

Stikstofoxiden - deel 2

In een vorige bijdrage (Nieuwsbrief Milieutechnologie editie oktober 2007) over stikstofoxiden werden de effecten van deze moleculen beschreven en werd stilgestaan bij de parameters die de vorming van stikstofoxiden tijdens de verbranding van fossiele brandstoffen beïnvloeden. Hieruit bleek ondermeer dat NO_x-vorming tijdens verbrandingsprocessen voornamelijk sterk toeneemt bij stijgende temperatuur en toenemende hoeveelheid zuurstof (d.i. stijgende λ -factor).

In deze bijdrage worden enkele technieken toegelicht om de emissie van NO_x te reduceren. Er zijn een aantal mogelijkheden voor NO_x-emissiereductie, waarbij een onderscheid dient gemaakt tussen primaire (verbrandingstechnische) en secundaire (end-of-pipe rookgasbehandeling) maatregelen. In wat volgt worden enkele maatregelen toegelicht. Voor een meer gedetailleerd overzicht wordt ondermeer verwezen naar de BBT-studie voor stookinstallaties en stationaire motoren (Vito, 2002).

► Primaire maatregelen

Deze maatregelen hebben voornamelijk betrekking op een verlaging van de vlamtemperatuur (vb. rookgascirculatie, koelmiddelinjectie, lean burn), een stadiumgewijze toevoeging van verbrandingslucht (air staging) of een oordeelkundige modificatie van het branderconcept met vermijding van hot spots (lage NO_x-brander, dry low NO_x). Bemerkt dat deze technieken soms ernstige nadelige effecten hebben op andere parameters. Zo geeft koelmiddelinjectie (water of stoom) bij stationaire bronnen een verdubbeling tot verviervoudiging van de CO-emissie. Enkele primaire maatregelen worden hieronder kort toegelicht.

Recirculatie van verbrandingsproducten

Hierbij worden relatief koude verbrandingsproducten teruggevoerd naar het primair vlamfront, wat aanleiding geeft tot vlamkoeling. De verbrandingsproducten bevatten bovendien weinig zuurstof zodat de vorming van NO_x wordt tegengegaan. Niet alleen in stationaire bronnen maar ook in sommige voertuigen wordt deze techniek toegepast (dit zou wel resulteren in snelle verontreiniging van de smeeroilie). NO_x-reducties van 20 tot 80% worden gerapporteerd.

Getrapte verbranding

In een eerste zone wordt het geheel van de brandstof gemengd met een deel van de verbrandingslucht, waarbij het gas gedeeltelijk verbrand wordt (λ -factor < 1, wat de vorming van NO_x bevordert). De verbranding wordt vervolledigd in een tweede zone met grote lucht overmaat. Hierdoor ligt de temperatuur in deze zone lager, waardoor de bijkomende vorming van NO_x wordt beperkt.

Katalytische verbranding

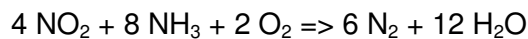
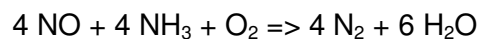
Hierbij wordt geen vlam gebruikt. Methaan reageert met zuurstof aan het oppervlak van een katalysator waardoor de verbrandingsreactie kan verlopen bij lage temperatuur en met zeer lage NO_x-emissies tot gevolg (0 - 10 mg/kWh).

► Secundaire maatregelen

SNCR en SCR

Dit zijn de technieken waar de NO_x door chemische reactie selectief wordt afgebroken. Deze selectieve technieken zijn gebaseerd op de gerichte reductie van NO_x met een reductans, al dan niet in aanwezigheid van een katalysator.

Bij **SNCR** (selectieve niet-katalytische reductie) wordt ammoniak (temperatuur 930 - 980 °C) of ureum (temperatuur 950 - 1050 °C) als reductans gebruikt (± 570 kg NH_3 /ton verwijderde NO_x). De chemische reacties die plaatsgrijpen zijn:



De locatie/temperatuur van injectie is belangrijk aangezien bij te hoge temperatuur ammoniak omgezet wordt tot NO_x , terwijl bij te lage temperaturen NH_3 -slib optreedt. Over het algemeen worden verwijderingsrendementen van $\pm 50\%$ gehaald met SNCR. Veelal moet een overmaat NH_3 worden gedoseerd (stoichiometrische verhouding tussen 1,5 en 2,8)

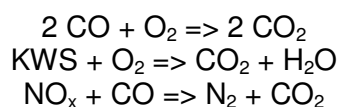
Bij **SCR** (selectieve katalytische reductie) treden dezelfde reacties op als bij SNCR, maar dit kan bij een lagere temperatuur door de aanwezigheid van een katalysator. Hier wordt als reductans meestal ammoniak gebruikt (± 370 kg NH_3 /ton verwijderde NO_x) aangezien de verdampingstemperatuur van ureum ± 400 °C bedraagt. Als katalysator wordt een drager met V_2O_5 , TiO_2 en/of WO_3 gebruikt. Als bijkomend voordeel van SCR geldt de bewezen verwijdering van dioxines bij inpassing van de gepaste oxidatieve elementen in de katalysator. Het ammoniakverbruik is hier beduidend lager dan bij SNCR (stoichiometrische verhouding 1).

Ook hier is de locatie/temperatuur van injectie van belang aangezien bij te hoge temperatuur ondermeer oxidatie van NH_3 optreedt, terwijl bij te lage temperaturen ammoniumsulfaat wordt gevormd dat zich kan afzetten op het oppervlak van de katalysator. Ook stof kan de werking van de katalysator nadelig beïnvloeden. Over het algemeen worden met SCR verwijderingsrendementen gehaald van 80 tot 90%. De totale berekende kost voor het gebruik van deze technieken in een stookinstallatie bedraagt 500 - 1000 EUR/ton NO_x voor SNCR en 3000 - 4000 EUR/ton NO_x voor SCR.

Ook voor voertuigen met dieselmotor (waar de driewegkatalysator niet werkt) kan SCR worden toegepast (vloeibare ureum als reductans). Voor lichte vrachtwagens worden eerder NO_x -adsorbers (opslagkatalysator) gebruikt. Hierbij wordt het NO_x in de katalysator opgeslagen totdat de samenstelling van het uitlaatgas tijdelijk verrijkt wordt en het NO_x gereduceerd wordt tot stikstofgas.

De driewegkatalysator (NSCR)

In tegenstelling tot de selectieve NO_x -technieken zorgt de driewegkatalysator (in de voertuigen met benzinemotor) zowel voor een verwijdering van NO_x , als voor een eliminatie van onverbrande KWS en oxidatie van CO naar CO_2 :



De driewegkatalysator bestaat uit poreus keramisch dragermateriaal, bedekt met platina of rhodium als katalysator. Voorwaarden voor een goede werking van de driewegkatalysator zijn: een temperatuur tussen 300 en 850°C, een λ -factor tussen 0,97 en 1,03 (stoichiometrische condities) en het vermijden van vergiftiging van de katalysator (door bv. lood, zwavel,...)

Een driewegkatalysator werkt dus alleen goed bij benzinemotoren, aangezien een dieselmotor met luchtoverschot werkt (hoge λ -factor) en de temperaturen doorgaans te laag zijn. Bemerkt dat CO en CH ook nauwelijks aanwezig zijn in uitlaatgassen van dieselmotoren (wel NO_x en fijn stof). Alle personenwagens op benzine geproduceerd na 1993 zijn voorzien van een driewegkatalysator.

Bij λ -regeling op de uitlaat is via de driewegkatalysator is een omzetting van 80 à 90% van de schadelijke bestanddelen mogelijk (in andere geval \pm 50%).

Scrubbing

Stikstofoxiden kunnen ook worden verwijderd via natte technieken. Hierbij dient veelal eerst NO geoxideerd te worden tot NO₂, en dit wegens de geringe wateroplosbaarheid van NO. Voordeel van deze techniek is dat tegelijkertijd ook SO₂ kan worden verwijderd.

Microbiologische technieken

Ondermeer in Nederland wordt er onderzoek verricht naar de geïntegreerde fysisch-chemische en biologische NO_x-verwijdering uit rookgassen. Hierbij worden de NO_x-verbindingen uit de rookgassen gewassen in een scrubber met behulp van chelaten, gekoppeld aan een denitrificatie-unit.

In het verleden werden voornamelijk in Duitsland testen uitgevoerd met biofilters op de lucht uit verkeerstunnels. In verkeerstunnels worden, afhankelijk van het tijdstip, CO-, NO- en NO₂-concentraties tot respectievelijk 40 ppm, 9 ppm en 0,3 ppm gemeten. Met behulp van biofiltratie werden hoge (90%) verwijderingsrendementen gehaald voor CO en NO₂, terwijl voor NO eerder schommelende rendementen (40% tot 90%) werden bekomen. Hetzelfde werd vastgesteld bij biofiltratie op rookgassen uit gasgeisers (bij zuurstofconcentraties van 2% tot 5%!); namelijk 90% rendement voor CO en NO₂ tegenover 30% tot 40% voor NO. Deze auteurs melden dat de verwijdering van NO₂ vermoedelijk te wijten is aan fysicochemische processen, aangezien geen microbiologische opstartfase werd vastgesteld. Door een andere auteur worden experimenten met een biowasfilter vermeld op tunnellucht waarbij rendementen werden gehaald van 90% voor CO, 15% tot 20% voor NO, 95% voor NO₂ en 50% tot 75% voor VOS.

► Besluit

Voornamelijk tengevolge hun bijdrage tot de fotochemische luchtverontreiniging en de verzuring van het milieu wordt de uitstoot van NO_x tijdens verbrandingsprocessen steeds strenger aan banden gelegd. Diverse primaire (verbrandingstechnische) en secundaire (end-of-pipe rookgasbehandeling) maatregelen staan evenwel ter beschikking om de emissie van deze stoffen te beperken. Diverse van deze technieken zijn matuur, terwijl andere nog geoptimaliseerd moeten worden.