

# Probleme bei der Messung von Ammoniak schlupf

Sascha Krüger, Jörg Krüger und Friedrich Karau

1.	Veranlassung.....	383
2.	Wechselwirkungen von Ammoniak mit Abgasbestandteilen .....	384
2.1.	Saure Abgasbestandteile.....	384
2.2.	Feste Abgasbestandteile.....	388
3.	Verhalten von Ammoniak und Ammoniumverbindungen in der trockenen bzw. quasi-trockenen Abgasreinigung .....	390
4.	Zusammenfassung .....	393
5.	Quellen .....	394

## 1. Veranlassung

Die selektive Nicht-Katalytische Reduktion (SNCR-Technik) stellt eine kostengünstige Möglichkeit zur Reduzierung der Stickoxidemissionen von Verbrennungsprozessen dar. Zur Abschätzung des Reduktionspotenzials, das durch SNCR-Technik erreicht werden kann [1, 13] sowie zur Voraussage des Schlupfes existieren diverse Berechnungsansätze [2, 3]. Die zuvor genannten Berechnungsmethoden beinhalten bzgl. der Schlupfvoraussetzung zumeist intrinsische Kinetikansätze. Verfahrenstechnische Parameter, die v.a. die Durchmischung des Reduktionsmittels mit dem Abgas betreffen [12, 13], sind zu finden, stehen jedoch weniger im Fokus, als die zuvor genannten Betrachtungen. Eine entscheidende Größe bei der Beurteilung des SCNR-Prozesses ist neben der einstoffbezogenen Reduktionsleistung der resultierende Schlupf [5]. Schlupf bezeichnet den Anteil an verbleibendem Reduktionsmittel nach der unvollständige Reaktion. Im Allgemeinen wird unter Schlupf gasförmiges Ammoniak im Abgas verstanden.

Der Ort der Schlupfbestimmung befindet sich aus emissionsrelevanter Sicht zumeist im Reingas vor Kamin.

Die Messung des gasförmigen Schlupfes kann auf verschiedene Weisen erfolgen [4]. Es besteht die Möglichkeit direkt im Abgasstrom gasförmiges Ammoniak über Lasermesstechnik zu bestimmen, häufiger wird jedoch die IR-Analytik mit beheizten Messküvetten eingesetzt, bei der die Probegasentnahme über beheizte Gasentnahmefilter und Probeleitungen erfolgt. Die gasberührten Bauteile werden auf Temperaturen von 180 °C erwärmt.

Zusätzlich kann die Schlupfbestimmung nasschemisch erfolgen, wobei hier – wie auch bei der IR-Analytik und der Lasermesstechnik – nur staubfreies Gas analysiert wird. In [4] und [8] wird darauf hingewiesen, dass Ammoniak eine ausgeprägte

Oberflächenadsorptionsneigung aufweist, was einen Einfluss auf die Analytik haben kann. Es wird daher versucht, das Ammoniak katalytisch in eine einfacher zu analysierende Form zu bringen (hier:  $\text{NO}_x$ ) um Adsorptionseffekte zu vermeiden. Auf Adsorptionseffekte wird zu einem späteren Zeitpunkt genauer eingegangen. Des Weiteren wird in [4] und [8] darauf hingewiesen, dass es zu katalytischen Reaktionen von Restsauerstoff mit Ammoniak an Metall- und Nicht-Metall-Partikeloberflächen kommen kann, was zu einer Verringerung der gasförmigen Ammoniakkonzentration führen kann.

Über die Schlupfbestimmung im Reingas hinaus ist die Bestimmung des Schlupfes am Kesselende aus diversen Aspekten von hohem Interesse. Zum einen bietet sich hiermit die Möglichkeit zur Optimierung der SNCR-Regelung. Darüber hinaus ist aus Betriebserfahrungen bekannt, dass erhöhte Ammoniakkonzentrationen am Kesselende Nachteile mit sich bringen, wie z.B.:

- Korrosionen auf Basis von hygroskopischen Ammoniumsalzen im Bereich des Economisers und der Abgasreinigung [5, 6],
- negative Beeinflussung des Fließverhaltens von Reststoffen in der Abgasreinigung aufgrund hygroskopischer Ammoniumsalze,
- unzulässige Ammoniak- bzw. Ammonium-Belastung der Reststoffe bei der Entsorgung/Weiterverwendung [11].

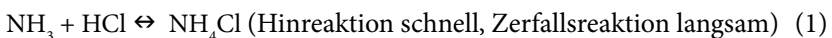
Um die Schlupfbestimmung am Kesselende durchzuführen ist es notwendig, die Wechselwirkungen von Ammoniak mit gasförmigen und festen Abgasbestandteilen zu verstehen. Bekannt ist beispielsweise, dass es – abhängig von der Abgastemperatur und der Konzentration von gasförmigem Ammoniak sowie Chlorwasserstoff – zur Kristallisation von Ammoniumchlorid kommen kann. In dem vorliegenden Beitrag werden diese Wechselwirkungen – ausgehend von Versuchsergebnissen – weitergehend erörtert. Hierbei wird aufgezeigt, dass es durchaus notwendig sein kann – gerade am Kesselende – zwischen einem gasförmigen Schlupf und einem Gesamtschlupf zu unterscheiden. Des Weiteren erfolgt das Aufzeigen weiterer Reaktionen von Ammoniumverbindungen mit z.B. Carbonaten und Siliziumdioxid bei erhöhten Temperaturen im Kesselbereich und den Sorbentien der trockenen bzw. quasi-trockenen Abgasreinigung.

## 2. Wechselwirkungen von Ammoniak mit Abgasbestandteilen

### 2.1. Saure Abgasbestandteile

#### Wechselwirkung mit Chlorwasserstoff (HCl), Bildung von Ammoniumchlorid

Die Reaktion von HCl und  $\text{NH}_3$  verläuft nach Gleichung 1.



Für Reinstoffe existiert ein funktionaler Zusammenhang, nach dem, ausgehend von der Rohgaskonzentration an  $\text{NH}_3$  und HCl, eine Kristallisationstemperatur berechnet werden kann (Bild 1). Hierbei ist zu beachten, dass kein gasförmiges Ammoniumchlorid

existiert, der Feststoff zerfällt in seine Ausgangsprodukte. Weiter ist zu beachten, dass die Kristallisationsreaktion schneller verläuft als die Zerfallsreaktion. Dies liegt darin begründet, dass die Diffusionskoeffizienten in einem Festkörper mehrere Zehnerpotenzen kleiner sind als in einem Gas, die Bildungsreaktion des Ammoniumchlorids jedoch lediglich durch den Zusammenstoß zweier schneller Gasteilchen zustande kommt. Das Diagramm aus Bild 1 zeigt die Kristallisationstemperatur als Funktion des logarithmierten Produktes aus der Ammoniak- und Chlorwasserstoffkonzentration – Reinstoffe, ohne die Anwesenheit anderer Spezies und Feststoffe, d.h. Stäuben. Ab Temperaturen von über 180 °C existiert kein festes Ammoniumchlorid.

Zahlenbeispiel: Für eine Ammoniakkonzentration von 50 mg/Nm<sup>3</sup> und eine HCl-Konzentration von 5.000 mg/Nm<sup>3</sup> im Rohgas (beide Werte wurden *relativ hoch* angesetzt) ergibt sich eine Kristallisationstemperatur von 155 °C. Eine mögliche IR-Gasanalytik mit einer Betriebstemperatur von 180 °C oder eine im Abgasstrom (bei 250 °C Rohgastemperatur) messende Laseranalytik würde theoretisch den tatsächlichen gasförmigen Schlupf messtechnisch erfassen. [10]

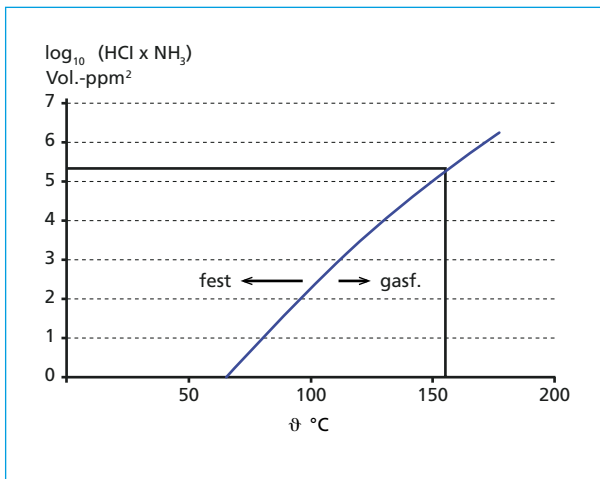


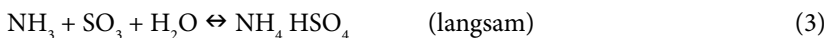
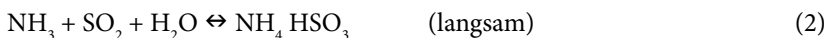
Bild 1:

Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Ammoniumchlorid-Kristallisation

Quelle: McDonald, B., L.; McDannel, M., D.; Hahn, J., L.; Rigo, H. G.; Wheless, E.: Performance of NOx control technologies on three California waste-to-energy facilities. Online verfügbar unter: <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/1990-National-Waste-Processing-Conference-Discussions/1990-National-Waste-Processing-Conference-Disc-26.pdf>

### Wechselwirkung mit Schwefeloxiden (SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>)

Des Weiteren ist bekannt, dass auch SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> mit NH<sub>3</sub> in der Gasphase reagieren (Gleichungen 2 und 3) [7].



Da diese Reaktionen deutlich langsamer ablaufen, als die Reaktion von NH<sub>3</sub> mit HCl und zudem der SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Anteil im Rohgas der Abfall- und EBS-Verbrennung i.d.R. deutlich unter der HCl-Konzentration liegt, ist davon auszugehen, dass die zuvor gezeigte Reaktion von Ammoniak mit HCl stark bevorzugt abläuft.

Von Wechselwirkungen saurer Abgasbestandteile und Ammoniak wird u.a. in [11] berichtet. Die Untersuchungskampagnen, die hier an Steinkohlen-Staubfeuerungsanlagen durchgeführt wurden zeigen, dass sowohl der Chloridgehalt des Brennstoffes, als auch das Konditionieren des Abgases mit  $\text{SO}_3$  (zur Optimierung des Elektrofilters) einen entscheidenden Einfluss auf das Einbinden von Ammoniak in die Flugstäube hat.

### Beobachtungen aus der Praxis

In [9] wurde berichtet, dass bei Versuchen zum alternativen SNCR-Verfahren im MKW-Schwandorf ein Einfluss der HCl-Rohgaskonzentration auf die Ammoniak-Eindüsung beobachtet wurde. Es wurde bereits hier auf die mögliche Bildung von Ammoniumchlorid hingewiesen. Bild 2 zeigt zusammengefasst die Messergebnisse. Die HCl-Rohgaskonzentration wird mittels extraktiver IR-Analytik bestimmt, die Betriebstemperatur der Probegasentnahme und der Messeinrichtung liegt bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Zudem wurde der Schlupf im staubfreien Rohgas nasschemisch bestimmt. Die Gasentnahme zur Schlupfmessung erfolgte am Gasaustritt aus der beheizten IR-Rohgasmesseinrichtung. Die gasförmigen Schlupfwerte lagen mit Konzentrationen zwischen  $2$  und  $5\text{ mg/Nm}^3$  deutlich unter  $10\text{ mg/Nm}^3$ . Ferner wurde in [9] beschrieben, dass keine Beeinflussung auf die gemessene  $\text{SO}_2$ -Konzentration festgestellt werden konnte.

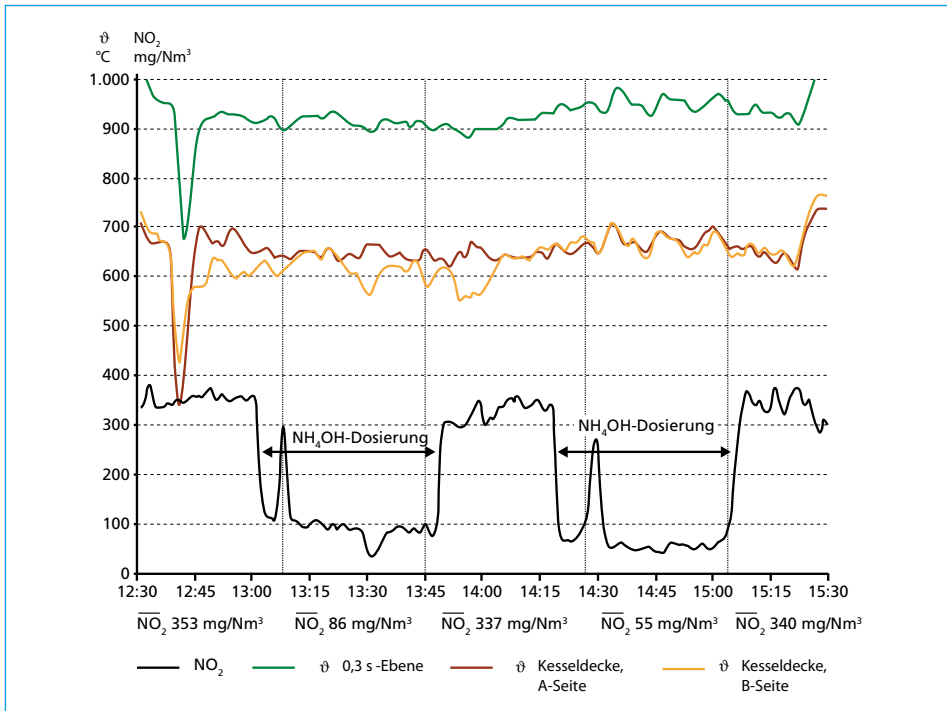


Bild 2: Zusammenstellung der Versuche zum alternativen SNCR-Verfahren im MKW Schwandorf mit fallender HCl-Konzentration bei  $\text{NH}_3$  Eindüsung

Quelle: Krüger, J.; Gotthardt, W.; Rieger, K.; Franke, T.; Krüger, S.: Steigerung der Effizienz von SNCR-Anlagentechnik. Erschienen in: VGB-PowerTech, Band 4, 2012 Seiten 100 bis 105.

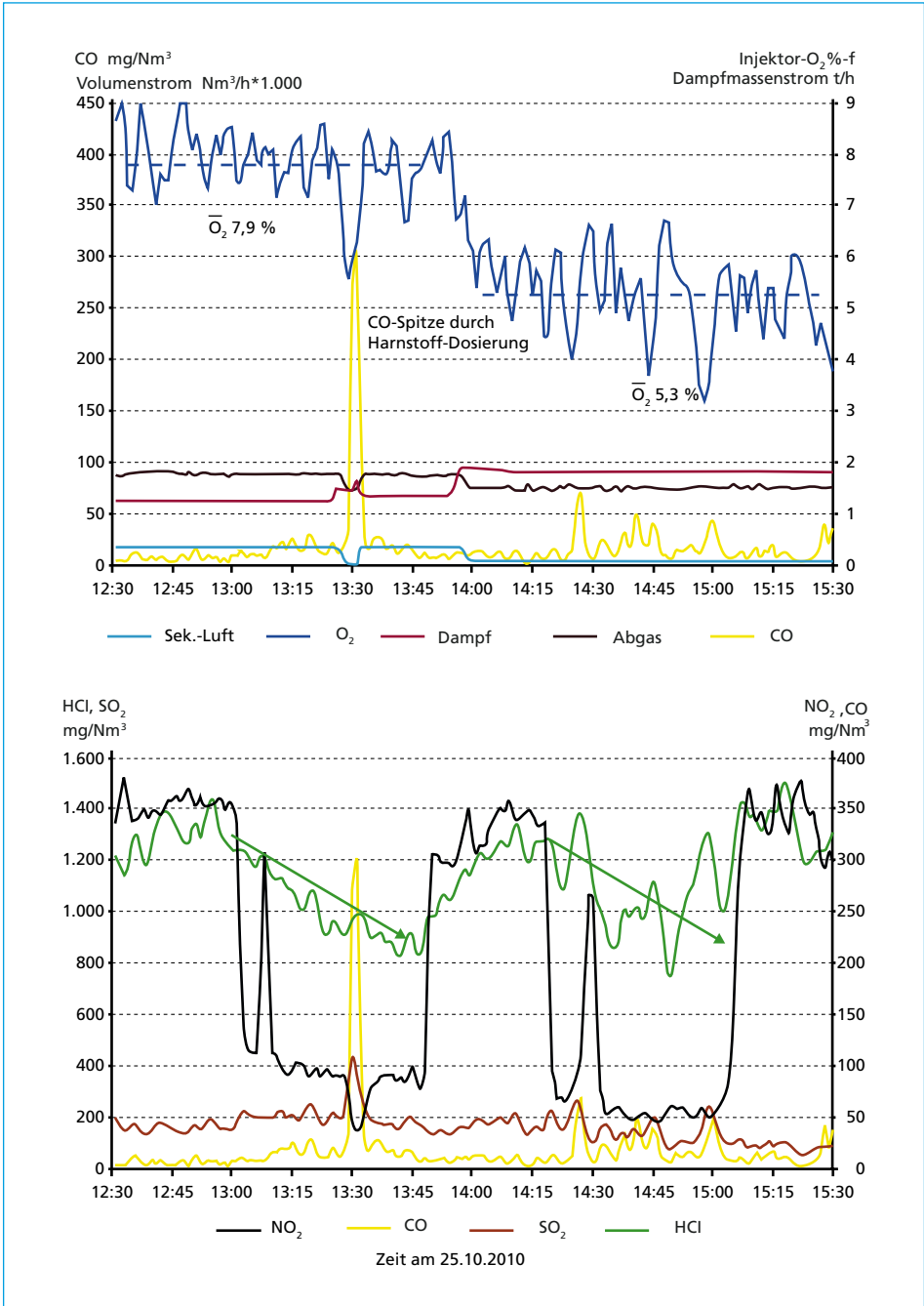


Bild 2: Zusammenstellung der Versuche zum alternativen SNCR-Verfahren im MKW Schwandorf mit fallender HCl-Konzentration bei NH<sub>3</sub> Eindüsung – Fortsetzung

Quelle: Krüger, J.; Gotthardt, W.; Rieger, K.; Franke, T.; Krüger, S.: Steigerung der Effizienz von SNCR-Anlagentechnik. Erschienen in: VGB-PowerTech, Band 4, 2012 Seiten 100 bis 105.

Unter Berücksichtigung des in Bild 1 gezeigten Zusammenhanges hätte bei einer Analysatortemperatur von 180 °C keine nennenswerte Kristallisation von Ammoniumchlorid eintreten dürfen. Der dennoch beobachtete Zusammenhang liefert einen Hinweis auf mögliche Wechselwirkungen zwischen Ammoniak und Chlorwasserstoff, die noch über 180 °C auftreten. In [11] wird z.B. über das thermische Nachbehandeln von Flugaschen mit dem Zweck der Entfernung ungewünschter Ammoniumverbindungen berichtet. Zur thermischen Entfernung von Ammoniumchlorid wird eine Temperatur von 310 °C angegeben. Die deutlich erhöhte Temperatur lässt ebenfalls den Schluss zu, dass auch bei Temperaturen über 180 °C noch festes Ammoniumchlorid vorhanden ist.

Das in der Praxis auftretenden Ammoniumhydrogensulfat könnte möglicherweise über eine nachträgliche Reaktion von Ammoniumchlorid mit Sulfaten – ähnlich einer Sulfatisierung – entstehen.

## 2.2. Feste Abgasbestandteile

### Wechselwirkung mit Feststoffen

Es ist in der Festkörperchemie bekannt, dass besonders Ammoniumverbindungen und auch Ammoniak selbst eine ausgeprägte Neigung zur Absorption an Feststoffen aufweisen. Diese Tendenz ist bei Ammoniak durch die ausgezeichnete Polarisierbarkeit des Moleküls erklärbar, bei Ammonium durch ionische Wechselwirkungen bzw. Säure-Base Wechselwirkungen mit dem Substratmaterial. Daher liegt die Desorptionstemperatur einer Ammoniumverbindung auf einem Feststoff meist erheblich über der Sublimationstemperatur der entsprechenden reinen Ammoniumverbindung.

Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei polaren, ionischen Oberflächen wie z.B. Carbonaten. Auf Wechselwirkungen zwischen Ammoniak und Oberflächen wird auch in [4] hingewiesen.

### Staubanalysen im Rohgas

Bei weiteren Versuchen zum alternativen SNCR-Verfahren erfolgte die Entnahme von gas- und staubförmigen Proben an zwei Positionen – vor und nach Economiser – des Abgasweges. Die Abgastemperaturen vor Economiser lagen bei etwa 420 °C, nach Economiser bei etwa 250 °C. Die Staubproben weisen Anteile an Ammoniak und/oder Ammoniumverbindungen auf.

Die Staubproben wurden zunächst IR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurden die Proben in einem Mörser mit KBr (Kaliumbromid) fein verrieben und anschließend zu Tabletten mit einem Zentimeter Durchmesser gepresst. An diesen Tabletten wurde die IR-Transmission nach Nullpunktkorrektur bestimmt. Dabei konnte die Anwesenheit von Ammonium in beiden Proben - vor und nach Economiser - anhand der charakteristischen IR-aktiven Transmissionsbanden nachgewiesen werden. Die Probe, welche vor dem Economiser genommen wurde, wies zudem charakteristische Schwingungsmoden auf, die die Anwesenheit von Carbonaten belegen. Dies ist nicht weiter unüblich, da Carbonate häufig Bestandteil von Aschen sind. Im Unterschied zu vielen anderen

Nachweisverfahren kann mittels der Infrarotspektroskopie zwischen den verschiedenen Erscheinungsformen von Stickstoff in Staubproben unterschieden werden. So kann hier beispielsweise ausgeschlossen werden, dass Nitrate im Staub vorliegen.

Vielmehr ist unter Kenntnis der Reaktionsbedingungen in der Feuerung und der Nachbehandlung der Abgase davon auszugehen, dass der Hauptanteil des Stickstoffs als Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) bzw. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) vorliegt und damit aus unverbrauchtem Ammoniak der  $\text{NO}_x$ -Reduktion stammt. Des Weiteren wurde der Gesamtstickstoffgehalt der Proben auf chemischem Wege bestimmt. Dabei zeigte sich, dass der Stickstoffgehalt des Staubes nach dem Economiser etwa doppelt so hoch ist wie davor. Dies ist mit der höheren Adsorptionstendenz der Ammoniumverbindungen mit sinkender Temperatur in Einklang zu bringen und steht in Übereinkunft zum hier postulierten Mechanismus.

Es sei hier weiterhin erwähnt, dass die Infrarotspektroskopie bei vielen Systemen eine vergleichende Quantifizierung gestattet. Dazu werden üblicherweise Eichkurven für ein System aufgestellt, aus denen sich die jeweiligen Gehalte zumindest gut abschätzen lassen.

In Bild 3 ist beispielsweise die sog.  $\nu_2$ -Schwingung bei  $1.625 \text{ cm}^{-1}$ , die neben den Banden bei  $1.155$  und  $1.116 \text{ cm}^{-1}$  die Anwesenheit von Ammonium/Ammoniak belegen, klar zu erkennen. Das Dublett bei  $1.475$  und  $1.424 \text{ cm}^{-1}$  sowie die Bande bei  $877 \text{ cm}^{-1}$  sind beide Grundschwingungen des Carbonations und zeigen hier die Anwesenheit von Carbonaten.

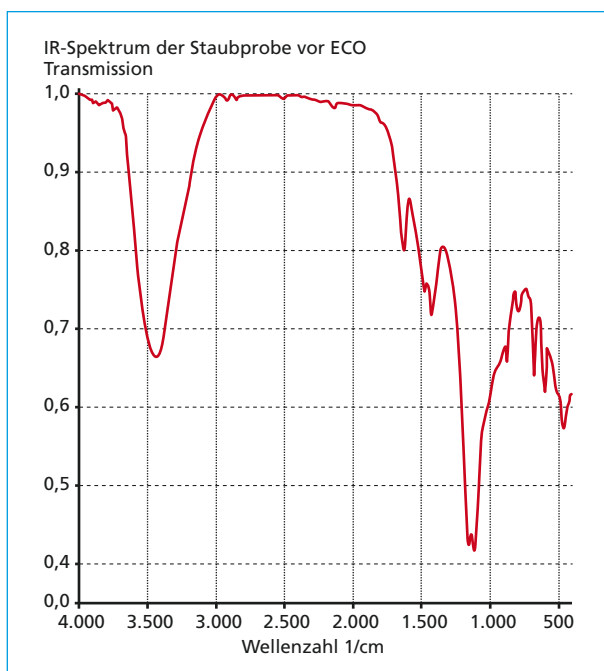


Bild 3:

IR-Spektrum der Staubprobe vor ECO

In Bild 4 ist das IR-Spektrum der Probe nach Economiser dargestellt. Klar zu erkennen ist beispielsweise die sog.  $\nu_2$ -Schwingung bei  $1.625 \text{ cm}^{-1}$ , die neben den Banden bei  $1.155$  und  $1.116 \text{ cm}^{-1}$  die Anwesenheit von Ammonium bzw. Ammoniak belegen. Hinweise auf Carbonate gibt es hier nicht. Es wäre zu erwarten gewesen, dass bei den niedrigeren

Rohgastemperaturen nach Economiser der Anteil an Carbonaten höher ist, als bei den höheren Rohgastemperaturen vor Economiser. Die durchgeführten Probenahmen erfolgten jedoch nicht zeitgleich, was eine unterschiedliche Rohgaszusammensetzung aufgrund unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzung zur Folge haben kann. Des Weiteren wurden nur Tastversuche durchgeführt, eine Versuchsserie steht noch aus.

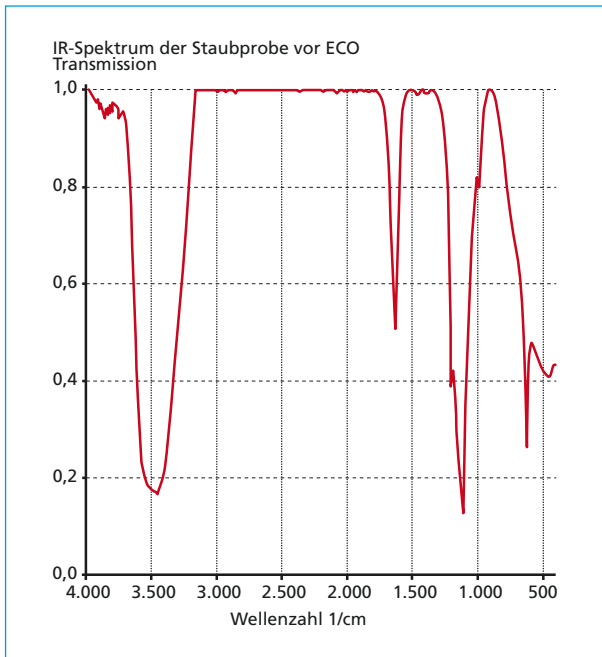


Bild 4:

IR-Spektrum der Staubprobe nach ECO

Fazit der Analytik mit Hinblick auf die Schlupfbestimmung im staubfreien Rohgas nach Kessel:

Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass Temperaturen von 180 °C im Rohgas nicht ausreichen, um eine repräsentative Gesamtschlupfbestimmung messtechnisch zu erfassen. Ammoniak bzw. Ammoniumverbindungen liegen teilweise in gebundener Form vor, d.h. eine staubfreie Probe des gasförmigen Ammoniaks hat nur bedingte Aussagekraft über den Ammoniakschlupf, da ein Teil des Schlupfes am Staub gebunden ist. Die Abgastemperatur sollte zur Gesamtschlupfbestimmung auf jeden Fall höher als 400 °C sein.

### 3. Verhalten von Ammoniak und Ammoniumverbindungen in der trockenen bzw. quasi-trockenen Abgasreinigung

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, liegt ein Teil des Ammoniaks am Kesselende für die gasförmige Ammoniakmesstechnik *unsichtbar* vor. Im Folgenden soll aufgezeigt werden, welche Reaktionen der Ammoniumverbindungen mit Sorbentien der trockenen und quasi-trockenen Abgasreinigung auftreten können und was die



Folgen davon sein können. Bild 5 zeigt das Schlupfergebnis eines Versuches aus einer Haus- und Gewerbemüllverbrennungsanlage. Die Abgasreinigung der Verbrennungsanlage ist mit einem Sprühdadorber sowie einem Flugstromreaktor mit einem nachgeschalteten Gewebefilter ausgerüstet. Die Entstickung erfolgt über SNCR-Technik.

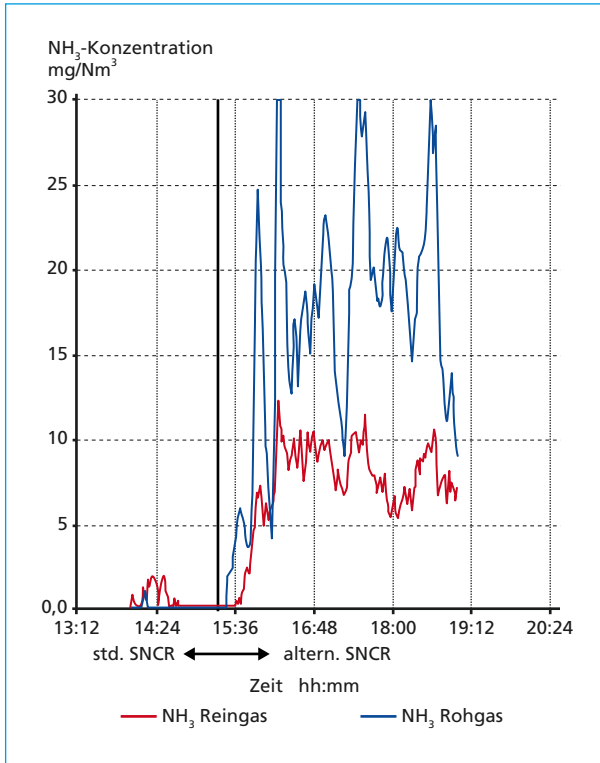


Bild 5:

NH<sub>3</sub>-Rein- und Rohgaskonzentration bei Einsatz der alternativen SNCR-Technik

Um etwa 15:30 erfolgte das Umschalten der standardmäßig installierten SCNR auf die in [9] beschriebene alternative SNCR-Technik. Die alternative SNCR-Technik wurde als Versuch mit *Hand-Regelung* betrieben. Da die Startmenge an Ammoniak zu hoch gewählt wurde, ergibt sich ein erhöhter Schlupf. Wie das Diagramm aus Bild 5 zeigt, sind die von der Reingasmessung ermittelten Werte deutlich höher als die Werte der Rohgasmessung. Zudem ist bei der Rohgasmessung eine längere Totzeit zu beobachten als bei der Reingasmessung. Sowohl der zeitliche Verzug als auch die niedrigeren Rohgas-Ammoniakkonzentrationen lassen sich folgendermaßen erklären:

Am Kesselende kommt es zu den im vorigen Abschnitt beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Ammoniak und sauren Bestandteilen bzw. Stäuben (reaktiven Metall- und Nichtmetalloberflächen). Diese Wechselwirkungen sind ursächlich für ein verzögertes und zu niedriges Messsignal der gasförmigen Schlupfmessung am Kesselende.

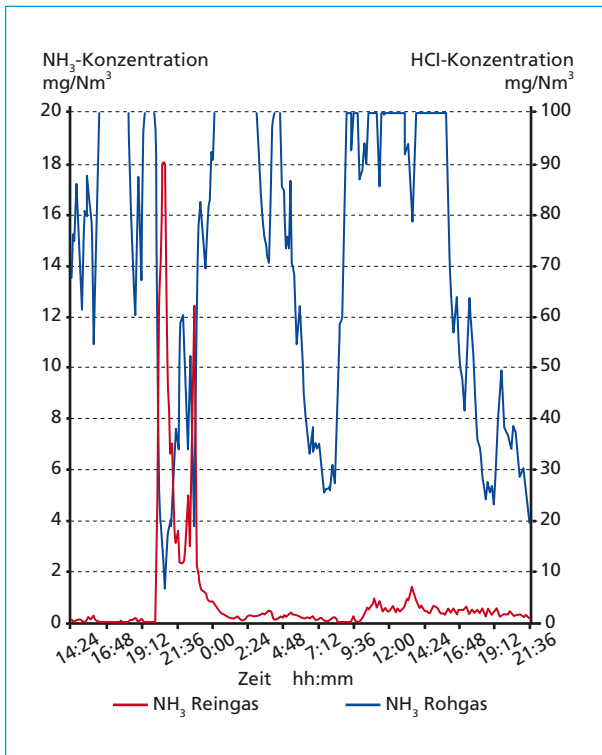
In der trockenen bzw. quasi-trockenen Abgasreinigung kommen die ammoniumhaltigen Stäube – egal ob Ammoniumchlorid oder oberflächlich adsorbierter Ammoniak – in Kontakt mit starken Basen. Diese starken Basen z.B.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,

$\text{NaHCO}_3$  o.ä. führen zu einer Freisetzung der schwachen Base (Ammoniak, bzw. die entsprechende Ammoniumverbindung) aus ihren Verbindungen. D.h. nach der trockenen bzw. quasi-trockenen Abgasreinigung wird das Ammoniak für die gasförmige Ammoniakmessung wieder *sichtbar*.

Da die Masse des Reststoffes in der Abgasreinigung – bezogen auf die mögliche Ammoniakfracht – sehr groß ist, werden bilanztechnische Änderungen des Schlupfes – stöchiometrischer Überschuss oder Mangel – messtechnisch stark verzögert im Reingas angezeigt. Diese Informationen sind damit nur beschränkt geeignet, um das SNCR Verfahren regelungstechnisch zu optimieren.

### Einfluss erhöhter saurer Anteile im Reingas

Erhöhte Chlorwasserstoff- und/oder Schwefeloxidkonzentrationen im Rohgas, die unter Umständen einen entsprechenden Anstieg im Reingas zur Folge haben, führen dazu, dass Ammoniak und ammoniumhaltige Salze im Reststoff verstärkt gebunden bzw. nicht freigesetzt werden. Bild 6 zeigt die Ammoniak- und Chlorwasserstoffkonzentration im Reingas. Im Einsatz ist auch hier wieder die alternative SNCR-Technik in *Hand-Regelung*, was die schwankenden  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen im Reingas erklärt. Kommt es rohgasbedingt zu einem Anstieg der Chlorwasserstoffkonzentration im Reingas, fällt der gemessene gasförmige Ammoniak schlupf prompt ab. Die über die alternative SNCR-Technik eingesetzte Ammoniakmenge blieb während des gezeigten Zeitraumes stabil. Fällt die Chlorwasserstoff-Reingaskonzentration wieder ab, so steigt der gasförmige Schlupf wieder an. Der in Bild 6 gezeigte Effekt kann dadurch erklärt werden, dass sich nach Gleichung 1 festes Ammoniumchlorid bildet, das bei der Gasprobenahme abgeschieden wird.



gasförmige Schlupf wieder an. Der in Bild 6 gezeigte Effekt kann dadurch erklärt werden, dass sich nach Gleichung 1 festes Ammoniumchlorid bildet, das bei der Gasprobenahme abgeschieden wird.

Bild 6:

Zusammenhang zwischen Chlorwasserstoff und gasförmigem Schlupf im Reingas

Wie in Abschnitt 2.1. dargestellt, kann das gasförmige Ammoniak mit Schwefeloxiden reagieren. Das Diagramm aus Bild 7 zeigt, dass ein Anstieg der Schwefeldioxidkonzentration (Beginn des Anstieges um 9:36, Ende des Anstieges um 10:30) die Ammoniakkonzentration beeinflusst. Ein weiteres Beispiel (Beginn des Anstieges um 11:05, Ende des Anstieges um 11:30) zeigt ebenfalls die dargestellte Wechselwirkung. Die Reaktionen von Schwefeloxiden mit Ammoniak laufen nicht nur – wie in Abschnitt 2.1. dargestellt – langsamer ab als die Reaktion von Ammoniak mit Chlorwasserstoff. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind auch deutlich höhere Schwefeloxid- und Ammoniakkonzentrationen notwendig – verglichen zur Reaktion mit Chlorwasserstoff – um den Einfluss der Reaktion *messtechnisch sichtbar* zu machen.

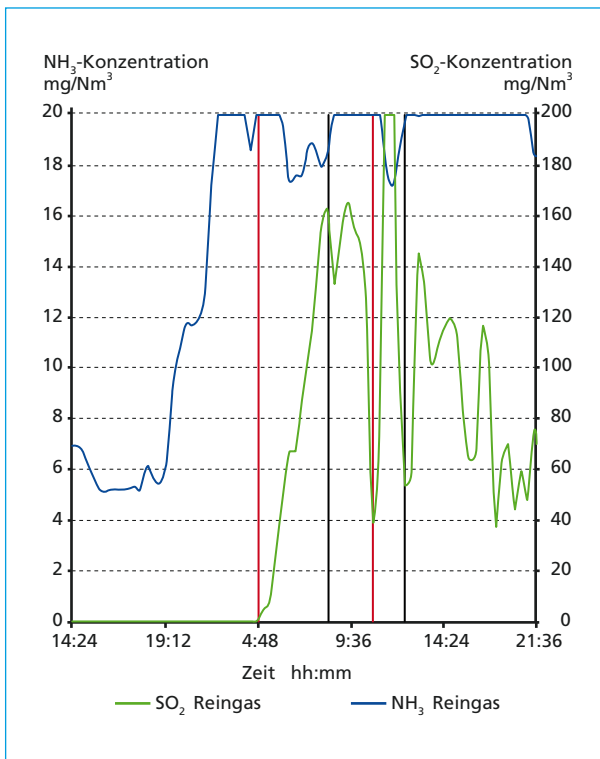


Bild 7:

Zusammenhang zwischen Schwefeldioxid und gasförmigem Schlupf im Reingas

## 4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Messung des gasförmigen Ammoniakslupfes nach Kessel nicht ohne weiteren Aufwand möglich ist, da der Schlupf zum Teil auch bei Temperaturen von über 400 °C als Feststoff bzw. an Feststoff gebunden vorliegt. Darüber hinaus können katalytische Effekte die Ammoniakkonzentration verfälschen. Weiter wird festgestellt, dass in der trockenen und quasi-trockenen Abgasreinigung das in Ammoniumverbindungen vorliegende Ammoniak durch starke Basen teilweise wieder freigesetzt wird. Eine messtechnische Erfassung ist dann wieder möglich,

allerdings kann auch bei erhöhten sauren Anteilen im Reingas der gasförmige Schlupfwert verfälscht werden. Zudem kommt es verfahrensbedingt zu einer verzögerten Indikation des Schlupfes bei der Messung nach der Abgasreinigung.

Im Rahmen von Optimierungsversuchen zum alternativen SNCR Verfahren wurde erkannt, dass Temperaturen von 180 °C nicht ausreichen, um eine repräsentative Schlupfbestimmung im staubfreien Rohgas durchzuführen. Die Schlupfbestimmung des gasförmigen Schlupfes im Rohgas nach Kessel muss bei Temperaturen von über 400 °C durchgeführt werden. Alternativ müsste eine Aufbereitung des staubbeladenen Rohgases erfolgen, um den Gesamtschlupf zu bestimmen.

Eine Schlupfbestimmung im staubfreien Reingas nach der trockenen bzw. quasitrockenen Abgasreinigung ist möglich. Hier muss jedoch von einer relativ langen Verzögerungszeit sowie bei geringfügig erhöhten HCl und SO<sub>2</sub> Reingaskonzentrationen (im zulässigen Bereich) von Messfehlern ausgegangen werden, die eine regelungstechnische Nutzung des Messsignals negativ beeinflussen.

## 5. Quellen

- [1] Beckmann, M.; Wen, T.; Gleis, M.: Techniken und Entwicklungspotenziale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen – Leistungsfähigkeit, Kosten und Energieverbrauch. Erschienen in *Energie aus Abfall*, TK Verlag, Neuruppin, Vol. 9, Seiten 591 bis 598.
- [2] Brouwer, J.; Heap, M.P.; Pershing, D.W.; Smith, P.J.: A Model for Prediction of Selective Non-Catalytic Reduktion of Nitrogen Oxides by Ammonia, Urea and Cyanuric Acid with Mixing Limitations in the Presence of CO. Reaction Engineering International, 26. International Symposium on Combustion, Juni 1996, Neapel.
- [3] Cremer, M.A.; Montgomery, C.J.; Wang, D.H.; Heap, M.P.; Chen, J.-Y.: Development and Implementation of Reduced Chemistry for Computational Fluid Dynamics Modelling of Selective Non-Catalytic Reduction. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 28, Erscheinungsjahr 2000, Seiten 2.427 bis 2.434.
- [4] Fridell, E.; Stehen, E.: Ammonia Slip Measurement on Ships with NO<sub>x</sub> converters. A Study of Different Techniques. Swedish Environmental Research Institute, 2008.
- [5] Dittrich, R.: Technische Umsetzung von SNCR-Verfahren mit dem Ziel der maximalen NO<sub>x</sub>-Reduzierung – Möglichkeiten und Grenzen -. Erschienen in: *Energie aus Abfall*, Band 9; Herausgeber: K. J. Thomé-Kozmiensky, 2012.
- [6] Herzog, T.; Müller, W.; Spiegel, W.; Brell, J.; Molitor, D.; Schneider, D.: Korrosion durch Taupunkte deliqueszente Salze im Dampferzeuger und in der Rauchgasreinigung. Erschienen in: *Energie aus Abfall*, Band 9; Herausgeber: K. J. Thomé-Kozmiensky, 2012.
- [7] Hollemann, A.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Verlag: Gruyter; Auflage: 101., verb. u. stark erw. A. (1995).
- [8] Kassman, H.; Amand, L.-E.: Secondary Effects in Sampling Ammonia in the Combustion Chamber of a CFB Boiler. Erschienen auf dem 42<sup>nd</sup> International Energy Agency – Fluidized Bed Cibversion (IEA – FBC) Meeting, Sidney, Canada, Mai 2001.
- [9] Krüger, J.; Gotthardt, W.; Rieger, K.; Franke, T.; Krüger, S.: Steigerung der Effizienz von SNCR-Anlagentechnik. Erschienen in: *VGB-PowerTech*, Band 4, 2012 Seiten 100 bis 105.
- [10] McDonald, B., L.; McDannel, M., D.; Hahn, J., L.; Rigo, H. G.; Wheless, E.: Performance of NO<sub>x</sub> control technologies on three California waste-to-energy facilities. Online verfügbar unter: <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/1990-National-Waste-Processing-Conference-Discussions/1990-National-Waste-Processing-Conference-Disc-26.pdf>

- [11] O'Conner, D.: Investigation of Ammonia Adsorption on Fly Ash and Potential Impacts of Ammoniated Ash – Final Report. TR-113777, EPRI – Electric Power Research Institute, 1999.
- [12] Oliva, M.; Alzueta, M.U.; Millera, A.; Bilbao, R.: Theoretical Study of the Influence of Mixing in the SNCR Process. Comparison with Pilot Scale Data. *Chemical Engineering Science* 55, 2000, Seiten 5.321 bis 5.332.
- [13] Villani, K.; De Greef, J.; Goethals, J.; Montauban, I.; van Langenhove, H.: Exploring the Performance Limits of Non-Catalytic DE-NOx in Waste to Energy Plants. 4. International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venedig 2012.

# Immissionsschutz



## Immissionsschutz, Band 1

Karl J. Thomé-Kozmiensky  
Michael Hoppenberg

Erschienen: 2010  
ISBN: 978-3-935317-59-7  
Hardcover: 632 Seiten  
Preis: 40,00 EUR

## Immissionsschutz, Band 2

Karl J. Thomé-Kozmiensky  
Matthias Dombert • Andrea Versteyl  
Wolfgang Rotard • Markus Appel

Erschienen: 2011  
ISBN: 978-3-935317-75-7  
Hardcover: 593 Seiten  
Preis: 40,00 EUR

## Immissionsschutz, Band 3

Karl J. Thomé-Kozmiensky  
Andrea Versteyl • Stephanie Thiel  
Wolfgang Rotard • Markus Appel

Erschienen: 2012  
ISBN: 978-3-935317-90-0  
Hardcover: 664 Seiten  
Preis: 40,00 EUR

## Immissionsschutz, Band 4

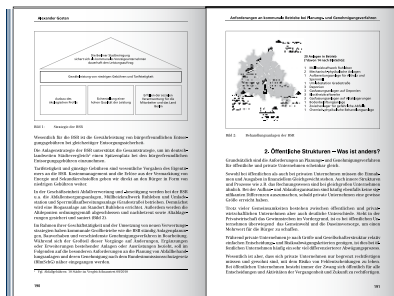
Karl J. Thomé-Kozmiensky  
Margit Löschau

Erschienen: 2014  
ISBN: 978-3-944310-16-9  
Hardcover: 450 Seiten  
Preis: 40,00 EUR

**100.00 EUR**  
statt 160.00 EUR

## Paketpreis

Immissionsschutz, Band 1 • Immissionsschutz, Band 2  
Immissionsschutz, Band 3 • Immissionsschutz, Band 4



Bestellungen unter [www.vivis.de](http://www.vivis.de)  
oder

Dorfstraße 51  
D-16816 Nietverder-Neuruppin  
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10  
E-Mail: [tkverlag@vivis.de](mailto:tkverlag@vivis.de)

**vivis**  
TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

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, Margit Löschau (Hrsg.):

**Immissionsschutz, Band 4**

**– Recht – Anlagenbetrieb und -optimierung – Emission –**

ISBN 978-3-944310-16-9 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2014

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Ginette Teske, Sandra Peters, Berenice Gellhorn, Carolin Bienert, Cordula Müller

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München 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 Funksendung, 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.