

STIKSTOFOXIDEN

7 Stikstofoxiden

7.1 Algemeen

Zure depositie is te wijten aan de uitstoot van voornamelijk een drietal stoffen, namelijk SO₂ (zwaveldioxide), NO_x (stikstofoxiden) en NH₃ (ammoniak). De natuurlijke emissie van deze stoffen is erg gespreid en levert geen problemen op. De niet natuurlijke emissie is veel minder homogeen verdeeld en leidt derhalve wel tot problemen.

SO₂ en NO_x zijn verbrandingsemissies, de emissie van NH₃ is onder meer afkomstig uit de intensieve veehouderij.

Zure regen wordt veroorzaakt door de uitstoot van deze zure depositie, met als gevolg:

- het aantasten van de bossen
- verzuring van kalkarme meren, met gevolg, vissterfte
- verzuring van vennen waardoor de vegetatie verandert
- daling van de landbouwopbrengst
- aantasting van monumenten en gebouwen
- aantasting van archieven
- aantasting via corrosie van allerhande materialen en installaties

Zure regen

Verkeer

Ruim 62%, van de bij de verbranding, vrijkomende NO_x komt voor rekening van het wegverkeer. Ongeveer 30% komt voor rekening van stookinstallaties. De overige 8% komt vrij bij diverse chemische processen.

7.1.1 NO_x vorming

NO_x is de optelsom van voornamelijk stikstofmonoxide NO (>95%) en in mindere mate stikstofdioxide NO₂ (<5%), die ontstaat bij het oxideren van stikstof tijdens het verbrandingsproces. De stikstof wordt met de verbrandingslucht aangevoerd, die voor 78 volume % uit stikstof bestaat. Deze stikstof is tijdens de verbranding in en rond de vlam aanwezig, maar doet niet mee aan de verbranding. De in de verbrandingslucht aanwezige zuurstof, 21 volume %, wordt tijdens de verbranding bijna volledig gebruikt. Omdat men echter met een luchtvermaat stookt, blijft er in de rookgassen nog een ruime hoeveelheid zuurstof over. Tijdens de verbranding wordt voornamelijk NO gevormd terwijl NO₂ grotendeels wordt gevormd na de verbranding bij een lagere temperatuur in de dan gevormde rookgassen.

7.1.2 Geel/bruine rookgassen NO₂

NO is een onzichtbaar gas, terwijl NO₂ een geel / bruin gekleurd gas is dat zichtbaar is in kleine concentraties. Deze typische kleur wordt zichtbaar wanneer de NO₂ emissie in de schoorsteen de circa 75 ppm overschrijdt.

Deze gele kleur is een indicatie voor de NO₂ hoeveelheid, maar is niet representatief voor de totale NO_x emissie zoals eerder is genoemd.

Hoewel NO₂ erg giftig en gevaarlijk voor de gezondheid is (MAC-waarde < 1 ppm), is de schadelijke werking: de enorme corrosie die het kan veroorzaken door verzuring van het leefmilieu.

7.2 Achtergrond

Om aan de emissie-eisen van stikstofoxiden te voldoen, is een verdere behandeling van de rookgassen noodzakelijk. NO_x is een belangrijke verzurende component. Daarnaast staat het bekend als broeikasgas. Van het element stikstof (N₂) bestaan meerdere oxiden. De bekendste die een rol spelen bij verbrandingsprocessen zijn stikstofmonoxide (NO) en stikstofdioxide (NO₂). Ze worden meestal gezamenlijk aangeduid met de formule NO_x. NO_x staat voor NO en NO₂.

Er bestaan verschillende vormingsmechanismen voor NO_x.

- Oxidatie van stikstofverbindingen uit brandstof. Hierbij wordt voornamelijk NO gevormd. De NO_x die op deze wijze wordt gevormd heet brandstof NO_x.
- Directe oxidatie van moleculaire stikstof uit de lucht tijdens de verbranding. Hieraan wordt gerefereerd als thermische NO_x. Deze reactie is sterk endotherm (vraagt veel energie) en temperatuurafhankelijk en vindt voornamelijk plaats bij temperaturen boven 600 graden Celsius. Een hogere temperatuur leidt tot een verhoogde NO_x vorming.
- Prompt NO_x
Wordt evenals thermische NO_x gevormd uit stikstofmoleculen in de verbrandingslucht, met dit verschil dat de stikstof eerst met de koolwaterstoffen uit de brandstof reageert, waarna een verdere omzetting naar stikstofoxiden plaatsvindt.

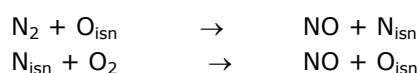
Verder worden er nog kleine hoeveelheden van onderstaande oxiden gevormd:

- distikstofmonoxide (N₂O, lachgas)
- N₂O₃, N₂O₄ en N₂O₅.

Radicalen

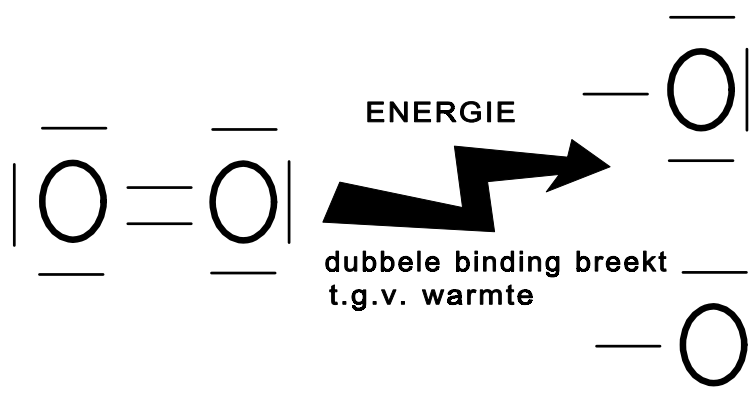
Bij de vorming van elke 'soort' stikstofoxide speelt de temperatuur een hoofdrol. Bij extreme energietoevoer kunnen uit moleculen zogenaamde **radicalen** ontstaan.

Radicalen zijn reactieve deeltjes die één elektron teveel of één proton te weinig hebben waardoor ze zeer snel reageren met andere moleculen.



O_{isn} zijn gevormde radicalen tijdens de verbranding.

Zuurstof streeft, zoals ieder gas, naar de edelgasconfiguratie waarbij acht elektronen in de buitenste schil aanwezig zijn. Hierbij ontstaat een onderling dubbele binding zoals afbeelding 1. Wanneer nu een grote hoeveelheid energie wordt toegevoerd aan het molecuul wordt de binding verbroken en is een radicaal ontstaan.



De zuurstofatomen hebben samen 8 elektronen
in de buitenste schil, edelgasconfiguratie

Gevormde zuurstofradicalen

Afbeelding 1. Ontleding van zuurstofmoleculen in radicalen.

Edelgasconfiguratie

Deze zuurstof radicalen gaan zeer gemakkelijk een verbinding aan vanwege het streven naar een edelgasconfiguratie, waardoor uiteindelijk de NO_x ontstaat volgens de gegeven reactievergelijkingen, zie tabel 1. Hoe en waar NO_x vorming plaatsvindt en waar deze van afhankelijk is, is tevens op de volgende pagina weergegeven, waarbij ook is aangegeven welke chemische reacties hierbij plaatsvinden.

Stikstof-oxide		Plaats van vorming	Reactie	Voornaamste beïnvloedingsfactor NO _x -vorming
NO	Thermisch	Vlam Pre reaction zone	a. Uit de verbrandingslucht: $O+N_2 \rightarrow NO+N$ $N+O_2 \rightarrow NO+O$	Concentratie van zuurstof radicalen. Dit is weer afhankelijk van de verbrandingstemperatuur en tijd. Bij temperaturen > 600 °C
	Brandstof		b. Uit de brandstof: $N+OH \rightarrow NO+H$	Stikstof zit hier in gebonden vorm in de brandstof.
	Prompt	Vlam	$CN+H_2 \rightarrow HCN^*+H$ $CN+H_2O \rightarrow HCN^*+OH$ $CN+N_2 \rightarrow HCN^*+N$	Hoeveelheid gevormde zuurstofradicalen tijdens de verbranding. Overmaat lucht.
	Fuel	Vlam	Reactie met CN-componenten (zie boven) en andere onbekende componenten	Snelle afkoeling van de verbrandingsgassen door b.v. een gasturbine
NO ₂		Vlam	$NO+HO_2 \rightarrow NO_2+OH$	Temperaturen lager dan 650 °C. Zuurstofconcentratie en tijd
		Rookgas-kanaal en schoorsteen	$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$	Zuurstofconcentratie, lichtsterkte (zon), luchtvervuiling en tijd.
		Atmosfeer	$NO_2 + Licht \rightarrow NO+O$ $NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$	
* produceert NO _x				

Tabel 1. Vorming van stikstofoxiden NO & NO₂.

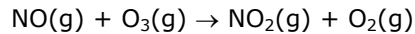
Na afkoeling en met contact met lucht wordt NO langzaam in NO₂ omgezet.

De bijdrage van de stikstofoxidevorming via deze reactie in het proces van afvalverbranding is naar verwachting gering. De stikstofoxiden worden voornamelijk gevormd uit reeds in het afval aanwezige stikstofverbindingen, die bij afbraak de stikstof in een voor zuurstof beter toegankelijke vorm beschikbaar stellen, de brandstof NO_x. Bij de in de vuurhaard heersende energetische condities wordt circa twee kg stikstofoxiden gevormd uit een ton afval.

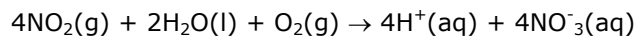
Dit betekent dus bij een verbruik van circa 6000 Nm³ verbrandingslucht per ton afval een concentratie van circa 350 mg NO_x

Ozon

per Nm³ rookgas. Deze concentratie komt vrij algemeen voor in de ongereinigde rookgassen van afvalverbrandingsinstallaties. De stikstofoxiden leveren een bijdrage aan verzuring van het milieu. De stikstofoxiden kunnen in de atmosfeer worden omgezet in schadelijke zure stoffen die de oorzaak zijn van "zure regen". Stikstofmonoxide in de atmosfeer wordt eerst met ozon omgezet in NO₂:



Vervolgens wordt het NO₂ via tal van reacties omgezet in salpeterzuur:

**Salpeterzuur**

Dit salpeterzuur (HNO₃) komt in aanraking met waterdamp in de lucht, dat bij condensatie naar beneden komt als neerslag.

De ontstane "zure neerslag" vormt een bedreiging voor bossen, gewassen, oppervlakte- en grondwater.

We moeten er vanuit gaan, dat bij stoppen van de uitstoot van verzurende stoffen in Nederland, de hoeveelheid zure regen slechts met 25% zou verminderen. De rest van de verontreinigingen komt uit andere landen overwaaien. Daartegenover staat uiteraard dat maatregelen van onze kant ook de "zure neerslag" in onze buurlanden zou verminderen omdat 75% van de in Nederland uitgestoten NO_x naar onze buurlanden overwaait.

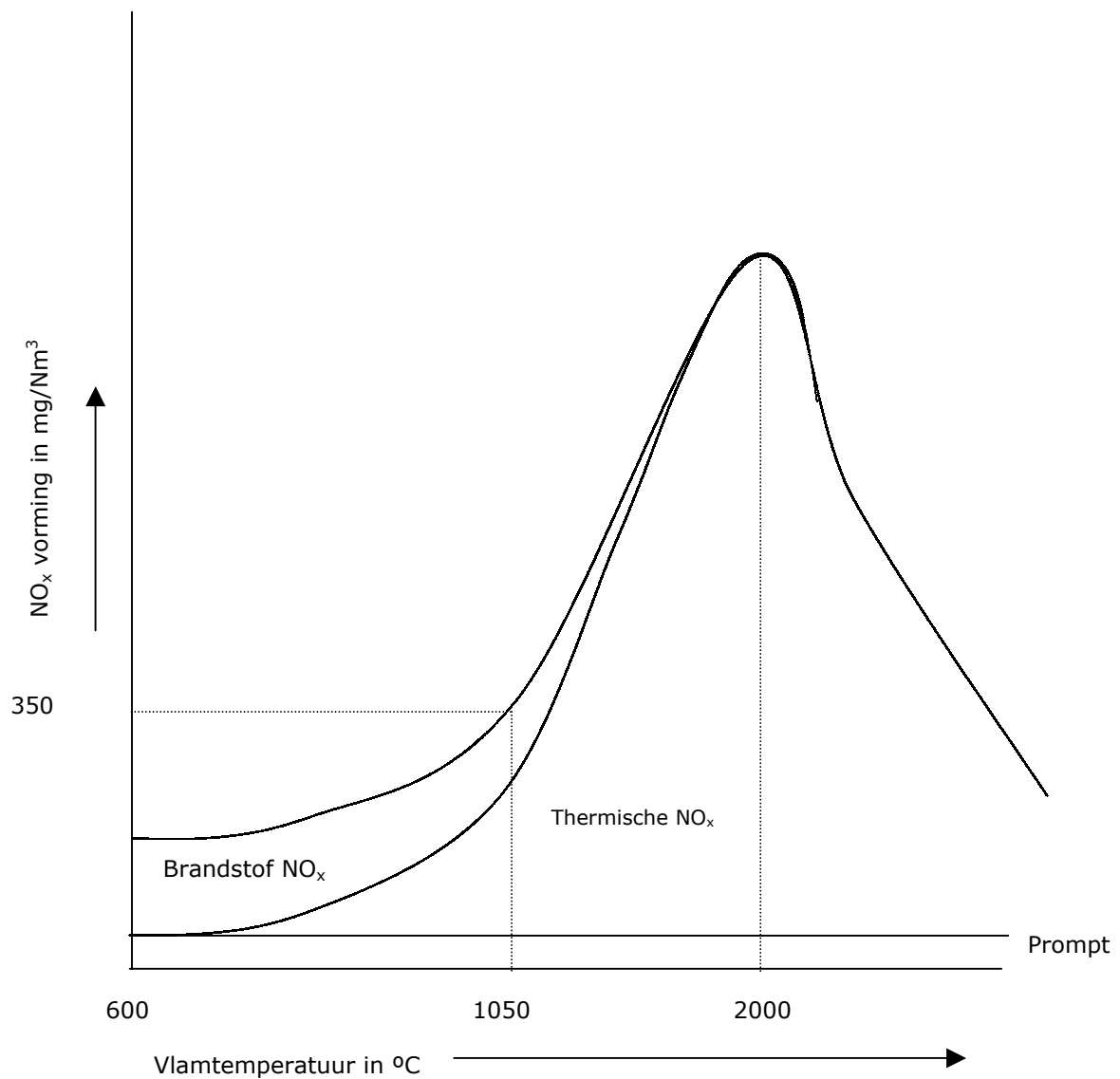
Doordat de verbrandingstemperaturen bij huisvuilverbranding normaliter niet boven de 1100 °C komen, blijft de NO_x vorming beperkt. De concentratie in de rookgassen bij huisvuil is normaliter niet meer dan 250 mg/Nm³.

Ter illustratie: per ton afval wordt circa 2 kg NO_x gevormd.

Samenvattend kunnen we zeggen dat de NO_x vorming afhankelijk is van een aantal parameters, te weten:

- de vlamtemperatuur
- de luchtfactor
- de vorm van de vlam
- de warmtebelasting van de vuurhaard
- temperatuur van de verbrandingslucht
- de geometrie van de vuurhaard
- de verblijftijd

De belangrijkste oorzaak is echter de vlamtemperatuur. Op afbeelding 2 is de invloed hiervan te zien. Tevens is schematisch aangegeven hoe de verschillende soorten NO_x zich verhouden.



Afbeelding 2. NO_x vorming als functie van de vlamtemperatuur.

De grafiek leert ons dat bij toenemende vlamtemperaturen de NO_x productie toeneemt. We kunnen ons nu afvragen hoe we de vlamtemperatuur kunnen verlagen.

Daarvoor is een kleine theoretische toelichting nodig.

Volgens de DIN Norm 1942 geldt voor de toegevoerde energie aan de ketel:

$$Q_{toe} = \dot{m}_b \cdot H_o + \dot{m}_b \cdot c_b \cdot (t_b - t_r) + \dot{m}_b \cdot \lambda \cdot M_{ltheoretisch} \cdot c_l \cdot (t_l - t_r) + P_{circpomp}$$

Laten we nu de circulatiepomp buiten beschouwing, we hebben immers natuurlijke circulatie, dan geldt:

$$Q_{toe} = \dot{m}_b \cdot H_o + \dot{m}_b \cdot c_b \cdot (t_b - t_r) + \dot{m}_b \cdot \lambda \cdot M_{ltheoretisch} \cdot c_l \cdot (t_l - t_r)$$

De DIN Norm 1942 rekent altijd met de volgende waarden:

Soortelijke warmte lucht	c_l	=	1,005 kJ/kgK
Soortelijke warmte rookgas	c_g	=	1,0 kJ/kgK
Richttemperatuur	t_r	=	25 °C
Soortelijke warmte vlieg	c_{vlieg}	=	0,84 kJ/kgK
Soortelijke warmte slak	c_{slak}	=	1 kJ/kgK

We nemen het volgende aan:

Massa afval dat verstoekt wordt	= 25 ton/uur
Stookwaarde afval	= 10.000 kJ/kg
Theoretische luchthoeveelheid	= 3,5 kg/kg afval
Soortelijke warmte afval	= 2 kJ/kg
Massa vlieg	= 3 %
Temperatuur vlieg	= Vlamtemp.
Massa slak	= 25 %
Temperatuur slak	= 500 °C
Luchttemperatuur	= 30 °C
Temperatuur van het afval	= 50 °C

We kunnen nu stellen dat de toegevoerde energie aan de oven gelijk moet zijn aan degene die de oven verlaat.

Dus de toegevoerde warmte is de som van de warmte in de rookgassen, die van de warmte in de slak en die van de warmte in het vlieg.

Ofwel:

$$Q_{toe} = Q_{rookgas} + Q_{slak} + Q_{vlieg}$$

We gaan eerst uit van een luchtfactor van 1,5.

Ingevuld:

$$Q_{toe} = \frac{25000}{3600} \cdot 10000 + \frac{25000}{3600} \cdot 2 \cdot (50 - 25) + \frac{25000}{3600} \cdot 1,5 \cdot 3,5 \cdot 1,005 \cdot (30 - 25)$$

$$Q_{toe} = 69974,8 \text{ kW}$$

De massa rookgas wordt:

$$\dot{m}_g = (\dot{m}_b - \dot{m}_{slak}) + (\dot{m}_b \cdot \lambda \cdot M_{ltheor})$$

$$\dot{m}_g = \left(\frac{25000}{3600} - 0,25 \cdot \frac{25000}{3600} \right) + \left(\frac{25000}{3600} \cdot 1,5 \cdot 3,5 \right)$$

$$\dot{m}_g = 41,66 \text{ kg/s}$$

De warmte in de rookgassen:

$$Q_{rookgas} = \dot{m}_g \cdot c_g \cdot T_{vlam}$$

$$Q_{rookgas} = 41,66 \cdot 1,2 \cdot T_{vlam} \quad c_g \text{ boven } 1000 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ bedraagt } 1,2 \text{ kJ/kgK}$$

De warmte met de slak:

$$Q_{slak} = \dot{m}_{slak} \cdot c_{slak} \cdot t_{slak}$$

$$Q_{slak} = 0,25 \cdot \frac{25000}{3600} \cdot 1,0 \cdot 500$$

$$Q_{slak} = 868 \text{ kW}$$

De warmte met de vliegass:

$$Q_{vliegass} = \dot{m}_{vliegass} \cdot c_{vliegass} \cdot T_{vlam}$$

$$Q_{vliegass} = 0,03 \cdot \frac{25000}{3600} \cdot 0,84 \cdot T_{vlam}$$

Alles aan elkaar gelijk gesteld:

$$Q_{toe} = Q_{rookgas} + Q_{slak} + Q_{vliegass}$$

$$69974,8 = 41,66 \cdot 1,2 \cdot T_{vlam} + 868 + 0,03 \cdot \frac{25000}{3600} \cdot 0,84 \cdot T_{vlam}$$

$$69974,8 = 49,992 \cdot T_{vlam} + 868 + 0,175 \cdot T_{vlam}$$

$$T_{vlam} = 1377 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Stel dat nu de luchtfactor 1,2 wordt:

$$Q_{toe} = \frac{25000}{3600} \cdot 10000 + \frac{25000}{3600} \cdot 2 \cdot (50 - 25) + \frac{25000}{3600} \cdot 1,2 \cdot 3,5 \cdot 1,005 \cdot (30 - 25)$$

$$Q_{toe} = 69938,2 \text{ kW}$$

De warmte in het rookgas wordt nu:

$$\dot{m}_g = \left(\frac{25000}{3600} - 0,25 \cdot \frac{25000}{3600} \right) + \left(\frac{25000}{3600} \cdot 1,2 \cdot 3,5 \right)$$

$$\dot{m}_g = 29,16 \text{ kg/s}$$

$$Q_{rookgas} = 29,16 \cdot 1,2 \cdot T_{vlam}$$

De warmte in de slak en het vlieggas blijft hetzelfde, dus nu volgt:

$$69938,2 = 29,16 \cdot 1,2 \cdot T_{\text{vlam}} + 868 + 0,03 \cdot \frac{25000}{3600} \cdot 0,84 \cdot T_{\text{vlam}}$$

$$T_{\text{vlam}} = 1964 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Dit is enkel maar bedoeld als voorbeeld, aangetoond is echter dat bij een afnemende luchtfactor de vlamtemperatuur in eerste instantie toeneemt. Als echter de luchtfactor, *voor de verbranding*, kleiner wordt dan 1, dan daalt de vlamtemperatuur, als gevolg van zuurstofgebrek.

Let wel: deze berekening geldt voor een adiabatische verbranding in een oven met vuurvaste bemetseling als wanden en met nageschakelde ketel. Bij een nageschakelde ketel wordt circa 10 à 15 % van de ingebrachte energie uit de vuurhaard verwijderd als gevolg van vlamstraling naar de ovenwanden, dit gaat dus gepaard met een temperatuurverlaging.

7.3 Vlamtemperatuur verlaging

De temperatuur van de vlam kan in principe op drie manieren worden verlaagd, te weten:

- verhoging van de luchtfactor
- drastische verlaging van de luchtfactor *voor de verbranding, dus de primaire luchtfactor*
- rookgas recirculatie

7.3.1 Verhoging van de luchtfactor

Dit is niet aan te bevelen. Het gevolg hiervan is dat de massa stroom rookgassen toeneemt, met gevolg dat het schoorsteenverlies groter wordt en daarmee het ketelrendement daalt.

7.3.2 Verlaging van de luchtfactor voor de verbranding

Een optie is de hoeveelheid primaire lucht te verminderen, met andere woorden men creëert een zuurstofarm milieu. Gevolg daarvan is dat de vlamtemperatuur daalt als gevolg van minder warmteproductie van de koolstof. Een vervelende bijkomstigheid is dat men CO vorming krijgt. Deze CO moet met de secundaire lucht worden omgezet tot CO₂. Let op! De totale luchtfactor moet hierbij constant blijven, men is immers gebonden aan minimaal 6 volume % zuurstof in de schoorsteen.

7.3.3 Rookgasrecirculatie

Hier maakt men gebruik van rookgas dat na het E-filter wordt afgetakt. Vervolgens mengt men het rookgas met primaire of secundaire lucht. Hier creëert men dus ook een zuurstofarm milieu.

7.4 Koolmonoxide

CO ontstaat in de vuurhaard bij de niet volledige verbranding van het afval. Er zijn verschillende oorzaken voor deze niet volledige omzetting; te noemen valt een plaatselijk te lage verbrandingstemperatuur of een te lage vuurhaardtemperatuur in het algemeen en een (plaatselijk) tekort aan zuurstof op het rooster of in de uitbrandzone.

Hoge CO vorming vindt het meest plaats bij enigszins verouderde verbrandingsinstallaties met een niet-optimale vuurhaardgeometrie. Hierdoor is de menging van de verbrandingsgassen met zuurstof gebrekkig en zal de verbranding niet volledig verlopen.

Om de emissiewaarde voor CO te halen, zullen alleen primaire maatregelen effect hebben.

Te lage verbrandingstemperaturen, ook plaatselijk, kunnen voor een goed deel worden voorkomen door:

- a. goede luchtmenging onder en boven het rooster
- b. goede regeling van het rooster
- c. het op de juiste plaats en onder de juiste condities injecteren van secundaire verbrandingslucht
- d. het toepassen van primaire luchtverwarming

Men kan stellen dat verwarming van primaire lucht de gemiddelde vuurhaardtemperatuur zodanig omhoog brengt dat de omzetting van CO naar CO₂ vollediger en sneller geschiedt. Tevens is de kans op aanwezigheid van koude luchtstromen in de vuurhaard aanzienlijk verminderd.

Bij bestaande installaties zal de vuurhaardgeometrie maar in beperkte mate kunnen worden geoptimaliseerd. Bij nieuw te bouwen installaties zijn de mogelijkheden voor optimalisatie van de vuurhaardgeometrie met name in de ontwerpfase aanwezig. Door middel van stromingsonderzoek zal vervolgens moeten worden aangetoond dat een optimale vuurhaardvorm is verkregen.

Ook heeft zijwandkoeling effect op het CO percentage. Zijwand koeling is weliswaar gunstig met betrekking tot het verminderen van de hoeveelheid slak die zich afzet, aan de andere kant echter, brengt men koude lucht in, die vervolgens koude CO produceert.

Nu is er chemisch gezien geen verschil tussen koude en warme CO, alleen de manier van ontstaan is anders.

7.4.1 Koude CO

Deze ontstaat bij voldoende zuurstof en een te lage verbrandingstemperatuur.

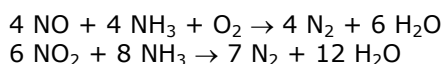
7.4.2 Warme CO

Deze ontstaat bij voldoende hoge verbrandingstemperaturen maar een gebrek aan zuurstof.

7.5 Het SNCR-systeem

Reductie

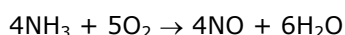
Dit is een proces, waarbij ammonia of ureum als reactiemiddel in de rookgasstroom wordt ingespoten om de stikstofoxiden (NO_x) te reduceren tot moleculaire stikstof en waterdamp. Tegenwoordig wordt geëxperimenteerd met inspuiting van verschillende derivaten van ammoniak (bijvoorbeeld organische amines) in de vuurhaard om het temperatuurvenster te verruimen. Dierlijke mest bevat ammoniak en organische verbindingen en kan in principe na enige bewerking een goede vervanger zijn van een ammoniakoplossing. De reductie vindt plaats in een temperatuurgebied van 850 - 1000 °C en verloopt volgens de volgende reacties:



Het mechanisme van deze reactie is gebaseerd op nitrosering/nitrering, hetgeen een specifieke reactie van NO_x is. Als bijproduct kan een kleine hoeveelheid lachgas N_2O ontstaan.

Bij SNCR-De NO_x vindt bovengenoemde reactie plaats in een vrij nauw begrensd temperatuurgebied van circa 850-950 °C. Bij hogere temperaturen wordt de ingespoten NH_3 omgezet ("verbrand") tot NO_x .

Bij temperaturen boven 1000 °C is de vergelijking:



Reactiesnelheid

Bij lagere temperaturen neemt de reactiesnelheid van de De NO_x -reactie zodanig af, dat het effect verloren gaat. Alleen bij toepassing van een katalysator zijn lagere reactietemperaturen mogelijk (SCR-systemen). Bij het aangegeven temperatuurgebied is voor het bereiken van voldoende effect toepassing van een overmaat van NH_3 nodig.

Ammonia

De ammonia of ureum wordt over het algemeen in de vorm van een 25% oplossing in de oven gespoten. Om een dekking van een groot oppervlak te bereiken worden links en rechts in de vuurhaard / ketel sproeiers ingebouwd.

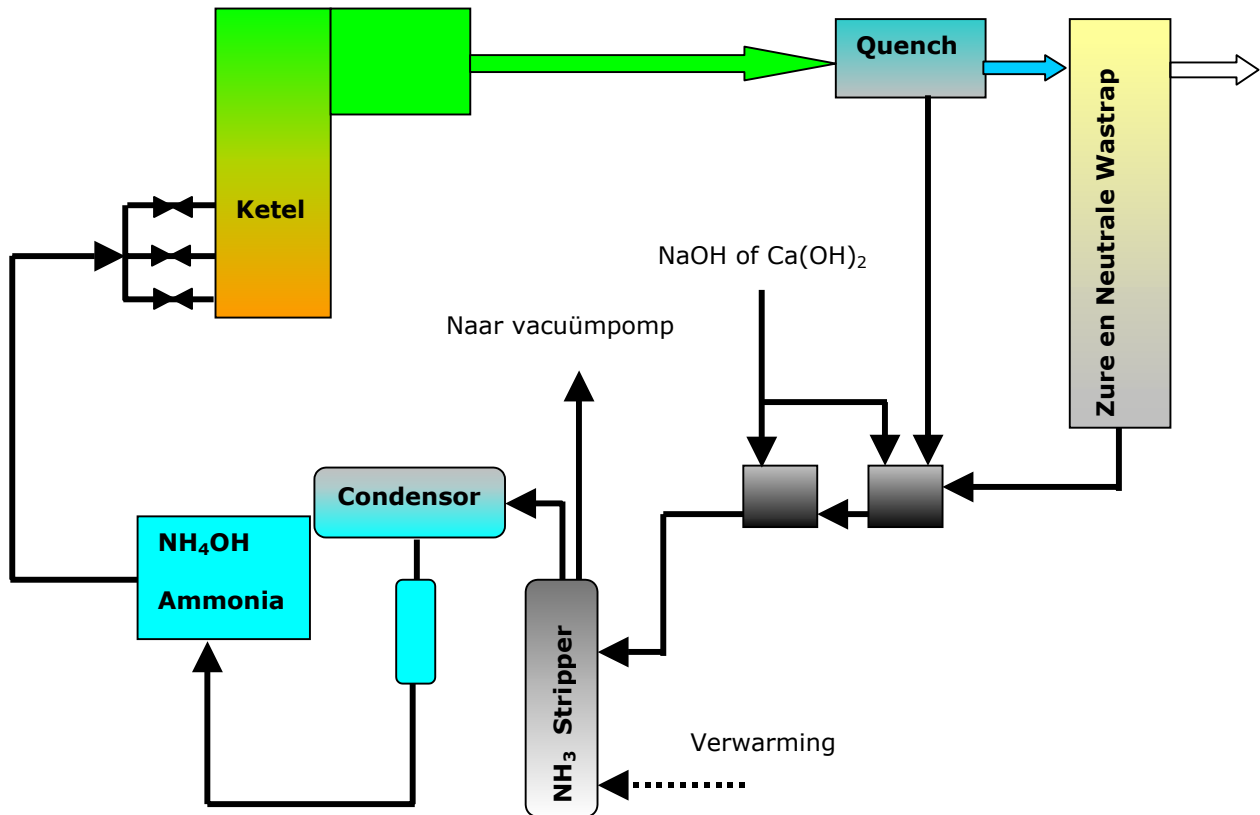
De voorraadtank voor de 25% ammonia wordt drukloos uitgevoerd. Een regelbare doseerpomp pompt de ammonia naar een stoominjector, waarmee het stoom- NH_3 -mengsel wordt toegevoegd.

Er kan alleen een hoge NO_x -afscheidingsgraad worden bereikt wanneer de hoeveelheid NH_3 boven de stochiometrische waarde wordt toegevoegd. Het grootste gedeelte van het NH_3 -overschot komt als moleculaire ammoniak in een wastrap, waar het wordt uitgewassen. In het zure waswater gaat de ammoniak meteen over in NH_4^+ . Een gedeelte van het quenchwater dat in het circuit wordt gepompt, wordt continu afgezogen en in de ammoniak terugwinning gevoerd.

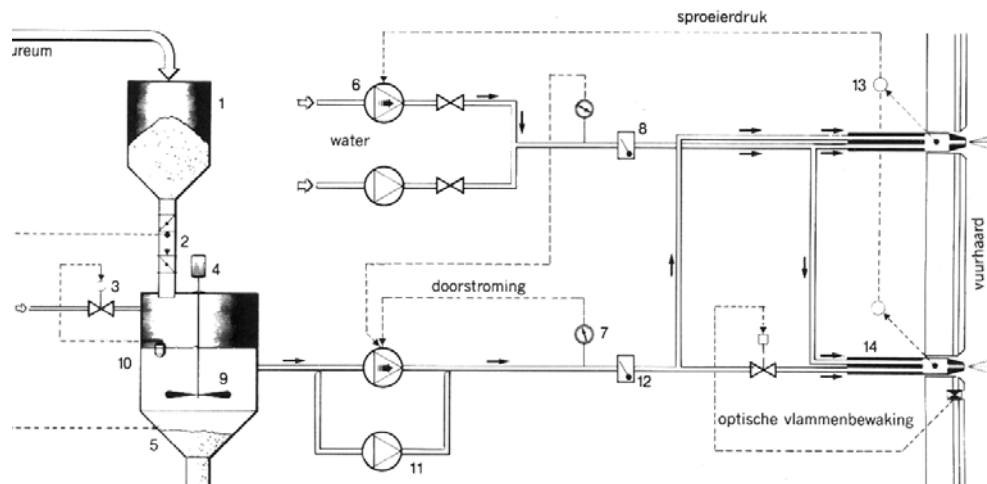
Aërosolen

De rest van de ammoniak verbindt zich reeds in de rookgassen tot ammoniumsulfaat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Deze verbindingen komen als fijne aërosolen voor.

Op de afbeeldingen 3 en 4 is het SNCR-systeem schematisch weergegeven. Het systeem met ureum wordt bij AVI's niet toegepast, ureum injectie vindt echter wel toepassing bij kleinere biomassacentrales.



Afbeelding 3. SNCR systeem met ammoniak.



Afbeelding 4. Schema SNCR systeem met Ureum.

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1. Ureum | 8. Terugslagkleppen |
| 2. Sluis | 9. Menger |
| 3. Watertoevoer | 10. Mengvat |
| 4. Menger | 11. Pomp |
| 5. Niveaubewaking | 12. Terugslagkleppen |
| 6. Pomp | 13. Drukmeting |
| 7. Hoeveelheidmeting | 13. Sproeier |

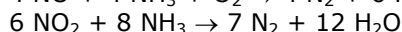
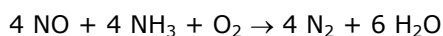
Ureum

Indien met Ureum wordt gewerkt i.p.v. Ammoniak geschiedt dit volgens onderstaande vergelijking:

Ureum = $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ of ook wel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$



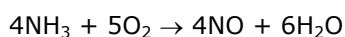
Bovenstaande reactievergelijking is puur ter illustratie, in werkelijkheid wordt het ureum in de vuurhaard thermisch gekraakt hierbij wordt onder andere NH_3 gevormd. De gevormde ammoniak NH_3 reageert verder volgens:



Ureum wordt ingeblazen bij temperaturen tussen 950 en 1000 °C.

En ook hier geldt:

Bij temperaturen boven 1000 °C is de vergelijking:



Vergelijkingstabel Ammoniak:

Voordeel	Nadeel
Alleen N_2 en H_2O -vorming. Weinig ruimte benodigd. Geen katalysator nodig indien dit in vuurhaard wordt gespoten. Lage investering.	Hoog NH_3 verbruik. Vorming van $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$. Rendement $\pm 70\%$. Kans op NH_3 lekkage.

7.5.1 Ammoniakterugwinning bij SNCR

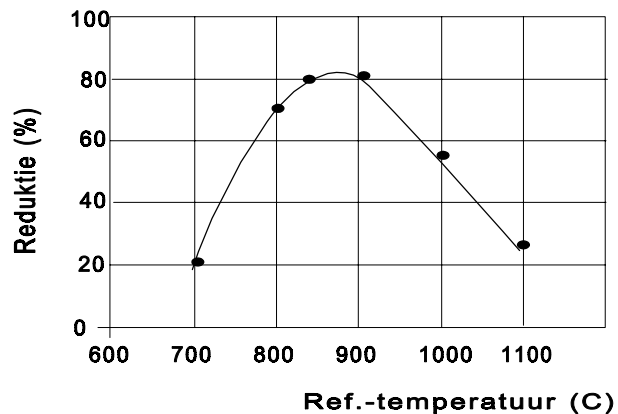
Omdat een belangrijke hoeveelheid ammoniak in overschot wordt toegevoerd, die onder andere in de wassers wordt afgevangen, kan dit in een grote ammoniakbelasting van het afvoerwater resulteren. Het is daarom noodzakelijk de ammoniak uit het quenchreservoir terug te winnen.

Ionvorm

Voor de terugwinning van de ammoniak, moet deze eerst vanuit de ionenvorm (NH_4^+) weer terug in de moleculaire opgeloste vorm (NH_3) worden gebracht. Hiertoe wordt de pH-waarde van het quenchwater tot circa 10 - 10,5 verhoogt (door middel van kalkmelk $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

In een zogenaamde stripkolom wordt ammoniak met stoom verdreven. Het ammoniak stoommengsel wordt in een luchtcondensor tot op een temperatuur van 20 - 30 °C afgekoeld en in vloeibare toestand naar het reservoir van de kolom gevoerd. Het kopproduct stroomt door een condensor en wordt naar de ammoniakinspuiting gevoerd.

De beveiliging van de gehele installatie is zo uitgevoerd, dat bij bedrijfsstoringen geen gevaarlijke bedrijfssituaties kunnen optreden.



Afbeelding 5. Temperatuurvenster SNCR.

850 °C

Temperatuur

Voor een goede werking van de SNCR is het van belang dat er in een nauw temperatuurvenster wordt gewerkt (optimum bij circa 850 °C), zie afbeelding 5.

Dit vereist een accurate dosering op de verschillende sproeiniveaus, waar de injectie van ammoniak plaatsvindt. Door het toevoegen van additieven kan de onderste werktemperatuur verlaagd worden tot nabij de 700 °C. Toe te passen additieven zijn o.a. meervoudige alcoholen en diverse ammoniakverbindingen.

Verbruik ammoniak

Om een voldoende rendement te bereiken zal er een grote overmaat ammoniak moeten worden toegepast (een stoichiometrische verhouding van circa 2 tot 4 voor een verwijdering van 80%). Deze overmaat zal worden teruggevonden op het vliegias en in het zout/vliegiasmengsel (bij semi-droge methode) of in het afvalwater (bij natte wassing). Dit heeft als gevolg dat de toepassingsmogelijkheden van het vliegias kunnen afnemen (stankproblemen). Het afvalwater zal moeten worden behandeld: in principe zal de ammoniak worden gestript en kan vervolgens weer worden hergebruikt.

Lachgas

Toepassing van ureum in plaats van ammoniak is niet wenselijk, omdat recirculatie niet mogelijk is en er lachgas kan worden gevormd.

Ammoniakzouten

Zoutafzettingen

Bij toepassing van de benodigde overmaat ammoniak bestaat het risico dat in het koude deel van de ketel zoutafzetting zal optreden. Ook ontstaan er (zeer fijne) aerosolen van ammoniakzouten, die moeilijk uit de rookgassen te verwijderen zijn en die mogelijk een extra behandelingsstap in de RGR nodig maken.

Een SNCR kan alleen voldoen aan de waarden van BLA indien een aanzienlijke overmaat van ammoniak, met de bovenvermelde risico's, zal worden toegepast. SNCR heeft het voordeel dat geen extra componenten aan de RGR moeten worden toegevoegd.

SNCR is erg gevoelig voor de variaties in de keteltemperatuur, dus ook voor variaties in de stookwaarde en samenstelling van het afval. Een goede menging van het afval en een constante verbranding is noodzakelijk.

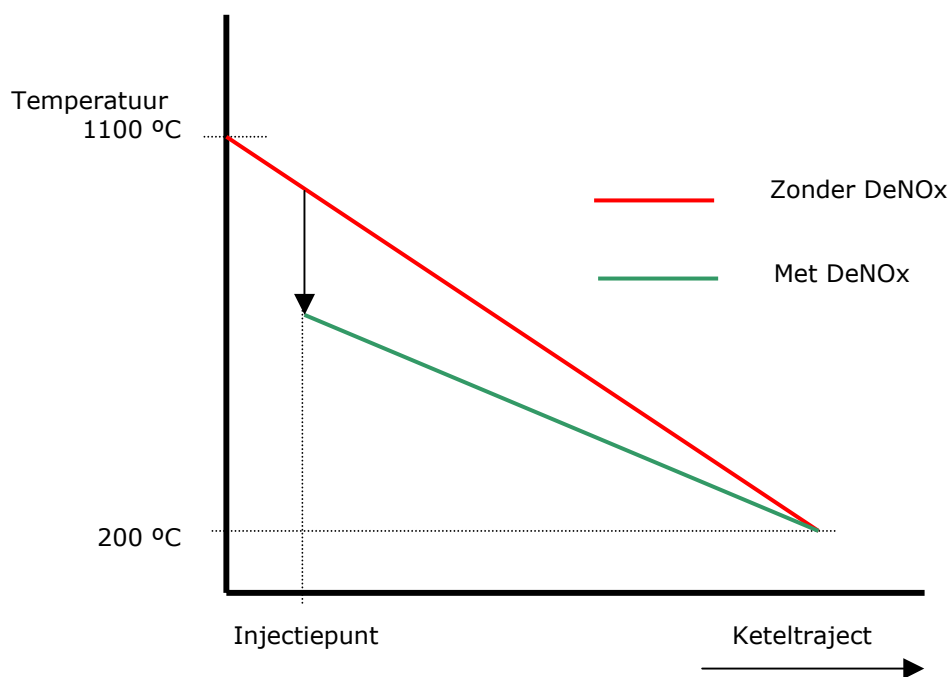
7.5.2 Rookgastemperatuur en enthalpie

"Koude" stoom

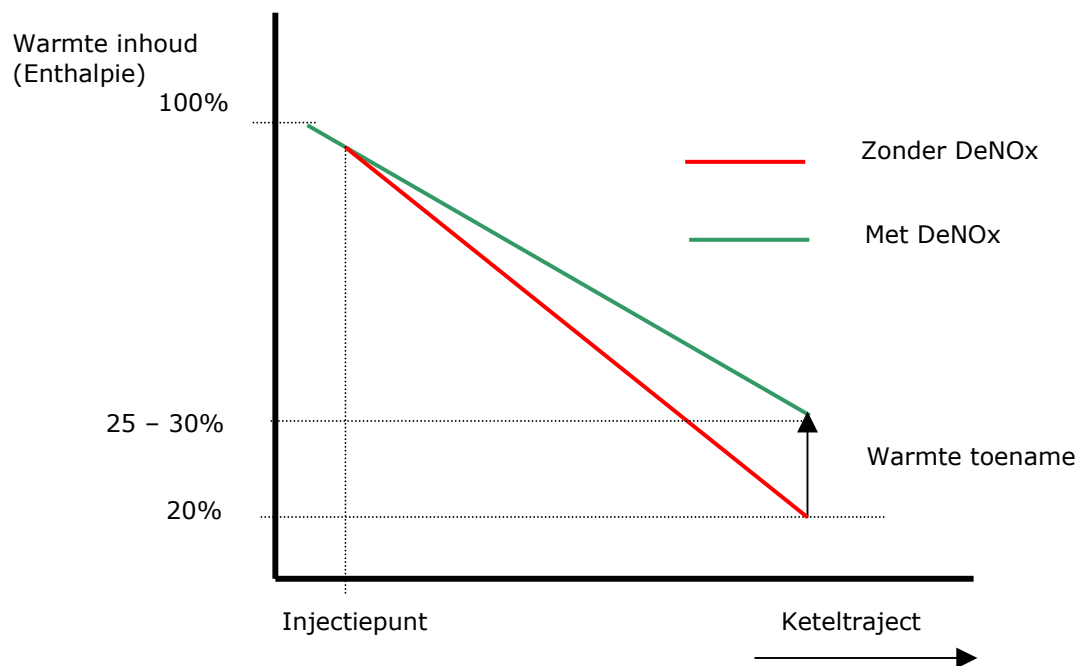
Bij het SNCR systeem wordt ammonia met behulp van water of stoom richting ketel getransporteerd. Als dit met stoom gebeurt dan is hier een betrekkelijk grote hoeveelheid stoom voor nodig, het rookgasvolume kan tot zelfs 5% toenemen.

Doordat er relatief "koude" stoom wordt gebruikt zal de rookgastemperatuur ter plaatse van de inspuiting dalen, de stoom moet immers opgewarmd worden. Een gevolg hiervan zal zijn dat er minder stralingswarmte in de ketel beschikbaar is en dat de rookgassen mede doordat er meer waterdamp in de rookgassen aanwezig is de ketel met dezelfde temperatuur verlaten echter de warmte inhoud is toegenomen. Kortom de enthalpie van het rookgas bij verlaten ketel neemt met het gebruik van een SNCR installatie toe terwijl de rookgastemperatuur ongewijzigd blijft.

Dit is grafisch weergegeven op de afbeeldingen 6 en 7.



Afbeelding 6. De invloed van de SNCR op de rookgastemperatuur.



Afbeelding 7. De invloed van de SNCR op de enthalpie van het rookgas.

Samengevat kunnen we bij een SNCR installatie waarbij de drager stoom is het volgende waarnemen:

- De vlamtemperatuur ter hoogte van het injectiepunt neemt af
- Rookgastemperatuur bij verlaten ketel blijft ongewijzigd
- De enthalpie van de rookgassen bij verlaten ketel neemt toe
- Het ketelrendement neemt af

7.6 Het SCR systeem

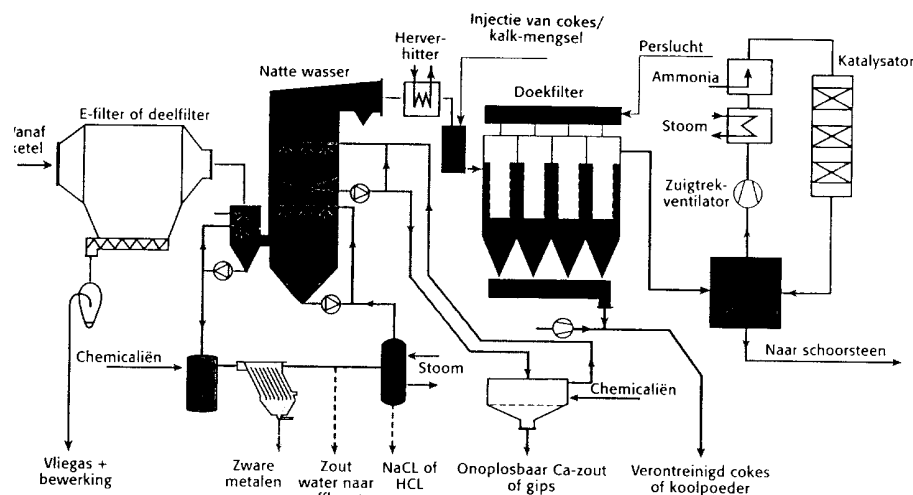
De SCR-methode is een katalytische methode die werkzaam is bij een temperatuur tussen 200 en 350 °C. De NO_x wordt in de katalysator omgezet naar moleculaire stikstof en waterdamp, volgens dezelfde reacties als bij niet-selectieve reductie. De katalysator verlaagt de activeringsenergie (energiebarrière) door tijdelijke ruil van atomen met de reagerende moleculen (actiefcomplex), maar verandert zelf niet in chemische zin. Er wordt geëxperimenteerd bij temperaturen van circa 180 °C, de bevindingen zijn bevredigend. De plaats van het SCR-systeem in de rookgasreiniging is van belang voor het functioneren van de katalysator. Deze kan door stof, SO_x en met name arseen, worden 'vergiftigd' of verstopt, zodat deze niet "goed" meer werkzaam is voor de omzetting van NO_x en de levensduur aanzienlijk achteruit gaat. De katalysator bestaat over het algemeen uit metaaloxiden zoals vanadiumpentoxide V_2O_5 , titaandioxide (TiO_2), of wolframtrioxide (WO_3) en heeft een gemiddelde levensduur van ongeveer negen jaar.

High, low, tail

Positie van de katalysator

De katalysator kan op diverse posities in het systeem worden ingezet. Indien de SCR in de ketel wordt ingebouwd, voor economiser en E-filter, alwaar het rookgas de gewenste temperatuur van 300 - 400 °C heeft, wordt gesproken van "high dust" SCR. De katalysator kan ook geplaatst worden na een hoge temperatuur E-filter, voor de economiser (temperatuur tot 260 °C, afhankelijk van E-filter): "low dust" SCR.

Tenslotte kan de katalysator als laatste component in de RGR worden gesitueerd, waarbij het rookgas ontdaan is van alle vervuulende componenten (met uitzondering van NO_x): "tail end" SCR zie afbeelding 8.



Afbeelding 8. Complete installatie met SCR systeem.

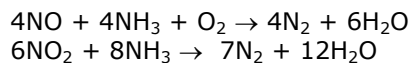
Stofgehalte

In een AVI is het toepassen van "high dust" SCR niet mogelijk vanwege het hoge stofgehalte, gecombineerd met een hoge concentratie vluchtige componenten. Hierdoor zal de activiteit snel afnemen. "Low dust" SCR is echter wel toepasbaar en heeft eveneens als voordeel dat er geen heropwarming van het rookgas hoeft plaats te vinden.

Katalysator

"Tail-end" SCR wordt vrij algemeen toegepast voor de verwijdering van NO_x uit rookgassen bij diverse industrieën. Het voordeel hiervan is dat het rookgas reeds ver gezuiverd is en het risico van vervuiling van de katalysator gering is. Bovendien kan een katalysator met een kleinere afstand tussen de platen worden gekozen (groter specifiek oppervlak) vanwege het zeer lage reststofgehalte en is het risico van zoutafzettingen (vooral NH₄HSO₄) beduidend kleiner, zodat een lagere bedrijfstemperatuur mogelijk is.

Bij SCR verlopen de reacties als volgt:
De temperatuur is variërend van 180 °C - 300 °C welke afhankelijk is van de gebruikte katalysator.



Vermeld dient te worden dat de katalysator vergiftigd kan worden met Arseen en SO₂. Indien dit gebeurt, loopt de levensduur van de katalyst drastisch terug, wat grote kosten met zich meebrengt.

Temperatuur

Over het algemeen wordt een SCR bedreven bij een temperatuur van 300 tot 350 °C. Bij lagere temperaturen wordt de reactiesnelheid aanzienlijk lager en zal er een ander type katalysator moeten worden toegepast en / of een grotere verblijftijd benodigd zijn. Een lagere temperatuur heeft als risico dat de vorming van SO₃ toeneemt en er eerder zoutafzetting kan optreden. Bij een "low dust" SCR kan de temperatuur dan ook niet verder verlaagd worden dan circa 260 °C. Bij een "tail end" is dit probleem minder aanwezig (zie boven), zodat een verdere temperatuurverlaging (tot circa 180 °C) kan worden doorgevoerd en de herverhitting van de rookgassen op een energetisch gunstige wijze kan plaatsvinden. Er zijn nog weinig praktijkgegevens bekend van SCR's bij dergelijke lage temperaturen. De ontwikkeling van LTSCR verloopt echter zeer snel en is veelbelovend. Bij AVR is er inmiddels een in gebruik.

Aantal lagen

Het aantal lagen katalysator bepaalt in belangrijke mate het drukverlies over de SCR. Bij "tail end" SCR's, werkend bij 300 tot 350 °C, worden 2 tot 4 lagen toegepast met een totale drukval van circa 2 kPa. Vanwege de afname van de activiteit van de katalysator zal er een reservecapaciteit moeten worden ingebouwd. Vaak wordt er ruimte voor een extra laag gereserveerd, die na verloop van tijd wordt aangebracht.

Indien de rookgassen (vrijwel) geen stof meer bevatten, kan een gepakt bed worden toegepast. Het voordeel van een gepakt bed is dat het specifiek oppervlak aanzienlijk groter is en de reactor kleiner en eenvoudiger wordt. In verband met het risico van stofvervuiling worden gepakte bedden nog niet toegepast.

Dioxinen

De mogelijkheid bestaat om SCR toe te passen voor het verwijderen van dioxinen:

Het is gebleken dat dioxinen (en andere hogere koolwaterstoffen) worden geoxideerd op de katalysator.

Bij een dergelijke SCR worden een of meer extra lagen katalysator toegevoegd waarin oxidatie van organische koolwaterstoffen plaatsvindt. Van belang is de temperatuur waarop de SCR wordt bedreven. Voor een voldoende verwijdering van dioxinen lijkt een hoge temperatuur (tot 400 °C) benodigd. Het is gebleken dat er nauwelijks adsorptie van dioxinen op de katalysator plaatsvindt.

De reactiemechanismen die optreden bij de vorming/afbraak van dioxinen zijn echter nog niet goed duidelijk. Ook de invloed hierop van diverse stoffen (zoals ammoniak) is nog onvoldoende bekend.

Oorspronkelijk werd aangenomen dat ammoniak de oxidatie belemmerde. Inmiddels is echter gebleken dat er geen remmende werking uitgaat van de ammoniak.

Verbruik ammoniak

Het ammoniakverbruik, dat wil zeggen de gehanteerde verhouding NH_3/NO_x , bepaalt in belangrijke mate het rendement van de SCR. Daarentegen is ammoniakslip ongewenst. Bij een "low dust" SCR zal de ammoniak die doorslipt teruggevonden worden in de natte water en/of op de vliegafval. Ook bij een "tail end" SCR kan de verhouding NH_3/NO_x niet te hoog worden opgevoerd, om de restconcentratie ammoniak in de rookgassen beperkt te houden. Door de overheid wordt een eis van maximaal 5 mg ammoniak per kg rookgassen gehanteerd.

Herverhitting**Wijze van herverhitting**

De benodigde herverhitting bij een "tail end" SCR vindt meestal plaats met behulp van gasbranders. Dit heeft een aanzienlijke invloed op het totale energieverbruik. Toepassing van proceswarmte (oververhitte stoom) kan als alternatief dienen, echter ook deze optie geeft een grote bijdrage in het eigen energieverbruik.

Bij toepassing van een juist gedimensioneerde SCR is het mogelijk om voor NO_x aan de richtlijnen van BLA te voldoen. Belastingvariaties, zowel rookgashoeveelheid als NO_x -concentraties hebben nauwelijks invloed op de goede omzetting.

Aardgasbrander**Plaatwarmtewisselaar**

Bij de uit een water respectievelijk zuigtrekventilator komende rookgassen ($t > 85$ °C) worden door een plaatwarmtewisselaar en een aardgasbrander tot de vereiste katalysator bedrijfstemperatuur van circa 300 °C verhit.

De plaatwarmtewisselaar werkt volgens het kruis-/tegenstroom-principe. De uit de water komende koude rookgassen worden in de plaatwarmtewisselaar door de hete gereinigde rookgassen tot circa 260 °C verhit. Met de aardgasbrander worden de rookgassen op de noodzakelijke katalysator bedrijfstemperatuur gebracht.

Achter de verhitting (aardgasbrander) is de NH_3 -injectering aangebracht. Het reductiemiddel (NH_4OH) wordt in het rookgaskanaal geïnjecteerd en via een mengsysteem (deltavleugel) homogeen vermengd. Vervolgens komen de rookgassen in de met katalysatoren uitgeruste SCR-reactor, waar de stikstofoxidenreductie en de dioxineafbraak plaatsvindt. De gereinigde rookgassen komen weer in de warmtewisselaar terecht, worden tot een temperatuur van circa 200 °C afgekoeld en daarna in de schoorsteen geleid.

De plaatwarmtewisselaar bestaat uit een lekvrije gasplaatwarmtewisselaar in een modulaire constructie en functioneert volgens het kruis-/tegenstroomprincipe.

Verschildruk

De warmtewisselaar bestaat uit twee trappen. De onderste warmtewisselaartrap (koude zijde) wordt zuurbestendig (Alloy 59) uitgevoerd. Dit gedeelte ligt bij het zuurdauwpunt. De tweede warmtewisselaartrap bestaat uit normaal staal (St. 12.03). De plaatwarmtewisselaar functioneert zonder een externe energiebron. Voor en achter de inlaat respectievelijk uitlaat van de plaatwarmtewisselaar aan de hete en koude zijde zijn temperatuurmeters geïnstalleerd. Met deze bedrijfsmeetpunten kan de opwarming van de DeNO_x installatie door het bedrijfspersoneel gecontroleerd worden. Daling van de rookgasintredetemperatuur tot onder de ontwerp temperatuur ($t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$) leidt ertoe dat het zuurdauwpunt zich verplaatst naar het onbeschermde bereik van de plaatwarmtewisselaar. De verschildrukmeter over de plaatwarmtewisselaar dient om te controleren of het drukverlies toeneemt over de gereinigde gaszijde als gevolg van afzettingen. De ruwgaszijde van de plaatwarmtewisselaar wordt met behulp van de verschildrukmeter bewaakt. Neemt het drukverlies over de plaatwarmtewisselaar met 30% toe, dan kan de plaatwarmtewisselaar bij een stilstand van de installatie gereinigd worden. Het is daarbij mogelijk om ook de verwarmingsvlakken te reinigen.

Aardgasbrander

De in de plaatwarmtewisselaar recuperatief voorverhitte rookgassen kunnen met een aardgasbrander tot de vereiste bedrijfstemperatuur van de katalysatoren worden verhit. De aardgasbrander kan als kanaalvlakbrander worden uitgevoerd en in het rookgastracé voor de NH₄OH-injectering worden geschakeld.

De aardgasbrander bestaat uit:

- luchtopslag met gasbranderelement
- ontstekingsbrander
- redundant uitgevoerde verbrandingsluchtventilator
- compoundregelaar
- branderbesturing

De aardgasbrander wordt overeenkomstig de rookgastemperatuur voor de katalysator ingesteld. Conform de ingestelde temperatuur van de temperatuurregelaar (normale bedrijfstemperatuur 300 °C) wordt de hoeveelheid brandstof en lucht door middel van de compoundregeling ingesteld.

Lansen

NH₄OH-hoeveelheidsregeling

De NH₄OH-injectering bestaat vaak uit lansen met een sproeier voor twee stoffen (NH₄OH/perslucht).

De NH₄OH-sproeiers worden tussen de aardgasbrander en de katalysator in het rookgaskanaal aangebracht. Via een statisch mengsysteem (Deltavleugel) wordt het met verstuiverlucht geïnjecteerde NH₄OH conform de vereisten homogeen in het rookgas verdeeld.

Via de regelklep, conform de NO_xverwijderingsgraad, rookgasvolumestroom, wordt de in het rookgas ingebrachte NH₄OH met behulp van perslucht als verstuivermedium geïnjecteerd. De geïnjecteerde NH₄OH hoeveelheid wordt op het meetpunt geregistreerd en op het centrale schakelbord aangeduid.

Met de handregelkleppen en de lokale stromingsmeters is het mogelijk de beide sproeiers te corrigeren.

Zowel de NH₄OH-leiding als de verstuiverluchtleiding wordt met behulp van de snelsluitkleppen tegen het rookgastracé bij stilstand of bij storingen afgesloten.

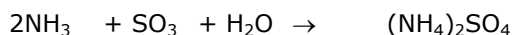
7.6.1 Katalysator-desactivering

Principieel wordt een verschil gemaakt tussen reversibele en irreversibele desactivering.

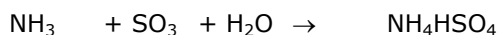
Desactivering door condensatie van ammoniumzouten:

Het systeem NH_3 - SO_3 - H_2O vertoont een complex thermodynamisch gedrag. In de gasfase zijn 3 substanties coëxistent.

Bij een stoichiometrische of overstoichiometrische verhouding NH_3 / SO_3 ontstaat bij condensatie ammoniumsulfaat.



Een onderstoichiometrische verhouding van NH_3 / SO_3 leidt bij een temperatuurdaling tot onder de condensatietemperatuur tot vorming van ammoniumwaterstofsulfaat.



Gecondenseerde ammoniumzouten verminderen het actieve oppervlak van de katalysator en beperken daardoor de afscheidingscapaciteit van de katalysator, dit is de zogenaamde reversibele desactivering.

Desactivering door vergiftiging met alkalimetaal zouten:

Stofvormige aanzetsels aan de katalysator bevatten Natrium en Kalium. Door condensatie van waterdamp in de poriën van de katalysator tijdens stilstand van de installatie worden de alkalimetaalzouten opgelost en desactiveren de actieve centra, dit is de zogenaamde irreversibele desactivering.

7.6.2 NO_x-reductie door middel van actief kool (ACCR)

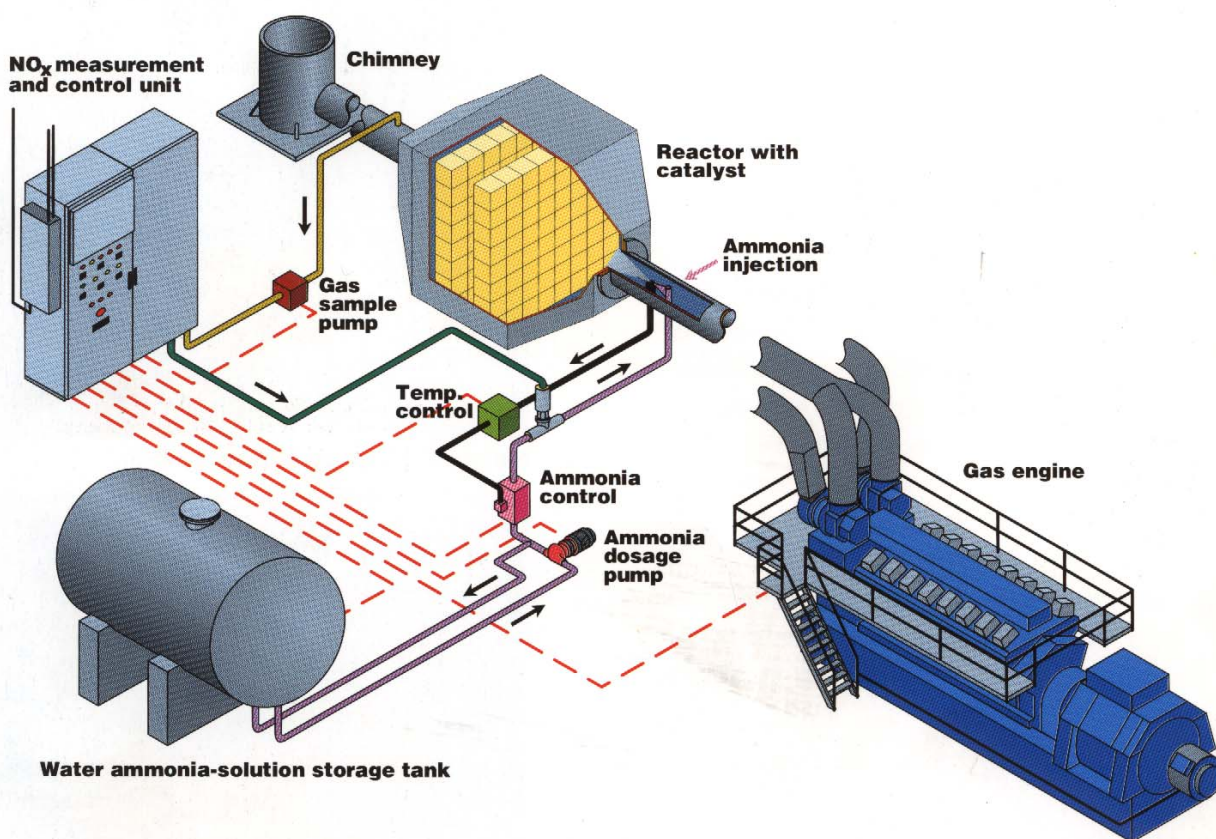
Bij deze methode wordt de NO_x verwijderd, door de rookgassen door een actief koolfilter te laten gaan. Omdat de actieve kool als katalysator optreedt, staat deze methode bekend als de lage temperatuur SCR methode. Voor het filter moet dan NH₃ worden gedoseerd om de omzetting van NO_x in N₂ mogelijk te maken. Omdat de actieve kool uit de katalysator (SAK) absorberend werkt voor andere in de rookgassen aanwezige restverontreinigingen zal, indien geen maatregelen worden genomen, het filter snel zijn effectiviteit verliezen. Een optie is om het actief kool filter (HOK) filter voor het SAK-filter te plaatsen. Het HOK-filter moet dan de restverontreinigingen uit de rookgassen verwijderen, zodat het SAK-filter een zeer gering verbruik aan actieve kool heeft. Door de zeer geringe rookgasstroomsnelheid in het filter zal de plaatsruimte die deze installatie vraagt, zeer groot zijn. Gerekend kan worden met een filtercapaciteit van 360 m³₀ per uur voor elke m² filteroppervlak. Onderzoeken duiden er echter op dat de haalbaarheid van BLA voor NO_x met ACCR twijfelachtig is. Bovendien geeft ACCR een aanzienlijke toename van het CO-gehalte in de rookgassen, zeker bij hogere temperaturen. Deze toename kan zelfs 20 tot 30 mg/m³₀ bedragen, waardoor de eis uit de BLA (maximaal 50 mg/m³₀ CO) moeilijk haalbaar is.

Gedesorbeerd

Dit systeem werkt goed bij temperaturen tot 70 °C, als de temperatuur echter 95 °C of hoger wordt, dan wordt de NO_x gedesorbeerd door de actieve kool.

7.6.3 SCR bij gasmotoren

Bij AVI's worden steeds meer gasmotoren ingezet voor noodstroomvoorziening. Bij sommige systemen worden de rookgassen rechtstreeks in de rookgasreiniging gevoerd, dit bijvoorbeeld als de motoren toegepast worden voor de verbranding van biogas. Indien deze motoren uitsluitend draaien op aardgas kunnen ze uitgevoerd worden met een eigen SCR reactor, dit is weergegeven op afbeelding 9. De werking is hetzelfde als het reeds besproken SCR systeem.



Afbeelding 9. SCR reductie bij gasmotoren. Bron Wärtsila Nederland.

7.7 Ammoniak (NH₃)

7.7.1 Wat is ammoniak

Ammoniak is een onder druk tot vloeistof verdicht gas met een stekende geur. Bij het oplossen in water ontstaat aanzienlijke warmte ontwikkeling. Ammoniak reageert heftig met oxidatiemiddelen en zuren.

7.7.2 Fysische eigenschappen

Kleur: kleurloos (zowel vloeistof als gasvormig)

Reuk: prikkelend en verstikkend
Reukgrens 15 à 30 mg/Nm³

Dichtheid van het gas: 0,597 ten opzichte van lucht bij 0,1013 MPa en 0 °C

Soortelijke massa en soortelijke volume van vloeibare ammoniak		
0 °C	Soortelijke massa kg/m ³	Soortelijke volume m ³ /kg
- 30	677,7	0,0014747
- 20	665,0	0,0015037
- 10	652,0	0,0015338
0	638,6	0,0015660
10	624,7	0,0016008
20	610,3	0,0016386
30	595,2	0,0016800
40	579,5	0,0017257
50	562,9	0,0017766

Tripelpunt: -77,74 °C 0,0607 bar (0,00607 MPa)

Kritisch punt: 132,4 °C 114,8 bar (11,48 MPa)

Kookpunt: -33,4 °C 1,013 bar (0,1013 MPa)

Tripelpunt (smeltpunt):

die waarde van temperatuur en druk waarbij een vaste stof, gas en vloeistof in onderling evenwicht, tegelijkertijd, kunnen bestaan.

Onder normale gebruiksvoorwaarden, tussen tripel- en kritische temperaturen en drukken, komt ammoniak voor als gas, vloeistof of een gas/vloeistofmengsel.

Ammoniak wordt slechts vast beneden het tripelpunt. Onder normale atmosferische toestand 1,013 bar (0,1013 MPa) en 15 °C is ammoniak gasvormig en veel lichter dan lucht.

Dampspanning:

De dampspanning is de druk waarop de damp in evenwicht staat met de vloeistof onder een bepaalde temperatuur.

De druk waarop vloeibare ammoniak in een drukvat is opgeslagen is afhankelijk van de temperatuur waaronder het zich bevindt.

Bij zeer hevige kou zou deze druk een te lage waarde kunnen bereiken om te worden gebruikt in het proces.

Dampspanning			
°C	bara	°C	bara
- 50	0,41	5	5,15
- 40	0,71	10	6,15
- 30	1,19	15	7,25
- 20	1,86	20	8,60
- 15	2,28	25	10,05
- 10	2,91	30	11,65
- 5	3,55	40	15,60
0	4,32	50	20,25

Oplosbaarheid in water:

Afhankelijk van de druk en de temperatuur is ammoniak zeer goed oplosbaar in water, daarbij ontstaat een hoeveelheid warmte. Dit product draagt dan meestal de naam van ammoniakoplossing of ammonia, NH_4OH .

Oplossingstabel bij een druk van 0,1013 MPa	
Temperatuur °C	Gram NH_3 per gram water
- 10	1,24
0	0,89
10	0,68
20	0,53
30	0,41

Bij lekkage kan men de ontwikkeling van een ammoniak gaswolk voorkomen of beperken door het gas te besproeien met een zeer grote hoeveelheid water. Dit kan echter schadelijk zijn voor het milieu.

7.7.3 Scheikundige eigenschappen

Symbol: NH_3

Molecuul massa: 17,030

Stabiliteit:

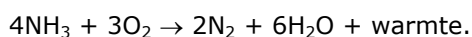
Onder normale temperatuur wordt ammoniak gezien als een stabiel product. De splitsing van ammoniak in stikstof en waterstof start op 450 °C à 500 °C volgens de volgende reactievergelijking:



In aanwezigheid van bepaalde metalen zoals ijzer, nikkel, osmium en zink start deze splitsing bij 300 °C en is bijna volledig op 500 °C à 600 °C.

Brandbaarheid:

Ammoniak kan in aanwezigheid van lucht (zuurstof) een explosief mengsel vormen:

**Gevaarlijke reacties:**

Ammoniak kan, soms zeer hevig reageren met stoffen zoals: vele oxides en peroxides, ethyleen oxide, fluor, chloor, broom, jodium, zuren, kwik enz.

Weerstand van metalen ten opzichte van ammoniak:

De meeste metalen worden niet door watervrije ammoniak aangetast. Bepaalde metalen en legeringen worden echter wel door gasvormige of vloeibare ammoniak aangetast naar gelang de aanwezigheid van water en zuurstof.

- In aanwezigheid van water worden de volgende metalen zeer vlug aangetast: koper, tin, zilver, zink en hun legeringen, vooral legeringen met koper.
- In aanwezigheid van zuurstof worden ook staal en bepaalde staallegeringen aangetast. Deze agressiviteit kan geremd worden door de aanwezigheid van water.

Metalen	Weerstand t.o.v. Droge NH₃	Weerstand t.o.v. Vochtige NH₃
Aluminium legeringen	B	B
Koper en legeringen (Cu-Zn)	A	C
Koper-Silicium legeringen	B	C
Gewoon staal	C (met O ₂)	A
Austenitisch Inox staal	A	A
IJzer-Silicium staal (14,5 Fe)	A	A
Monel	A	C
Zilver en legeringen	A	C
Nikkel	A	C

- A goede weerstand
 B betrekkelijk goede weerstand
 C slechte weerstand

De volgende stoffen zijn goed tegen de inwerking van ammoniak bestand:

- Natuurlijk rubber
- Buna S en N
- Neopreme
- Viton
- Kell F Teflon

7.7.4 Algemene uitwerking op het menselijk organisme

Het menselijk lichaam is zeer gevoelig aan de inwerking van ammoniak onafhankelijk van de hoedanigheid: gas, damp, vloeistof of oplossingen; ammoniak opgelost in water geeft een zeer bijtende oplossing.

Ammoniak werkt vooral in op:

- de ogen
- de ademhalingswegen
- de huid

Invloed op de ogen:

Bij contact met vloeibare ammoniak of oplossingen of bij blootstelling aan concentraties van meer dan 700 ppm kunnen de ogen zeer ernstig aangetast worden. Zonder onmiddellijke verzorging kan gedeeltelijke of algehele blindheid optreden.

Mogelijke gevolgen afhankelijk van de ernst van blootstelling aan ammoniak:

- tranen
- prikkeling van het huidvlies
- min of meer diepe aantasting van het hoornvlies

Invloed op de ademhalingswegen:

Het ademen van ammoniakdampen heeft een ernstige en vlugge uitwerking op de ademhalingswegen door aantasting van de slijmvliezen van neus, keel en mond en van de longweefsels.

Mogelijke gevolgen afhankelijk van de ernst van blootstelling aan ammoniak:

- aantasting van de luchtwegen
- aantasting van de bovenste spijsverteringswegen, braken
- aantasting van de longen zelf, longoedeem
- ademnood
- bij langdurige blootstelling, mogelijke dodelijke afloop

Invloed inname:

Indien niet onmiddellijk en doeltreffend behandeld, afhankelijk van de concentratie, kan het innemen van een ammoniakoplossing diepe brandwonden veroorzaken, welke gepaard kunnen gaan met hevige pijnen, eventuele shock toestand en mogelijk dodelijke afloop.

Invloed op de huid:

Ondanks dat de huid minder gevoelig is dan de ogen of de ademhalingswegen, kan de huid worden aangetast door ammoniak.

De aanraking met vloeibare ammoniak of oplossingen kan als gevolg hebben:

- ernstige chemische brandwonden
- lokaal bevrozingseffect door snelle verdamping

De blootstelling van een vochtige huid aan ammoniakgas kan als gevolg hebben:

- Bij 1%: een lichte prikkeling
- Bij 2%: een verhoogde prikkeling
- Bij 3%: een bijtend gevoel met mogelijk chemische brandwonden en blaarvorming na een paar minuten.

7.8 MAC waarden

De MAC-waarde bedraagt 20 ppm 14 mg/m³
De MAC TGG-15 bedraagt 50 ppm 36 mg/m³
De MAC-waarde kan overschreden zijn voordat men de geur waarneemt.

Onder MAC-TGG verstaat men de over de tijd gemiddelde Maximale Aanvaarde Concentratie bij een blootstellingduur tot 8 uur per dag en niet meer dan 40 uur per week. Bij overschrijding van deze blootstellingduur, dient een overeenkomstige verlaagde MAC-TGG te worden gehanteerd.

MAC TGG-15 min: dit is een MAC-waarde die hoger is dan de normale MAC-waarde, doch alleen geldt voor een maximale tijdsduur van 15 minuten. Hierbij moet men rekening houden dat aan het einde van de 8-urige werkdag de betrokken werknemer niet aan een hogere gemiddelde concentratie over deze werkdag mag hebben blootgestaan dan de normale MAC-TGG.

Concentratie	Lichamelijke gevolgen
20 ppm	Eerste waarneembare geuren
40 ppm	Aanvang prikkelende ogen
100 ppm	Waarneembare prikkeling aan ogen en neus na enkele minuten blootstelling
400 ppm	Hevige prikkeling van keel, neus en bovenste luchtwegen
700 ppm	Hevige prikkeling van de ogen zonder permanente gevolgen bij een blootstelling van minder dan een half uur
1700 ppm	Ernstige hoestbuien, bronchiale krampen. Een blootstelling korter dan een half uur kan reeds fataal zijn.
5000 ppm (0,5%)	Ernstig longoedeem, beklemming, verstikking, meestal onmiddellijk dodelijk.

7.9 Wat te doen bij blootstelling en huidcontact

Na blootstelling en contact met de huid door ammoniak, altijd zo snel mogelijk spoelen met water (minimaal 15 minuten) en daarna direct naar een EHBO-er of de EHBO-post en/of direct onder medische observatie stellen.

Ammoniak op de huid:

Bij huidcontact de vastgevroren kleding niet lostrekken maar eerst spoelen met veel water en naar arts verwijzen c.q. vervoeren. N.B.: zo mogelijk altijd verpakking en/of chemiekaart meenemen.

Ammoniak in het oog:

Bij oogcontact minimaal 15 minuten spoelen en tijdens vervoer naar (oog)arts blijven spoelen (met oogspoelfles). Arts raadplegen en zonodig naar het ziekenhuis vervoeren. N.B.: zo mogelijk altijd verpakking en/of chemiekaart meenemen.

Inademing van gas, damp of nevel van ammoniak:

Bij inademing van gas, damp of nevel in frisse lucht brengen, rust en in halfzittende houding laten zitten;
Arts raadplegen. N.B.: zo mogelijk altijd verpakking en/of chemiekaart meenemen.

Inademing van damp en/of nevel van ammoniak kan longoedeem veroorzaken.

Bij vergiftiging door ammoniak is specifieke eerste hulp noodzakelijk; de benodigde middelen (zuurstof 100%) moeten met gebruiksaanwijzing beschikbaar zijn. Deze hulp moet echter worden gegeven door een speciaal opgeleide EHBO-er, (bedrijfs)verpleegkundige of (bedrijfs)arts.

7.10 Persoonlijke beschermingsmiddelen

Naast de standaard PBM's moet er verder beschermende kleding, gelaatscherm, (**adembescherming met filtertype K**) en koude isolerende handschoenen worden gedragen.

Wat te doen bij grote lekkages c.q. noodsituaties

- Noodsituatie
Bij een lekkage ontstaat explosiegevaar en acuut gezondheidsgevaar. De gevarenzone moet dan direct worden verlaten en onmiddellijk worden afgezet en de deskundigen door middel van, afhankelijk van bedrijfsvoorschriften, waarschuwen.
- Opruimen
 - Draag chemicaliënpak c.q. uitrusting en verse luchtkap/persluchtmasker.
 - Extra ventilatie toepassen.
 - Gaswolk bestrijden met een watergordijn. Neerslag opvangen in een bassin.

7.11 Pictogrammen

Gevaaraanduidingen

Er zijn verschillende gevaaraanduidingen.

Op de chemiekaart worden deze gevaaraanduidingen (meestal) weergegeven.

	Het waarschuwingsetiket van ammoniak: Betekenis: vergiftig
	Etikettering volgens het BVAMS. Alle verpakkingen met (milieu) gevaarlijke stoffen dienen op de genormaliseerde wijze volgens het BVAMS van gevaarsetikettering te zijn voorzien. Volgens de Wet Milieugevaarlijke Stoffen en het Besluit Verpakking en Aanduidingen van Milieugevaarlijke Stoffen (BVAMS). De afleveringsetiketten (vierkante vorm: zwarte symbool op oranje achtergrond) van ammonia op verpakking betekent: Vergiftig
	Gevaarlijk voor het milieu
	Het gevarendiamant (NFPA-code/ National Fire Protection Association) voor ammoniak is: <i>(H) Risico voor de gezondheid (BLAUW)</i> In het blauwe vak wordt 3 ingevuld: 3: Blootstelling gedurende een korte tijd aan deze stoffen kan ernstig (voorbijgaand of blijvend) letsel veroorzaken, zelfs indien er onmiddellijk medische hulp gegeven is. <i>(F) Brandgevaar (ROOD)</i> In het rode vak wordt 1 ingevuld: 1: Stoffen die moeten worden verhit voordat een ontsteking kan plaats hebben. <i>(R) Instabiliteit (GEEL)</i> In het gele vak wordt 0 ingevuld: 0: Stabiele stoffen die, zelfs in een brand, niet met water kunnen reageren. In het witte vak wordt niets ingevuld.
	Het oranje bord bestaat uit twee vakken. Het bovenste vak geeft de gevaarsidentificatie, Gevi, code aan. Voor ammoniak is dat 268. Het eerste cijfer (2) geeft het directe gevaar aan, gas. Het tweede cijfer (6) geeft het bijkomende gevaar aan, gevaar voor vergiftiging. Het derde cijfer (8) geeft een bijkomend gevaar aan, bijtende werking. Ammoniak is dus een bijtend giftig tot vloeistof verdicht gas. Het onderste vak geeft het stofidentificatienummer aan. Voor ammonia is dat 1005, wat hetzelfde is als het UN-nummer (Internationaal erkent stofnummer).

Aanduiding d.m.v. de R- en S-zinnen	Voor ammoniak
De R zinnen geven bijzondere gevaren aan. R 10 Ontvlambaar R 23 Vergiftig bij inademen R 34 veroorzaakt brandwonden. R 50 Zeer vergiftig voor in het water levende organismen	R 10-23-34-50
De S zinnen geven veiligheidsaanbevelingen. S ½: Achter slot en buiten bereik van kinderen bewaren. S 9: op een goed geventileerde plaats bewaren. S 36/37/39: draag geschikte beschermende kleding, handschoenen en een beschermingsmiddel voor de ogen/het gezicht. S 45: in geval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen) (zie verpakkingsetiket). S 61: voorkom lozing in het milieu. Vraag om speciale instructies/veiligheidskaart.	S (1/2-) 9-16-36/37/39-45-61
	Handschoenen verplicht
	Gelaatscherm verplicht
	Beschermende kleding verplicht
	Vluchtmasker verplicht
	Roken en open vuur verboden

7.12 Hantering en opslag

- Bewaar de houders op een temperatuur lager dan 50 °C, in een goed geventileerde ruimte.
- Raadpleeg de instructies van de leverancier, hoe om te gaan met de houders.
- Gebruik enkel degelijk gespecificeerde apparatuur die geschikt is voor dit product, de heersende druk en temperatuur.
- Raadpleeg in geval van twijfel altijd uw leverancier.
- Voorkom terugstroming in de houder.
- Voorkom binnendringen van vocht in de houder.
- Gescheiden houden van oxiderende gassen en andere oxiderende stoffen in de opslagruimte.
- Verwijderd houden van ontstekingsbronnen, inclusief statische ontladingen.

7.13 Rekenvoorbeeld NO_x

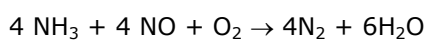
Gegeven is een afvalverbranding:
 Verstookt wordt 20 ton afval per uur.
 Per ton verstookt afval ontstaat 2 kg NO.
 Gebruik wordt gemaakt van ammonia in een sterkte van 20 %.

Gevraagd hoeveel kg ammonia is ongeveer per uur benodigd.
 Theoretisch.

Oplossing:

Er zal aan NO ontstaan:

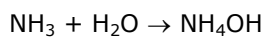
$$20 \cdot 2 = 40 \text{ kg NO/uur}$$



68 kilogram ammoniak $\Leftrightarrow$ 120 kilogram NO

Dus voor 40 kg NO per uur is benodigd aan ammoniak

$$\frac{40}{120} \cdot 68 = 22,66 \text{ kg/uur}$$



17 kilogram ammoniak $\Leftrightarrow$ 35 kilogram ammonia

Dus theoretisch aan ammonia benodigd, bij 100 % sterkte:

$$\frac{22,66}{17} \cdot 35 = 46,66 \text{ kg ammonia per uur}$$

Indien de ammonia een sterkte heeft van 20 % is er dus benodigd:

$$\frac{46,66}{0,2} = 233,33 \text{ kg ammonia per uur}$$

Bij gebruikmaking van insputting met behulp van lansen (SNCR) wordt dit:

$$2 \cdot 233,33 = 466,66 \text{ kg ammonia per uur.}$$

