dadurch hohe Betriebssicherheit

Nachteile dieser Schaltung:

- Energiebedarf für Wiederaufheizung

Tabelle 2: Betriebsbedingungen einer Tail-end-Schaltung mit Wiederaufheizung

Schaltung	Tail end Normaltemperatur	Bemerkung
Vorgeschaltete Aggregate	Staub- und Schadgasabscheidung; Wiederaufheizung	Aufheizung mit Wärmetauschern
Nachgeschaltete Aggregate	Ev. Economizer, ev. <i>Polizeifilter</i>	<i>Polizeifilter</i> = Flugstromfilter für minimalste Emissionen
Betriebstemperatur	230 bis 240 °C	Üblich: Enderhitzung mit Dampf ab Kesseltrommel
Staubkonzentration	< 5, besser < 2 mg/m ³ _N	
SO _x -Konzentration	< 10, besser < 5 mg/m ³ _N	
H ₂ O-Konzentration	18 bis 25 Vol.-%	Nach Nasswäscher rel. hoch

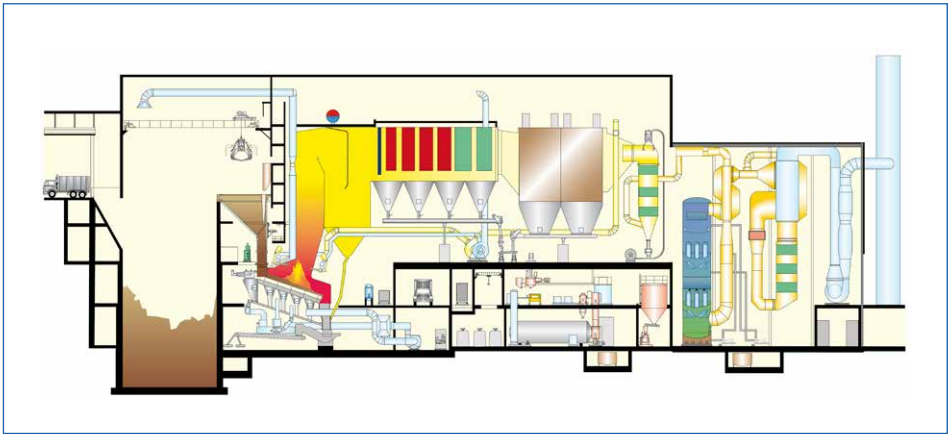


Bild 2: Beispiel einer Tail end Schaltung: UIOM Lausanne (Schweiz)

Tail end – Niedertemperatur

Vorteile dieser Schaltung:

- Geringer Schadstoffeintrag, dadurch hohe Betriebssicherheit
- Energieoptimiert (im Jahresschnitt fällt der Regenerationsbrenner nicht ins Gewicht)

Tabelle 3: Betriebsbedingungen einer Tail-end-Schaltung im Niedertemperaturbereich

Schaltung	Tail end Niedertemperatur	Bemerkung
Vorgeschaltete Aggregate	Staub- und Schadgasabscheidung	Oft kombiniert mit trockener Abgasreinigung (NaHCO ₃)
Nachgeschaltete Aggregate	Ev. Economizer	
Betriebstemperatur	180 °C (Normalbetrieb) bis 320 °C zur Regeneration	Periodische thermische Regeneration
Staubkonzentration	< 5, besser < 2 mg/m ³ _N	
SO _x -Konzentration	< 10, besser < 5 mg/m ³ _N	
H ₂ O-Konzentration	14 bis 20 Vol.-%	Je nach Abfallzusammensetzung

Nachteile dieser Schaltung:

- Temperaturregelung (Kesselaustritt) muss passen (minimal 175 °C, maximal je nach vorgeschalteter Gasreinigung)

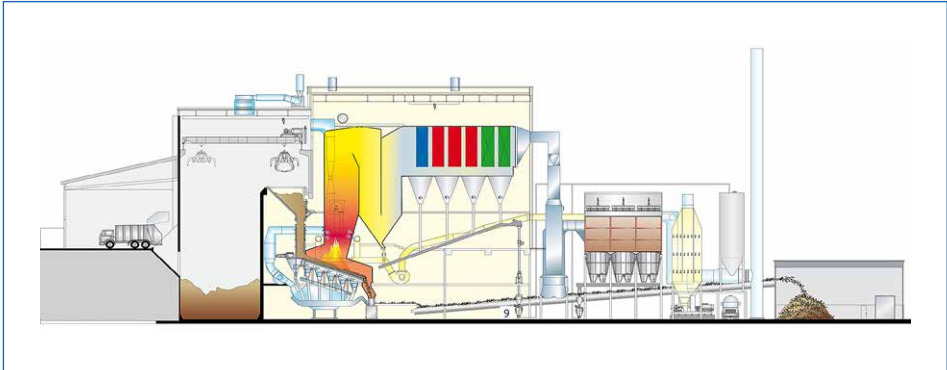


Bild 3: Beispiel einer Tail end Niedertemperatur Schaltung: ASA Zistersdorf (Österreich)

Zwischenschaltung

Tabelle 4: Betriebsbedingungen einer Zwischenschaltung

Schaltung	Zwischenschaltung	Bemerkung
Vorgeschaltete Aggregate	Staub- und Schadgasabscheidung 1. Stufe	Trockene 1. Stufe mit Gewebefilter / NaHCO_3
Nachgeschaltete Aggregate	Economizer, Schadgasabscheidung 2. Stufe	2. Stufe notwendig für Hg-Abscheidung
Betriebstemperatur	225 bis 240 °C	
Staubkonzentration	< 5, besser < 2 mg/m^3_{N}	
SO_x -Konzentration	< 30, besser < 15 mg/m^3_{N}	
H_2O -Konzentration	14 bis 20 Vol.-%	Je nach Abfallzusammensetzung

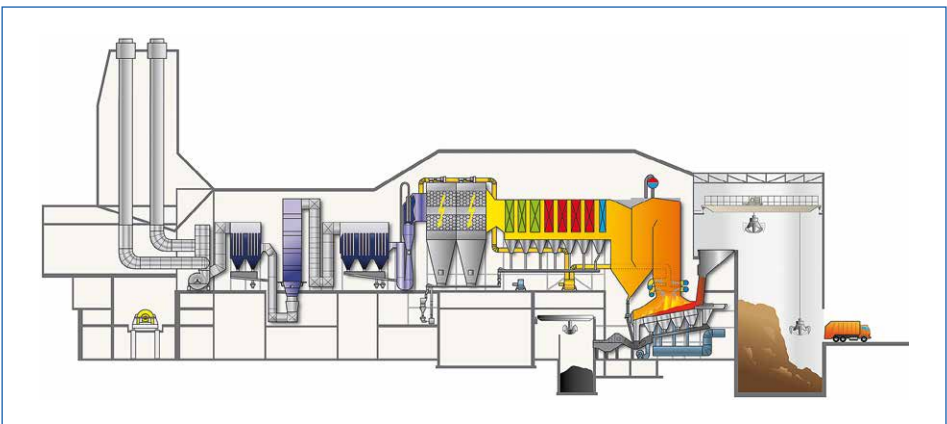


Bild 4: Beispiel einer Zwischenschaltung: KVA Luzern (Schweiz)

Vorteile dieser Schaltung:

- Geringer Schadstoffeintrag, dadurch hohe Betriebssicherheit
- Hohe Energieeffizienz (keine Wiederaufheizung, nur fallende Temperatur von Stufe zu Stufe)

Nachteile dieser Schaltung:

- Temperaturregelung (Kesselaustritt) muss passen (minimal 225 °C, maximal 245 °C)

2. Mechanismen der Desaktivierung und Vermeidungsstrategien

2.1. Verstopfung durch Staub (physikalische Blockade)

Die mechanische Verstopfung durch Staub, z.B. aufgrund einer Fehlfunktion des vorgeschalteten Elektrofilters oder eines Schlauchrisses im vorgeschalteten Gewebefilter, stellt den *einfachsten* Fall dar. Die Staubablagerungen entstehen vorwiegend auf der Anströmseite der ersten (in Gasrichtung) Katalysatorlage. Je kleiner die Wabenöffnungen (pitch), desto eher besteht das Risiko, das sich Waben komplett zusetzen.

Störungen im E-Filterbetrieb können z.B. durch Kohlefasern aus Verbundwerkstoffen ausgelöst werden; Störungen im Gewebefilter können vielfältige Ursachen haben. Meist können solche Störungen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Hilfreich ist eine Staubmessung vor dem Katalysator, um solche Störungen frühzeitig zu erkennen und entsprechend rasch Abhilfe zu schaffen.

2.2. Schwefelsäurebildung

Die Oxidation von SO₂ zu SO₃ sowie die Reaktion von SO₃ zu Schwefelsäure ist eine bekannte Nebenreaktion des Katalysators. Durch das als Reduktionsmittel zugegebene Ammoniak führt dies unterhalb der Bildungstemperatur von Ammoniumsulfat oder -bisulfat (siehe nächster Abschnitt 2.3.) zu einer Salzsäure- und zu einer Blockierung der Poren.

Bei Temperaturen von 230 °C und höher findet keine Desaktivierung durch Ammoniumsulfatbildung statt; die Schwefelsäurebildung stört aber trotzdem: Die Schwefelsäure bewirkt eine Sulfatisierung von Staub oder gasförmigen Komponenten, was zu Anhaftungen führt. Es finden z.B. folgende Reaktionen statt:



Typisch für diesen Mechanismus ist, dass sich Staubschichten auf der Abströmseite der 1. oder 2. Lage und der Anströmseite der 2. oder allenfalls 3. Lage bilden – und nicht auf der Anströmseite am Eintritt der 1. Lage.



Bild 5:

Abströmseite der 2. (mittleren) Lage eines von unten angeströmten High-SO_x-Katalysators; typische Staubagglomerationen durch Sulfatisierungsreaktionen

Staubagglomerate wie Schneeflocken, die sich erst nach der ersten oder zweiten Lage bilden, sind typisch für High-SO_x Schaltungen, können jedoch auch bei klassischen tail-end Schaltungen mit Reststaubemissionen auftreten. Typisch ist, dass diese Stäube praktisch kein Chlorid und kein Ammonium enthalten, jedoch eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen.

Der jeweils hohe Anteil an relativ leichtflüchtigen Elementen (insbesondere Zink und Blei) in solchen Staubagglomeraten deutet darauf hin, dass – je nach Temperatur der vorgeschalteten Staubabscheidung mit Elektrofilter – diese Stoffe auch gasförmig oder als feinste Aerosolpartikel in den Katalysator gelangen. Zinkchlorid beispielsweise hat bei 250 °C einen Partialdruck von etwa $4 \cdot 10^{-7}$ bar – umgerechnet in mg/m³_N sind dies 2,5 mg ZnCl₂ pro m³.

Die Vermeidungsstrategien, die sich aus diesem Bildungsmechanismus herleiten lassen, können in der Praxis oft nicht oder nur unvollständig umgesetzt werden:

- Vermeiden von hohen SO₂-Konzentrationen (bei tail-end Schaltung: Optimierung der SO₂-Absorption)
- Vermeiden von hohen Feuchtegehalten im Abgas (falls möglich), z.B. keine zusätzliche Wassereindüisungen in den Feuerraum oder – bei tail-end Schaltungen mit Nasswäscher – möglichst tiefe Temperaturen im Wäscher durch Wärmeauskoppung
- Optimierte Staubabscheidung im vorgeschalteten Elektrofilter
- Vermeiden von hohen HCl-Konzentrationen (PVC-haltige Abfälle) bei gleichzeitig hohen Einträgen an Schwermetallen (Zink, Blei)

Da diese Faktoren oft nicht oder nur teilweise vermieden werden können, bedarf es insbesondere bei der high-SO_x Schaltung auch einer aktiven und präventiven Staubentfernung durch Rußbläser.

2.3. Ammoniumbisulfatbildung

Im Tieftemperaturbereich (unterhalb etwa 220 °C bei tail-end Schaltungen) befindet man sich im Bereich der Ammoniumsulfat oder -bisulfat (je nach Überschuss an Ammoniak) Bildung. Diese ist reversibel, d.h. bei höheren Temperaturen zersetzt sich Ammoniumsulfat wieder zu Ammoniak und SO₃ resp. Schwefelsäure.

Das Ammoniumsulfat blockiert die aktive Oberfläche des Katalysators und die Zugänge der Poren und führt so zu einer Aktivitätsminderung.

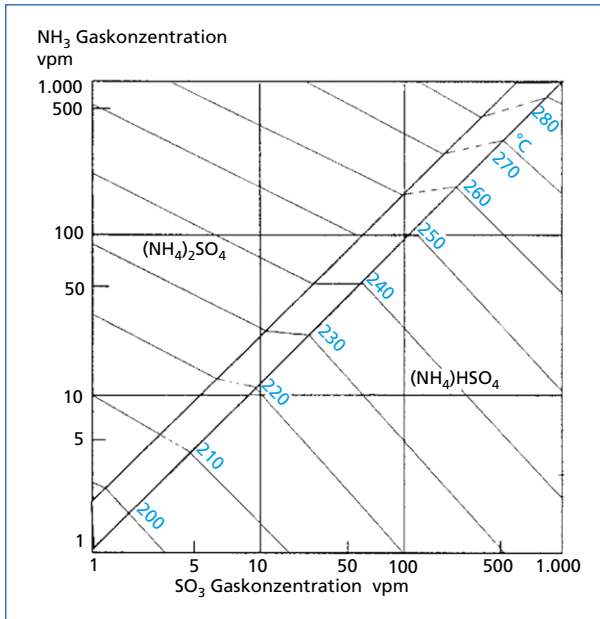


Bild 6:

Bildungsdiagramm von Ammoniumsulfat und -bisulfat in Abhängigkeit der Temperatur und der jeweiligen Gaskonzentrationen an SO₃ und NH₃

Vermeidungsstrategien:

- Erhöhung der Betriebstemperatur (was jedoch der angestrebten energetischen Optimierung zuwiderläuft)
- Reduktion der SO₂-Konzentration auf sehr tiefe Werte (was z.B. bei Katalysatoranlagen mit vorgeschaltetem Festbett-Aktivkoks-Absorber möglich ist)

Da diese beiden Strategien jedoch einen erheblichen Investitions- und Betriebsaufwand bedeuten, wird alternativ eine periodische thermische oder nasschemische Regeneration durchgeführt (Kapitel 3.2. resp. 3.3.).

2.4. Katalysatorgifte

Die aus der Anwendung in Kohlekraftwerken und anderen Industriezweigen bekannten *Vergiftungen* (d.h. nicht reversible Desaktivierung) durch z.B. Arsen wurde in der

Praxis der thermischen Abfallbehandlung nicht beobachtet (oder durch Desaktivierung aufgrund der vorher beschriebenen Vorgänge überschattet). Standzeiten von über fünf Jahren sind auch bei stark belasteten high-SO_x Katalysatormodulen möglich und üblich.

3. Regeneration von Katalysatoren

3.1. Staubentfernung

Die Häufigkeit der Reinigung richtet sich nach der Menge des akkumulierten Staubes. Bei tail-end Schaltungen mit vorgeschaltetem Gewebefilter muss normalerweise gar nicht oder höchstens bei einem Störfall des Schlauchfilters manuell gereinigt werden.

Bei tail-end Schaltungen ohne Schlauchfilter hängt die Häufigkeit vom Reststaub und von den Restemissionen an SO₂ ab; sind diese tief, muss in der Regel nur in der jährlichen Revision oder allenfalls einmal zwischendurch gereinigt werden.

Eine automatisierte Staub-Abreinigung wird nur bei high-SO_x-Schaltungen installiert. Vorteilhaft ist eine Vorwärmung der verwendeten Druckluft der Rußbläser, da damit das Luftvolumen vergrößert (resp. der Druckluftbedarf gesenkt) werden kann und eine lokale Unterschreitung des Taupunktes vermieden wird.

3.2. Thermische Regeneration

Das Prinzip der thermischen Regeneration bei durch Ammoniumsulfatbildung desaktivierten Niedertemperatur-Katalysatoren ist schon länger bekannt und eine Umkehrung des Bildungsmechanismus:



HZI hat das Verfahren der thermischen Regeneration soweit optimiert, dass Emissionsüberschreitungen während des Vorgangs sicher vermieden werden können [1].

Andere Anlagenbauer vermeiden übermäßige Emissionen durch eine Rückführung des (Regenerations-)Abgases vor den Katalysator oder vor den vorgeschalteten Gewebefilter. Dies bedingt jedoch eine Mehrkammer-Bauweise und entsprechenden apparativen Aufwand mit Klappen und Abgaskanälen.

Die Kernpunkte für eine erfolgreiche thermische Regeneration nach dem HZI-Verfahren sind:

- Der Katalysator muss auch während der Regeneration mit NO-haltigem Abgas durchströmt werden – das freigesetzte NH₃ braucht einen Reaktionspartner (NO), andernfalls es unregiert aus dem Katalysator austritt und zu übermäßigen NH₃-Emissionen führt.
- Die Aufheizung darf nur so schnell erfolgen, dass nicht mehr NH₃ freigesetzt wird als NO zur Reaktion zur Verfügung steht; andernfalls muss die Aufheizung verlangsamt oder unterbrochen werden.

- Die Regeneration läuft nach einem programmierten Schrittprogramm mit Rückkoppelung an die Emissionswerte und in einem definierten Zyklus (4 bis 8 mal jährlich, je nach Rahmenbedingungen) ab – warten bis zu steigenden NH_3 -Emissionen aufgrund der Katalysator-Desaktivierung ist die falsche Strategie.



Bild 7:

Flächenbrenner zur periodischen thermischen Regeneration

Das Verfahren Niedertemperatur-Katalysator mit periodischer thermischer Regeneration wurde bisher in zehn EfW-Anlagen erfolgreich eingesetzt.

Die Auslegung des Regenerationsbrenners kann dabei auf Volllastbetrieb oder Teillastbetrieb des Kessels erfolgen; die Gasversorgung kann sinnvoll mit einem lokalen Flüssiggaslager erfolgen, da externe Gasversorger für die periodische relativ hohe Gasmenge hohe Anschlussgebühren verrechnen.

Der Verbleib der neben NH_3 freigesetzten Schwefelsäure wurde auch untersucht.

Katalysator-Proben nach zwei Jahren Betrieb (und 16 Regenerationsvorgängen) wurden im Labor auf ihren Gehalt an Ammoniumsulfat und Schwefelsäure untersucht. Aufgrund der mittleren SO_2 -Emissionen der Anlage konnte zurückgerechnet werden, dass etwa zwanzig Prozent der Schwefelemissionen im Gas vor dem Katalysator als Schwefelsäure

im Katalysator gespeichert werden. Die SO_2 und SO_3 -Emissionen während einer Regeneration wurden nasschemisch untersucht, da normale SO_2 -Emissionsgeräte SO_3 nicht erfassen können.

Die Schlussfolgerungen aus diesen Messungen und der mittlerweile über 10-jährigen Betriebszeit der ersten Anlagen sind:

- Die Konversionsrate SO_2 zu SO_3 ist mit zwanzig Prozent weit höher als von Herstellern (< 5 Prozent) angegeben. Vermutlich hängt dies damit zusammen, dass Katalysatorhersteller in synthetischem (trockenen) Gas ohne NH_3 messen.
- Die gespeicherte Schwefelsäure desorbiert bis zu einer Temperatur von 320 °C nur zu geringen Teilen (weit unter den gültigen Grenzwerten, und ohne Gefahr für nachfolgende Anlagenteile).
- Die akkumulierte Schwefelsäure stört den DeNOx-Prozess nicht und führt auch längerfristig nicht zu einer bleibenden Desaktivierung.

3.3. Nasschemische Regeneration

Statt thermisch können die verbleibenden Ammoniumsulfate resp. die Schwefelsäure auch periodisch ausgewaschen werden. Üblicherweise bedingt dies jedoch einen Ausbau der Katalysatormodule und Transport in einen spezialisierten Betrieb. Da mit dem Waschen ebenfalls aktive Substanzen (v.a. Vanadiumverbindungen) ausgewaschen werden, muss der gewaschene Katalysator nachdotiert werden.

Wichtig ist auch eine vollständige Trocknung, da nasse oder feuchte Module mechanisch nicht stabil sind.

Vorteilhaft gegenüber der in-situ thermischen Regeneration ist, dass andere Verunreinigungen (anhaftender Staub) ebenfalls entfernt werden können; nachteilig ist sicher der erhebliche Aufwand.

4. Schlussfolgerungen

Einen hundertprozentig störungsfreien und gleichbleibend aktiven Katalysator gibt es nur bei einem hohen Aufwand an vorgängiger Gasreinigung und Energie (tiefe Temperatur für Gasreinigung, relativ hohe für den Katalysatorbetrieb).

Ein sinnvoller Kompromiss zwischen Betriebssicherheit und Aufwand ist jedoch möglich, und alle der 4 vorgestellten Schaltungen funktionieren in der Praxis gut. Welches Konzept im Einzelfall vorteilhaft ist, hängt von diversen Randbedingungen ab.

5. Quelle

[1] EP 1 870 155 B1, Regeneration von NT-SCR-Katalysatoren

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Michael Beckmann (Hrsg.):

Energie aus Abfall, Band 14

ISBN 978-3-944310-32-9 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2017
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Sandra Peters, Anne Kuhlo, Janin Burbott-Seidel, Claudia Naumann-Deppe,
Ginette Teske, Gabi Spiegel, Cordula Müller
Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.