

## NO<sub>x</sub>-Abgasreinigung durch alkalische Wäsche mit neuen leistungsstarken Füllkörpern und optimierter Kolonnenausrüstung

Von Dr.-Ing. Lothar Günther und Heinz Wyssbrod, Lutherstadt Wittenberg

Mit der Novellierung der TA-Luft im Jahr 2002 wurden für NO<sub>x</sub>-Abgasreinigungsanlagen durch den Gesetzgeber neue Grenzwerte vorgegeben.

Die alkalische Wäsche ist ein häufig angewendetes Reinigungsverfahren, bei dem oft neben NO und NO<sub>2</sub> auch andere Komponenten, wie HF oder SO<sub>2</sub>, gleichzeitig gereinigt werden müssen. Solche typischen Prozesse bestehen in der Galvanik beim Beizen von Blechen. Als Beizmedium wird Salpetersäure oder ein Gemisch aus Salpetersäure/Schwefelsäure oder Salpetersäure/Flusssäure verwendet.

Die bei einem Beizprozess entstehende NO<sub>x</sub>-Menge ist dabei immer direkt von der Metalloberfläche des zu behandelnden Materials abhängig. Dabei tritt die deutliche NO<sub>x</sub>-Entwicklung immer dann auf, wenn das zu bearbeitende Material aus der Beizlösung entnommen wird. Es ist daher immer vorteilhaft, wenn der Beizprozess in gekapselten Behältern mit einer Hauben- und Randabsaugung erfolgt. Die während eines gekapselten Beizprozesses entstehende NO<sub>x</sub>-Menge kann für unterschiedliche Metalloberflächen den *Abbildungen 1 bis 3* entnommen werden. Diese Darstellungen zeigen die während des Beizprozesses bestehenden Konzentrationsverhältnisse mit den deutlichen Spitzen bei der Entnahme des Beizmaterials aus der Beizlösung. Diese Konzentrationsspitzen beeinflussen entscheidend die mittlere NO<sub>x</sub>-Beladung für das zu reinigende Abgas. Es bestehen somit Konzentrationspeaks bis zu 20.000 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>, die zu einer mittleren Konzentrationsbelastung von bis zu 3.500 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup> oder mehr führen. Bei einem geforderten Reingaswert von 250 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup> erfordert dies eine Trennleistung von über 95 %. Solche Trennleistungen können mit einer einstufigen Wäsche praktisch nicht erreicht werden. Der Einsatz einer SCR-Technik ist hier aufgrund der enormen Konzentrationsschwankungen sicher problematisch.

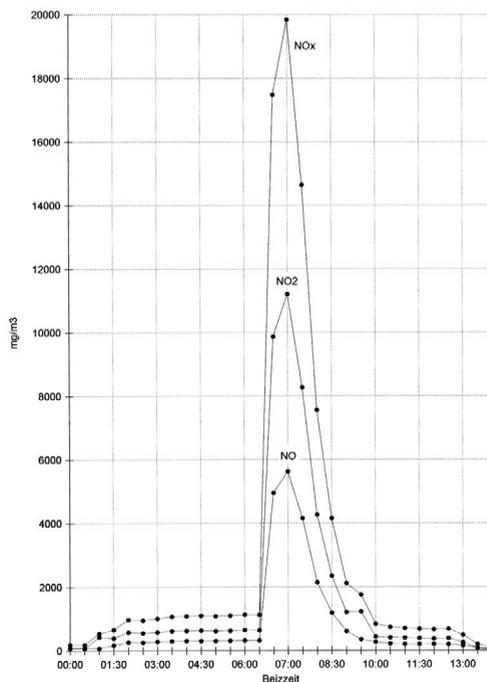
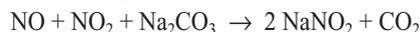
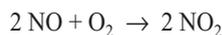


Abb. 1: NO<sub>x</sub>-Abgaswerte für 35 m<sup>2</sup> Oberfläche; NO<sub>x</sub>-Mittelwert: 3100 mg/m<sup>3</sup>

Der von der Firma *DGE GmbH* entwickelte Waschprozess erfolgt daher mit einer für die Reaktionsbedingungen



angepassten Prozessführung. Dabei wird die geschwindigkeitsbestimmende Nebenreaktion in der Gasphase mit



berücksichtigt.

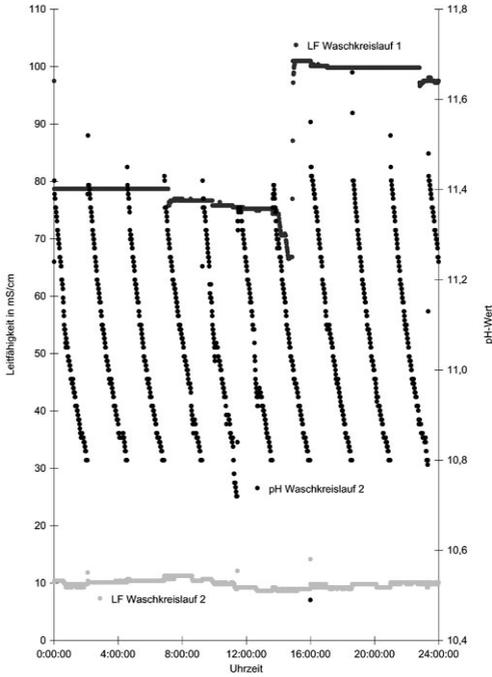


Abb. 2: NOx-Abgasreinigung; Regelverhalten von Waschkreislauf 1 und 2

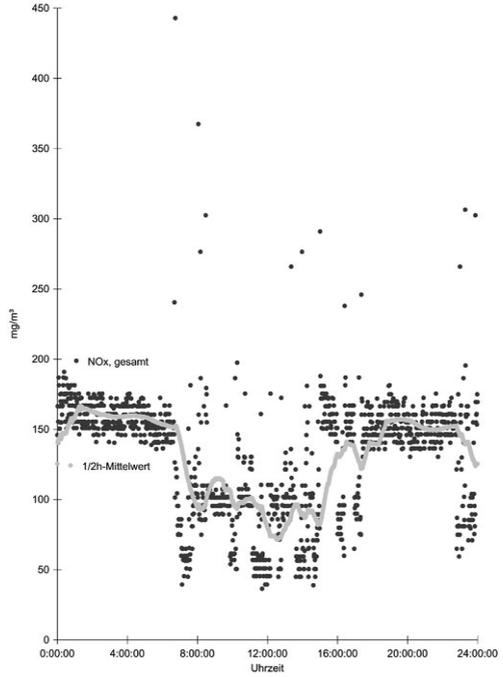


Abb. 3: NOx-Abgasreinigung; Reingaserwert für Abgas 1

Im Ergebnis von Untersuchungen konnte ein neues Kolonnenkonzept realisiert werden, bei dem der NOx-Abbau in der Waschkolonne mehrstufig erfolgt und in mehrere Reaktions- und Oxidationszonen unterteilt wird. Mit dieser Waschkolonne können jetzt mit einer dreistufigen Wäsche Trennleistungen von über 90 % und mit einer vierstufigen Wäsche von über 95 % erreicht werden. Durch die optimierte Kolonnenauslegung kann der Verbrauch an Natronlauge reduziert werden, in dem auch die Umsetzung von NOx mit Natriumcarbonat hochgradig ausgenutzt wird.

In einer darüber angeordneten Waschstufe lassen sich Randabsaugungen oder Produktionsabluft, die mit HF oder anderen niedrig belasteten Komponenten verunreinigt sind, behandeln.

Die technische Realisierung dieser Waschprozesse muss jedoch regeltechnisch überwacht werden, da die sich bildenden Salze immer so entfernt werden müssen, damit keine Aufsalzung erfolgt und weiter noch wirtschaftlich realisiert werden kann.

Tab. 1: Löslichkeit der Salze (jeweils in g/100 g H<sub>2</sub>O) in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. (°C)	NaF	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH
0		73,3	73,0	6,86	43,2
10				11,98	51,5
20	4,2	86,6	81,8	21,58	108,3
25		92,7		29,20	
30				39,70	115,0
40		104,9	95,7		126,0

Dies lässt sich in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Salze wie in *Tabelle 1* angegeben darstellen.

Die schlechtesten Löslichkeiten besitzen also Natriumfluorid und Natriumcarbonat. Aus diesem Grund müssen beide Salze sicher aus der Waschlösung entfernt werden.

Als Regelgröße zur Vermeidung von Aufsalzungen kann die Dichte (*Tab. 2*) oder elektrische Leitfähigkeit (*Tab. 3*) verwendet werden.

Tab. 2: Dichten der diskutierten Salzlösungen

Komponente	Dichte bei verschied. Konzentration (g/l)				
	5 %	10%	20%	25%	30%
NaF	1,052*				
NaNO <sub>2</sub>	1,032	1,066	1,137	1,177	1,215
NaNO <sub>3</sub>	1,033	1,068	1,143	1,184	1,226
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		1,101	1,220	1,280	
NaOH	1,054	1,109	1,164	1,219	1,274

\* Wert bei 4,2 %, maximale Löslichkeit

Tab. 3: Elektrische Leitfähigkeiten der verwendeten Salzlösungen

Konzentr. (Gew. %)	Leitfähigkeit (mS/cm)			
	NaOH	NaF	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1,0	46,5			
1,5		19,8		
2,0	88,7	25,6		
4,0	162,8	49,6		
5,0			43,6	45,1
6,0	224,2			
10,0	309,3		78,2	70,5
15,0	349,0			83,6
20,0	328,4		130,3	

Diese Gegenüberstellungen für Dichte und elektrische Leitfähigkeit zeigen, dass für die Sicherstellung einer optimalen Waschleistung mit dem Regelkonzept immer ausreichend Natriumhydroxid bereit gestellt werden muss und weiter der kritische Salzgehalt für eine mögliche Auskristallisierung nicht überschritten werden darf. Bei kleinen NOx-Konzentrationen wird dies über das in der zu reinigenden Abluft enthaltene Kohlendioxid bestimmt. Sind dagegen relativ hohe NOx-Konzentrationen vorhanden und liegt im Abgas zusätzlich Fluorwasserstoff vor, bestimmt dessen Umsetzung weiter zusätzlich den maximalen Salzgehalt. Hier hat es sich gezeigt, dass der Waschprozess allein über eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit störungsfrei realisierbar ist. Dabei wird für einen Batchprozess die Startkonzentration für die Natronlagedosierung z.B. mit 90 mS/cm, also ungefähr 2 Gew.%, vorgegeben. Beim zyklisch erfolgenden

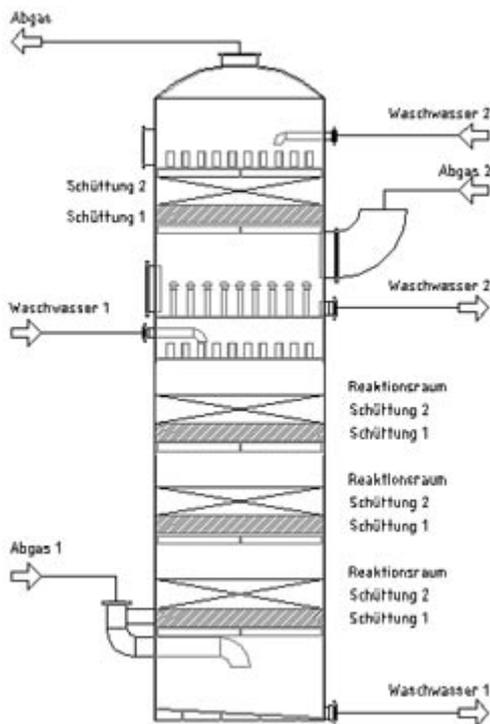


Abb. 4: NOx-Waschkolonne für unterschiedliche Abgasströme mit Hauben- und Randabsaugung

Waschprozess verringert sich die elektrische Leitfähigkeit infolge des Natronlaugeverbrauchs und steigt bei fortschreitender Bildung von Natriumnitrat wieder an.

Zur Vermeidung von Salzablagerungen kann damit der Prozess für das Auskreisen der Waschlösung über einen bestimmaren Wert der elektrischen Leitfähigkeit von z.B. 50 mS/cm eingestellt werden. Eine füllstandsgeregelte Auskreisung der Waschlösung sichert deren Austausch. Der Austausch der Waschlösung kann weiter über eine Zeitüberwachung zusätzlich abgesichert werden, um Messfehler zu vermeiden. Der so realisierte Waschprozess erlaubt eine hochgradige NOx-Abgasreinigung bei geringem Verbrauch an Natronlauge.

**Kontakt:**

DGE GmbH, Hufelandstraße 33, D-06886 Wittenberg;  
 Internet: <http://www.dge-wittenberg.de>