

**Grundlagenuntersuchungen zur
Entstickung und Entschwefelung
von Rauchgasen durch Calciumcyanamid**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Nicole Jänisch

geboren am 16.05.1970

in Rinteln a./d. Weser

Hannover 1999

Referent: Prof. Dr. rer. nat. G. Rotzoll

Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. D. Hesse

Tag der Promotion: 10.02.1999

Datum der Veröffentlichung: Februar 1999

Laß die Moleküle rasen,
was sie auch zusammenknobeln!
Laß das Tüfteln, laß das Hobeln,
heilig halte die Ekstasen!

Christian Morgenstern

Hiermit versichere ich an Eides Statt, daß ich die Dissertation selbständig verfaßt und alle genutzten Hilfsmittel sowie die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen angegeben habe und daß die Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Hannover, den 07.01.1999

Nicole Jänisch

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1994 bis Januar 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Rotzoll am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover. Meinem Doktorvater gilt mein besonderer Dank für die vielseitige Unterstützung, den fachlichen Rat und das Interesse am Fortgang meiner Arbeit, die mir eine große Hilfe waren.

Herrn Prof. Dr. D. Hesse danke ich für die Übernahme des Koreferats und seine Bereitschaft, diese Arbeit jederzeit durch wertvolle Hinweise zu fördern.

Meinem Arbeitskreis – Herrn Dr. Peter Schwerthelm, Herrn Dipl.-Chem. Andreas Berger, Frau Dr. Yvonne Ritzka und Herrn Dipl.-Chem. Alexander Risser – bin ich ganz besonders dankbar. Für die schöne Zeit, die wir miteinander hatten, für die gute Zusammenarbeit und für jede Menge Tips und Ratschläge.

Aus der Arbeitsgruppe von Prof. Hesse gilt mein Dank Herrn Dipl.-Chem. Niels Brede-meier und Herrn Dipl.-Chem. Jens Lerke für die Messung der BET-Oberflächen. Herrn Dr. Roland Scharfenberg danke ich für die Einweisung in die Bildverarbeitung.

Herr Dr. E. Hofer vom Institut für Organische Chemie hat freundlicherweise die Elementaranalysen für diese Arbeit durchgeführt.

Der Friedrich-Naumann-Stiftung danke ich für die Gewährung des Stipendiums aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie. Es hat mir erlaubt, effizient und konzentriert an meiner Promotion zu arbeiten.

Frau Ute Schmidt danke ich für die geisteswissenschaftliche und philosophische Unterhaltung, die sie mir hat zuteil werden lassen, etwas, das bei Chemikern oft zu kurz kommt.

Schließlich möchte ich mich herzlich bei meiner Familie und meinem Freund bedanken, die mich all die Jahre mit viel Liebe und aufmunternden Worten begleitet haben und durch sanften Druck dafür gesorgt haben, daß diese Arbeit nun doch endlich ihr Ende findet.

Kurzzusammenfassung

Die Entstickung und Entschwefelung von simulierten Rauchgasen durch Calciumcyanamid (CaCN_2) wurde in einer Wirbelschicht untersucht. Der eingesetzte Feststoff ist unporös und hat einen maximalen CaCN_2 -Gehalt von 48–56 %.

Bei der Reaktion von CaCN_2 mit NO-haltigen Gasen werden als Primärprodukte CO_2 , CO, HCN und NH_3 freigesetzt, als Sekundärprodukte entstehen N_2O und HCNCO durch Oxidation von HCN. CO_2 bildet sich außerdem durch langsame Decarboxylierung von CaCO_3 . An die Phase einer NO-Abnahme (Reduktion durch NH_3 im Partikel) schließt sich eine Phase der NO-Emission (Oxidation von HCN und NH_3 an CaO) an. Es bildet sich eine feste Produktschicht aus CaO (shrinking-core-Modell).

Das Entstickungsergebnis verbessert sich mit zunehmender Korngröße, steigender Temperatur und Zumischen von Wasser. Wasser verlangsamt die Reaktion durch Sintern von CaO. Durch Zugabe von O_2 bzw. durch Erhöhung seiner Konzentration verschlechtert sich die Entstickung; in Abwesenheit von O_2 verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Einbindung von SO_2 bildet sich CaSO_3 , in Gegenwart von O_2 erfolgt Oxidation zu CaSO_4 . Bis zu 5 % des SO_2 werden homogen zu SO_3 oxidiert. Die Konzentrations-Zeit-Profile von SO_2 sind verbreitert, da die Produktschicht aus CaSO_3 bzw. CaSO_4 einen hohen Transportwiderstand für SO_2 darstellt.

In Abwesenheit von O_2 verbessert sich die maximale Entschwefelung mit steigender Temperatur und durch Zumischen von Wasser, NO vermindert die SO_2 -Einbindung. In Gegenwart von SO_2 geht die Oxidation von NH_3 und HCN zurück. Dies führt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser zu einer um bis zu 214 % verbesserten Entstickung. Bei allen Versuchen mit SO_2 wird NH_3 im kühleren Reaktorbereich als NH_4HSO_4 absorbiert.

Schlagworte: Calciumcyanamid – Entstickung – Entschwefelung

Abstract

Removal of NO and SO₂ from simulated combustion gases by calcium cyanamide (CaCN₂) was studied in a fluidized bed reactor. The solid is non porous with maximum purity of 48–56 w-%.

The primary products of the reaction of CaCN₂ with NO containing gases are CO₂, CO, HCN and NH₃, the secondary products are N₂O and HNCO formed by oxidation of HCN. Moreover CO₂ is evolved by slow decarboxylation of CaCO₃. The period of NO removal (reduction by NH₃ within the particle) is followed by a period of NO emission (oxidation of HCN and NH₃ on CaO). A product layer of CaO is formed (shrinking core model).

NO removal improves with increasing pore diameter, increasing temperature and addition of water vapor. Water reduces the reaction rate due to enhanced CaO sintering. Addition of oxygen or increasing its concentration leads to lesser NO reduction rates. Without oxygen the reaction rate is reduced.

Absorption of SO₂ gives CaSO₃, which is oxidized to CaSO₄ in presence of oxygen. Up to 5 % of the incoming SO₂ are homogeneously oxidized to SO₃. As the product layer of CaSO₃/CaSO₄ is a highly effective diffusion resistance for SO₂ the concentration profiles of SO₂ are broadened.

In absence of oxygen SO₂ removal improves with increasing temperature and addition of water vapor, NO reduces the SO₂ absorption. In presence of SO₂ oxidation of HCN and NH₃ is less efficient. When also water is added the NO removal can be improved up to 214 %. In all experiments using SO₂ ammonia is absorbed as NH₄HSO₄ in the cooler parts of the reactor.

keywords: calciumcyanamide – NO removal – SO₂ removal

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Fragestellung	11
3. Beschreibung der Versuchsanlage	12
3.1 Gasversorgung	13
3.2 Reaktor	14
3.3 Wirbelschicht	15
3.4 Gasanalytik und Datenaufnahme	17
3.5 FT-IR-Aufnahmen im festen Zustand	20
3.6 Charakterisierung von Calciumcyanamid	21
3.6.1 FT-IR-Aufnahme	21
3.6.2 Elementaranalyse	22
3.6.3 Lichtmikroskopische Aufnahmen	23
3.6.4 Oberflächenbestimmung	24
4. Experimentelle Durchführung	26
4.1 Gas/Feststoff-Versuche mit Calciumcyanamid	26
4.2 Gas-Versuche zur Bildung von Schwefeltrioxid	27
4.3 Gas/Feststoff-Versuche mit Calciumcarbonat bzw. Harnstoff	28
4.4 Gas-Versuche mit Cyanwasserstoff und Stickstoffmonoxid	28
4.5 Erhitzen von Calciumcyanamid in der Thermowaage	29
4.6 Thermodynamische Berechnungen	30
4.7 Darstellung von Calciumcyanamid	30
5. Ergebnisse und Diskussion	34
5.1 Gas/Feststoff-Versuche mit Calciumcyanamid	34
5.1.1 Überblick über das Reaktionsgeschehen	34
5.1.2 Problematik der Wirbelbett-Alterung	41
5.2 Kurvendiskussion	44
5.2.1 Vergleich mit früheren Messungen	44

5.2.2 Verweilzeitverhalten	46
5.2.3 Bimodalität des Kohlenstoffdioxid-Peaks	50
5.2.4 Langzeitverhalten von Isocyansäure	56
5.3 Homogene Gasphasen-Reaktionen	61
5.3.1 Homogenes NO-System	61
5.3.2 Homogenes HCN-System: Vergleich Leerrohr – Wirbelschicht	62
5.3.3 Homogenes HCN-System: Einfluß von Temperatur, Wasser und NO	65
5.4 Einflußgrößen der Rauchgasentstickung	79
5.4.1 Partikelgröße	79
5.4.1.1 Freisetzung von Wasser aus verschiedenen Siebfractionen	79
5.4.1.2 Gas/Feststoff-Versuche mit verschiedenen Siebfractionen	83
5.4.2 Temperatur	90
5.4.3 Wassergehalt und Sauerstoffgehalt	96
5.5 Einflußgrößen der Rauchgasentschwefelung	103
5.5.1 Einführung	103
5.5.2 Bildung von Schwefeltrioxid	104
5.5.3 Temperatur, Sauerstoff-, Wasser- und Stickstoffmonoxidgehalt	109
5.5.4 Bildung von Kohlenstoffoxidsulfid	117
5.6 Einfluß von Schwefeldioxid auf andere Reaktionsprodukte	121
6. Zusammenfassung und Ausblick	126
7. Literatur	131
8. Symbolverzeichnis	140
Anhänge	142
A: Spektrensammlung	142
B-1: OPUS-Macro zur Meßwertverarbeitung	147
B-2: OPUS-Macro zur SO ₂ -Auswertung	148
C: Spektrometereinstellungen IFS-28	149
D: Kalibrierung und Bandenintegration	150

1. Einleitung

Ein wesentliches Teilgebiet des Umweltschutzes ist die Reinhaltung der Luft. Durch industrielle Produktionsprozesse, Verbrennung fossiler Rohstoffe und Verkehr gelangen gasförmige, flüssige und feste Stoffe in die Atmosphäre. Die mengenmäßig wichtigsten Schadstoffe sind Schwefeldioxid, Stickstoffoxide (NO und NO₂, als NO_x zusammengefaßt), Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, flüchtige organische Verbindungen und Stäube und Aerosole.

Die Folgen der Luftverunreinigungen auf Mensch, Tier, Pflanze und die unbelebte Natur- und Kulturlandschaft (Gestein, Gewässer, Gebäude, Maschinen etc.) sind vielfältig und sollen hier nur kurz erwähnt werden: Neben direkten (z. B. durch NO₂) und indirekten (z. B. durch O₃) gesundheitlichen Beeinträchtigungen sind vor allem saurer Regen, globale Erwärmung, Verschiebung von Klimazonen, erhöhte UV-Einstrahlung und veränderte mineralische Zusammensetzung von Boden und Wasser zu nennen.

Die bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe freigesetzten Schadgase SO₂ und NO_x stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit, da das Bundesimmissionsschutzgesetz und sein nachgeschaltetes Regelwerk [11–15] für die Emission dieser Substanzen strenge Grenzwerte festlegen, deren Einhaltung verbrennungstechnische Maßnahmen einerseits und kosten- und platzintensive Rauchgasreinigungsanlagen andererseits erforderlich macht. Bei einer Feuerungswärmeleistung von ≥ 50 MW sieht die Großfeuerungsanlagen-Verordnung für feste Brennstoffe einen NO_x-Grenzwert von 800 mg je Kubikmeter Abgas (angegeben als NO₂) vor. Für Schwefeldioxid sind zwei Vorgaben einzuhalten: Die Emissionen dürfen einen Grenzwert von $400 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ nicht überschreiten, und die Entschwefelungsleistung der Rauchgasreinigungsanlage muß mindestens 85 % betragen [12]. Trotz Einhaltung dieser Auflagen betragen die bundesdeutschen NO₂-Emissionen im Jahre 1994 $2211 \cdot 10^6$ kg, die SO₂-Emissionen lagen bei $2995 \cdot 10^6$ kg. Das entspricht etwa 28 kg NO₂ bzw. 39 kg SO₂ pro Einwohner [129].

Entstehung von Schwefeldioxid und Stickstoffmonoxid

Die Bildung von Schwefeldioxid erfolgt durch Oxidation der schwefelhaltigen Bestandteile der Brennstoffe: Bei Kohle und Heizöl handelt es sich um FeS_2 , Thiophene, Arylsulfide, Arylthiole und aliphatische Thiole, bei Erdgas um H_2S [91]. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Schwefelgehalte fossiler Rohstoffe.

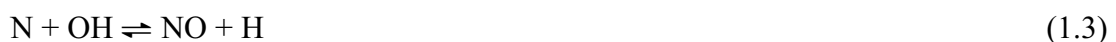
Brennstoff	Schwefelgehalt	Brennstoff	Schwefelgehalt
Steinkohle	11 kg	Heizöl	2–7 kg
Braunkohle	8 kg	Erdgas	0,2 kg

Tab. 1.1: Schwefelgehalte fossiler Brennstoffe bezogen auf die Menge an Brennstoff, die einem Brennwert von 1 GJ entspricht [96].

Die Stickstoffoxid-Emission aus Kraftwerken und Industrieanlagen erfolgt in Form von NO . Stickstoffdioxid ist zwar bis 654 K thermodynamisch stabiler (EQUITHERM-Berechnung, vgl. Kap. 4.6), die Verweilzeiten und Sauerstoffkonzentrationen im Leitungs- und Schornsteinsystem reichen jedoch nicht aus für die Oxidation von NO [104,117]. In der Atmosphäre erfolgt die Oxidation zu NO_2 innerhalb weniger Stunden [104].

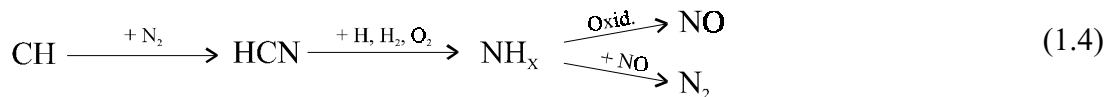
Stickstoffmonoxid kann bei der Verbrennung auf drei verschiedenen Pfaden gebildet werden: Man bezeichnet das Produkt je nach Mechanismus als thermisches NO , prompt- NO und Brennstoff- NO .

Thermisches NO entsteht in der Flammenfront durch Reaktion von Sauerstoff mit Luftstickstoff. Der Mechanismus wurde Ende der 60er Jahre von Zeldovich entwickelt [104]:



Die Reaktionen laufen erst bei Temperaturen oberhalb von 1500 K ab [117], da zur Lösung der Doppelbindung in O_2 ($\Delta_B H = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und der Dreifachbindung in N_2 ($\Delta_B H = 945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) hohe Energien erforderlich sind [104]. Eine Verminderung der Emission von thermischem NO kann demnach durch Reduzierung der Verbrennungstemperatur erreicht werden.

In Flammen mit einem hohen Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnis, sogenannten fetten Flammen, reagieren CH-Radikale mit Luftstickstoff zu Cyanwasserstoff, der über NH_x -Spezies zu NO oxidiert wird:



Da die Bildungsgeschwindigkeit für NO nach diesem Reaktionspfad größer ist als nach Gleichung (1.1–1.3), wurde von Fenimore die Bezeichnung *prompt-NO* geprägt [104].

In fossilen Brennstoffen ist Stickstoff mit etwa 1–2 w-% hauptsächlich in Form von Pyridinen und Pyrrolen enthalten [59]. Sowohl bei den moderaten Temperaturen der Wirbelschichtfeuerung (etwa 1123 K) als auch bei den erhöhten Temperaturen von Rost- und Flugstaubfeuerung (etwa 1600 K) wird der Stickstoff in Form von HCN freigesetzt und analog Gleichung (1.4) über NH_x zu NO oxidiert [115]. Das Produkt erhielt aufgrund seiner Stickstoff-Quelle den Namen *Brennstoff-NO*. Bei einer Verbrennungsführung unterhalb von 1500 K ist es nahezu ausschließlich für die NO-Emissionen verantwortlich [117].

Neben NO ist N_2O ein weiteres Stickstoffoxid, das in der Schadstoffdiskussion zunehmend an Bedeutung gewinnt. Distickstoffoxid wird bei der Kohleverbrennung in Wirbelschichtreaktoren in Konzentrationen von 50–200 ppm emittiert [81,104]. Es ist zwar mengenmäßig kein wichtiges Schadgas, besitzt aufgrund seiner starken IR-Aktivität jedoch ein hohes relatives Treibhauspotential: Bezogen auf CO_2 absorbiert es 150mal stärker die Wärmestrahlung der Atmosphäre [117].

Primärmaßnahmen zur Entschwefelung und Entstickung

Die Vorbehandlung der Brennstoffe zur Entfernung der schwefelhaltigen Komponenten ist mit einem so hohen technischen Aufwand verbunden, daß sie sich aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchsetzen konnte [59]. Zur Entschwefelung wird daher nahezu ausschließlich auf Sekundärmaßnahmen zurückgegriffen.

Zur Primärreduzierung der NO-Emissionen sind verschiedene Maßnahmen in der Verbrennungsführung möglich. Dazu gehören z.B. ein hohes Kraftstoff/Luft-Verhältnis, eine geringe Flammentemperatur, eine in Brennernähe verzögerte Vermischung, die Abgasrückführung oder die gestufte Verbrennung [104]. Durch die Verbrennungsoptimierung werden

die geforderten Emissionsgrenzwerte jedoch nicht erreicht, so daß eine sekundäre Reinigung der Abgase notwendig ist.

Sekundärmaßnahmen zur Entschwefelung

Die Sekundärmaßnahmen zur Entschwefelung von Abgasen werden unterteilt in Trockenadditivverfahren, halbtrockene Verfahren und Naßverfahren. Dabei haben die Systeme, die SO_2 in Form von CaSO_4 einbinden, einen Marktanteil von etwa 90 % [37,72]. Der entstehende Gips kann als Baustoff oder zum Verfüllen eingesetzt werden. Bei erheblichen Verunreinigungen muß er deponiert werden.

Beim *Trockenadditivverfahren* wird das Absorbens (CaO , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$) direkt in den Verbrennungsraum hineingegeben. Als Produkt wird CaSO_4 erhalten, das mit Asche verunreinigt sein kann. CaCO_3 ist aufgrund seines geringen Preises und seiner guten Entschwefelungsergebnisse das meistverwendete Absorbens. Trockenadditivsysteme lassen sich kostengünstig und mit wenig Aufwand nachrüsten, sie bieten jedoch keine effektive Nutzung der Zuschlagstoffe: Durch das gegenüber den Edukten hohe Molvolumen von CaSO_4 verstopfen die Poren des Absorptionsmittels, so daß durch Diffusionshemmung keine optimale Ausnutzung erreicht wird. Es muß daher mit hohen Calciumüberschüssen ($\text{Ca/S} = 1,5\text{--}4$) gearbeitet werden. Die maximalen SO_2 -Abscheidungsraten liegen bei 80 % [115].

Als halbtrockenes Verfahren wird das *Sprühabsorptionsverfahren* bezeichnet. Hierzu wird Kalkmilch bei 120–160 °C verdrallt in einen Waschturm eingedüst. Bei diesen Temperaturen verdampft das Wasser sofort, so daß das feste Produkt zum Boden des Absorbers rieselt [37,117]. Es entsteht „Stabilisat“, ein Gemisch aus CaSO_3 , CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCl_2 [115].

Bei der *Naßentschwefelung* erfolgt die Einbindung von SO_2 durch wässrige Lösungen der Absorptionsmittel in Waschtürmen bei 80–90 °C [37]. Den größten Anteil nehmen CaCO_3 -Lösungen (60 %) vor CaO -Lösungen (20 %) ein. Verschiedene andere Prozesse (z. B. Walther-Verfahren, Wellmann-Lord-Verfahren) haben Anteile unter 10 % [115]. Durch Naßentschwefelung mit CaCO_3 oder CaO werden bei einem Verhältnis $\text{Ca/S} = 1$ SO_2 -Abscheidungsraten von 90–95 % erreicht [115].

Beim *Walther-Verfahren* wird SO_2 durch eine wässrige Ammoniak-Lösung als NH_4HSO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ absorbiert. Nach Oxidation mit Sauerstoff wird die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung sprühgetrocknet [37,115].

Das Verfahren nach *Wellmann-Lord* setzt Na_2SO_3 -Lösung zur Absorption mit anschließender Oxidation durch O_2 ein. Das Absorbens wird durch thermische Spaltung des Produkts (Na_2SO_4) regeneriert. Das dabei freiwerdende SO_2 -Reichgas kann zu flüssigem Schwefeldioxid, elementarem Schwefel oder Schwefelsäure verarbeitet werden [37,115].

Sekundärmaßnahmen zur Entstickung

Bei der sekundären Entstickung von Abgasen unterscheidet man die selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) und die selektive katalytische Reduktion (SCR), wobei letzteres Verfahren 95 % der in Deutschland installierten NO_x -Minderungskapazität abdeckt [37,72]. Als Reaktionsprodukt entsteht molekularer Stickstoff. Die Naßentstickung unter Oxidation von NO durch O_3 , KMnO_4 oder H_2O_2 mit anschließendem Lösen von NO_2 in Wasser hat sich industriell nicht durchgesetzt [117].

Vom *SNCR-Typ* sind drei Prozesse bekannt, die mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln arbeiten: Das *Exxon-Verfahren* setzt Ammoniak ein, das *NO_x Out-Verfahren* verwendet Harnstoff (zersetzt sich zu NH_3 , CO_2 und HNCO), und das *Rapre NO_x -Verfahren* nutzt Cyanursäure (zersetzt sich zu HNCO). SNCR-Verfahren sind kostengünstig in Investition und Betrieb, apparativ einfach zu realisieren und haben einen geringen Platzbedarf [37,125]. Es müssen jedoch überstöchiometrische Mengen an Reduktionsmittel eingesetzt werden, wodurch beim Exxon- und NO_x Out-Verfahren die Gefahr des NH_3 -Schlupfes steigt. In Gegenwart von SO_2 und H_2O können sich dann aggressive Ablagerungen von $\text{NH}_4\text{HSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Rohrsystem bilden [19,89,125]. Darüberhinaus laufen diese sogenannten thermischen DeNO_x -Reaktionen nur in einem engen Temperaturfenster von 1173–1323 K ab [37,117]. Als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht Distickstoffoxid (bei NH_3 : < 4 % des NO_x , bei Harnstoff: 7–25 %, bei Cyanursäure: 12–40 %) [104]. Die maximal mögliche Entstickung nach dem SNCR-Verfahren beträgt 60–80 % [37,125].

Die Reduktion von NO nach dem *SCR-Verfahren* erfolgt durch Ammoniak an einem Katalysator bei 500–700 K [37,104]. Bei günstigen NH_3/NO -Verhältnissen von 0,8–1,1 werden Entstickungsergebnisse von 70–90 % erreicht [37,117,125]. Der Katalysator besteht üblicherweise aus einer TiO_2 -Basis mit wechselnden Beimengungen von Al_2O_3 ,

V₂O₅, WO₃, MoO₃, Fe₂O₃ und metallischen Spuren. Daneben sind auch Zeolith-, Aktivkohle- und Edelmetall-Katalysatoren im Einsatz [17,117,125,131]. Rohgas und Reduktionsmittel durchströmen den in mehreren Schichten als Waben-, Platten- oder Dreiecksstruktur ausgearbeiteten Katalysator zumeist von oben [117]. Der SCR-Reaktor kann vor („high dust“) oder nach („low dust“) der Entstaubungs- und Entschwefelungsanlage eingebaut sein. Während geringe Staub- und SO₂-Gehalte die Standzeiten des Katalysators um mehrere Jahre verlängern, hat die low-dust-Schaltung den Nachteil, daß das etwa 40–70 °C kühle Rohgas wieder auf die DeNO_x-Arbeitstemperatur aufgeheizt werden muß [37,104].

Simultane Entstickung und Entschwefelung

Aus Kosten- und Platzgründen ist es wünschenswert, die Abgasreinigungsstufen der Entstickung und Entschwefelung zu kombinieren. Von den im folgenden vorgestellten Simultan-Verfahren konnte sich das BF-Verfahren der Fa. UHDE am ehesten durchsetzen.

Beim *BF-Uhde-Verfahren* (BF = Bergbauforschung) wird zunächst SO₂ in einem Aktivkoks-Wanderbett bei 80–150 °C in Form von H₂SO₄ absorbiert. Nach Zusatz von NH₃ erfolgt in einem zweiten Aktivkoks-Bett die Reduktion von NO zu N₂. Der Aktivkoks wird durch Erhitzen auf > 300 °C teilregeneriert: Neben SO₂ und H₂O entsteht durch Oxidation des Kokes auch CO₂, so daß das Wanderbett langsam verbraucht wird [32,37,117].

Das *DeSONO_x-Verfahren* kombiniert die selektive katalytische Reduktion von NO durch NH₃ an einem Zeolith mit der Oxidation von SO₂ zu flüssiger Schwefelsäure an einem platinbeschichteten Keramik-Katalysator [37,115].

Beim *Walther-Simultan-Verfahren* schließt sich an die weiter oben beschriebene Entschwefelung mit NH₃ in einem zweiten Schritt die Oxidation von NO zu NO₂ durch Ozon an. NO₂ wird danach durch NH₃-Zusatz zu NH₄NO₂ und NH₄NO₃ umgesetzt [37,117].

Beim *EDTA-Verfahren* wird zunächst NO bei 50–70 °C durch Fe(II)-EDTA komplexiert. Der Komplex wird dann durch Sulfit-Ionen, die sich beim Lösen von SO₂ in Wasser bilden, zu N₂ und freiem Fe(II)-EDTA reduziert. Dabei entstehen Sulfat-Ionen [37].

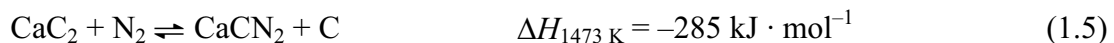
Beim *Elektronenstrahlverfahren* werden die Rohgase nach NH₃-Zusatz bei 70–100 °C mit Elektronen beschossen. Die dabei entstehenden Radikale oxidieren SO₂ und NO, so daß als Produkte festes (NH₄)₂SO₄ und NH₄NO₃ anfallen [37,108,117].

Kalkstickstoff

Verschiedene Studien haben einen möglichen Einsatz von Kalkstickstoff zur simultanen Entstickung und Entschwefelung von Rauchgasen untersucht [30,31,69,79]. Bevor im Detail auf die bisherigen Ergebnisse eingegangen wird, soll die Substanz näher beschrieben werden.

Kalkstickstoff ist ein großtechnisches Massenprodukt wechselnder Zusammensetzung, Hauptbestandteil ist Calciumcyanamid (CaCN_2). Über 75 % der Produktionsmenge finden Verwendung in der Landwirtschaft zur Düngung und Unkraut- und Schädlingsbekämpfung. Außerdem wird Kalkstickstoff als Vulkanisationsbeschleuniger, zum Aufsticken von Stählen und zum Entschwefeln von Roheisen eingesetzt. In der chemischen Industrie dient er als Ausgangsstoff für die Synthese von Cyaniden, Cyanamid, Thioharnstoff, Guanidin und Melamin [31,44].

Die Herstellung von Kalkstickstoff erfolgt durch Azotierung von Calciumcarbid mit Stickstoff bei 1300–1500 K; die Reaktion ist stark exotherm:



Das Produkt wird nicht aufgereinigt und enthält daher stets geringe Restmengen an Edukt ($< 0,1 \text{ w-}\%$ CaC_2) sowie etwa 12 w-% elementaren Kohlenstoff. Weiterhin ist es mit etwa 20 w-% oxidischen Calciumverbindungen (CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2) verunreinigt [121].

Beim Einsatz von Kalkstickstoff als Dünger reagiert Calciumcyanamid mit der Feuchtigkeit des Bodens zu Calciumoxid und Ammoniak. Dieser wird durch nitrifizierende Bakterien über Nitrit zu Nitrat umgesetzt [110]:



Gleichung (1.6) verdeutlicht zudem die chemischen Zusammenhänge, die einen Einsatz von Kalkstickstoff zur simultanen Entstickung und Entschwefelung von Rauchgasen ermöglichen sollen: Bei der Reaktion von CaCN_2 mit Wasser entstehen aus *einer* Substanz gerade die Spezies, die sich zur Reduktion von NO bzw. zur Absorption von SO_2 bewährt haben.

Der Umgang mit Kalkstickstoff erfordert einige Sorgfalt, da schon geringe Mengen CaCN_2 zu physiologischen Wirkungen führen. Dies ist besonders bei der starken Staubeentwicklung im Produktionsprozeß und beim Aufbringen auf die Felder von Bedeutung.

Calciumcyanamid gelangt über verschiedene Wege in den menschlichen Körper: Nach Einatmen des Staubes wird es direkt in der Lunge resorbiert oder gelangt durch Abhusten von Inhalierem und anschließendes Verschlucken des kontaminierten Schleims in den Magen-Darm-Trakt. Hier ist ebenfalls eine Resorption möglich. Die Aufnahme über die Haut erfolgt als Cyanamid (H_2CN_2), das durch die Säurewirkung des Hautschutzmantels aus dem Calciumsalz freigesetzt wird [98].

Bei Hautkontakt kann CaCN_2 in hohen Dosen zu lokalen Entzündungsreaktionen führen, Langzeitschäden sind bisher nicht bekannt [44]. Auch bei jahrelanger Exposition gegen die Substanz werden keine allergischen Überempfindlichkeiten entwickelt [98].

Unter Alkoholgenuß führt der Umgang mit CaCN_2 zum sogenannten Kalkstickstoff-Alkohol-Syndrom. Es äußert sich durch Gesichtsrötung („flushing“), Kopfschmerzen, Atemnot und Herzklopfen. Die üblichen Zeichen einer einsetzenden Alkoholvergiftung (Rausch) treten schon bei geringeren Dosen als gewöhnlich auf. Bei Mitarbeitern eines süddeutschen Kalkstickstoffwerkes wurde als Folge dieses Syndroms ein vergleichsweise geringer Konsum von alkoholischen Getränken festgestellt, „der eigentlich unter den Mengen liegt, die man in Bayern erwarten würde“ [98].

Die physiologische Wirkung basiert auf einem Eingriff in den Alkohol-Metabolismus des Körpers: Calciumcyanamid wirkt als Enzyminhibitor der Aldehyddehydrogenase. Dieses Enzym, das sich hauptsächlich in den Leberzellen findet, katalysiert die Oxidation von Acetaldehyd zu Essigsäure [28]. Unter dem Einfluß von CaCN_2 kommt es daher zu einem Acetaldehyd-Stau, der die beschriebenen Symptome hervorruft. In der Medizin hat man sich das Kalkstickstoff-Alkohol-Syndrom in den siebziger Jahren als Alkohol-Entwöhnungsmethode zu Nutzen gemacht. Inzwischen nimmt man jedoch wegen erheblicher Nebenwirkungen davon Abstand [132].

Bisherige Forschungsergebnisse mit Kalkstickstoff

Im Jahr 1990 erfolgte die Offenlegung eines Patentantrags der Fa. SKW TROSTBERG über den Einsatz von Kalkstickstoff zur Reduzierung von Schwefeldioxid- und Stickstoffmonoxid-Emissionen bei Verbrennungsprozessen [122]. Dabei sollte die Reaktionsfähigkeit des Additivs durch Hydratisierung erhöht werden: Bei Einbringen des Feststoffs direkt in den Brennraum sollte die Hydrathülle aufgrund der vorherrschenden Temperaturen „explosionsartig“ [122] verdampfen und so zu einer optimalen Schadstoffreduzierung führen.

Im folgenden Jahr legte die MARTIN GMBH FÜR UMWELT- UND ENERGIETECHNIK einen Patentantrag offen, der sich mit der technischen Ausführung einer mit Kalkstickstoff betriebenen Entstickungsanlage befaßte [94]. Dabei sollte das Absorbens nicht in den Brennraum eingebracht werden, sondern in den zwangsweise mit Turbulenzen geprägten Abgasstrom eingesprüht werden.

Die Grundlagenuntersuchungen zum Reaktionsgeschehen der Kalkstickstoff-Umsetzung wurden in einer Wirbelschicht im Labormaßstab mit simulierten Rauchgasen durchgeführt. Erste Experimente beschäftigten sich mit der Freisetzung von Ammoniak aus Kalkstickstoff und ihren Auswirkungen auf NO im Rohgas. Dabei wurde eine mit steigender Temperatur verbesserte Entstickung nachgewiesen. Bei 1175 K war die Reduktion von NO vollständig [30].

Die Anfangsgeschwindigkeit der NO-Reduktion zeigte eine Abhängigkeit von der Stickstoffmonoxidkonzentration und der Menge eingebrachten Kalkstickstoffs, nicht jedoch vom Wassergehalt. Durch Sauerstoffkonzentrationen $> 1,5$ Vol.-% verlangsamte sich die Reduktion deutlich [79].

Die zugrunde liegenden Mechanismen wurden erstmals von Eberst mit Hilfe der Massenspektroskopie untersucht [31]. Er kam zu dem Schluß, daß in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Temperatur unterschiedliche Reduktionsmittel für NO in Frage kommen. So erfolgte die auch in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser zu beobachtende Reduktion durch Calciumcarbid, das sich in Umkehrung von Gleichung (1.5) gebildet habe. In Gegenwart von Wasser hängt das Reduktionsmittel von der Betriebstemperatur ab: Während unterhalb von 1200 K eine nicht näher beschriebene Spezies aus der Reaktion von CaCN_2 mit Wasser für die NO-Umsetzung verantwortlich sein soll, bewirkten bei hö-

heren Temperaturen Wasserstoff und Kohlenmonoxid die Verminderung der NO-Emissionen. Dabei kann CO durch Oxidation des elementaren Kohlenstoffs (vgl. Seite 7) und H₂ durch thermische Zersetzung von Ammoniak oder durch Reaktion von C und H₂O entstanden sein. In Gegenwart von Sauerstoff wurden weder Ammoniak noch Wasserstoff und nur sehr geringe Mengen an Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen, so daß hier ebenfalls eine nicht näher beschriebene Spezies aus $\text{CaCN}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ als Reduktionsmittel angegeben wurde.

Während für NO kein Einfluß auf die Entschwefelung nachgewiesen wurde, senkte SO₂ die maximalen NO-Reduktionsraten. Die optimale Absorption von SO₂ und Reduktion von NO erfolgte bei 1123 K.

Diese Ergebnisse machen bereits deutlich, daß das Reaktionsgeschehen beim Einsatz von Kalkstickstoff in heißen Verbrennungssystemen weit komplexer ist als in Gleichung (1.6) formuliert. Eigene frühere Untersuchungen belegen zudem die Freisetzung von Cyanwasserstoff, einer Spezies, die zuvor nicht nachgewiesen worden war [69]. Diese Messungen waren mit hochfeinem, weißem Calciumcyanamid durchgeführt worden, um die Reaktionen des Hauptbestandteils von Kalkstickstoff unabhängig von seinen Kohlenstoff-Anteilen erfassen zu können. Dabei wirkte Ammoniak sowohl mit als auch ohne Sauerstoff als Reduktionsmittel für NO. Die maximal erreichten Entstickungsergebnisse blieben unter denen von Kalkstickstoff, was einen deutlichen Hinweis auf den Einfluß des Kohlenstoffs gibt.

2. Fragestellung

Der Einsatz von Kalkstickstoff stellt eine wirtschaftlich interessante Möglichkeit zur Abgasreinigung dar. Um die dabei ablaufenden Reaktionen und ihre Einflußfaktoren exakt beschreiben zu können, ist es notwendig, den Hauptbestandteil Calciumcyanamid zunächst unabhängig von Verunreinigungen durch elementaren Kohlenstoff in seinem Reaktionsverhalten zu untersuchen und zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen dazu die Reaktionspfade für die Bildung der gasförmigen Produkte aus Calciumcyanamid und für die Entstickung und Entschwefelung der simulierten Abgase offengelegt werden.

Dabei werden makrokinetische Faktoren wie Porosität und Diffusionseffekte in Edukt und festem Produkt ebenso berücksichtigt wie die Einflüsse von Gaszusammensetzung, Temperatur und Partikeldurchmesser.

3. Beschreibung der Versuchsanlage

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau der Versuchsanlage, bestehend aus Gasversorgung, Wirbelschichtreaktor und Analyseinheit, schematisch wiedergegeben.

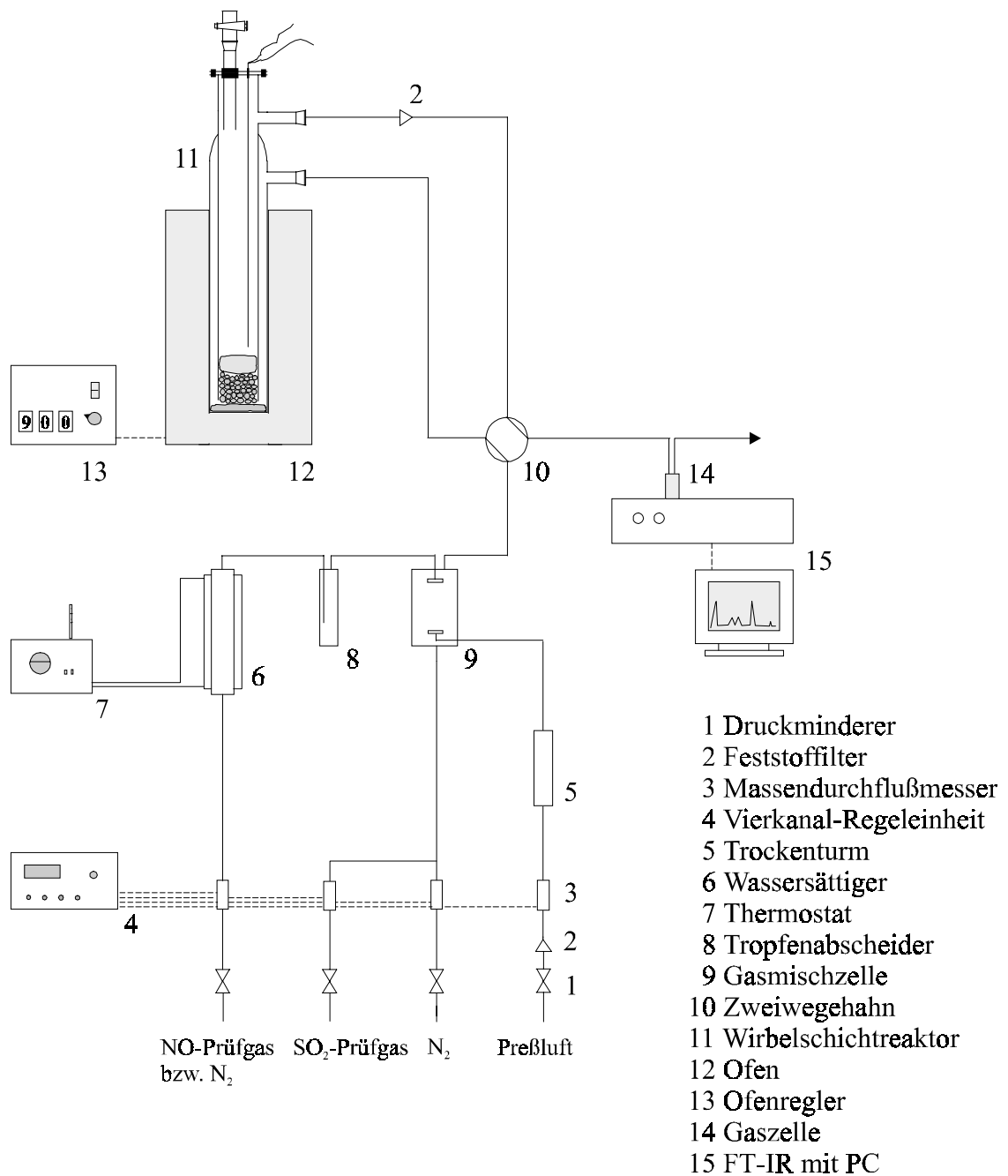


Abb. 3.1: Versuchsaufbau

3.1 Gasversorgung

Es werden folgende Prüfgase aus handelsüblichen Stahlflaschen der Firma LINDE AG verwendet:

- 4 000 ppm NO in Stickstoff
- 20 000 ppm SO₂ in Stickstoff
- 500 ppm HCN in Stickstoff

Als Trägergas dient technisch reiner Stickstoff (Reinheit 4.6, LINDE AG).

Die über Kieselgel getrocknete und durch einen Staubfilter gereinigte Preßluft wird der zentralen Gasversorgung des Instituts entnommen. Die Vordrücke der verwendeten Gase werden über Druckminderventile auf $2 \cdot 10^5$ Pa geregelt. Zur Einstellung der jeweiligen Volumenströme dienen Massendurchflußmesser (Modelle F-200 MFC und F-201 MFC) der Firma BRONCKHORST HI-TECH. Die Steuerung der Durchflußmesser erfolgt mit einer Vierkanal-Regeleinheit (Modell E5514).

Der Wassereintrag in das Reaktionssystem erfolgt durch Sättigung eines Teilstroms in einer Säule destillierten Wassers ($h = 450$ mm), das mit Hilfe eines Thermostaten (Fa. MGW LAUDA) erwärmt wird. Die bei den eingestellten Volumenströmen nötigen Wassertemperaturen ergeben sich aus dem idealen Gasgesetz und dem maximalen Feuchtigkeitsgehalt von Stickstoff [113]. An den Sättiger schließt sich ein Tropfenabscheider an, um mitgerissene Wassertropfen abzuscheiden.

Zur Gewährleistung einer guten Vermischung vereinigen sich die Teilströme in einer mit Fritten (Porosität 1) versehenen Gasmischzelle. Von dort wird der Gesamtstrom über einen Zweizegehahn entweder in den Reaktor oder über einen Bypass direkt zur Analyseneinheit geführt.

Alle Schlauchverbindungen bestehen aus Gründen des inerten Verhaltens gegenüber den Reaktionspartnern aus Teflon.

3.2 Reaktor

Abbildung 3.2 zeigt den verwendeten Wirbelschichtreaktor. Er besteht aus zwei ineinander geschobenen Quarzrohren mit einer Gesamtlänge von 640 mm. Der äußere Zylinder (Nr. 1 in Abb. 3.2) hat einen um 10 mm größeren Innendurchmesser (45 mm) als der innere Zylinder (Nr. 2). Er ist 520 mm hoch und an seinem oberen Ende mit dem inneren Rohr verschmolzen. Das innere Rohr endet 0,5 cm über dem Boden.

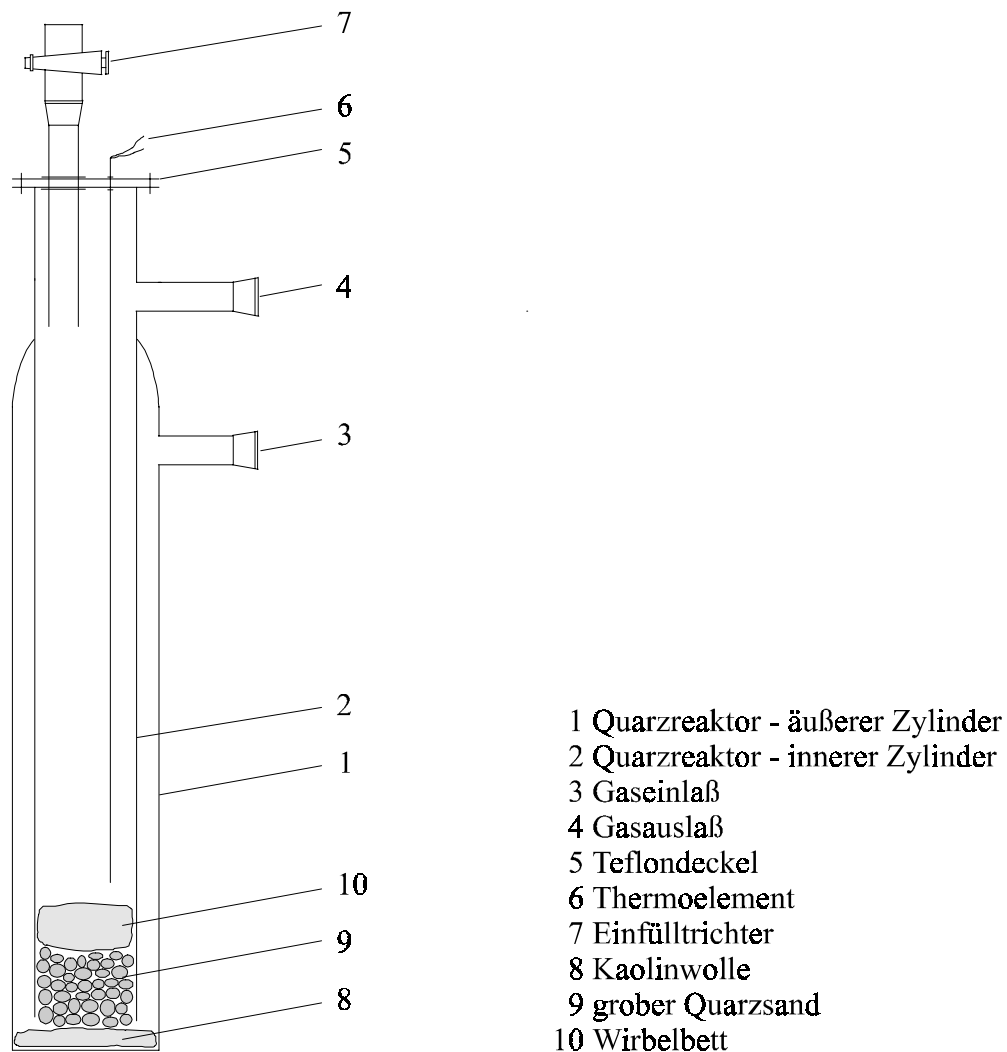


Abb. 3.2: Wirbelschichtreaktor

Beide Zylinder besitzen im oberen Bereich eine seitlich angebrachte Normschliffhülse (NS 14,5), welche als Gaseinlaß bzw. -auslaß (Nr. 3 bzw. 4) dient. In diese Anschlüsse sind Schliffoliven eingesetzt. Das obere, plangeschliffene Ende des inneren Quarzrohres

ist mit einem Teflondeckel verschlossen (Nr. 5), der zwei mit O-Ringen abgedichtete Bohrungen aufweist. In einer Öffnung befindet sich ein Ni/CrNi-Thermoelement (Nr. 6), welches direkt über der ruhenden Wirbelschicht endet. Am angeschlossenen Thermometer (VOLTACRAFT, Modell 306) läßt sich direkt die Wirbelbetttemperatur ablesen. Durch die zweite Öffnung wird der zur Feststoffzugabe benötigte Einfülltrichter mit Hahn geführt (Nr. 7).

Der Reaktor ist senkrecht bis zu einer Höhe von 320 mm in einen elektrischen Ofen (Fa. GERO, Typ SR 100–900/Res) eingelassen. Der zylindrische Heizraum des Ofens hat einen Durchmesser von 100 mm und eine Höhe von 900 mm. Die maximale Arbeitstemperatur beträgt 1200 K. Die Steuerung erfolgt durch einen Megawatt-Regler (Fa. BBC, Modell GTR–208), der in einem separaten Gehäuse untergebracht und über ein Thermoelement mit dem Ofen verbunden ist.

Das in den Reaktor eintretende Gasmisch durchströmt zunächst abwärtsgerichtet den Mantel zwischen den beiden Quarzrohren. Diese Strecke dient als Vorwärmzone. Am unteren Ende wird der Gasstrom umgelenkt, so daß er im inneren Zylinder aufwärts strömt und den Reaktor durch den seitlichen Gasauslaß verläßt. Ein nachgeschalteter Filter dient zur Reinigung von etwaigem Feststoffaustrag und Sandabrieb. Es zeigt sich, daß der Filter regelmäßig erneuert werden muß, da sonst Verstopfung (durch Austrag) oder Zersetzung (durch SO₂) drohen. Die Gase gelangen zur Analyseneinheit und werden danach dem Abluftsystem des Instituts zugeführt.

3.3 Wirbelschicht

Der Boden des Reaktors ist mit einer 6 mm hohen Schicht Kaolinwolle ausgekleidet, die ein Verrutschen des Wirbelbettes verhindert (Nr. 8). Darauf sind 25 mm grober Quarzsand (Fraktion 1–5 mm) geschichtet, der als Anströmboden dient und so eine gleichmäßige Verteilung des Gasstroms über den Reaktorquerschnitt sicherstellt (Nr. 9).

Das eigentliche Wirbelbett besteht aus 17 g feinem Quarzsand der Korngrößenfraktion 125–250 µm (Nr. 10). In Ruhe beträgt die Höhe dieser Schicht ca. 15 mm.

Um eine Anreicherung fester Reaktionsprodukte in der Wirbelschicht zu vermeiden, ist es notwendig, das Bettmaterial regelmäßig zu erneuern (siehe Kap. 5.1.2).

Die Schüttdichte ρ_{Sch} des Wirbelbettes beträgt $1308 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Zu ihrer Bestimmung wird der Sand vorsichtig in einen Meßzylinder gegeben und anschließend ausgewogen. Das Zwischenkornvolumen errechnet sich aus der Schüttdichte ρ_{Sch} und der wahren Dichte ρ_{W} des Quarzsandes ($2650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$):

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{\rho_{\text{Sch}}}{\rho_{\text{W}}} \quad (3.1)$$

Für das ruhende Wirbelbett beträgt das Zwischenkornvolumen somit 0,51.

Die Abhängigkeit der Lockerungsgeschwindigkeit U_{mf} von den physikalischen Eigenschaften des gewählten Betts und Fluids beschreibt Gleichung (3.2) [140]. In ihr sind empirische Daten von Wen und Yu [133] mit der Ergun-Gleichung kombiniert, die Trägheitskräfte bei Wirbelbetten mit Partikeldurchmessern größer als $150 \mu\text{m}$ berücksichtigt [33]:

$$U_{\text{mf}} = \frac{Re_{\text{mf}} \cdot \mu}{d_p \cdot \rho_g} \quad (3.2)$$

$$\text{mit } Re_{\text{mf}} = [(33,7)^2 + 0,0408 \cdot Ga]^{1/2} - 33,7 \quad (3.3)$$

$$Ga = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad (3.4)$$

wobei:

$U_{\text{mf}} [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$	Lockerungsgeschwindigkeit
Re_{mf}	Reynolds-Zahl am Lockerungspunkt
Ga	Galilei-Zahl
$\rho_g = 0,314 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte der Luft (1123 K, 10^5 Pa)
$d_p = 0,0001875 \text{ m}$	mittlerer Partikeldurchmesser des Sandes
$g = 9,807 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	Erdbeschleunigung
$\mu = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität der Luft (1123 K, 10^5 Pa).

Für 1123 K ergibt sich so im Reaktor eine Strömungsgeschwindigkeit am Lockerungspunkt von $0,0098 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, entsprechend $0,0026 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur.

3.4 Gasanalytik und Datenaufnahme

Die Online-Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgt durch zeitaufgelöste Messung mit Hilfe eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers (FT-IR) der Fa. BRUKER FRANZEN (Modell IFS 28, OPUS-Software 2.0).

Die folgenden infrarot-aktiven Gaskomponenten werden im Rahmen dieser Arbeit anhand ihrer charakteristischen Banden im Absorptionsspektrum identifiziert und quantifiziert (Spektrensammlung siehe Anhang A):

NO, N₂O, NO₂, NH₃, HCN, CO₂, CO, HNCO, HNO₃, SO₂, OCS, CH₄, C₂H₂, H₂O

Das zu analysierende Gasgemisch durchströmt dazu nach Verlassen des Reaktors eine im Probenraum des Spektrometers installierte Gaszelle (Modell LONGPATH MINI CELL) der Firma INFRARED ANALYSIS INC. mit den inneren Abmessungen von $d = 3,8$ cm, $h = 10$ cm. Aus der WHITE-Anordnung der goldbeschichteten Spiegel im Inneren der Zelle resultiert eine feste optische Weglänge von 3,2 m (32-facher Strahlendurchgang).

Die Messungen erfolgen im mittleren Infrarot-Bereich zwischen 4000 cm^{-1} und 680 cm^{-1} bei einer optischen Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$. Als Detektor dient ein N₂-gekühltes MCT-System (Mercury-Cadmium-Telluride).

Aus Gründen eines günstigen Signal-Rausch-Verhältnisses und einer maximalen zeitlichen Auflösung setzt sich ein Spektrum aus sechs gemittelten Scans zusammen. Als Imitierend für eine hohe zeitliche Auflösung erweist sich die mathematische Verarbeitung des primär aufgenommenen Interferogramms. Daher wird während eines Versuchsdurchlaufs nur das Interferogramm selbst auf der Festplatte gespeichert. Die Fourier-Transformation zum Einkanalspektrum mit anschließender Umrechnung zum Absorptionsspektrum erfolgt dann nach Abschluß der Messung mit Hilfe eines dafür entwickelten Macros, das in Anhang B beschrieben ist. Mit dieser Methode läßt sich eine zeitliche Auflösung von 3s/Spektrum erzielen.

Einen Überblick über sämtliche meßtechnische Daten des Spektrometers und die verwendeten FT-Parameter gibt Anhang C.

Die quantitative Auswertung der Absorptionsspektren erfolgt – mit Ausnahme von NO_2 , HNCO und OCS (siehe weiter unten) – anhand von Kalibrationspektren, die durch Verdünnung der im Anhang D aufgeführten Prüfgase gewonnen werden. Mit Hilfe der Software OPUS (QUANT1-Paket) kann für die charakteristischen Banden jedes Kalibrationssets ein Polynom ersten bis dritten Grades angepaßt werden, welches die schnelle Bestimmung unbekannter Konzentrationen gestattet. Die Auswahl der jeweils verwandten Integrationsmethode (Fläche oder Höhe des Signals, Integrationsgrenzen) hängt von störenden Einflüssen und Querempfindlichkeiten anderer Gase ab. Anhang D gibt einen Überblick über typische Integrationsmethoden.

Für SO_2 ist eine einfache Auswertung nicht möglich, da die Streckschwingung bei 1361 cm^{-1} (ν_3) zu absorptionsintensiv ist und die Oberschwingung bei 2499 cm^{-1} ($\nu_1+\nu_3$) von N_2O -Banden überlagert wird. Zur Auswertung muß Schwefeldioxid daher einer speziellen Mehrkomponenten-Methode unterworfen werden.

Dazu wird die überlagernde N_2O -Absorption zunächst bei einer ungestörten Wellenzahl ausgewertet. Die daraus ermittelte Konzentration wird in Relation zu einem N_2O -Kalibrationspektrum gesetzt und so ein Gewichtungsfaktor ermittelt. Das N_2O -Spektrum wird mit dem Faktor multipliziert und vom Mischspektrum subtrahiert. Als Ergebnis erhält man ein um die N_2O -Absorption reduziertes Spektrum und kann die Konzentration von SO_2 bestimmen [74]. Zur Automatisierung dieser Methode wurde innerhalb der OPUS-Software ein Macro entwickelt, welches in Anhang B wiedergegeben ist.

Für HNCO bzw. OCS ließ sich im Rahmen dieser Arbeit keine experimentelle Kalibrierung durchführen, da keine geeigneten Prüfgase zur Verfügung standen.

Auch durch langsame Zersetzung von Cyanursäure ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) [18,109,119] in einer Thermowaage (NETZSCH GERÄTEBAU, Modell STA 409) lassen sich keine stationären Konzentrationen von HNCO im Gasstrom einstellen, zumal die Zersetzungsreaktion zu HCN , NH_3 und CO_2 nicht vollständig zu unterdrücken ist. Außerdem wird in den kühleren Bereichen des Versuchsaufbaus und auf den Spiegeln der Gasmesszelle die Rückreaktion, also die Polymerisation von Isocyanursäure zu Cyanursäure, beobachtet.

Die Konzentrationen von Isocyan säure und Carbonylsulfid werden daher unter Annahme des Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetzes aus der gemessenen Extinktion errechnet:

$$c_{\text{HNCO}} = E \cdot \varepsilon^{-1} \cdot d_{\text{opt.}}^{-1} \cdot 10^6 \text{ [ppm]} \quad (3.5)$$

wobei

E Extinktion

ε Extinktionskoeffizient

$d_{\text{opt.}}$ optische Weglänge.

Folgende Extinktionskoeffizienten werden verwendet:

$$\text{HNCO: } \varepsilon = 25 \pm 10 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

(Höhenintegration R-Zweig der Bande bei 2269 cm^{-1}) [105]

$$\text{OCS: } \varepsilon = 2980 \pm 220 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$$

(Flächenintegration P- und R-Zweig der Bande bei 2062 cm^{-1}) [71]

Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft die Schwankungsbreite der Konzentrationsverläufe für HNCO, die sich aufgrund der Unsicherheit des Extinktionskoeffizienten bei dieser Art der quantitativen Auswertung ergibt.

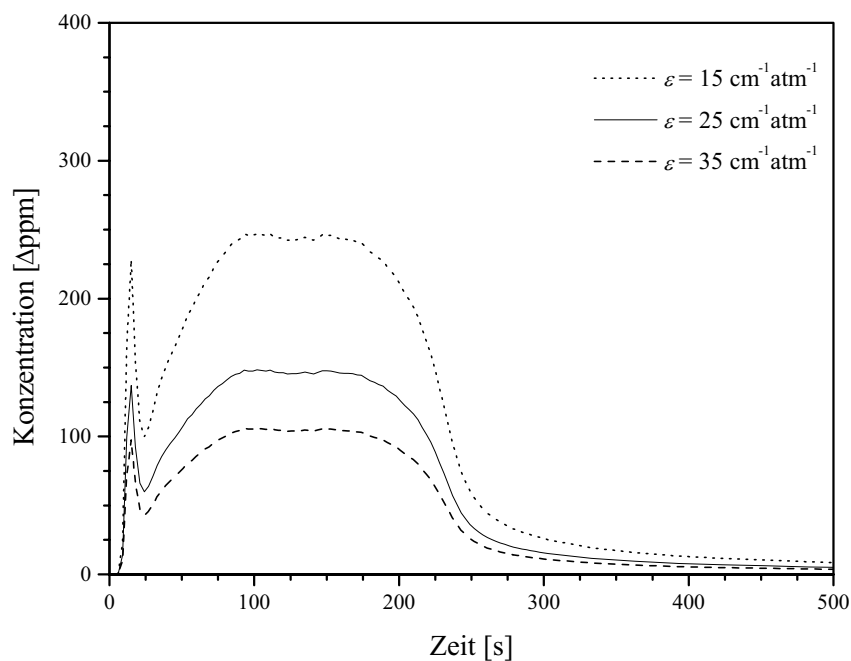
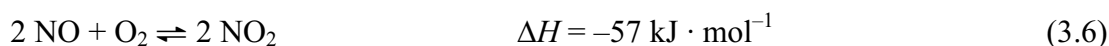


Abb. 3.3: Fehlerbetrachtung zur Berechnung der HNCO-Konzentration in Abhängigkeit vom verwandten Extinktionskoeffizienten

Für NO_2 wird eine indirekte Kalibrierung durch Messung der NO-Oxidation mit Preßluft vorgenommen. Da nach Gleichung (3.6) Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 zueinander stehen, entspricht die quantitative Auswertung der NO-Abnahme gleichzeitig der Menge des gebildeten NO_2 . Dem NO_2 -Spektrum kann so indirekt eine Konzentration zugewiesen werden. Führt man die Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen durch, lassen sich durch die veränderte Gleichgewichtslage NO_2 -Spektren unterschiedlicher Konzentration erzeugen.



Eine Kalibrierung der Ethin-Konzentrationen war nicht möglich, da kein Prüfgas mit geeigneten Konzentrationen an C_2H_2 zur Verfügung stand. Daher kann nur eine halbquantitative Auswertung vorgenommen werden, die auf der Angabe der absoluten Integrationswerte basiert. Eine grobe Abschätzung der Konzentration ist durch Vergleich der Integrationswerte mit dem im Anhang A wiedergegebenen Spektrum möglich. Es entspricht einer Konzentration von etwa 120 ppm C_2H_2 .

Eine Kalibrierung für Salpetersäure und Wasser war nicht möglich, da keine geeigneten Quellen zur Verfügung standen. Daher kann auch hier nur eine halbquantitative Auswertung vorgenommen werden, die auf der Angabe der absoluten Integrationswerte basiert.

3.5 FT-IR-Aufnahmen im festen Zustand

Die Infrarot-Analytik von Feststoffen erfolgt als KBr-Preßling. Dazu werden 10 mg der Substanz mit der 100fachen Menge an trockenem Kaliumbromid in einer Achat-Reibschale innig vermischt. Ein kleiner Meßlöffel dieses Gemisches (etwa 0,2 ml) wird in das Preßwerkzeug eingefüllt und in einer hydraulischen Presse 7 min lang unter Vakuum mit einem Druck von $7,5 \cdot 10^5$ Pa komprimiert. Dabei sintert das Material unter kaltem Fluß zu einer durchsichtigen Tablette.

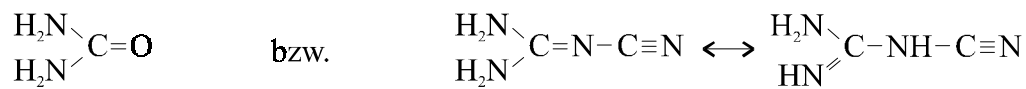
Die Probe wird gegen einen Preßling aus reinem KBr als Hintergrund im Infrarot-Spektrometer vermessen. Die meßtechnischen Daten sind im Anhang C aufgeführt.

3.6 Charakterisierung von Calciumcyanamid

Zur Charakterisierung des eingesetzten Feststoffs wurden verschiedene qualitative und quantitative Untersuchungen durchgeführt.

3.6.1 FT-IR-Aufnahme

In Abbildung 3.4 ist das Infrarot-Spektrum des Feststoffs dargestellt. Die drei für Calciumcyanamid ($\text{Ca}^{2+}(\text{N}=\text{C}=\text{N}^-)$) charakteristischen Banden können identifiziert werden: 3240 cm^{-1} , 2064 cm^{-1} und 670 cm^{-1} . Daneben werden Verunreinigungen durch Calciumoxid, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat nachgewiesen. Das bimodale Signal bei 1665 cm^{-1} und 1635 cm^{-1} entsteht durch die Amid I- und Amid II-Schwingungen von Harnstoff und/oder durch die Amin-Schwingungen von Dicyandiamid (DCDA):



Beides sind Folgeprodukte der Calciumcyanamid-Hydrolyse zu Cyanamid: Harnstoff entsteht durch Hydrolyse von Cyanamid und DCDA durch Dimerisierung (vgl. Kap. 4.2.4). Im Gegensatz zu seinen Salzen liegt Cyanamid nicht in der Diimid-Form, sondern in der Amidnitril-Form vor: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}$ [60,120].

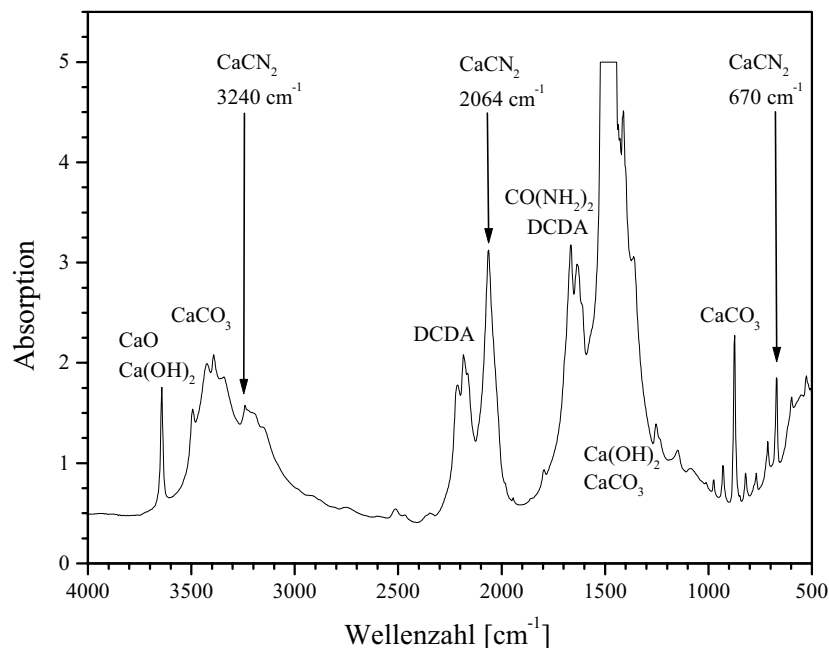


Abb. 3.4: Infrarot-Spektrum des eingesetzten Feststoffs (KBr-Technik).

3.6.2 Elementaranalyse

Zur Quantifizierung der Verunreinigungen wurden für die Siebfractionen Elementaranalysen der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte durchgeführt. Die Messung erfolgte mit dem Gerät VARIO EL (ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH) am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover.

	$\leq 160 \mu\text{m}$	160–250 μm	250–315 μm	315–400 μm
C-Gehalt [%]	16,352	16,012	15,771	15,602
N-Gehalt [%]	19,556	18,120	17,152	16,755

Tab. 3.1: Elementaranalyse des eingesetzten Feststoffs in Abhängigkeit von der Siebfraction.

Aus den in Tabelle 3.1 wiedergegebenen Massenanteilen errechnen sich mit dem stöchiometrischen Verhältnis von C und N in CaCN_2 die folgenden, maximalen Reinheiten. Eine Berücksichtigung von Harnstoff bzw. Dicyandiamid ist hierbei nicht möglich.

	$\leq 160 \mu\text{m}$	160–250 μm	250–315 μm	315–400 μm
CaCN_2 [%]	55,9	51,8	49,0	47,9

Tab. 3.2: Maximaler Massenanteil von Calciumcyanamid in Abhängigkeit von der Siebfraction.

Der Anteil der Verunreinigungen steigt demnach mit zunehmender Größe der Siebfraction. Dabei muß es sich neben Calciumoxid und Calciumhydroxid auch um Calciumcarbonat handeln, da das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff steigt:

	$\leq 160 \mu\text{m}$	160–250 μm	250–315 μm	315–400 μm
Verhältnis C : N	0,836	0,884	0,920	0,931

Tab. 3.3: Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff in Abhängigkeit von der Siebfraction.

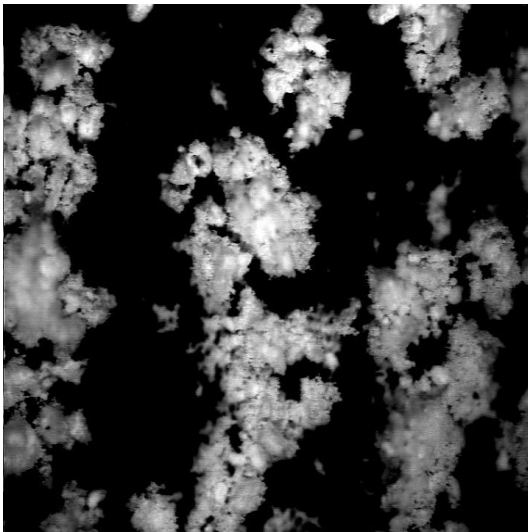
Bei der Bewertung der Ergebnisse der Elementaranalyse muß berücksichtigt werden, daß die hier auftretenden Massenanteile am Rand der Kalibrationsbereiche des Analysengerätes liegen, da es üblicherweise für die Untersuchungen von Organika eingesetzt wird. Außerdem liegen keine Kenntnisse über das Verbrennungsverhalten des Calciumcyanamids vor. Wenngleich die absoluten Werte demnach mit einem nicht näher zu bestimmenden Fehler behaftet sind, kann doch davon ausgegangen werden, daß die tendenziellen Beobachtungen beim Vergleich der verschiedenen Siebfractionen aussagekräftig sind.

3.6.3 Lichtmikroskopische Aufnahmen

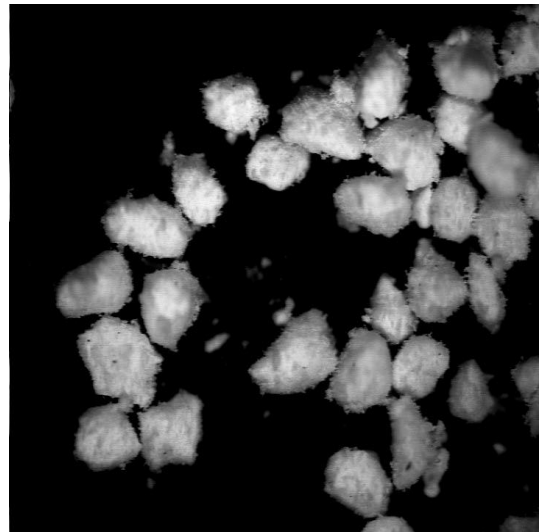
Mit Hilfe eines Lichtmikroskops der Firma LEICA (LEITZ DMRX; S/W-Kamera: KAPPA CF 15 MCC) wurden Gegenlichtaufnahmen der vier Siebfraktionen gemacht. Sie sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

Die Bildverarbeitung erfolgte mit der Software OPTIMAS 5.2.

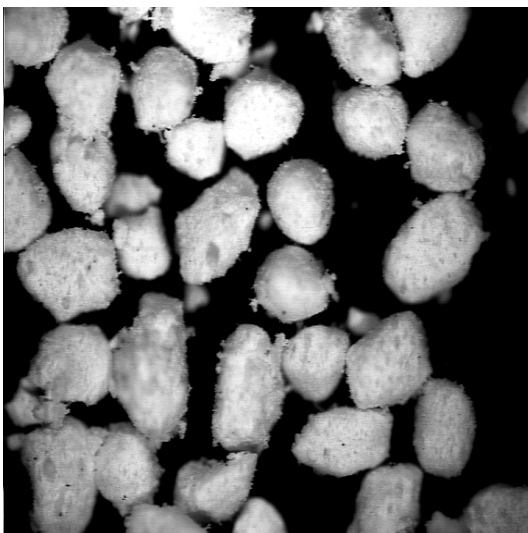
Fraktion 1 ($\leq 160 \mu\text{m}$):



Fraktion 2 (160–250 μm):



Fraktion 3 (250–315 μm):



Fraktion 4 (315–400 μm):

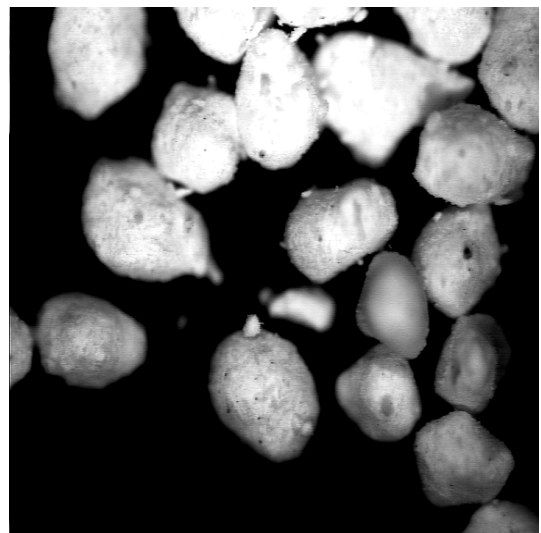


Abb. 3.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen Siebfraktionen.
Vergrößerung: 1:50 (1 cm = 200 μm).

Die Fraktionen 2 bis 4 bestehen aus kompakten Partikeln mit länglichem bis kugeligem Aussehen, die mathematisch als sphärische Körner behandelt werden können. Fraktion 1 dagegen zeigt keine Körner mit definierter Geometrie. Sie besteht vielmehr aus einem losen Agglomerat faseriger Partikel in einer Größenordnung von 20 μm . Daher kann die Fraktion $\leq 160 \mu\text{m}$ bei vergleichenden Untersuchungen zum Einfluß der Partikelgröße auf das Reaktionsgeschehen nicht herangezogen werden.

3.6.4 Oberflächenbestimmung

Zur Bestimmung der Calciumcyanamid-Oberfläche wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hesse eine Adsorptions-/Desorptionsisotherme mit gasförmigem Stickstoff bei 77 K in einer ASAP 2000 (Fa. MICROMERITICS) aufgenommen. Dazu wurde die Feststoffeinwaage von 0,924 g über 24 h bei 303 K bis zu einem Enddruck von 0,658 Pa (5 $\mu\text{m Hg}$) evakuiert. Der Wasserverlust betrug hierbei 0,011 g.

Die Auswertung erfolgte nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET). Die erhaltene Isotherme ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

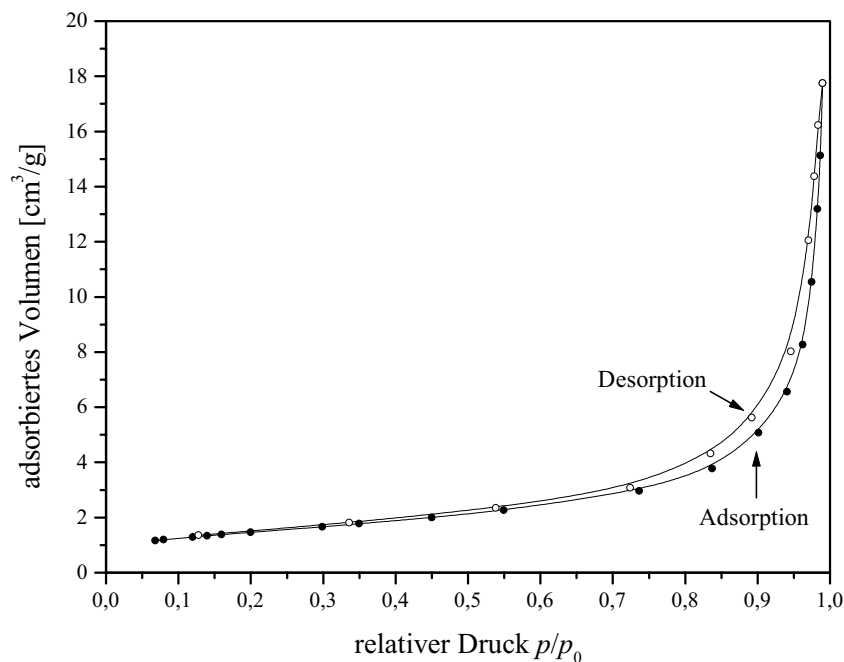


Abb. 3.6: Adsorptions-/Desorptionsisotherme von CaCN₂.
(923,6 mg CaCN₂ der Korngrößenfraktion 315–400 μm)

Die BET-Oberfläche des Calciumcyanamids beträgt $5,28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Aus diesem Wert und der Kurvenform der Isothermen folgt, daß es sich bei der eingesetzten Substanz um einen unporösen Feststoff mit geringer spezifischer Oberfläche handelt. Der von Eberst untersuchte Kalkstickstoff liegt mit einer BET-Oberfläche von $3,76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung [31].

4. Experimentelle Durchführung

4.1 Gas/Feststoff-Versuche mit Calciumcyanamid

Im folgenden werden die Betriebsbedingungen und Meßparameter zur Umsetzung von Calciumcyanamid mit wechselnden gasförmigen Reaktionsgemischen beschrieben.

Der Gesamt-Gasvolumenstrom beträgt bei allen Messungen $0,048 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, das entspricht der 6,4 fachen Lockerungsgeschwindigkeit. Bei Versuchen mit NO bzw. SO₂ im Anström-gas werden Konzentrationen von 1000 ppm bzw. 1800 ppm eingestellt. Der Sauerstoff-gehalt variiert je nach Versuchsbedingungen zwischen 0 Vol.-% und 10 Vol.-%. Nach Ver-änderung der Betriebstemperatur (zwischen 973 K und 1173 K) wird vor der nächstfolgen-den Messung eine Wartezeit von 60 min zur Einstellung der thermischen Stationarität im Wirbelschichtreaktor berücksichtigt. Durch Temperieren des Wassersättigers auf 50 °C ergibt sich bei einem durch die Wassersäule geleiteten Teil-Volumenstrom von $0,012 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ein Gesamt-Wassergehalt von 4 Vol.-%.

Vor Beginn jeder Messung wird zur späteren Berechnung der Absorptionsspektren ein Hintergrundspektrum des jeweiligen Anström-gases aufgenommen. Dabei wird das Gasge-misch durch den Wirbelschichtreaktor geleitet.

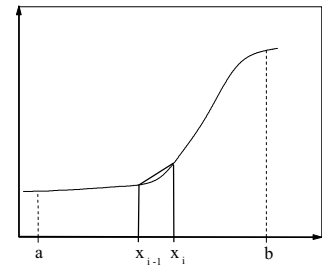
Die Zugabe des Calciumcyanamids (20 mg der Korngrößenfraktion 315–400 µm, sofern nicht anders angegeben) erfolgt über den Einfülltrichter bei gleichzeitigem Start der Meß-werterfassung.

Der Reaktionsverlauf wird durch Aufnahme von 200 IR-Interferogrammen (à 6 Scans) dokumentiert, wobei die ersten 100 Interferogramme mit einer zeitlichen Auflösung von 3 s, die folgenden 100 Interferogramme im Abstand von 30 s gemessen werden.

Die quantitative Auswertung der Ergebnisspektren liefert Konzentrationsdifferenzen zwi-schen Anström-gas und Reaktionsgas in Einheiten von [Δppm]. Die absolut umgesetzten Mengen der Komponenten in [mmol] errechnen sich aus dem Flächenintegral der Konzen-trations-Zeit-Profile, dem idealen Gasgesetz und dem Gesamt-Volumenstrom.

Zur Berechnung des Integrals wird die Trapezsummenregel nach Gleichung (4.1) herangezogen [51]:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{2 \cdot n} \cdot (2f(x_1) + 2f(x_2) + \dots + 2f(x_{n-1}) + f(b)) \quad (4.1)$$



Die Integration erfolgt in der Regel über den Zeitraum der ersten 300 s, einzelne Komponenten zeigen jedoch verbreiterte Konzentrations-Zeit-Profile, so daß für NH_3 , HNCO (600 s; siehe Kap. 5.2.4) und SO_2 (1500 s; siehe Kap. 5.5.3) längere Meßzeiträume notwendig sind.

4.2 Gas-Versuche zur Bildung von Schwefeltrioxid

Zur Untersuchung der Oxidation von SO_2 zu SO_3 in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (siehe Kap. 5.5.2) wird das jeweilige Anströmgas zunächst im Bypass am Reaktor vorbeigeführt. Die gerätebedingte Schwankung der SO_2 -Konzentration wird über einen Zeitraum von etwa 15 min spektroskopisch verfolgt. Als Hintergrundspektrum dient reiner Stickstoff. Durch Umlegen des Zweiwegehahns wird dann – bei gleichzeitigem Start der Meßwerterfassung – das Gasgemisch in den beheizten Reaktor geleitet.

Die Versuchsbedingungen variieren dabei wie folgt:

$$c_{\text{SO}_2} = 1400\text{--}1600 \text{ ppm}$$

$$c_{\text{O}_2} = 0\text{--}10 \text{ Vol.-%}$$

$$c_{\text{NO}} = 0 \text{ ppm bzw. } 1000 \text{ ppm}$$

$$T = 973\text{--}1173 \text{ K}$$

$$\dot{V} = 0,048 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \text{ (Versuche mit Wirbelbett)}$$

$$\dot{V} = 0,036 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \text{ (Versuche im Leerrohr)}$$

Der Reaktionsverlauf wird bis zur Einstellung stationärer Konzentrationen dokumentiert. Dazu werden in der Regel 30 Absorptionsspektren (≈ 32 Scans) mit einer zeitlichen Auflösung von 30 s aufgenommen. Bei Langzeitbeobachtungen beträgt die Meßzeit bis zu 75 min. Die quantitative Auswertung liefert Konzentrationsdifferenzen zwischen reinem Stickstoff und dem Reaktionsgas in Einheiten von $[\Delta\text{ppm}]$.

4.3 Gas/Feststoff-Versuche mit Calciumcarbonat bzw. Harnstoff

Zur Untersuchung der thermischen Zersetzung von CaCO_3 (siehe Kap. 5.2.3) bzw. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (siehe Kap. 5.2.4) in der Wirbelschicht wird das Anströmgas durch den Reaktor geleitet, ein Hintergrundspektrum aufgenommen und der jeweilige Feststoff – bei gleichzeitigem Start der Meßwerterfassung – über den Einfülltrichter zugegeben.

Die folgenden Versuchsbedingungen werden gewählt:

<u>Calciumcarbonat</u>	<u>Harnstoff</u>
$m = 20 \text{ mg}$	$m = 20 \text{ mg}$
Anströmgas: N_2	Anströmgas: N_2
$T = 973 \text{ K}$ bzw. 1173 K	$T = 1073 \text{ K}$
$\dot{V} = 0,048 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$\dot{V} = 0,048 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
fein kristallin	fein kristallin

Während der Reaktionsverlauf für CaCO_3 über einen Zeitraum von 22 min dokumentiert wird, erfolgt für Harnstoff eine Langzeitbeobachtung über 110 min.

Die quantitative Auswertung der Ergebnisspektren liefert Konzentrationsdifferenzen zwischen dem Anströmgas und dem Reaktionsgas in Einheiten von $[\Delta\text{ppm}]$. Die absolut umgesetzten Mengen der Komponenten in $[\text{mmol}]$ errechnen sich aus dem Flächenintegral der Konzentrations-Zeit-Profile (Trapez-Integration, siehe Gl.(4.1)), dem idealen Gasgesetz und dem Gesamt-Volumenstrom.

Im Fall des Harnstoffs erfolgt eine Variation der Versuchsbedingungen, indem der Feststoff – statt über den Einfülltrichter – mit Hilfe eines V2A-Drahts direkt in die Wirbelschicht befördert wird. Dazu ist der Draht am unteren Ende umgebogen und mit einem Netz bespannt, so daß sich ein Körbchen ausbildet. In diesem wird der Harnstoff in den Reaktor geführt und auf der Höhe des Wirbelbettes abgeschüttelt.

4.4 Gas-Versuche mit Cyanwasserstoff und Stickstoffmonoxid

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von HCN bzw. NO in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (siehe Kap. 5.3) wird das jeweilige Anströmgas zunächst im Bypass am Reaktor vorbeigeführt und das Hintergrundspektrum bei Raumtemperatur aufgenom-

men. Durch Umlegen des Zweiwegehahns wird – bei gleichzeitigem Start der Meßwerterfassung – das Gasgemisch in den beheizten Reaktor geleitet.

Die Versuchsbedingungen variieren dabei wie folgt:

$$c_{\text{HCN}} = 0 \text{ ppm bzw. } 104 \text{ ppm}$$

$$c_{\text{NO}} = 0 \text{ ppm bzw. } 1000 \text{ ppm}$$

$$c_{\text{O}_2} = 0\text{--}10 \text{ Vol.-%}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ Vol.-% bzw. } 4 \text{ Vol.-%}$$

$$T = 973 \text{ K bzw. } 1173 \text{ K}$$

$$\dot{V} = 0,048 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \text{ (Versuche mit Wirbelbett)}$$

$$\dot{V} = 0,036 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \text{ (Versuche im Leerrohr)}$$

Der Reaktionsverlauf wird bis zur Einstellung stationärer Konzentrationen verfolgt. Dazu werden 30 Absorptionsspektren (à 32 Scans) mit einer zeitlichen Auflösung von 19 s aufgenommen. Die quantitative Auswertung liefert Konzentrationsdifferenzen zwischen Anströmgas und Reaktionsgas in Einheiten von [Δppm].

4.5 Erhitzen von Calciumcyanamid in der Thermowaage

Die Untersuchung der Freisetzung von anhaftendem Wasser (siehe Kap. 5.4.1.1) erfolgt thermogravimetrisch in einer Thermowaage (TGA; NETZSCH GERÄTEBAU, Modell STA 409). Dazu werden 30 mg Calciumcyanamid mit einer Aufheizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis zu einer Endtemperatur von 473 K erhitzt. Als Trägergas wird Stickstoff mit einem Volumenstrom von $0,003 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ eingesetzt. Die Reaktionsgase werden durch die Gaszelle des FT-IR-Spektrometers geleitet und dort qualitativ und quantitativ analysiert. Die Datenerfassung erfolgt mit einer zeitlichen Auflösung von 60 s über einen Zeitraum von 10 h (Spektren à 32 Scans).

Nach Aufnahme eines Hintergrunds bei Raumtemperatur wird die Thermowaage – bei gleichzeitigem Start der Meßwerterfassung von TGA und FT-IR – in Betrieb gesetzt.

Der Massenverlust der Probe und das Temperaturprofil im System werden mit einer zeitlichen Auflösung von 30 s aufgenommen. Die Datenausgabe erfolgt in Form von Spannungswerten, die in mg bzw. $^{\circ}\text{C}$ umgerechnet werden können:

$$\text{Masse [mg]} = \text{Einwaage [mg]} - \text{Spannung [mV]} \cdot 0,05 [\text{mg} \cdot \text{mV}^{-1}]$$

$$\text{Temperatur [}^{\circ}\text{C]} = \text{Spannung [mV]} \cdot 1 [^{\circ}\text{C} \cdot \text{mV}^{-1}]$$

(Der Multiplikator 0,05 dient der Empfindlichkeitsumrechnung für den Einwaagebereich von 25 mg bis 50 mg [114].)

4.6 Thermodynamische Berechnungen

Thermodynamische Berechnungen werden mit Hilfe der Software EQUITHERM (Version 3.02, VCH Verlagsgesellschaft) durchgeführt (siehe die Kap. 1, 5.1.2, 5.3.3, 5.4.1.1, 5.5.2, 5.5.4). Durch Rückgriff auf eine umfangreiche Datenbank (BARIN) gestattet das Programm die Berechnung der Stoffverhältnisse und Umsätze nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Dabei sind Elemente, Verbindungen, Radikale, ihre Aggregatzustände, ihre Massen bzw. Volumina und das Reaktionssystem (homogen/heterogen) frei wählbar.

4.7 Darstellung von Calciumcyanamid

Das von der Firma SKW TROSTBERG für Forschungszwecke zur Verfügung gestellte Calciumcyanamid liegt nur in begrenzter Menge vor und kann nicht nachgeliefert werden. Wie die Charakterisierung des Feststoffs in Kapitel 3.6 zeigt, ist er mit CaO, CaCO₃ und Ca(OH)₂ verunreinigt. Aus diesen Gründen wurden verschiedene Ansätze zur Synthese weißen Calciumcyanamids durchgeführt.

Eine Isolierung von CaCN₂ aus Kalkstickstoff ist nicht möglich: Die in der Literatur [124] vorgeschlagene Abtrennung des Kohlenstoffs durch Erhitzen mit CO₂ führt nicht zum Erfolg, da das entstehende Kohlenstoffmonoxid mit CaCN₂ wiederum zu Kohlenstoff reagiert [36,44]:



Die Darstellung weißen Calciumcyanamids gelingt nach Yasudo [139] durch Reaktion von Dicyandiamid und Calciumoxid in der Hitze:



Dabei kann CaO im Unterschluß eingesetzt werden, da das nach Gleichung (4.4) entstehende CaCO_3 bei der Reaktionstemperatur decarboxyliert und wiederum als Edukt zur Verfügung steht. Das Produkt wird laut Literaturangabe in einer Reinheit von 99,7 % gewonnen, wobei keine Aussage zur Analysenmethode gemacht wird.

Versuchsaufbau:

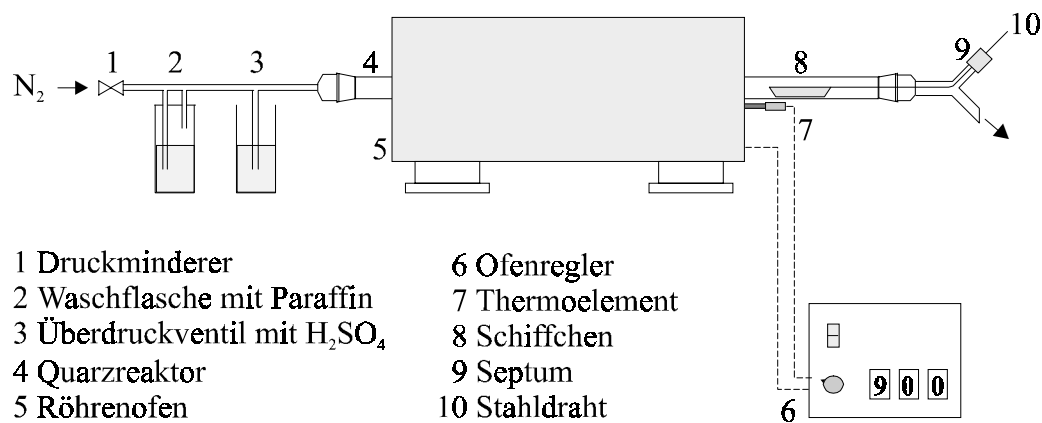


Abb. 4.1: Versuchsaufbau zur Darstellung von CaCN_2

Die Reaktion wird in einem waagrecht gelagerten Quarzrohr durchgeführt, das von einem Röhrenofen beheizt wird. Die Position des Reaktors ist so gewählt, daß ein möglichst großer Teil als Abkühlzone am hinteren Ende des Ofens herausragt. Die Steuerung des Ofens erfolgt durch einen Regler (Fa. EURO THERM) mit Rückkopplung über ein Rh/Pt/Rh-Thermoelement.

Als Inertgas dient Stickstoff (Reinheitsgrad 4.6), dessen Vordruck über ein Druckminderer-ventil auf 10^5 Pa geregelt ist. Die Einstellung des Volumenstroms erfolgt anhand der Blasengeschwindigkeit in einer mit Paraffin gefüllten Waschflasche über das Auslaßventil der Gasflasche. Der Waschflasche ist ein Überdruckventil mit konzentrierter Schwefelsäure nachgeschaltet.

An den Reaktor schließt sich über eine Schliffolive ein Y-Schlauchverbinder aus Teflon an. Durch eine der beiden Öffnungen des Y-Stückes wird der Gasstrom in das Abluftsystem geleitet. Die andere Öffnung ist mit einem Septum verschlossen, durch welches ein Draht aus V2A-Stahl geführt wird. Der Draht ist mit dem Schiffchen verbunden, so daß es im Reaktor bewegt werden kann.

Versuchsdurchführung:

Das Schiffchen mit einem Feststoffgemisch aus 0,7 g Dicyandiamid und 0,3 g Calciumoxid wird zunächst in den unbeheizten Bereich des Quarzrohrs gebracht. Nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff und Aufheizen des Reaktors auf 1173 K wird das Gefäß mit Hilfe des Drahtes in den Röhrenofen geschoben. Nach 20 min zieht man das Schiffchen aus dem beheizten Bereich heraus und beläßt es für einige Zeit in der Abkühlzone des Reaktors.

Beobachtung:

Sobald das Feststoffgemisch der erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, ist eine stürmische Rauchentwicklung von grauweißer Farbe zu beobachten, die etwa eine Minute lang anhält. Gegen Mitte der Reaktionszeit bildet sich in den kühleren Teilen des Versuchsaufbaus (hinterer Rohrabschnitt, Schliffolive, Schlauchstücke, Y-Schlauchverbinder) ein orange-gelber Niederschlag, der mehrfach zum Verstopfen der Apparatur führt. Daraufhin muß die Reaktion abgebrochen werden. Dieses Problem läßt sich auch durch einen erhöhten Gasstrom nicht unterdrücken.

Das Reaktionsprodukt im Schiffchen ist grauweiß gefärbt und von brüchiger, blättriger Konsistenz. Es werden zwischen 0,27 g und 0,36 g Substanz erhalten.

Analyse und Bewertung:

Oberhalb von 673 K polymerisiert Dicyandiamid zu Melamin, das unter NH_3 -Abspaltung Melam, Melem und gelbes Melon bildet [48,95]. Bei dem in erheblicher Menge entstandenen gelben Nebenprodukt handelt es sich demnach wahrscheinlich um Polymerisate von Dicyandiamid mit hohen Anteilen von Melon.

Bei 100%igem Umsatz (und 100%iger Ausbeute) sind 0,51 g Produkt zu erwarten, der tatsächlich erreichte Umsatz liegt also zwischen 53 % und 71 %.

Die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes ergibt die folgenden Werte:

Kohlenstoff:	11,67 w-%
Stickstoff:	22,81 w-%

Das entspricht einer maximalen Reinheit von 65,2 % bzw. einem C:N-Verhältnis von 1:0,43, verglichen mit 1:2 in reinem Calciumcyanamid. Der Kohlenstoff-Überschuß kann

in diesem Fall nur begrenzt auf Calciumcarbonat zurückgeführt werden, wie eine KBr-Preßlingsaufnahme zeigt (Abb. 4.2).

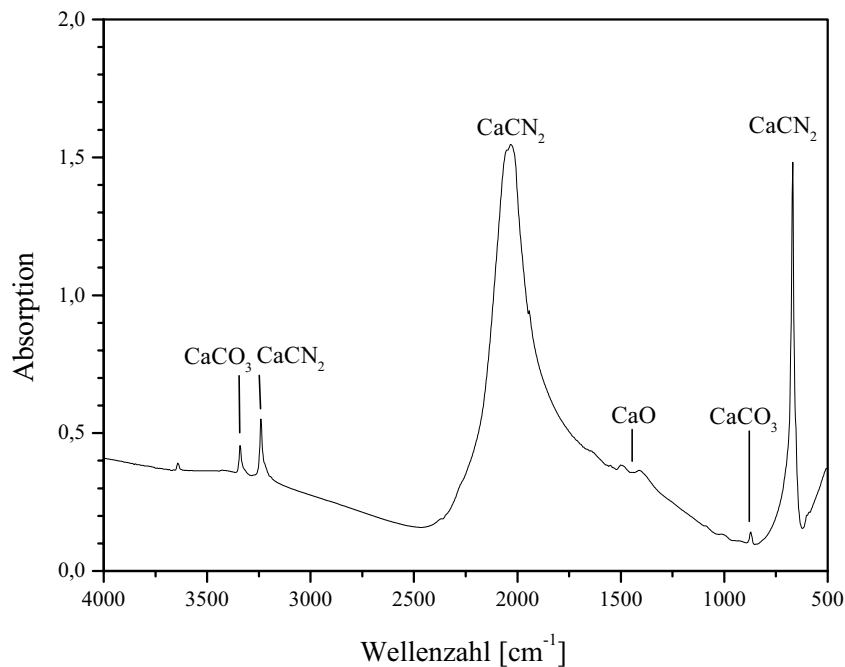


Abb. 4.2: Infrarot-Spektrum des synthetisierten Calciumcyanamids (KBr-Technik).

Der erhaltene Feststoff ist nach Abbildung 4.2 nur geringfügig mit Calcium-Salzen verunreinigt. Die graue Verfärbung des an sich weißen Feststoffs läßt jedoch auf hohe Anteile elementaren Kohlenstoffs schließen. Aufgrund des reduzierenden Eingriffs in das Reaktionsgeschehen der Entstickungsversuche sollte die Gegenwart von Kohlenstoff ausgeschlossen werden, um die Abgrenzung gegenüber Kalkstickstoff zu gewährleisten (siehe Kap. 2).

Trotz wiederholter Anpassung der Versuchsbedingungen durch Variation des Gasstroms, Erhöhung und Erniedrigung der Einsatzmengen sowie Verlängerung und Verkürzung der Reaktionszeit ist es nicht möglich, den Umsatz oder die Ausbeute der Reaktion zu steigern. Die zitierten Versuchsergebnisse sind nicht reproduzierbar [139]. Da auch hier eine Aufreinigung nicht möglich ist und Aufwand und Nutzen der Synthese in keiner sinnvollen Relation zueinander stehen, wird ausschließlich auf das vorliegende Calciumcyanamid zurückgegriffen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Gas/Feststoff-Versuche mit Calciumcyanamid

5.1.1 Überblick über das Reaktionsgeschehen

Bei der Umsetzung von Calciumcyanamid mit einem Gasgemisch aus Stickstoffmonoxid, Sauerstoff und Wasser in der heißen Wirbelschicht läßt sich die Bildung folgender gasförmiger Produkte nachweisen: N_2O , CO_2 , CO , HCN , NH_3 und HNCO . Für NO wird eine Abnahme gegenüber der Eingangskonzentration beobachtet, die einer Entstickung entspricht. Als festes Produkt entsteht Calciumoxid.

Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch die Konzentrations-Zeit-Profile der genannten Gase. Nach etwa 80 s kann die Reaktion als abgeschlossen betrachtet werden. Die vergrößerte Darstellung in Abbildung 5.2 veranschaulicht die zeitliche Abfolge der Produktentwicklung anhand von normierten Kurven. Dazu werden alle Meßpunkte der einzelnen Kurven durch den Maximalwert der jeweiligen Kurve dividiert.

Bei CO_2 , CO und HCN handelt es sich um Primärprodukte, die direkt in einer schnellen Reaktion entstehen. Die Konzentrations-Zeit-Kurve von NH_3 zeigt demgegenüber eine etwas geringere Steigung im ansteigenden Ast, was auf eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit hinweist. Die Bildung von HNCO und N_2O setzt mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung ein, so daß diese Gase als Sekundärprodukte anzusehen sind. Der vergrößerte Ausschnitt macht weiterhin deutlich, daß sich der Phase der NO -Abnahme eine Phase der NO -Bildung anschließt, wie bereits in [69] beobachtet worden war. Auf die Bimodalität des Kohlenstoffdioxid-Peaks und das Langzeitverhalten von Ammoniak und Isocyanensäure wird an anderer Stelle näher eingegangen (siehe Kap. 5.2.3 bzw. 5.2.4).

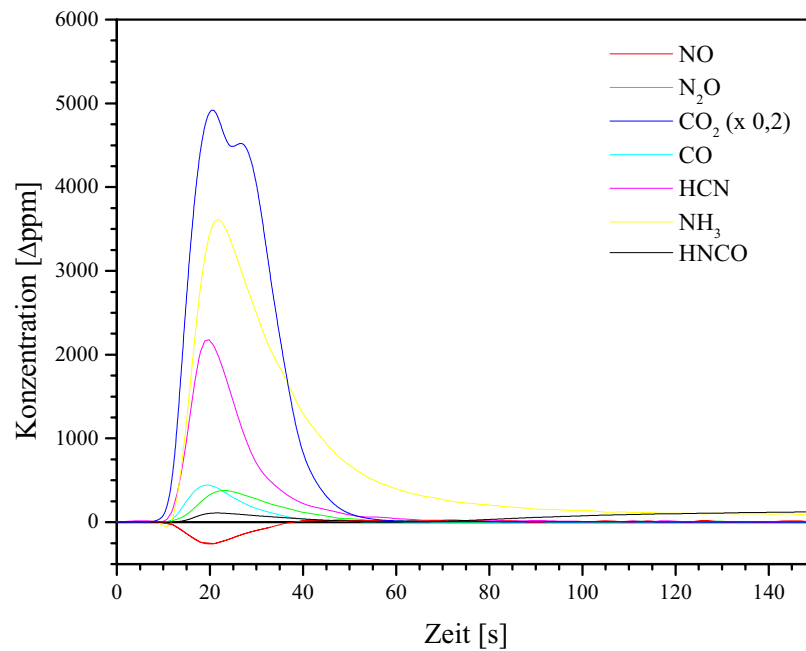


Abb. 5.1: Typische Konzentrations-Zeit-Profile der gasförmigen Produkte einer CaCN₂-Umsetzung. (20 mg CaCN₂, $d = 315\text{--}400\ \mu\text{m}$; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

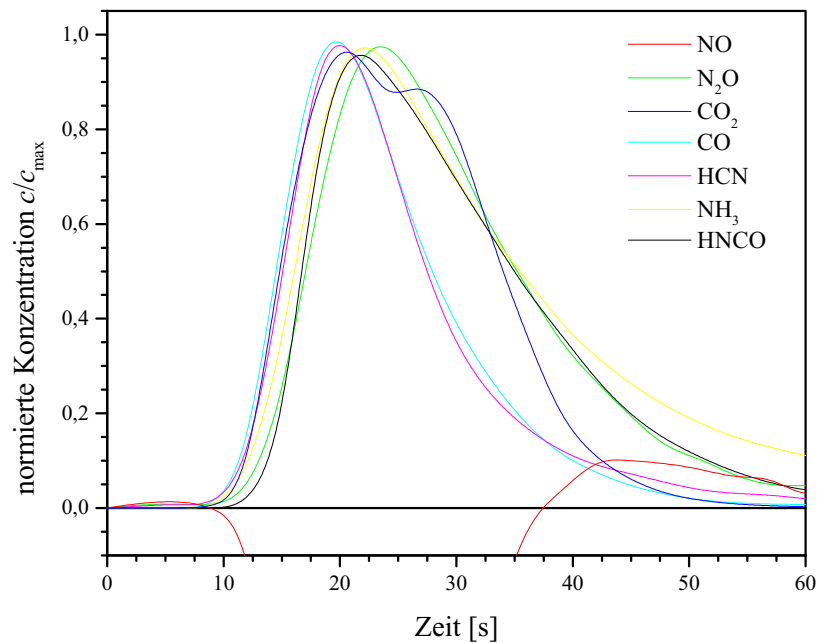
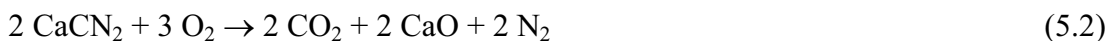


Abb. 5.2: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile aus Abbildung 5.1 in vergrößerter Darstellung. (Bedingungen wie Abbildung 5.1)

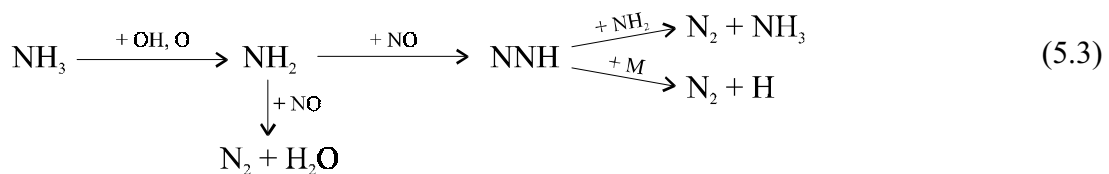
Im folgenden soll ein Überblick über die Bildungsmechanismen der gasförmigen Produkte gegeben werden. Die Primärprodukte HCN, CO₂ und CO entstehen durch einen oxidativen Angriff von Wasser und Sauerstoff an Calciumcyanamid. Die bereits im Cyanamid-Ion vorliegende C/N-Mehrfachbindung bleibt aufgrund ihrer hohen Bindungsenergie im Cyanwasserstoff erhalten (C=N: $\Delta_B H_m = 613 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; C≡N: $\Delta_B H_m = 890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die in [69] formulierte, sekundäre HCN-Bildung aus CaCN₂ und H₂ kann ausgeschlossen werden, da Wasserstoff bei diesen Betriebsbedingungen nicht existiert und das Konzentrations-Zeit-Profil deutlich zeigt, daß HCN kein Folgeprodukt ist.

Kohlenstoffdioxid entsteht außer bei der Reaktion von Calciumcyanamid mit Wasser auch bei der Decarboxylierung von im Feststoff enthaltenem Calciumcarbonat und bei der direkten Sauerstoff-Oxidation von CaCN₂ [44]:



Auch Ammoniak ist als Primärprodukt der Calciumcyanamid-Umsetzung anzusehen, wengleich die etwas geringere Bildungsgeschwindigkeit auf einen komplexeren Reaktionsmechanismus schließen läßt. Die Bildung von NH₃ aus CaCN₂ und H₂O wird mehrstufig über die wasserstoffärmeren Spezies NH und NH₂ verlaufen.

Wie in früheren Messungen gezeigt wurde [69], fungiert Ammoniak analog dem SNCR-Verfahren [37,89,90,125] als Reduktionsmittel für Stickstoffmonoxid:

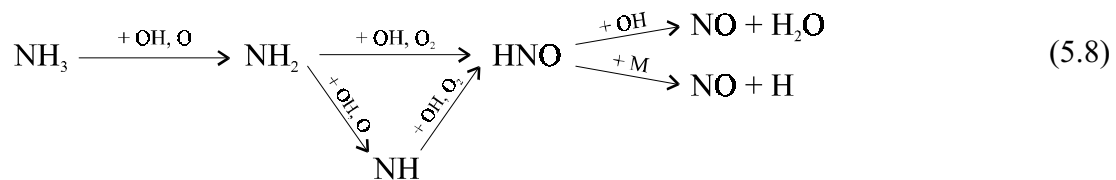


Die Reaktion läuft an Orten hoher Ammoniakkonzentrationen ab, also besonders im Korninneren und im äußeren Randbereich um die Partikel. Daneben ist die Reduktion von NO durch CO oder NCO möglich:



Kohlenstoffmonoxid liegt jedoch nur in geringen Konzentrationen vor, so daß Gleichung (5.4) nur einen geringen Anteil an der Entstickung haben kann [31,39,127]. Das Isocyanat-Radikal NCO entsteht durch Oxidation von Cyanwasserstoff, ist also ein Sekundärprodukt [42,84,101]. Die Umsetzung eines Sekundärprodukts mit NO setzte mit deutlicher zeitlicher Verzögerung ein, was nicht mit den vorliegenden Ergebnissen übereinstimmt. Eine Reduktion von NO durch NCO wird daher ausgeschlossen.

An die Phase der NO-Reduktion schließt sich eine Phase der NO-Bildung an. Sowohl Ammoniak als auch Cyanwasserstoff werden bei den vorherrschenden Temperaturen zu NO oxidiert [42,100,137]:

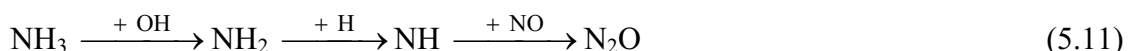


Neben den homogenen Gasphasen-Reaktionen findet auch die heterogene, von Calciumoxid katalysierte Oxidation von HCN bzw. NH₃ zu NO statt [58,70,118]. Dabei ist zu unterscheiden, ob die Gas/Feststoff-Reaktion bereits im Partikel, an der Oberfläche des die Gase freisetzenden Partikels oder in der Wirbelschicht an anderen, umherwirbelnden CaO-Partikeln abläuft. In Kapitel 5.4.1.2 wird diese Frage näher behandelt.

Die Sekundärprodukte HNCO und N₂O können in einer Homogen-Reaktion aus HCN via NCO entstehen [1,42,76,77,93]:



Der homogenen Bildung von Distickstoffoxid aus Ammoniak (Gleichung (5.11)) wird in der Literatur aufgrund von kinetischen Modellierungen und experimentellen Untersuchungen nur eine untergeordnete Bedeutung beigemessen [78,93].



Einen klaren Nachweis für die Heterogen-Reaktion zwischen NH_3 und NO an CaO zu N_2O führten Iisa et al. [64]. In den folgenden Kapiteln wird die Frage nach den vorherrschenden Bildungsmechanismen für Distickstoffoxid mehrfach aufgegriffen.

Bei der Umsetzung von Calciumcyanamid entsteht Calciumoxid als festes Produkt [31,44]. Bei der Untersuchung des Wirbelbettes nach einigen Versuchen sind kalkweiße Partikel zu erkennen, die in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Der entstehende Feststoff zerfällt demnach weder während der Reaktion noch durch die Reibungskräfte der Wirbelschicht. Ähnliches beobachteten Andrei et al. bei der Kohleverbrennung in einer Wirbelschicht [3]. Sie konnten Kohlepartikel eingebettet in eine nicht zerfallene Ascheschicht nachweisen.

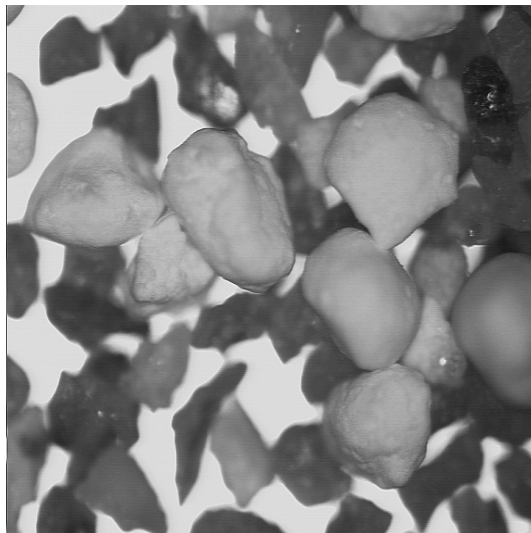


Abb. 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahme des festen Produktes; Edukt: CaCN_2 der Korngröße 315–400 μm . (Bei den kleineren Partikeln im Bildhintergrund handelt es sich um Quarzsand.)
Vergrößerung: 1:50 (1 cm = 200 μm)

Ein Vergleich der Abbildungen 5.3 und 3.5 zeigt, daß die Produktpartikel etwas größer sind als die Eduktpartikel. Es muß also eine Aufweitung der inneren Struktur eingetreten sein, die hauptsächlich auf die Decarboxylierung des im Feststoff enthaltenen Calciumcarbonats zurückzuführen ist. Eine Isolierung des festen Produkts aus dem Wirbelbett zur Bestimmung der inneren Oberfläche ist nicht möglich, da die Partikel dabei zerfallen.

Makrokinetisch läßt sich das Reaktionssystem mit dem Modell des schrumpfenden Feststoffkerns (*engl.* *shrinking core*) beschreiben. Demzufolge läuft die Reaktion zwischen Gas

und unporösem Feststoff nur an der Oberfläche des unreaktierten Feststoffkerns ab, der im Laufe der Zeit kleiner wird. Die örtlich scharf begrenzte Reaktionsfront schreitet somit von außen nach innen fort. Es bildet sich eine feste Produktschicht, die sowohl von den heran tretenden Gasen als auch von den bei der Reaktion gebildeten Gasen durch Porendiffusion überwunden werden muß. Eine weitere Diffusionsbarriere stellt die Gasgrenzschicht dar, die den Partikel wie ein Film umgibt [6,35,67].

In der folgenden Abbildung ist das Modell dargestellt:

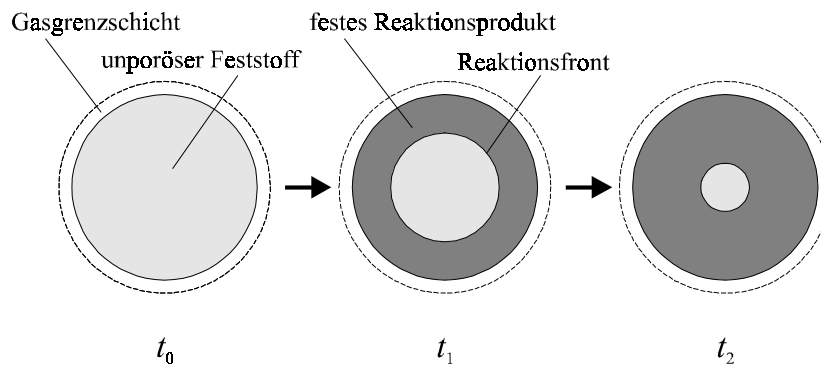


Abb. 5.4: Schematische Darstellung des shrinking-core-Modells mit Produktschichtbildung.
(nach Fitzer et al. [35])

Die Ausbildung von Konzentrationsprofilen im Partikel einschließlich Gasgrenzschicht hängt davon ab, welcher der Teilschritte – Stoffübergang, Porendiffusion, chemische Reaktion – als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird. Bei den in Wirbelschichten vorherrschenden Stömungsverhältnissen können äußere Transportvorgänge in der Regel vernachlässigt werden, da die Stoffübergangskoeffizienten β sehr groß sind. Für die Darstellung der unterschiedlichen Fälle sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [6,35,67,83]. Die quantitative Behandlung dieses Modells geht von einem quasi-stationären Zustand aus, d.h. die Änderung der Produktschichtdicke mit der Zeit wird im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit als klein angesehen.

Im folgenden wird am Beispiel des Sauerstoffs eine Abschätzung der Diffusionszeit ins Partikelinnere vorgenommen. Dazu muß zunächst der effektive Diffusionskoeffizient bestimmt werden:

$$t_{\text{Diff}} = \frac{r^2}{D_{\text{eff}}} \quad (5.12)$$

Liegen keine näheren Angaben zur Porosität vor, kann D_{eff} aus dem Diffusionskoeffizienten im freien Gasraum D_{gas} abgeschätzt werden [67]:

$$D_{\text{eff}} \approx 0,1 \cdot D_{\text{gas}} \quad (5.13)$$

$$D_{\text{gas}} \approx \frac{2}{3} \cdot \bar{w}_{\text{O}_2} \cdot \Lambda_{\text{O}_2} = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_{\text{O}_2}}} \cdot \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma_{\text{O}_2}^2 \cdot p} \quad (5.14)$$

wobei:

\bar{w}_{O_2} = mittlere Molekulargeschwindigkeit von Sauerstoff

Λ_{O_2} = mittlere freie Weglänge von Sauerstoff

$\sigma_{\text{O}_2}^2$ = Stoßquerschnitt von Sauerstoff = $(347 \text{ pm})^2$.

Für 1173 K und 10^5 Pa ergeben sich die folgenden Diffusionskoeffizienten:

$$D_{\text{gas}} = 1,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{eff}} = 0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Für die Siebfraktion 315–400 μm mit einem mittleren Radius von 179 μm beträgt die Diffusionszeit demnach:

$$t_{\text{Diff}} = 1,6 \text{ ms}.$$

Die Diffusion ist somit als sehr schnell anzusehen. Diese Berechnung berücksichtigt jedoch nicht die spontane Freisetzung von CO_2 durch Decarboxylierung, sobald der Feststoff den hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Diese Reaktion ist mit einer großen Volumenzunahme verbunden, die zum Aufbau eines Druckgradienten in den Poren führt. Es bildet sich eine nach außen gerichtete Strömung, die sogenannte Poiseuille-Strömung. Sie ist den in den Partikel hineindiffundierenden Gasen entgegengerichtet und behindert deren Diffusion. Andererseits wird die Porosität im Partikel durch die Decarboxylierung erhöht und die Diffusion somit erleichtert. Welcher der entgegengesetzten Effekte überwiegt, läßt sich anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht abschließend klären.

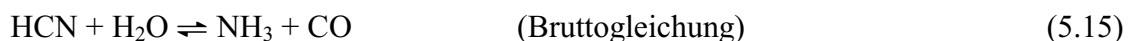
5.1.2 Problematik der Wirbelbett-Alterung

Wie schon in [69] formuliert, muß davon ausgegangen werden, daß sich bei mehrfach hintereinander durchgeführten Versuchen Calciumoxid im Wirbelbett anreichert und dort Einfluß auf das Reaktionsgeschehen nimmt. In Abbildung 5.5 ist dargestellt, wie sich diese Alterung der Wirbelschicht – ausgehend von einem frisch eingesetzten Wirbelbett – auf die Produktzusammensetzung auswirkt.

Es ist zu erkennen, daß mit zunehmendem Alter der Wirbelschicht verstärkt höher oxidierte Produkte entstehen. So nimmt die Bildung von NO, N₂O, CO₂ und NH₃ zu, die Bildung von HCN, CO und HNCO dagegen ab. Die Reduktion von NO geht gegen Null. Eine Bilanzierung der Stickstoff-Spezies vom frischen zum sehr häufig genutzten Wirbelbett ergibt, daß es zu keiner nennenswerten Oxidation zu N₂ kommt: Abnahme der reduzierten Spezies = 0,0134 mmol; Zunahme der oxidierten Spezies = 0,0145 mmol).

Das angereicherte Calciumoxid wirkt demnach als Oxidationskatalysator. Dieses Verhalten ist so zu verstehen, daß die Reaktionen im freien, CaO-reichen Wirbelbett ablaufen, da eine Oxidation während der Diffusion durch die Produktschicht der CaCN₂-Partikel nicht von der Zusammensetzung des Bettmaterials beeinflußt würde.

Analog den Ergebnissen in Abbildung 5.5 wiesen Kasaoka et al. in Gegenwart von Calciumoxid eine erhöhte Freisetzung von Ammoniak nach [40,73]. Diese Beobachtung wird auf eine durch CaO katalysierte Hydrolyse von Cyanwasserstoff zurückgeführt:



Sie postulierten einen Mechanismus über Calciumcyanid als Intermediat, das durch Wasser oxidiert wird ([73] in [40]). Nach Shimizu et al. handelt es sich bei der Hydrolyse von Cyanwasserstoff um eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der HCN-Konzentration [118]. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt bei den vorherrschenden Bedingungen vollständig auf der rechten Seite (Berechnung mit 500 ppm HCN, 500 ppm bis 4 Vol.-% H₂O, bei 873–1273 K). Daß die Umsetzung erst durch Zusatz eines Katalysators ermöglicht wird, läßt auf eine kinetisch gehemmte Reaktion schließen.

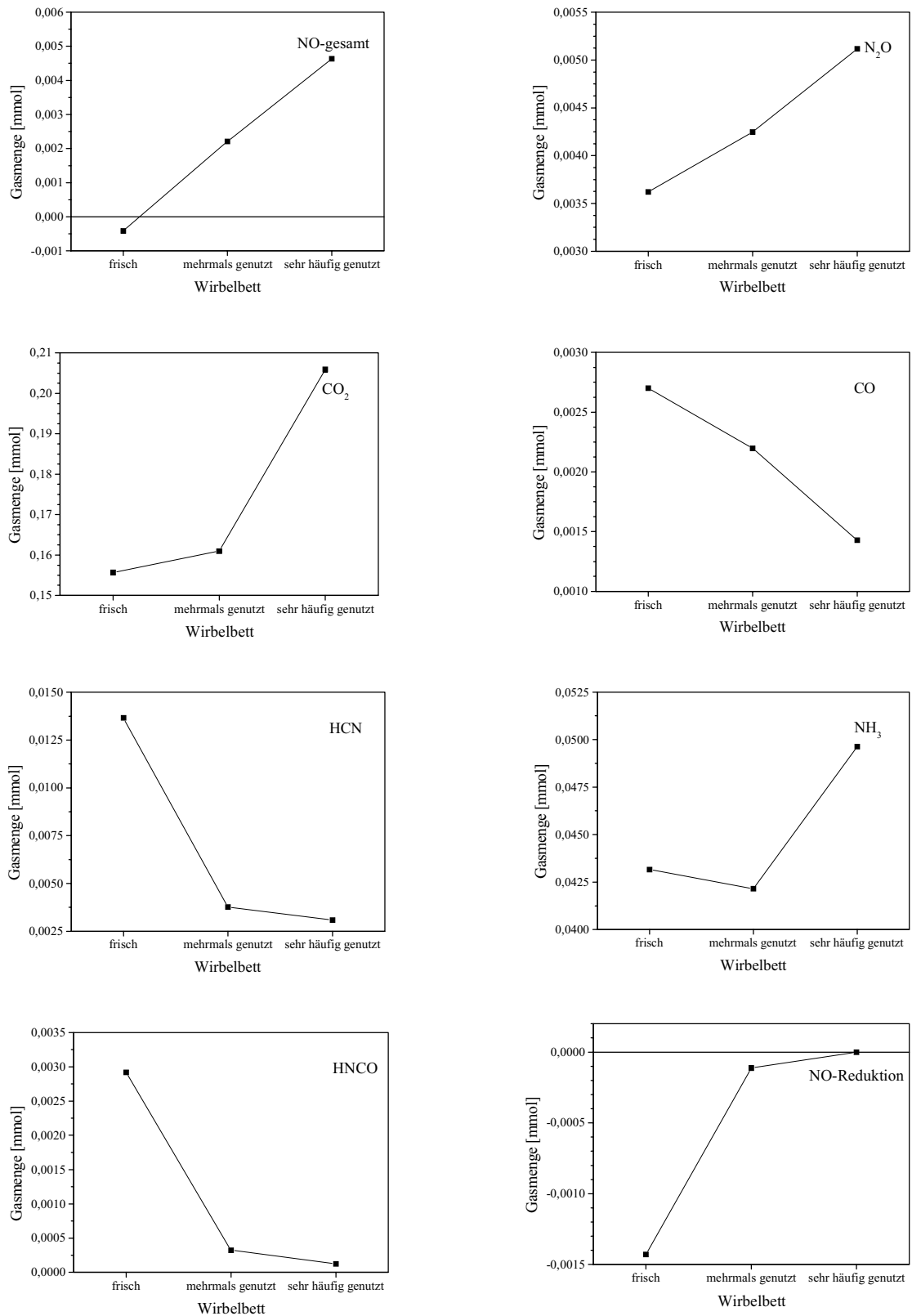


Abb. 5.5: Einfluß des Wirbelbett-Alters auf die Produktzusammensetzung.
 (20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)
 („mehrmals“ ≅ 6–7 Versuche; „sehr häufig“ ≅ 10–12 Versuche)

Ein Vergleich der Konzentrations-Zeit-Kurven von NH_3 bei frischem und bei sehr häufig genutztem Wirbelbett ergibt keine Verschiebung oder Verbreiterung der Kurven gegenüber den HCN-Verläufen, wie es für ein echtes Folgeprodukt zu erwarten wäre. Daraus wird geschlossen, daß die Hydrolyse bereits an einer Vorstufe des Cyanwasserstoffs ansetzt, etwa dem Cyanamid-Ion oder dem Cyanid-Radikal.

Neben der Hydrolyse unterliegt Cyanwasserstoff der direkten Oxidation zu NO an Calciumoxid. Shimizu et al. haben gezeigt, daß beide Reaktionen parallel ablaufen [118]: Die Hydrolyse zu Ammoniak, die im luftfreien System 88 % der HCN-Umsetzung ausmachte, wurde durch Zuspeisung von Sauerstoff stark zurückgedrängt. Bei einem O_2 -Gehalt von 0,5 Vol.-% hatte sie nur noch zu etwa 12 % an der HCN-Umsetzung teil. Die Reaktionen wurden in einem Calciumoxid-Festbett durchgeführt, also mit weit größeren CaO-Mengen als in den hier vorliegenden Untersuchungen.

Die mit erhöhtem CaO-Gehalt zunehmende Bildung von Distickstoffoxid (Abb. 5.5) steht im Gegensatz zu einem Großteil der Literatur: Durch Zusatz von CaO in Wirbelschicht-Systemen wird üblicherweise eine Abnahme der N_2O -Emissionen erreicht. Dies wird einerseits auf die erhöhte Selektivität der heterogenen HCN-Oxidation zugunsten von NO zurückgeführt. Andererseits kann es durch Adsorption von Radikalen wie O und OH am Feststoff mit anschließender Rekombination zu einer Verringerung des Radikalpools kommen. Dies schränkt die homogene Oxidation von HCN zu N_2O ein. Schließlich katalysiert CaO die Zersetzung von N_2O in die Elemente [58,70,99,103,118].

Iisa et al. berichteten dagegen von einer durch CaO katalysierten N_2O -Bildung aus NH_3 und NO in Gegenwart von O_2 : Bei 1123 K setzten sich 16 % des eingebrachten Stickstoffs (je 2000 ppm NH_3 und NO) zu N_2O um [64].

Aus den hier dargestellten Ergebnissen kann geschlossen werden, daß unter den gegebenen Betriebsbedingungen nicht Cyanwasserstoff, sondern Ammoniak als Vorläufer-Spezies für N_2O angesehen werden muß.

Der nachweisbar starke Einfluß der CaO-Anreicherung auf das Reaktionsgeschehen macht eine regelmäßige, in kurzen Abständen erfolgende Erneuerung des Wirbelbettes erforderlich (nach etwa 3–4 Versuchen).

5.2 Kurvendiskussion

5.2.1 Vergleich mit früheren Messungen

Wie unter 5.1 erwähnt, kann die Umsetzung von Calciumcyanamid in der Wirbelschicht nach 80 s im wesentlichen als abgeschlossen betrachtet werden. In früheren Untersuchungen wurden unter ähnlichen Betriebsbedingungen Gesamtreaktionszeiten von 250–300 s beobachtet [69]. Ausschluß von Sauerstoff führte zu einer weiteren Verbreiterung der Kurven bis zu 600 s. Die Erklärung für diesen Unterschied liegt in dem verwendeten Feststoff. Während für die vorliegenden Messungen die Korngrößenfraktion 315–400 μm eingesetzt wurde, waren die älteren Untersuchungen mit sehr feinen Partikeln der Siebfraktion $<160 \mu\text{m}$ durchgeführt worden. Da die Gesamtreaktionszeit bei kleinerem Korndurchmesser sinken sollte, kann die Verbreiterung der Kurven nur durch eine erhebliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit – hervorgerufen durch erheblich niedrigere Temperaturen – verursacht sein. Das führt zu der Annahme, daß die Umsetzung der kleineren Partikel nicht in der Wirbelschicht selbst abläuft, sondern bei den moderaten Temperaturen des Freeboards.

Das erklärt auch die unterschiedliche Zusammensetzung des Produktgemisches: In den früheren Messungen wurden nur sehr geringe Emissionen von Cyanwasserstoff und keine Emissionen von Isocyansäure nachgewiesen, für deren Bildung hohe Temperaturen und hohe Radikalkonzentrationen erforderlich sind.

Die Partikel $<160 \mu\text{m}$ sind offenbar zu leicht, um entgegen dem aufwärtsgerichteten Gasstrom in das Wirbelbett zu gelangen. Sie werden im oberen, kühleren Bereich des Reaktors in Schwebe gehalten und reagieren mit entsprechend verlangsamter Kinetik. Diese Annahme wird durch Beobachtungen in der IR-Analytik gestützt: Bei Messungen mit Calciumcyanamid der Korngröße $<160 \mu\text{m}$ treten zu einem frühen Zeitpunkt ($t \approx 8\text{--}9 \text{ s}$) – noch vor den gasförmigen Reaktionsprodukten – Banden im Spektrum auf, die dem Feststoff selbst zugeordnet werden müssen. Dies zeigt der Vergleich solch eines Spektrums mit dem in Kaliumbromid aufgenommenen Spektrum von Calciumcyanamid (Abb. 5.6). Aufgrund des geringen Gewichts dieser Partikel wird demnach ein Teil des Feststoffs ausgetragen.

Die in dieser Arbeit untersuchten, größeren Siebfraktionen (160–250 μm , 250–315 μm und 315–400 μm) zeigen kein solches Verhalten, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Partikel schwer genug sind, um bis in die Wirbelschicht zu gelangen.

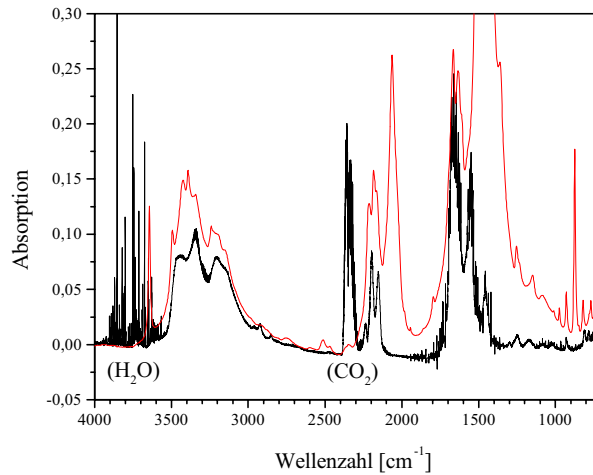


Abb. 5.6: Vergleich eines Reaktionsspektrums mit dem Feststoffspektrum von Calciumcyanamid.
 —: 20 mg CaCN_2 (< 160 μm); 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O_2 , 4 Vol.-% H_2O ; 1173 K
 —: KBr-Preßlingsaufnahme des eingesetzten Feststoffs (vgl. Abb. 3.4)

Bei Kenntnis der Dichte ρ , der Galilei-Zahl Ga , der Reynolds-Zahl Re_{mf} und der Lockerungsgeschwindigkeit U_{mf} läßt sich für die verschiedenen Siebfraktionen die terminale oder Austragsgeschwindigkeit U_t abschätzen. Dazu wird auf eine Grafik von Pinchbeck und Popper zurückgegriffen, die das Verhältnis $Re_t : Re_{mf}$ (und damit entsprechend auch $U_t : U_{mf}$) als Funktion der reziproken Galilei-Zahl darstellt ([111] in [140]).

Für die Fraktionen $d_p < 160 \mu\text{m}$ und $d_p = 315\text{--}400 \mu\text{m}$ wurden die Dichten bestimmt, indem die Feststoffe vorsichtig in einen Meßzylinder gegeben und anschließend ausgewogen wurden. Zur Berechnung von Ga , Re_{mf} und U_{mf} wurden die in Kapitel 3.3 aufgeführten Gleichungen und Größen (T , ρ_g , g und μ) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Siebfraktion	ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	Ga	Ga^{-1}	Re_{mf}	U_{mf} [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
<160 μm	471,3	0,45	2,22	0,000273	0,000493
315–400 μm	676,4	29,71	0,034	0,0180	0,091

Tab. 5.1: Daten zur Abschätzung der Austragsgeschwindigkeit verschiedener Siebfraktionen (Für die Fraktion <160 μm wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser von 100 μm angenommen.).

Folgende Austragsgeschwindigkeiten ergeben sich mit Hilfe der Daten von Tabelle 5.1 aus der Grafik von Pinchbeck und Popper ([111] in [140]):

$$<160 \mu\text{m}: \quad Ga^{-1} = 2,2 \quad \rightarrow Re_t : Re_{mf} \approx 80 \rightarrow U_t : U_{mf} \approx 80 \rightarrow U_t \approx 0,040 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$315\text{--}400 \mu\text{m}: \quad Ga^{-1} = 0,034 \rightarrow Re_t : Re_{mf} \approx 70 \rightarrow U_t : U_{mf} \approx 70 \rightarrow U_t \approx 0,637 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Der bei Raumtemperatur gewählte Volumenstrom von $\dot{V}_{298\text{K}} = 0,048 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit bei 1123 K von $U_{1123\text{K}} = 0,063 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Während die Austragsgeschwindigkeit der gröberen Siebfraction erst bei um den Faktor Zehn größeren Werten erreicht würde, wird U_t für die feine Fraction unter den vorliegenden Bedingungen bereits überschritten. Die Abschätzung der Austragsgeschwindigkeiten bestätigt damit die Annahme, daß die Fraction $<160 \mu\text{m}$ nicht bis in die Wirbelschicht gelangen kann.

5.2.2 Verweilzeitverhalten

Die in den Versuchen erhaltenen Konzentrations-Zeit-Kurven können vom Verweilzeitverhalten des Reaktorsystems überlagert sein. Dies wirkt sich auf die Kurvenform und auf die Lage auf der Zeitachse aus. Der vorliegende Versuchsaufbau aus Wirbelschicht und Abgasleitung zur Analytik kann reaktortechnisch als idealer Durchflußrührkessel (DRK) mit nachgeschaltetem idealem Strömungsröhr (SR) beschrieben werden. Das spiegelt sich in der von Griwatz aufgenommenen Verweilzeitfunktion wider [53]: Die Ableitung einer Sprungantwort bei 1123 K zeigte nach einer Totzeit von etwa 11 s einen steilen Kurvenanstieg, gefolgt von einem exponentiellen Abfall der Form $\tau^{-1} \cdot e^{-t/\tau}$, der dem Ausspülverhalten eines Rührkessels entspricht. Die angegebene Funktion wird als Gewichtsfunktion des DRK bezeichnet. Die Halbwertsbreite der Kurve beträgt 10 s.

Ein Vergleich dieser Daten mit den Konzentrations-Zeit-Profilen eines Primär- (HCN) und eines Sekundärprodukts (N_2O) aus der Gas/Feststoff-Reaktion zeigt, daß die Kurven zum Teil stark vom Verweilzeitverhalten geprägt sind (Abb. 5.7 und 5.8): Die Halbwertsbreiten der HCN-Kurven liegen in der beschriebenen Größenordnung, und die Auftragung des natürlichen Logarithmus der normierten Konzentration gegen die Zeit ergibt für den abfallenden Teil der Kurve eine Gerade, was die obige Gewichtsfunktion bestätigt:

$$c(t) = \tau^{-1} \cdot e^{-t/\tau} \Rightarrow \ln c(t) = \ln \tau^{-1} - \tau^{-1} \cdot t \quad (5.16)$$

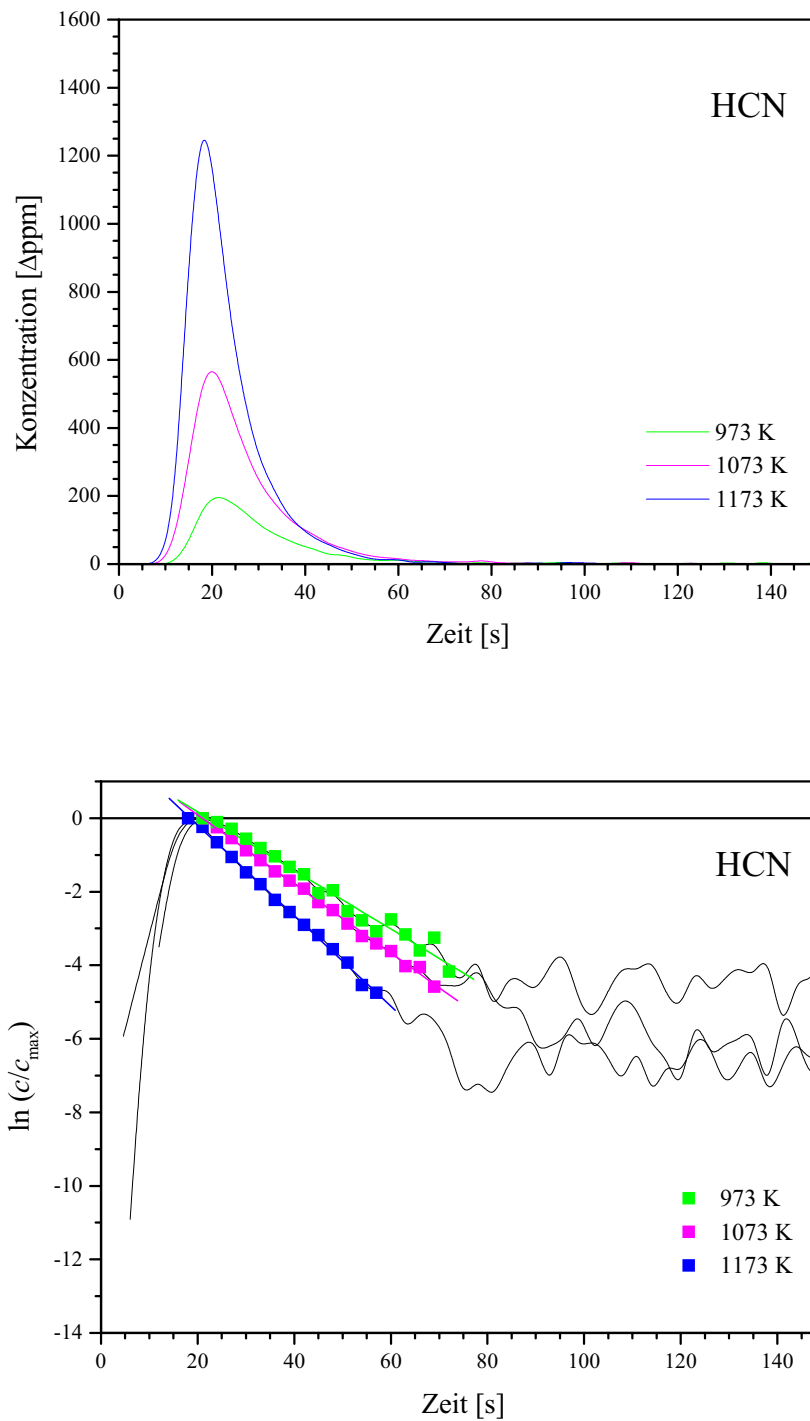


Abb. 5.7: Kurvendiskussion in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel HCN,
oben: direktes Konzentrations-Zeit-Profil
unten: logarithmisches, normiertes Konzentrations-Zeit-Profil.
(20 mg CaCN_2 ; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O_2 , 4 Vol.-% H_2O)

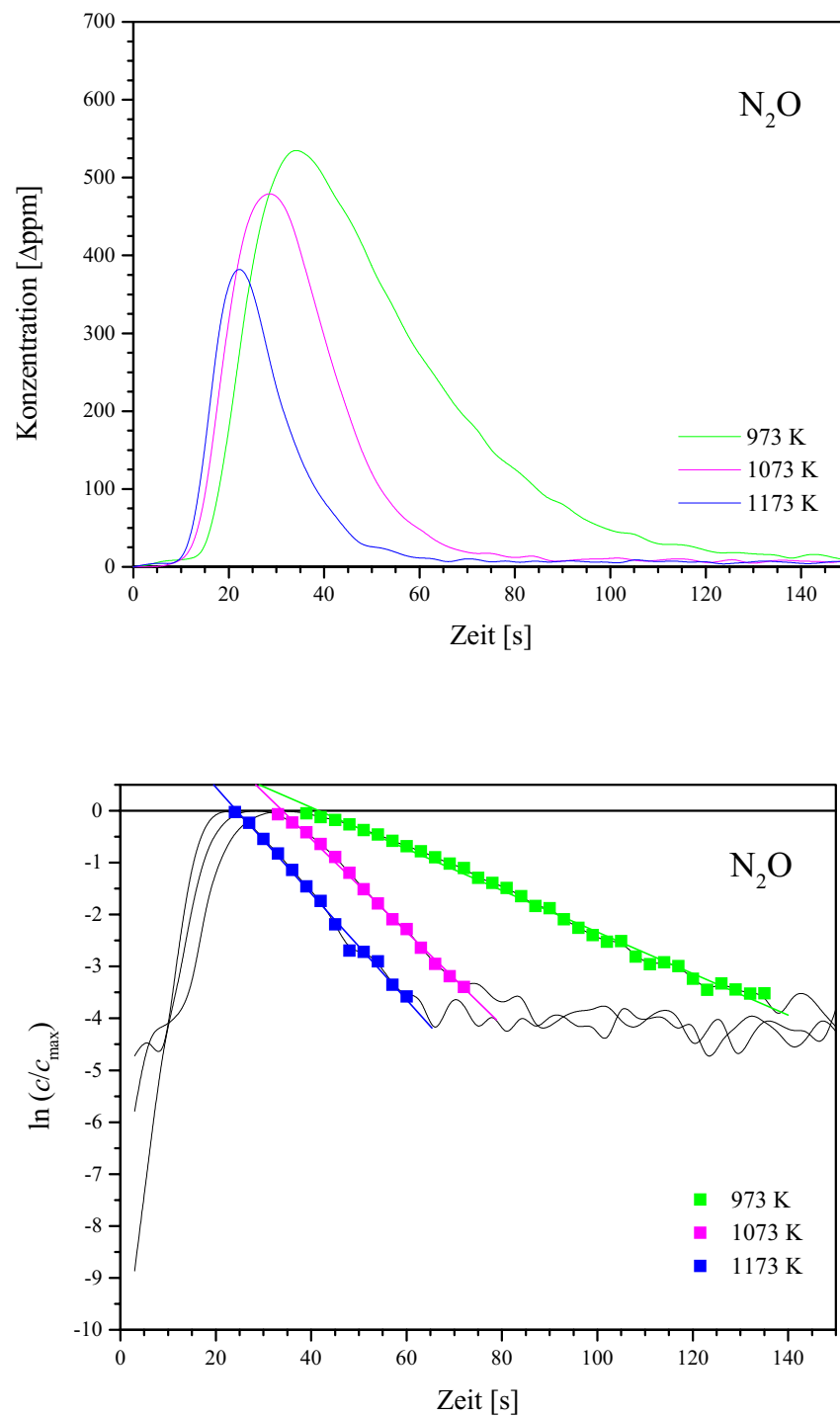


Abb. 5.8: Kurvendiskussion in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel N_2O ,
oben: direktes Konzentrations-Zeit-Profil
unten: logarithmisches, normiertes Konzentrations-Zeit-Profil.
(20 mg $CaCN_2$; 4 Vol.-% O_2)

Die Steigung der Geraden entspricht der reziproken Verweilzeit:

	973 K	1073 K	1173 K
HCN	13 s	11 s	8 s
N ₂ O	25 s	11 s	10 s

Tab 5.2: Verweilzeiten der Konzentrations-Zeit-Kurven von HCN und N₂O nach Abb. 5.7 und 5.8.

Wie aus Tabelle 5.2 für Cyanwasserstoff zu entnehmen ist, entspricht die Zunahme der Verweilzeit mit sinkender Temperatur gerade der temperaturbedingten Abnahme des Volumenstroms: $\tau_{973\text{K}} = 1,2 \cdot \tau_{1073\text{K}}$ bzw. $\dot{V}_{973\text{K}} \cdot 1,1 = \dot{V}_{1073\text{K}}$. Die Peakverbreiterung ist demnach ausschließlich auf die hydrodynamischen Veränderungen des Reaktorsystems zurückzuführen.

Für Distickstoffoxid stellt sich die Situation anders dar: Bei Erniedrigung der Temperatur von 1073 K auf 973 K erhöht sich die Verweilzeit um den Faktor 2,3, also um mehr als das Doppelte verglichen mit der Volumenstromabnahme. Hier ist ein deutlicher Einfluß der Temperatur auf die Kinetik der Reaktion festzustellen, die sich in der Kurvenform als Verbreiterung ausdrückt.

Es ist demnach von einer starken, aber nicht ausschließlichen Beeinflussung der Kurvenform durch das Verweilzeitverhalten auszugehen. Die qualitativen Aussagen zu den Einflußparametern für die Entstickung von Rauchgasen mittels Calciumcyanamid werden hiervon nicht beeinträchtigt.

In weiterführenden Untersuchungen kann eine exakte Separierung der Antwortfunktion ($y_{(t)}$) in den Verweilzeit-Anteil (Gewichtsfunktion des Reaktors, $g_{(t)}$) und den Reaktions-Anteil ($x_{(t)}$) durch Transformation der Faltungsfunktion ($y_{(t)} = g_{(t)} * x_{(t)}$) in den Laplace-Raum erreicht werden.

Für detaillierte kinetische Untersuchungen des vorliegenden Reaktionssystems sind den hohen Reaktionsgeschwindigkeiten angepaßte Veränderungen des Versuchsaufbaus und der Meßmethodik notwendig, um das Verweilzeitverhalten auszublenzen.

5.2.3 Bimodalität des Kohlenstoffdioxid-Peaks

Bei genauer Betrachtung des Konzentrations-Zeit-Profiles von Kohlenstoffdioxid läßt sich eine Bimodalität des Peaks feststellen. Abbildung 5.9 zeigt beispielhaft die variable Ausprägung des Doppelsignals bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen. Während bei den Kurven 1, 3 und 4 deutlich zwei Maxima zu erkennen sind, gelingt die zeitliche Auflösung bei Kurve 2 nicht. Die Verlangsamung der ablaufenden Reaktionen durch Absenken der Temperatur führt zu einer Spreizung der Kurve. Dabei bildet sich das zweite Maximum als Schulter in einem breiten Tailing aus (Kurve 1).

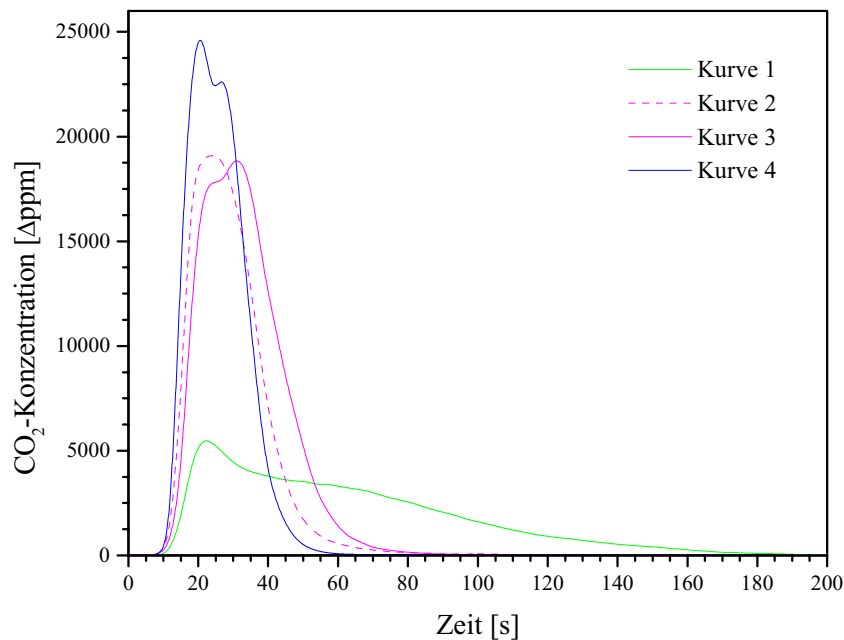
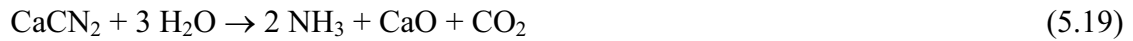
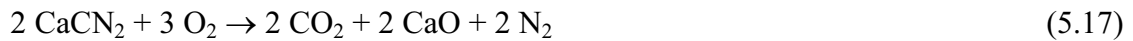


Abb. 5.9: Unterschiedliche Ausprägung des CO₂-Signals in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. (20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; Kurve 1: 973 K, Kurven 2 und 3: 1073 K, Kurve 4: 1173 K)

Die Aufspaltung des CO₂-Signals wird durch zwei unterschiedlich schnelle Freisetzungsgeschwindigkeiten hervorgerufen, wobei die langsamere offensichtlich stärker temperaturabhängig ist. Als Quellen für Kohlenstoffdioxid kommen die Oxidation von Calciumcyanamid (Gl. (5.17)), die Decarboxylierung von im Edukt enthaltenem Calciumcarbonat (Gl. (5.18)) und die Zersetzung von Calciumcyanamid durch Wasser (Gl. (5.19)) in Frage.



Um eine Zuweisung der verschiedenen Reaktionen zu den beobachteten Maxima vornehmen zu können, wird zunächst die Zersetzung reinen Calciumcarbonats im Stickstoff-Strom betrachtet (Abb. 5.10).

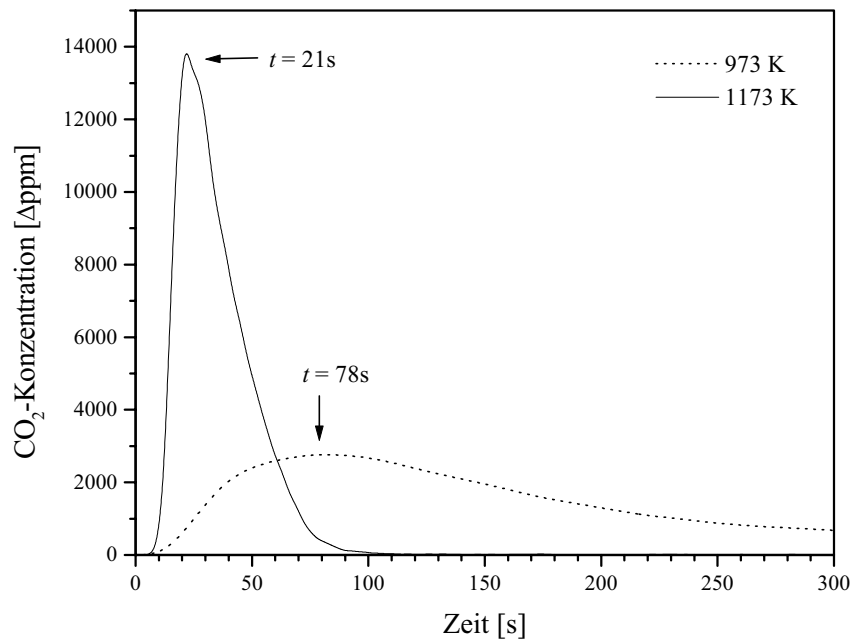


Abb. 5.10: Thermische Zersetzung von CaCO_3 im N_2 -Strom bei 973 K bzw. 1173 K.

Der Temperatureinfluß auf die endotherme Reaktion ist deutlich zu erkennen. Aufgrund der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit erreicht die Kurve bei 973 K ihr Maximum erst nach 78 s, verglichen mit 21 s bei 1173 K. Die Positionen der Peakmaxima entsprechen der in Abbildung 5.9 dargestellten Kurve 1.

Eine Zerlegung von Kurve 1 aus Abbildung 5.9 mit Hilfe der OPUS-Funktion *curve fitting* ergibt zwei Signale, deren Extremwerte ebenfalls bei 21 s bzw. 72 s liegen (Abb. 5.11).

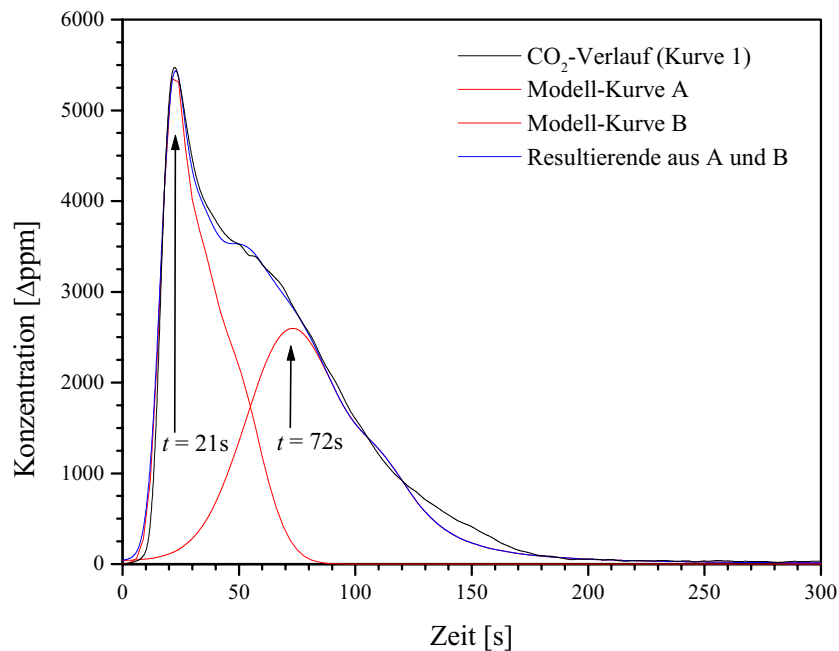


Abb. 5.11: Mathematische Interpretation des Konzentrations-Zeit-Profiles von CO₂ als Summe zweier Kurven (Kurve 1 aus Abb. 5.9)

Es kann daher davon ausgegangen werden, daß es sich bei der späten CO₂-Freisetzung um die Decarboxylierung von Calciumcarbonat handelt. Bei erhöhter Temperatur steigt die Geschwindigkeit dieser Reaktion derart an, daß sich das Konzentrations-Zeit-Profil von CO₂ dem der anderen Gase angleicht. Die zwei zugrundeliegenden Reaktionen werden durch zwei gleichwertige Maxima wiedergegeben (vgl. Kurve 3, Abb. 5.9), oder sie rücken sogar zeitlich so nahe zusammen, daß keine meßtechnische Differenzierung mehr möglich ist (vgl. Kurve 2, Abb. 5.9).

Die Zuweisung der Decarboxylierung zum zweiten Peak wird zudem durch die Elementaranalyse des eingesetzten Calciumcyanamids gestützt (siehe Kap. 3.6.2). Danach steigt mit zunehmender Größe der Siebfraktion das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff, was auf einen erhöhten Anteil an CaCO₃ schließen läßt. Vergleicht man die CO₂-Signale der Fraktionen mit Teilchendurchmessern von 160–250 µm einerseits und 315–400 µm andererseits, so zeigt nur die grobe, kalkreichere Siebfraktion die Bimodalität durch langsame Decarboxylierung von CaCO₃ (Abb. 5.12).

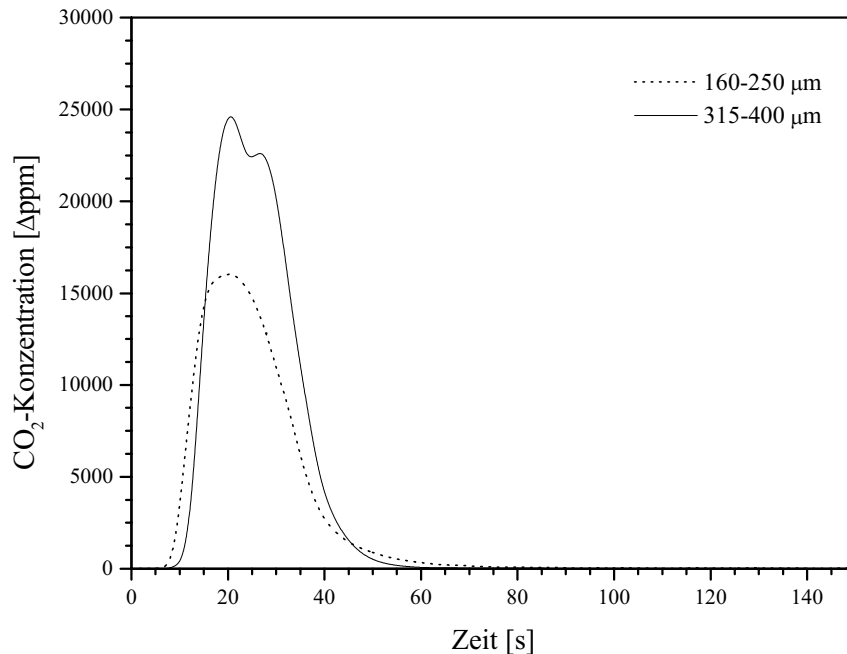
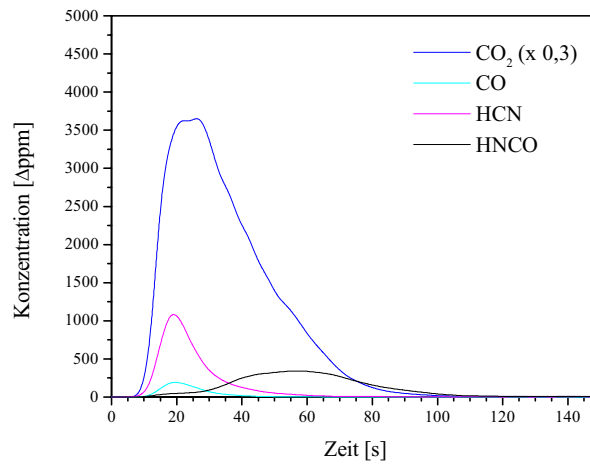
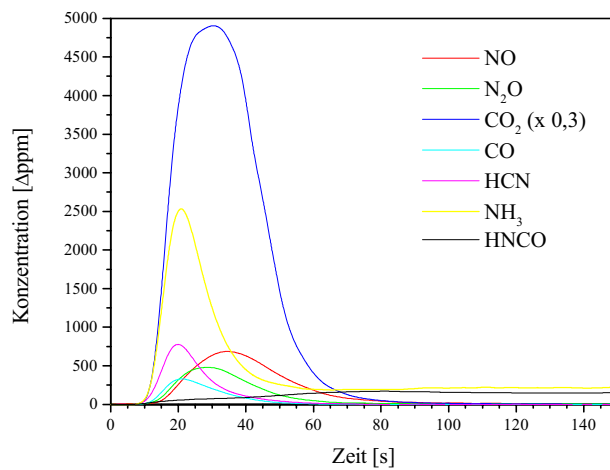
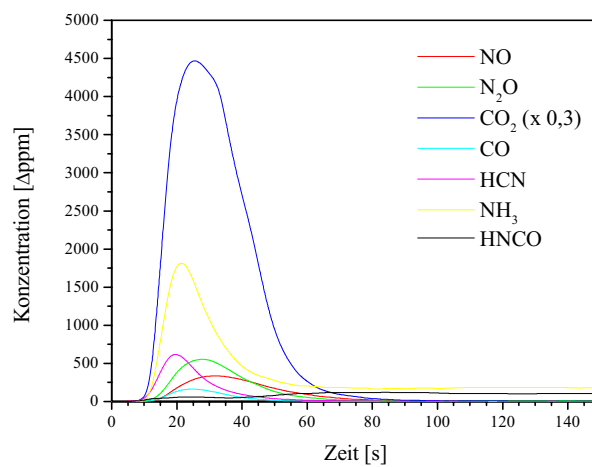


Abb. 5.12: Einfluß der Siebfraktion auf das Konzentrations-Zeit-Profil von CO₂.
(20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

Zur Beurteilung des oxidativen Anteils an der CO₂-Freisetzung werden die Reaktionen von CaCN₂ in reinem Stickstoff, in O₂-haltigem und in O₂/H₂O-haltigem Anströmgas durchgeführt und verglichen (Abb. 5.13 bis 5.15). Während in reiner N₂-Atmosphäre vorwiegend reduzierte Produkte gebildet werden, kann in Gegenwart von O₂ bzw. O₂/H₂O nicht mehr explizit zwischen dem Einfluß des Sauerstoffs und dem Einfluß des Wassers unterschieden werden. Es wird deutlich, daß die Oxidation sich nicht durch die vereinfachte Bruttogleichung (5.17) beschreiben läßt. Vielmehr liegt auch beim wasserfreien Anströmgas (Abb. 5.14) das komplexe Reaktionsschema der oxidativen CaCN₂-Umsetzung vor. Die dem Feststoff anhaftende Feuchte reicht demnach aus, um die Zersetzung des Calciumcyanamids einzuleiten und Ammoniak freizusetzen. Dafür ist jedoch die Gegenwart von Sauerstoff notwendig, wie ein Vergleich der Abbildungen 5.13 und 5.15 zeigt.

Abb. 5.13: Zersetzung von CaCN_2 in Stickstoff. (20 mg CaCN_2 ; 1073 K)Abb. 5.14: Umsetzung von CaCN_2 in sauerstoffhaltigem Anströmgas. (20 mg CaCN_2 , 4 Vol.-% O_2 ; 1173 K)Abb. 5.15: Umsetzung von CaCN_2 in sauerstoff- und wasserhaltigem Anströmgas. (20 mg CaCN_2 ; 4 Vol.-% O_2 , 4 Vol.-% H_2O ; 1073 K)

Bei der in Abbildung 5.10 dargestellten Zersetzung von CaCO_3 lassen sich bei 1173 K als Nebenprodukte Kohlenstoffmonoxid, Methan und Ethin nachweisen (Abb. 5.16), für deren Bildung die folgenden Reaktionsschritte angenommen werden:

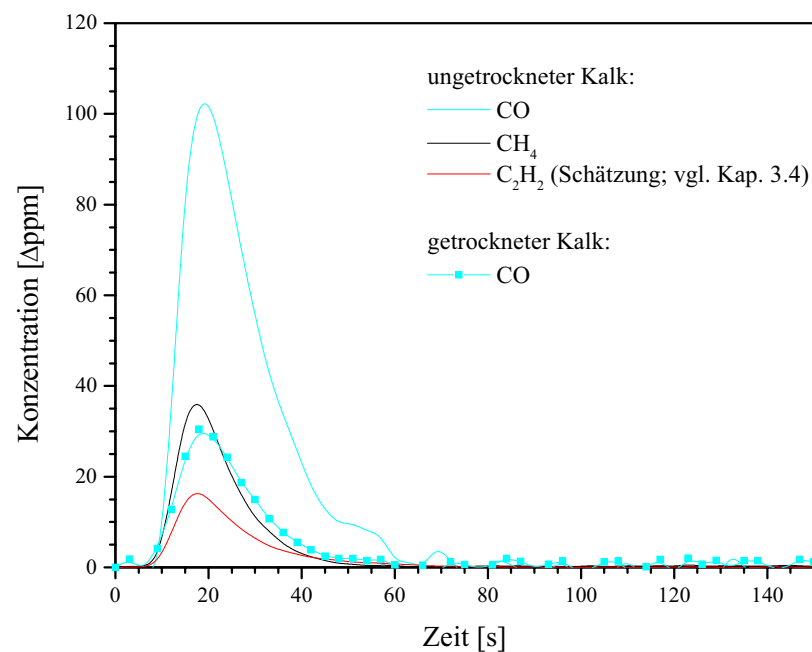
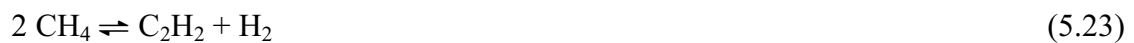


Abb. 5.16: Nebenprodukte der Zersetzung von CaCO_3 bei 1173 K.

Die für den oben dargestellten Mechanismus notwendige Anwesenheit von Wasser lässt sich durch Trocknungsversuche belegen: 36stündiges Ausheizen von CaCO_3 bei 373 K senkt die Masse von 20 mg auf 19 mg, das entspricht einem Feuchtigkeitsgehalt von 5 %. Führt man die Decarboxylierung mit dem solcherart getrockneten Feststoff durch, wird nur noch CO als Nebenprodukt detektiert.

5.2.4 Langzeitverhalten von Isocyansäure

Bei genauer Betrachtung des Konzentrations-Zeit-Profiles von Isocyansäure läßt sich eine Zweiteilung des Peaks beobachten. Nach einem frühen Peak, der in Verlauf und Halbwertsbreite den anderen typischen Reaktionsprodukten entspricht (vgl. Abb. 5.1), schließt sich ein erneuter Konzentrationsanstieg an, der über einen längeren Zeitraum in einen sattelförmigen Verlauf übergeht. Typische Halbwertsbreiten dieses Signals liegen in der Größenordnung von 300 s bis 400 s. Abbildung 5.17 zeigt einige dieser Kurvenverläufe.

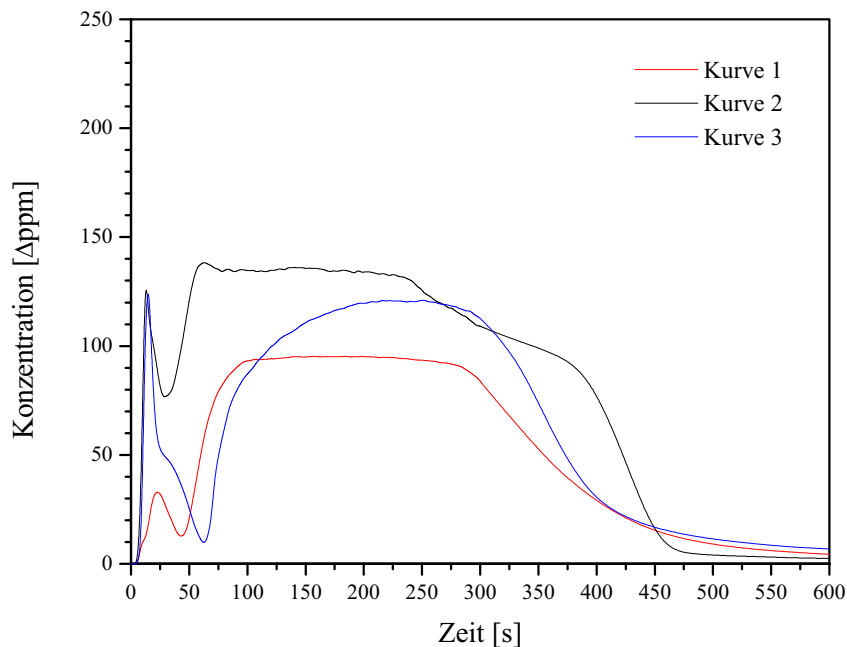


Abb. 5.17: Konzentrations-Zeit-Profile von Isocyansäure bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen.

Kurve 1: 20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO; 1073 K

Kurve 2: 20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂; 1173 K

Kurve 3: 20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1073 K

Die erste, schnelle HNCO-Freisetzung ist eine Folgereaktion der Cyanwasserstoff-Bildung, wie Versuche mit HCN in wechselnden Gasgemischen zeigen (siehe Kap. 5.3.3).

Demnach entsteht Isocyansäure durch Reaktion von NCO:



Die sich anschließende, langanhaltende Freisetzung von Isocyan säure wird stets von der Entwicklung von Ammoniak begleitet, wie Abbildung 5.18 zeigt.

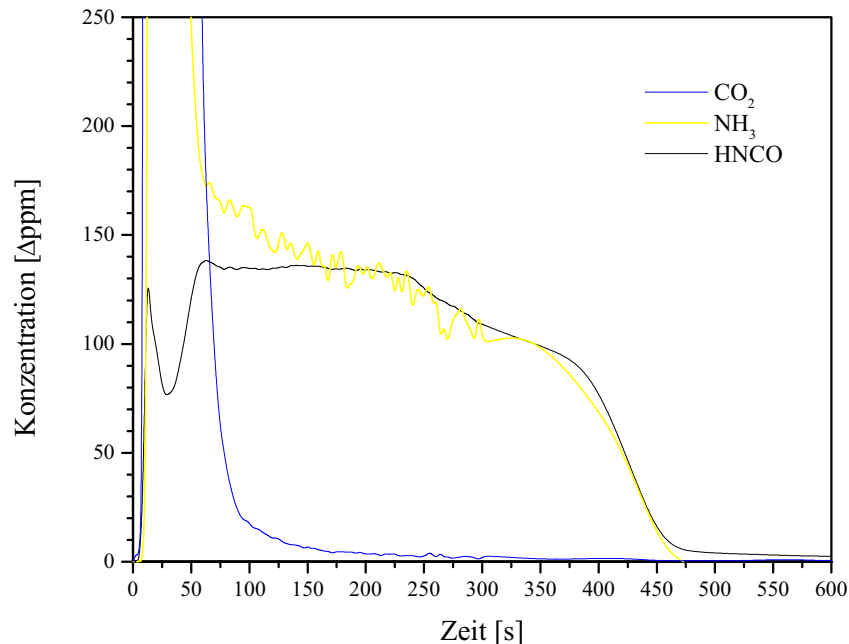


Abb. 5.18: Analoge Konzentrations-Zeit-Profile von Ammoniak und Isocyan säure bei der Reaktion von Calciumcyanamid mit Stickstoffmonoxid und Sauerstoff. (20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂; 1173 K)

Beide Gase entstehen in etwa in gleichen Konzentrationen. Da sich in diesem Beobachtungszeitraum keine anderen Gase detektieren lassen, kann aus dem stöchiometrischen Verhältnis von HNCO und NH₃ gefolgert werden, daß es sich bei der Vorläufersubstanz um Harnstoff handelt:



In den sechziger Jahren schlug Schmidt die technische Anwendung dieser Reaktion als erste Stufe eines Verfahrens zur Melamin-Synthese bei Atmosphärendruck vor [116]. Danach erfolgt bei Einblasen von Harnstoff in eine 300–400 °C heiße Wirbelschicht aus Quarzsand die spontane Umsetzung zu NH₃ und HNCO. Kazarnovskii und Malkina diskutierten als ersten Schritt des Reaktionsmechanismus die Isomerisierung des Harnstoffs zu Ammoniumisocyanat (NH₄NCO), bevor im zweiten Schritt die Zersetzung erfolgt [75].

Eigene Experimente belegen die Bedeutung des Harnstoffs als Vorläufer von NH₃ und HNCO: Gibt man Harnstoff-Kristalle in die beheizte Wirbelschicht, so zeigt sich neben

den spontanen Zersetzungsprodukten CO_2 , CO , HCN und NH_3 auch hier der analoge Verlauf von Ammoniak und Isocyanensäure über einen langen Zeitraum (Abb. 5.19):

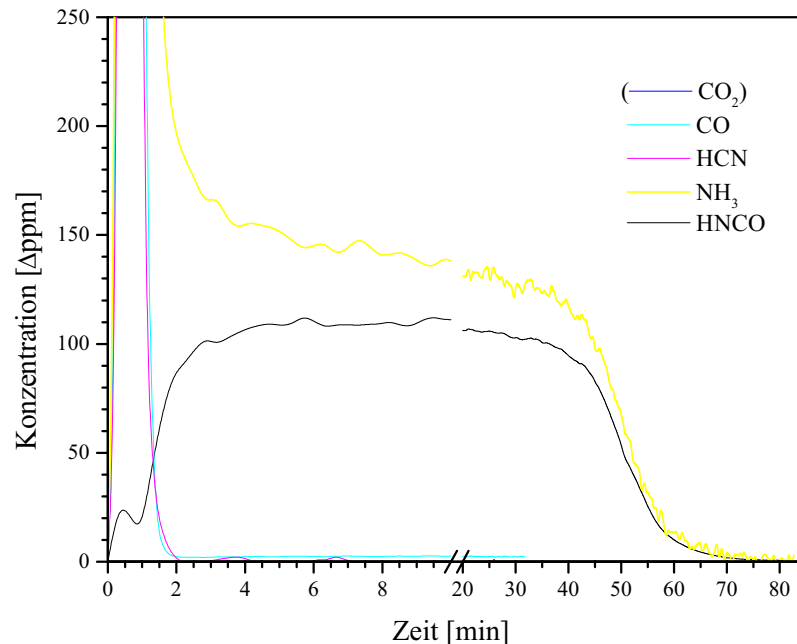


Abb. 5.19: Analoge Konzentrations-Zeit-Profile von Ammoniak und Isocyanensäure bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff. Die Zugabe erfolgt über den Einfülltrichter. (20 mg $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; N_2 ; 1073 K) (Die Auswertung von Kohlenstoffdioxid ist nicht möglich, da die Konzentrationen oberhalb des Kalibrationsbereichs liegen.)

Eine andere Kurvencharakteristik erhält man, wenn der Harnstoff mit Hilfe eines V2A-Drahtes mitten in die Wirbelschicht befördert wird (Abb. 5.20). Dazu ist der Draht am unteren Ende umgebogen und mit einem Netz bespannt, so daß sich ein Körbchen ausbildet. In dem Körbchen wird der Feststoff in den Reaktor geführt und auf der Höhe des Wirbelbettes abgeschüttelt. In diesem Fall ist nur eine schnelle Reaktion zu beobachten. Das läßt darauf schließen, daß ein gewisser Teil des über den Einfülltrichter zugegebenen Harnstoffs (bzw. analog: des Calciumcyanamids) nicht in die Wirbelschicht gelangt, sondern im oberen Reaktorbereich haften bleibt. Die langsame Zersetzung läuft also bei den moderaten Temperaturen des Freeboards ab, was die geringe Reaktionsgeschwindigkeit und damit die lange Reaktionszeit erklärt.

Eine genauere Einschätzung der für diese Reaktion erforderlichen Temperaturen ergibt sich aus den in Kapitel 5.4.1.1 beschriebenen Experimenten zum Erhitzen von Calcium-

cyanamid in einer Thermowaage. Dabei wird die analoge Entwicklung von Isocyanensäure und Ammoniak zwischen 175 °C und 200 °C beobachtet.

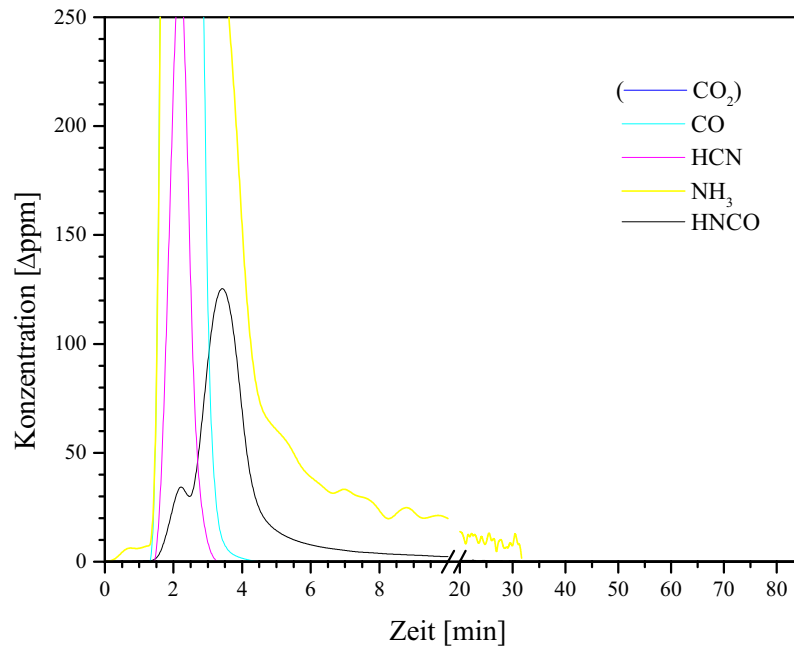


Abb. 5.20: Konzentrations-Zeit-Profile von Ammoniak und Isocyanensäure bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff. Die Zugabe erfolgt direkt in das Wirbelbett. (20 mg $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; N_2 ; 1073 K) (Die Auswertung von Kohlenstoffdioxid ist nicht möglich, da die Konzentrationen oberhalb des Kalibrationsbereichs liegen.)

Ein weiterer Hinweis auf die räumliche Trennung des Reaktionsgeschehens vom eigentlichen Wirbelschichtreaktor ist das Ausbleiben von Folge- und Parallelreaktionen. So sollte bei Temperaturen von 1173–1323 K die Reduktion von Stickstoffmonoxid durch Ammoniak oder – analog dem Rapre NO_x -Verfahren – durch Isocyanensäure möglich sein [37,117, 125]. Dergleichen wird jedoch nicht beobachtet.

Harnstoff entsteht durch Hydrolyse von Cyanamid, welches seinerseits Hydrolyseprodukt von Calciumcyanamid ist:



Im Infrarot-Spektrum des eingesetzten Calciumcyanamids läßt sich Harnstoff als Verunreinigung nicht eindeutig bestimmen, da seine Absorptionsbanden bei gleicher Wellenzahl

liegen wie diejenigen von Dicyandiamid, dem anderen möglichen Hydrolyseprodukt von CaCN_2 (vgl. Kap. 3.6.1).

Wie die Kurven 1 und 2 in Abbildung 5.17 zeigen, läuft die Reaktion auch ohne Zugabe von Wasser über das Anströmgas ab. Das Wasser als Reaktionspartner muß daher der dem Feststoff anhaftenden Feuchte entstammen. Schmidt wies im Zusammenhang mit der Melamin-Synthese darauf hin, daß der eingesetzte Harnstoff hinreichend trocken sein muß, da die Zersetzung ansonsten zu NH_3 und CO_2 führt [116]. Diese Hydrolyse-Reaktion wird hier nicht beobachtet. Wie aus Abbildung 5.18 ersichtlich ist, wird keine Emission von Kohlenstoffdioxid nachgewiesen.

Zusammenfassend muß also davon ausgegangen werden, daß bei der Zugabe von Calciumcyanamid ein gewisser Anteil des Feststoffs im oberen Reaktorbereich haften bleibt und nicht in die Wirbelschicht gelangt. Er steht somit für das eigentliche Reaktionsgeschehen nicht zur Verfügung. Die Bilanzierung der Gas/Feststoff-Versuche ist mit einer großen Unsicherheit behaftet, da sich der Anteil des der Reaktion entzogenen Calciumcyanamids nur grob abschätzen läßt:

Bestimmt man die Gasmenge an langsam freigesetzter Isocyanensäure, so ergibt sich zum Beispiel für die in Abbildung 5.18 dargestellte Reaktion ein Wert von 0,019 mmol HNCO (Integration über den sattelförmig verlaufenden Kurvenbereich, d.h. 27.–600. Sekunde). Nach dem oben entwickelten Reaktionsschema ist diese Gasmenge aus 0,019 mmol CaCN_2 hervorgegangen.

Gemäß der Elementaranalyse (siehe Kap. 3.6.2) beträgt der Gehalt von CaCN_2 im eingesetzten Feststoff maximal 48 w-%. Bei Zugabe von 20 mg Substanz sind demnach etwa 16 % des eingebrachten Calciumcyanamids nicht bis in das Wirbelbett gelangt.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß sowohl Harnstoff als auch Isocyanensäure im vorliegenden Temperaturbereich zur Polymerisation neigen. Als mögliche Polymerisationsprodukte seien genannt: Cyanursäure, Ammelid, Ammelin, Melamin, Biuret, Triuret etc. Dies erhöht die Ungenauigkeit einer Bilanzierung.

5.3 Homogene Gasphasen-Reaktionen

Um das Verhalten der Komponenten Cyanwasserstoff, Stickstoffmonoxid und Distickstoffoxid unabhängig von der Gas/Feststoff-Reaktion bewerten zu können, werden unterschiedliche Gasgemische in einem homogenen Reaktionssystem untersucht. Dazu wird das jeweilige Anströmgas zunächst im Bypass geführt und nach Aufnahme des Hintergrundspektrums in den Reaktor geleitet. Nach einer kurzen Einschwingphase stellen sich stationäre Konzentrationen ein.

5.3.1 Homogenes NO-System

Um von einheitlichen Randbedingungen auszugehen, wird zunächst das Verhalten des NO-Stroms unter sauerstoffhaltigen Bedingungen betrachtet (Abb. 5.21).

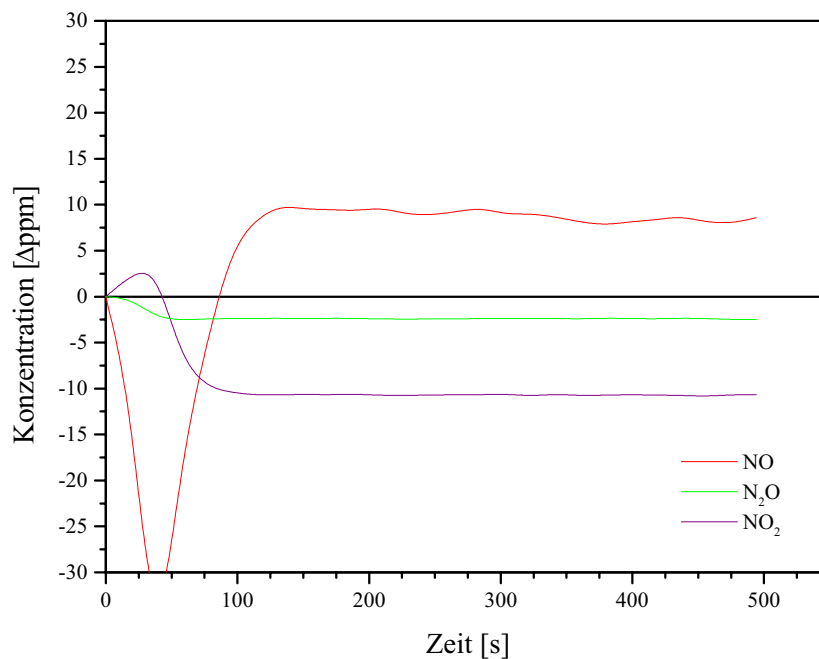
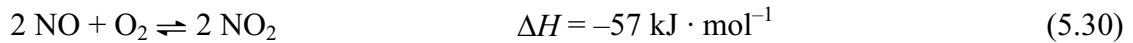


Abb. 5.21: Homogenes NO-System: Produktzusammensetzung bei Einleiten des Gasstroms vom Bypass in den Reaktor.
(Leerrohr; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂; 1173 K)

NO nimmt im gleichen Maße zu, wie NO₂ abnimmt. Beim Mischen des Anström-gases bei Raumtemperatur muß offensichtlich ein Teil des Stickstoffmonoxids oxidiert worden

sein. Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, verschiebt sich das Gleichgewicht bei der Betriebstemperatur des Reaktors auf Seiten des Monoxids:

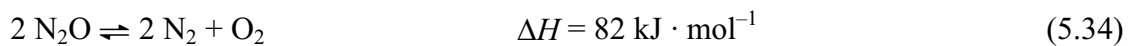


Aus dem Negativ-Signal von Distickstoffoxid wird geschlossen, daß auch dieses Stickoxid im Anströmgas enthalten ist. Die Erklärung liegt in der Nicht-Idealität des NO-Prüfgases: Im komprimierten Zustand unterliegt Stickstoffmonoxid langsamer, exothermer Disproportionierung [49,61]:



Das eingesetzte Stickstoffmonoxid ist demnach stets mit geringen Mengen N_2O und NO_2 verunreinigt. Das bestätigt auch das Infrarot-Spektrum des verwendeten Prüfgases. So werden im 1000 ppm-NO-Gasstrom 5,5 ppm N_2O und 3,5 ppm NO_2 nachgewiesen.

Die beobachtete Abnahme von N_2O beruht auf dem thermischen Zerfall in die Elemente:



Nach Abbildung 5.21 ist davon auszugehen, daß sich die im Anströmgas eingestellte NO-Konzentration von 1000 ppm bei Einleiten des Gasstroms in den Reaktor um etwa 1 % erhöht.

5.3.2 Homogenes HCN-System: Vergleich Leerrohr – Wirbelschicht

Die Abbildungen 5.22 und 5.23 zeigen typische Konzentrations-Zeit-Verläufe bei Einleiten eines HCN- und NO-haltigen Anströmgesetzes in den Reaktor. Dabei wird die Produktzusammensetzung der Reaktion im Leerrohr und in der Wirbelschicht verglichen.

Als Hauptprodukte der HCN-Oxidation treten Kohlenstoffdioxid und Stickstoffmonoxid auf. Als Nebenprodukte lassen sich Distickstoffoxid, Stickstoffdioxid und Isocyanensäure nachweisen. Kohlenstoffmonoxid entsteht aufgrund seiner Oxidationsempfindlichkeit nur in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser in nennenswerten Mengen (siehe unten, Abb. 5.26).

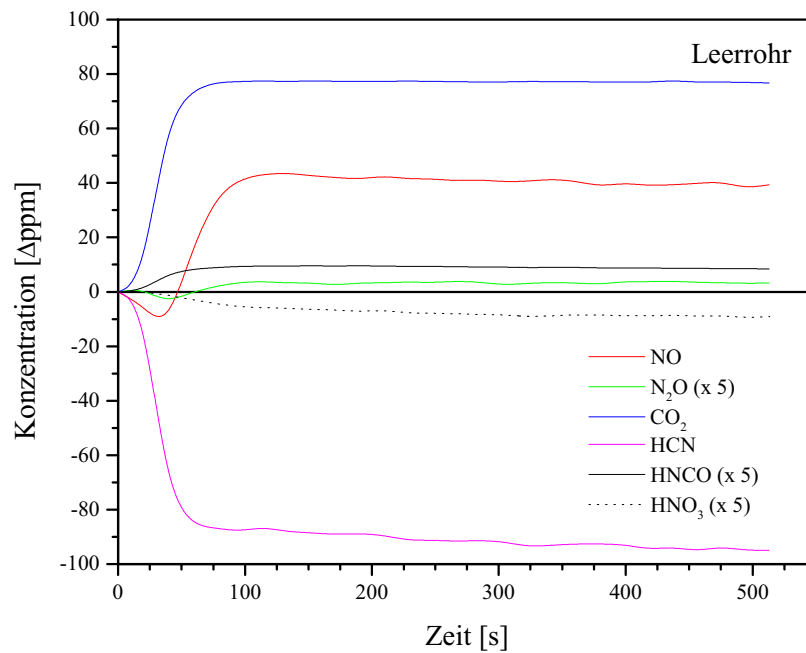


Abb. 5.22: Homogenes HCN-System: Produktzusammensetzung im Leerrohr.
 (100 ppm HCN, 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)
 (Angabe von HNO₃ nicht in Δppm, sondern in absoluten Integrationseinheiten)

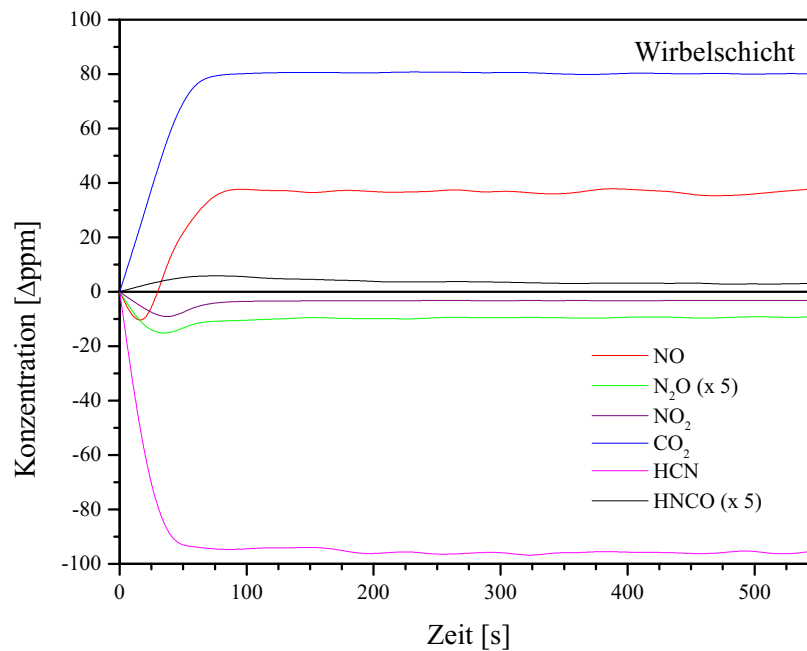


Abb. 5.23: Homogenes HCN-System: Produktzusammensetzung in der Wirbelschicht.
 (100 ppm HCN, 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)
 (Angabe von HNO₃ nicht in Δppm, sondern in absoluten Integrationseinheiten)

Der Vergleich der beiden Graphiken zeigt lediglich bei N_2O und NO_2 einen Einfluß des Wirbelbettes auf die Produktkonzentrationen. Der Zerfall beider Stickoxide wird offensichtlich durch Quarzsand katalysiert. Auch Untersuchungen von Miettinen et al. wiesen einen schwachen Einfluß von Siliciumdioxid auf die Zersetzung von N_2O nach [99]. Bei 1173 K registrierten sie eine 64 %ige Abnahme von N_2O im leeren Reaktor, verglichen mit 70 % im Quarzsand-Festbett. Iisa et al. kamen zu ähnlichen Ergebnissen [64].

Stellt man die Konzentrationsveränderungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt dar, so zeigen sich eindeutige Trends zu mehr N_2O und weniger NO_2 mit steigender Sauerstoffkonzentration (Abb. 5.24). Dabei bleiben die in der Wirbelschicht gemessenen Konzentrationen stets unter denen im Leerrohr.

Für diese Art der Auftragung werden die Mittelwerte über die stationären Konzentrationsverläufe gebildet.

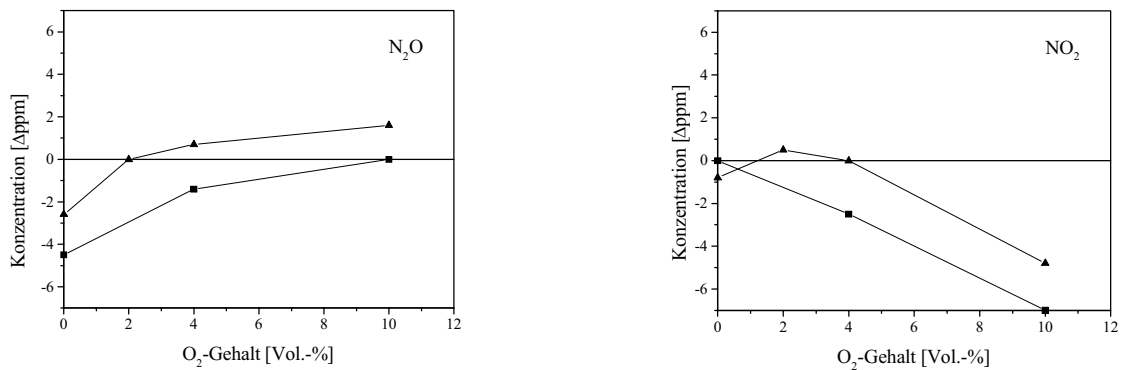


Abb. 5.24: Homogenes HCN-System: Vergleich der N_2O - und NO_2 -Konzentration im Leerrohr und im Wirbelbett in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. (100 ppm HCN, 1000 ppm NO, 4 Vol.-% H_2O ; 1173 K; —▲—: Leerrohr, —■—: Wirbelschicht)

Die erhöhte Freisetzung von N_2O ist als verstärkte Bildung im Reaktor zu verstehen, verursacht durch die höhere Konzentration an O-Radikalen. Mit steigendem Sauerstoffgehalt nimmt die Oxidation von NO zu NO_2 im Bypass zu, so daß sich bei Einleiten des Gasstroms in den Reaktor größere Mengen an NO_2 zersetzen.

Aus den negativen Werten der HNO_3 -Kurve in Abbildung 5.22 kann geschlossen werden, daß sich unter den oxidativen Bedingungen im Bypass ein geringer Teil der Stickoxide mit Wasser zu Salpetersäure umgesetzt hat. Bei den Betriebstemperaturen des Reaktors zersetzt sich die Salpetersäure wieder in die Edukte, so daß eine Abnahme detektiert wird. Da für

HNO₃ keine Auswertungsmethode zur Umrechnung in Δppm zur Verfügung steht, erfolgt die Angabe nur in Absolutwerten der Flächenintegration des Peaks bei 1263 cm⁻¹.

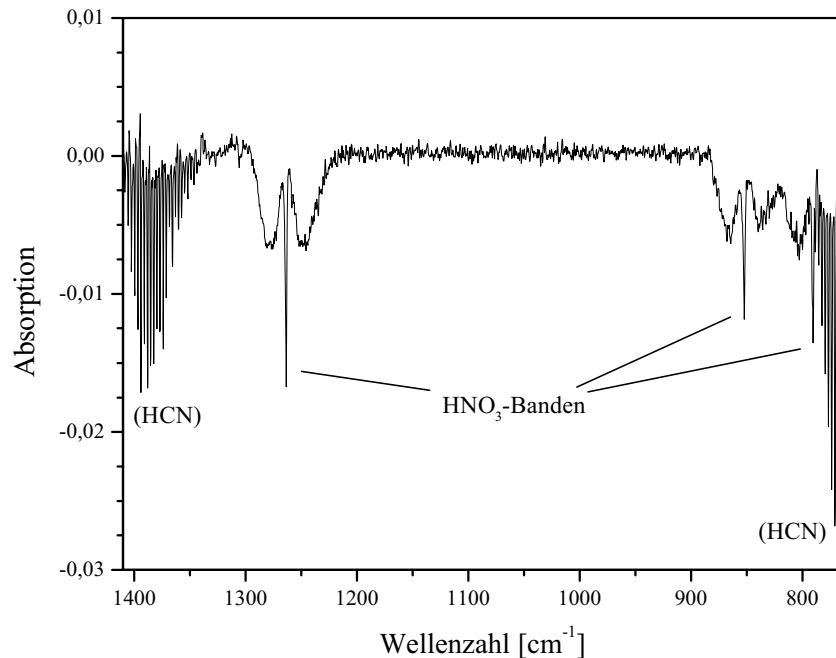


Abb. 5.25: Homogenes HCN-System: Negatives HNO₃-Signal. (Betriebsbedingungen: siehe Abb. 5.22)

5.3.3 Homogenes HCN-System: Einfluß von Temperatur, Wasser und NO

Im folgenden sind die Produkte verschiedener homogener Gasreaktionen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt des Anströmgesetzes dargestellt. Dabei werden der Einfluß von Temperatur, Wasser und Stickstoffmonoxid (Abb. 5.26–28) auf das Reaktionsgeschehen untersucht.

Molekularer Stickstoff ist nicht direkt nachweisbar, da er als homonukleares Molekül nicht IR-aktiv ist. Sein Anteil an der Produktzusammensetzung ist nur indirekt über die Stickstoff-Bilanz zugänglich (Abb. 5.29). Dazu wird die Summe über alle positiven und negativen Konzentrationsveränderungen der N-Spezies gebildet. Die Differenz zum Wert Null entspricht dem in Form von N₂ gebundenen Stickstoff.

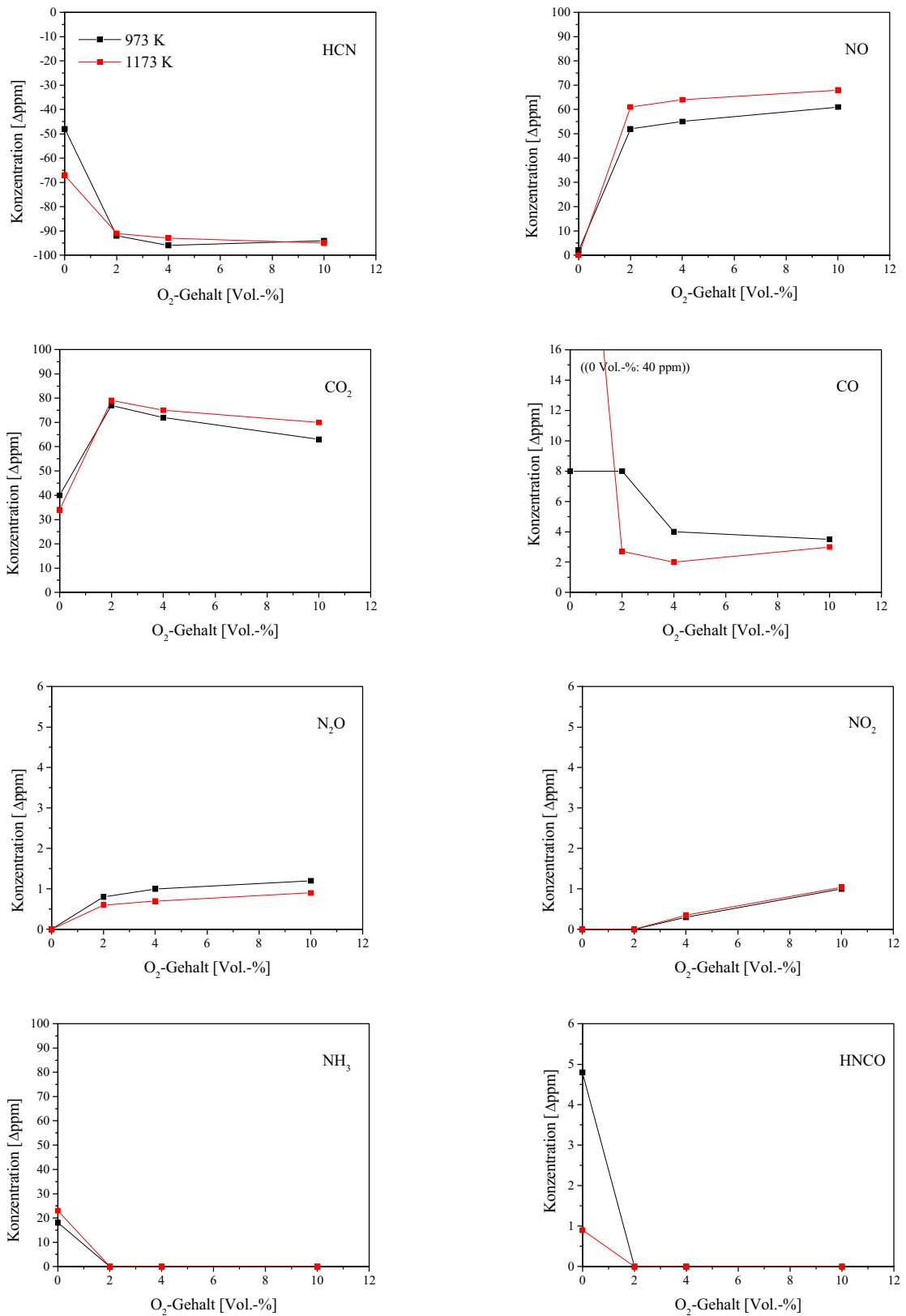


Abb. 5.26: Homogenes HCN-System: Abhängigkeit der stationären Produktkonzentrationen vom Sauerstoffgehalt und von der Temperatur. (Leerrohr; 100 ppm HCN)

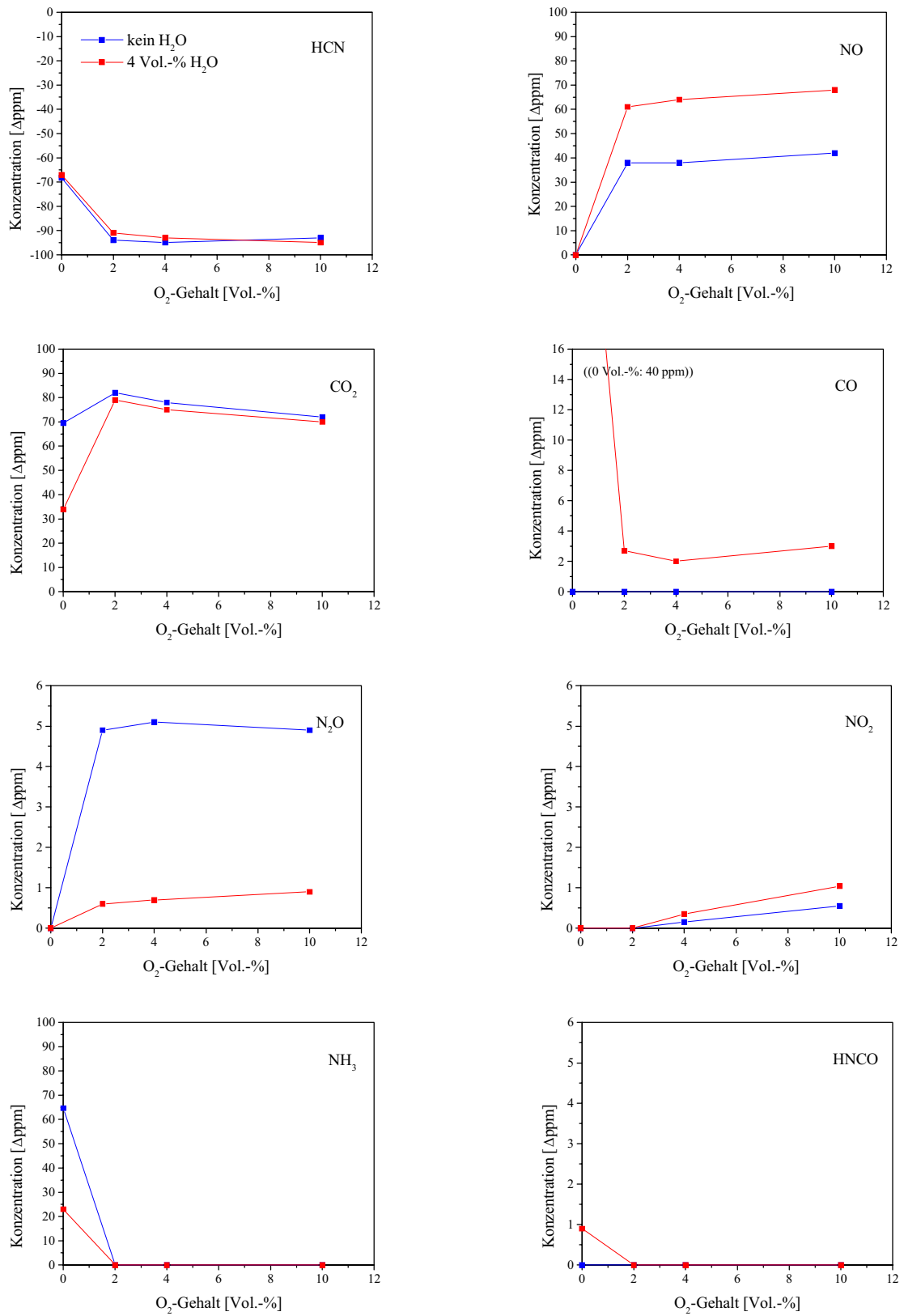


Abb. 5.27: Homogenes HCN-System: Abhängigkeit der stationären Produktkonzentrationen vom Sauerstoffgehalt und von der Anwesenheit von Wasser. (Leerrohr; 100 ppm HCN; 1173 K)

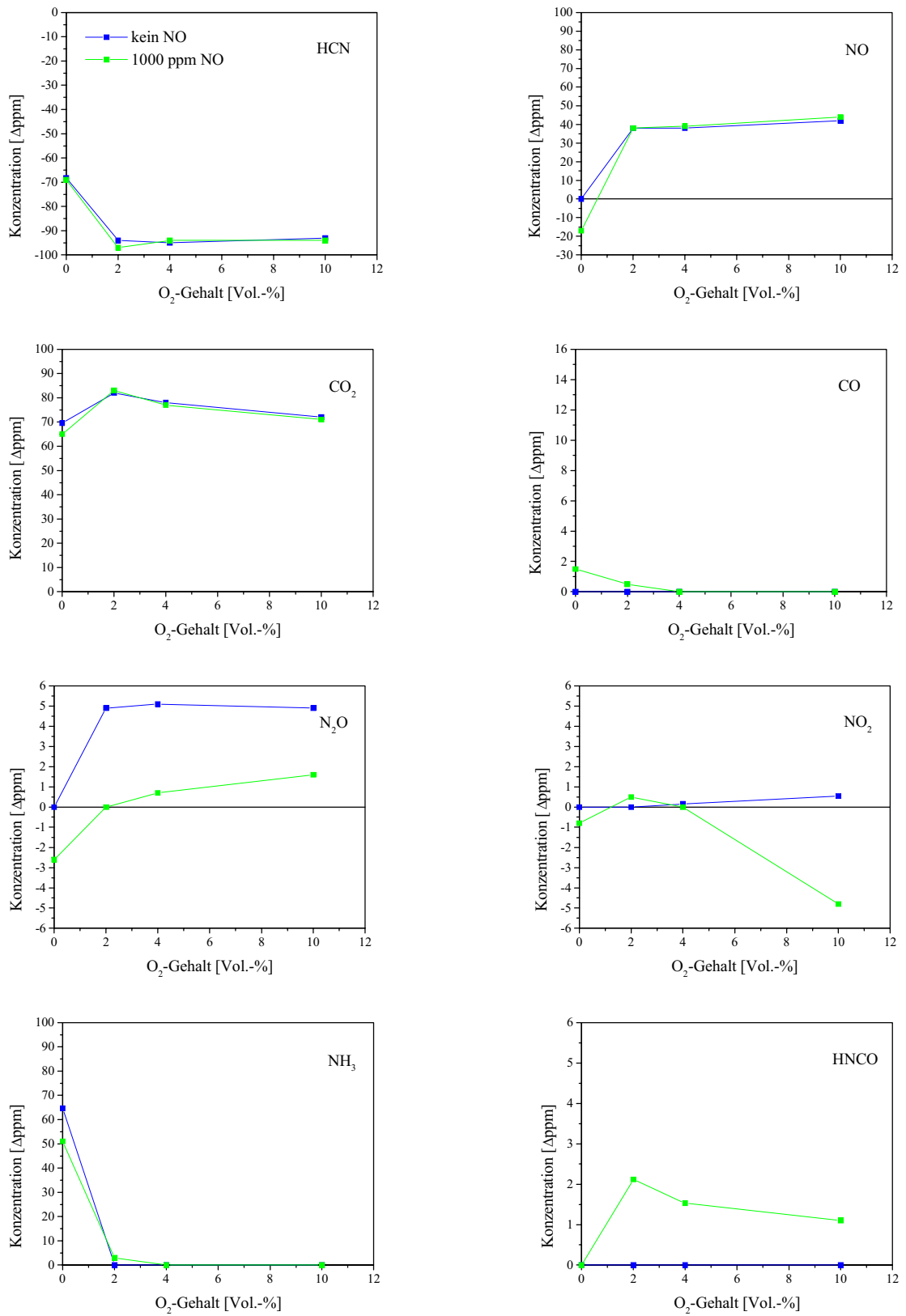


Abb. 5.28: Homogenes HCN-System: Abhängigkeit der stationären Produktkonzentrationen vom Sauerstoffgehalt und von der Anwesenheit von Stickstoffmonoxid (Leerrohr; 100 ppm HCN, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

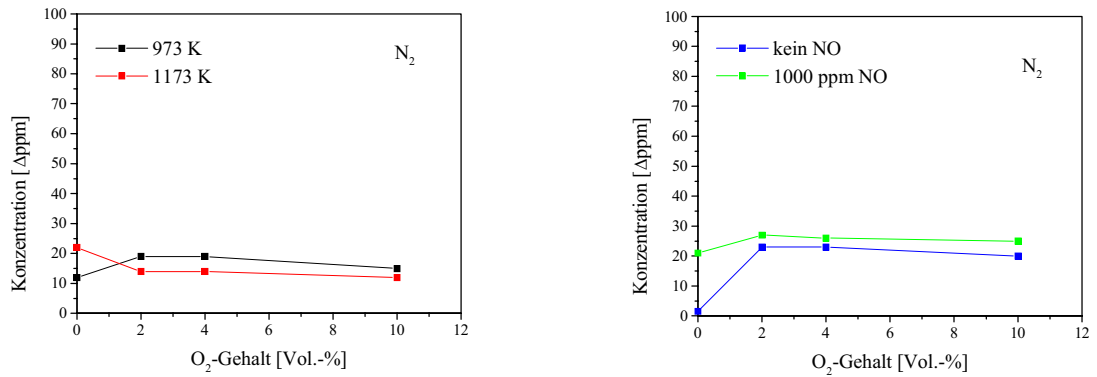


Abb. 5.29: Homogenes HCN-System: Bildung von N₂ in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, errechnet aus der Stickstoff-Bilanz.
(links: Leerrohr; 100 ppm HCN;
rechts: Leerrohr; 100 ppm HCN, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

Zur Auswertung der ablaufenden Reaktionen wird ein Schema zur HCN-Oxidation herangezogen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit können nur die zentralen Reaktionspfade wiedergegeben werden, da der komplette Mechanismus der homogenen HCN-Oxidation 33 Komponenten und etwa 200 Reaktionen umfaßt [42].

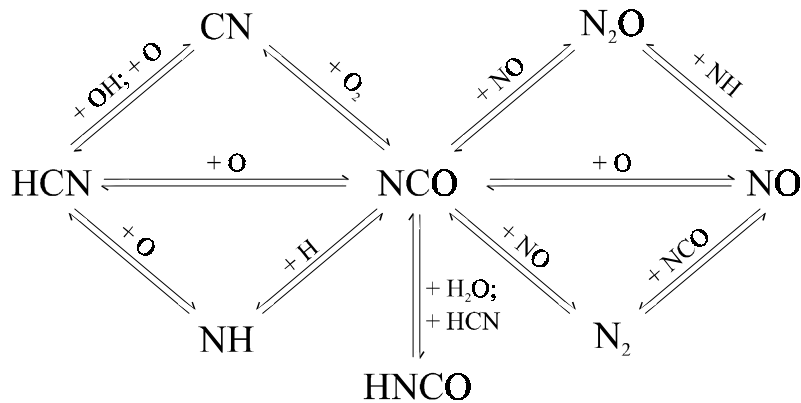


Abb. 5.30: Reaktionspfade zur homogenen Oxidation von HCN.
(nach Glarborg und Miller [42] und Lin et al. [84])

Nach Abbildung 5.30 kommt dem Isocyanat-Radikal (NCO) zentrale Bedeutung in der Oxidation von HCN zu. Es entsteht durch direkte Oxidation oder via CN und muß als Vorläufer für die Bildung von NO, N₂O und HNCO angesehen werden.

Durch Reaktion von NCO mit NO entsteht N₂. Dieser Pfad stellt eine Radikalsenke dar, da nur molekulare Spezies gebildet werden (N₂ und CO₂).

Unter oxidativen Bedingungen ist die Bildung von NO die schnellste der NCO-verbrauchenden Reaktionen, wie ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zeigt:

	A [cm, mol, s]	β	E_A [kJ · mol ⁻¹]	Literatur	
$\text{NCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$	$4,7 \cdot 10^{13}$	0	0	[97]	(5.35)
$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	$6,2 \cdot 10^{17}$	-1,73	3,20	[20,97]	(5.36)
$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_2$	$7,8 \cdot 10^{17}$	-1,73	3,20	[20,97]	(5.37)
$\text{HNCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$	$6,4 \cdot 10^5$	2,00	10,72	[126]	(5.38)
$\text{HNCO} + \text{CN} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{HCN}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	0	0	[126]	(5.39)
$\text{NCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0	[100]	(5.40)

Tab. 5.3: Geschwindigkeitskonstanten der wichtigsten NCO-Folgereaktionen: $k = A \cdot T^\beta \cdot \exp(-E_A/R \cdot T)$

Die (NCO + NO)-Reaktionen sind die Schlüsselschritte zur Stickstoffmonoxid-Reduktion im RapreNO_x-Prozeß und zur Umsetzung von NCO in Gegenwart von NO.

Verhalten von HCN

Sofern Sauerstoff im System enthalten ist, ist die Oxidation von HCN bei den vorliegenden Strömungsverhältnissen nahezu vollständig (91–97 %). Sie führt – unabhängig von der Höhe der O₂-Konzentration – via NCO zu den Hauptprodukten CO₂ und NO. Die direkte Bildung von NCO durch Oxidation von HCN mit O-Atomen ist die schnellste der Oxidationsreaktionen:

	A [cm, mol, s]	β	E_A [kJ · mol ⁻¹]	Literatur	
$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$	$1,4 \cdot 10^4$	2,64	20,85	[100]	(5.41)
$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	0	45,76	[100]	(5.42)
$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{OH}$	$2,7 \cdot 10^9$	1,58	111,20	[100]	(5.43)

Tab. 5.4: Geschwindigkeitskonstanten der HCN-Oxidationsreaktionen: $k = A \cdot T^\beta \cdot \exp(-E_A/R \cdot T)$

Da im sauerstoffhaltigen HCN-System keine Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden kann, ist davon auszugehen, daß die Verweilzeit im Reaktor für die Einstellung des chemischen Gleichgewichts ausreicht.

In Gegenwart von Wasser reagieren nur etwa 40–45 % des Cyanwasserstoffs zu NO. Dieses Verhalten erklärt sich durch die veränderte Zusammensetzung des Radikalpools: Aufgrund seiner räumlichen Struktur ist Wasser ein sehr effektiver Stoßpartner, der sich bei den vorherrschenden Temperaturen schnell zu den Radikalen OH, H und HO₂ umsetzt. Dadurch verringert sich die Konzentration des O-Radikals verglichen mit dem wasserfreien System, so daß als Folge Reaktion (5.35) ($\text{NCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$) verlangsamt wird. Wenn die Bildungsgeschwindigkeit von NO unter die Geschwindigkeiten der Folgereaktionen ($\text{NO} + \text{NCO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ bzw. $\text{NO} + \text{NCO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_2$) sinkt, steigen die Konzentrationen der Folgeprodukte gegenüber der NO-Konzentration an.

Die Gegenwart von Wasser führt dementsprechend zu einer erhöhten Bildung von molekularem Stickstoff und – in geringerem Maße – Distickstoffoxid.

Daß die Oxidation von Cyanwasserstoff auch in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser abläuft, läßt sich nur durch eine Nicht-Idealität des Versuchsaufbaus erklären. Ein völliger Ausschluß von Sauerstoff ist offensichtlich nicht möglich. Untersuchungen der LINDE AG zeigen, daß bei einem Durchsatz von $0,005 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ bei $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bis zu 13 ppm Sauerstoff durch Teflonschläuche von 1 mm Wandstärke eindringen können [86]. Außerdem enthält der verwendete Stickstoff (Reinheit 4.6) bis zu 5 ppm Sauerstoff.

Unter diesen Bedingungen bilden sich nur CO₂, CO und NH₃. Die Reaktion zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit. Die Ammoniak-Vorläuferspezies NH und NH₂ können entweder direkt aus HCN oder über das Isocyanat-Radikal gebildet werden:

	A [cm, mol, s]	β	E_A [kJ · mol ⁻¹]	Literatur	
$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$	$3,5 \cdot 10^3$	2,64	20,85	[100]	(5.44)
$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{CO}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	4	16,72	[100]	(5.45)
$\text{NCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0	[100]	(5.46)

Tab. 5.5: Geschwindigkeitskonstanten der NH-/NH₂-Bildungsreaktionen: $k = A \cdot T^\beta \cdot \exp(-E_A/R \cdot T)$

Ist neben HCN auch Stickstoffmonoxid im sauerstofffreien System enthalten (Abb. 5.28), so werden negative NO-Signale detektiert: Ein Teil des eingebrachten Stickstoffmonoxids wird durch Reaktion mit NCO zu N₂O (Gl. (5.36)) bzw. zu N₂ (Gl. (5.37)) verbraucht. Reaktion (5.35) ($\text{NCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$) tritt mangels O-Atomen in den Hintergrund.

Verhalten von N₂O

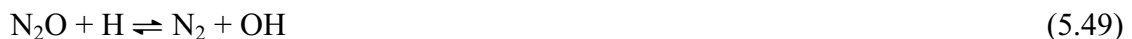
Die Charakteristik des Sauerstoff-Einflusses auf N₂O entspricht den Ergebnissen von Khan et al. [76]. Danach ist bei bis zu 1,2 Vol.-% O₂ ein steiler, linearer Anstieg der N₂O-Konzentration zu verzeichnen, der zu höheren Sauerstoffwerten hin abflacht. Der verstärkten Bildung von N₂O nach Gleichung (5.36) wirkt zunehmend die Zersetzung durch O-Radikale entgegen:



Wie auf der vorherigen Seite beschrieben, führt die Gegenwart von Wasser als Reaktionspartner zu einer Verschiebung in der Produktzusammensetzung zugunsten von N₂O und N₂. Auch Hulgaard et al., Khan et al. und Shimizu et al. wiesen bei Experimenten zur homogenen Bildung von N₂O aus HCN eine erhöhte Freisetzung in Anwesenheit von Wasser nach [62,63,76,118]: Durch Zumischen von 1,4 Vol.-% Wasser wurden 20 % des eingebrachten Cyanwasserstoffs zu N₂O umgesetzt, verglichen mit 7 % ohne Wasser [76].

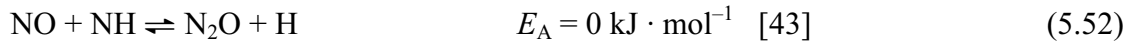
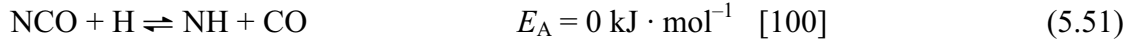
In der vorliegenden Arbeit reagieren dagegen in Anwesenheit (4 Vol.-%) bzw. Abwesenheit von Wasser nur 11 % bzw. 1,5 % des Cyanwasserstoffs zu N₂O.

Der gegenüber den zitierten Untersuchungen geringere Umsetzungsgrad zu N₂O wird durch zwei Faktoren bedingt: die Konzentration des Wassers im Anströmgas und die Verweilzeit. Der im Vergleich zu Khan et al. [76] etwa dreimal so hohe Wassergehalt fördert die Zersetzung von N₂O durch H- und OH-Radikale:



Die Verweilzeit bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit ist mit etwa 270 ms erheblich kürzer als in den Versuchen von Khan et al (5 s). Damit werden Ergebnisse von Khans Arbeitsgruppe bestätigt, wonach die Bildung von N₂O nicht – wie von Grimsberg postuliert [52] – spontan erfolgt, sondern durch eine längere Verweilzeit begünstigt wird [76]. Grimsberg folgerte aus kinetischen Modellierungen, daß die Bildung von N₂O aus HCN in weniger als 200 ms abgeschlossen sei, so daß eine längere Verweilzeit die N₂O-Konzentration durch verstärkte Zersetzungsreaktionen senke.

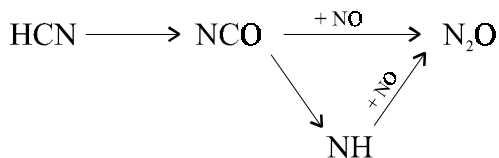
Der positive Einfluß von Wasser auf die Bildung von N_2O wird durch einen zweiten Reaktionspfad – via NH-Radikale – verstärkt:



Die Reaktion $NCO + OH \rightleftharpoons NO + HCO$ (Gl. (5.53)) ist trotz großer OH-Konzentrationen wegen ihrer hohen Aktivierungsenergie nicht konkurrenzfähig ($E_A = 63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [101]).

Bei der Bewertung des Einflusses von NO auf die Bildung von N_2O muß das eingangs beschriebene Verhalten des NO-Prüfgases berücksichtigt werden (vgl. Kap. 5.3.1). Danach sind etwa 5,5 ppm N_2O im NO-haltigen Anströmgas enthalten, von denen etwa 2,5 ppm thermisch zersetzt werden, wenn der Gasstrom in den Reaktor geleitet wird (vgl. Abb. 5.21).

Für einen quantitativ korrekten Vergleich der Produktzusammensetzung von HCN- bzw. HCN/NO-haltigen Reaktionssystemen muß zu den Meßergebnissen im HCN/NO-Fall daher der thermisch zersetzte Anteil von 2,5 ppm hinzuaddiert werden. In Abbildung 5.31 ist eine entsprechende Meßwertkorrektur dargestellt: Analog den Ergebnissen von Hulgaard und Dam-Johansen [62] wird in Gegenwart von NO mehr als doppelt soviel N_2O freigesetzt wie ohne NO. So erhöht sich die HCN-Oxidation zu N_2O beispielsweise bei 2 Vol.-% O_2 durch NO-Anwesenheit von 1,2 % auf 4 %. Unter ähnlichen Versuchsbedingungen wiesen Hulgaard und Dam-Johansen eine Umsetzung von HCN zu N_2O von 5 % nach [62]. Dies bekräftigt die postulierten Bildungspfade für N_2O aus Cyanwasserstoff (Gl. (5.36) und (5.52)):



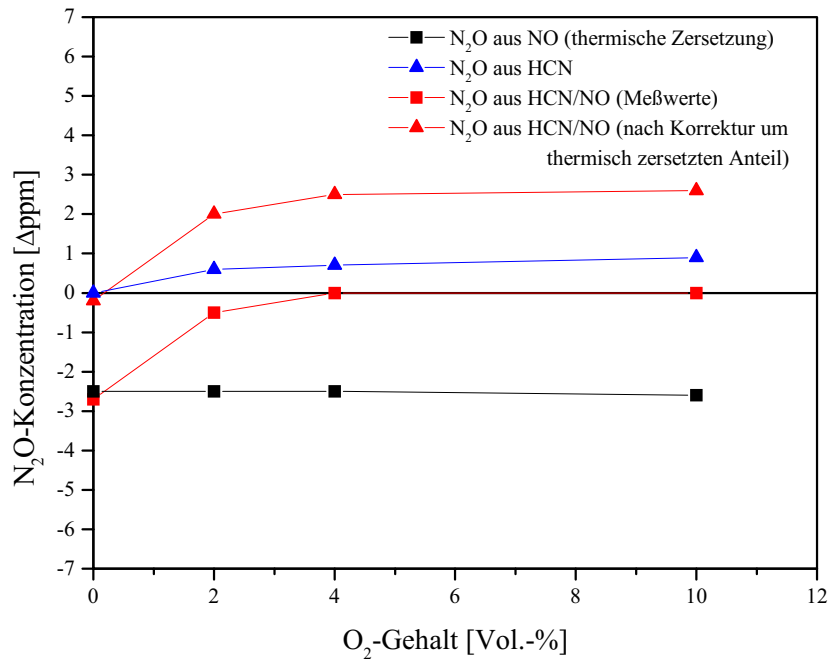


Abb. 5.31: Abhängigkeit der N₂O-Bildung von der Gegenwart von NO.
(Leerrohr; 1000 ppm NO bzw. 100 ppm HCN bzw. 100 ppm HCN/1000 ppm NO; 1173 K)

Im Rahmen dieser Messungen ergibt sich kein Hinweis auf einen möglichen Einfluß von Ammoniak auf die Bildung von N₂O. Aufgrund seiner Oxidationsempfindlichkeit wird Ammoniak nur bei sauerstofffreiem Anströmgas detektiert, Distickstoffoxid hingegen nur in Gegenwart von O₂. Untersuchungen von Hulgaard et al. zur homogenen Bildung von N₂O aus NH₃ wiesen erst oberhalb von 1250 K eine signifikante Freisetzung von Distickstoffoxid nach [63].

Im homogenen Gasphasen-System ist daher Cyanwasserstoff als alleinige Vorläuferspezies für N₂O anzusehen.

Verhalten von HNCO

Wie in den Abbildungen 5.26 bis 5.28 zu erkennen ist, entsteht durch Oxidation von Cyanwasserstoff in geringen Mengen auch Isocyanensäure. Die Verbindung ist jedoch sowohl gegen thermische als auch gegen oxidative Einflüsse sehr empfindlich. Durch Erhöhung der Temperatur bzw. der Sauerstoffkonzentration oder durch Zugabe von Wasser wird die Bildung von HNCO vermindert oder ganz unterdrückt.

Anhand des Schaubildes der Reaktionspfade zur HCN-Oxidation (Abb. 5.30) sollte die Gegenwart von Wasser die Bildung von HNCO fördern:



Der Wassergehalt im Anströmgas von 4 Vol.-% ist offenbar zu hoch, um dies zu bewirken. Die hohen Konzentrationen der oxidierenden Spezies OH, H und O bewirken stattdessen die Zersetzung von HNCO.

Untersuchungen zur Entstickung von Abgasen mittels Harnstoff oder Cyanursäure kamen zu gegenteiligen Ergebnissen. Sie belegten eine erhöhte Freisetzung von HNCO durch Zugabe von 5–10 Vol.-% Wasser, was zu verbesserten Entstickungsraten führte [18,78,119].

In Gegenwart von Stickstoffmonoxid nimmt die Bildung von Isocyanensäure zu. Nach Abbildung 5.30 ist dagegen zu erwarten, daß die stärkere Konkurrenz um die Vorläuferspezies NCO die HNCO-Bildung zurückdrängt. Während nach Glarborg und Miller durch Gegenwart von NO die Bildung von HNCO aus HCN völlig unterdrückt wurde [42], wiesen Glarborg et al. im selben Jahr keinen Einfluß von 300 ppm NO auf ein Anströmgas mit 360 ppm HNCO nach [41]. Zur Klärung muß in Betracht gezogen werden, daß NO als Radikalsenke fungiert. Die Freisetzung von HNCO kann daher auf eine verringerte Konzentration HNCO-abbauender Spezies wie H, NH, NH₂, OH oder O zurückgeführt werden.

In mehrfach reproduzierten Versuchen läßt sich bei Einleiten eines NO/Luft/Wasser-Gemisches in den heißen Reaktor eine schwache Bildung von Isocyansäure beobachten. In Abbildung 5.32 ist ein entsprechendes Experiment dargestellt.

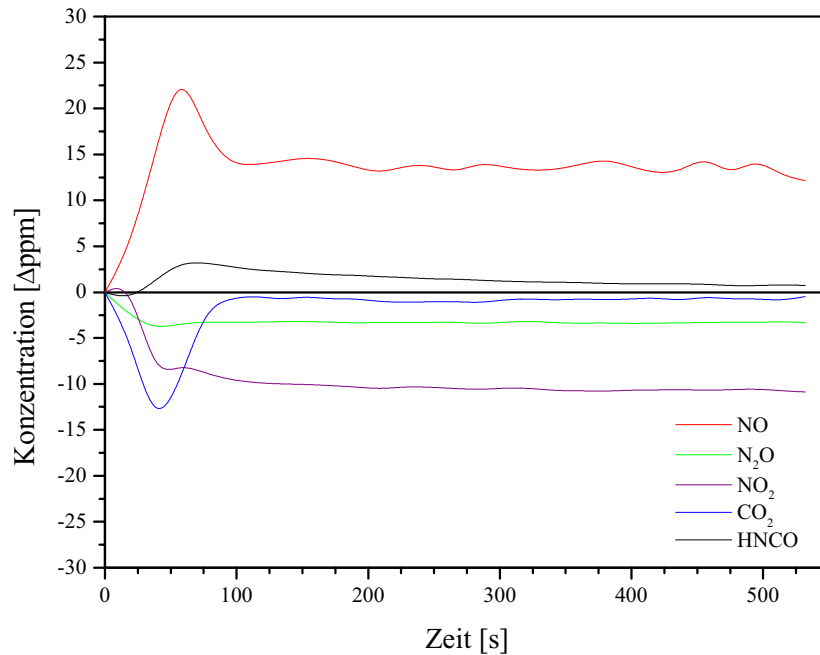
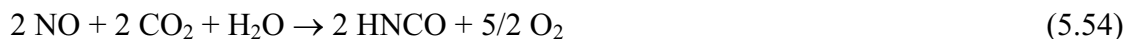


Abb. 5.32: Homogenes NO-System: Bildung geringer Mengen von HNCO in Abwesenheit von HCN bei Einleiten des Gasstroms vom Bypass in den luftgespülten Reaktor. (Wirbelbett; 1000 ppm NO, 10 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

Aufgrund der Zusammensetzung des Anströmgesetzes muß es sich um eine Reaktion von NO, CO₂ und H₂O handeln. Formal läßt sich die folgende Bruttogleichung aufstellen, für die es in der Literatur jedoch noch keine Hinweise gibt. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt bei den vorherrschenden Bedingungen deutlich auf Seiten der Edukte (EQUITHERM-Berechnung).



Absolut betrachtet ist die im HCN-System beobachtete Bildung von Isocyansäure gering im Vergleich zu den Versuchen mit Calciumcyanamid bzw. zur Literatur. In vergleichbaren Experimenten von Glarborg und Miller im Strömungsrohr wurde HNCO als Hauptprodukt der HCN-Oxidation nachgewiesen: In Gegenwart von 2,6 Vol.-% O₂ und 3,1 Vol.-% H₂O entstanden bei 1173 K und einer Verweilzeit von 112 ms aus 337 ppm HCN etwa 90 ppm HNCO, neben etwa 16 ppm N₂O und 10 ppm NO (Abb. 1 in [42]).

Auf die Wichtigkeit von HNCO als Intermediat wiesen auch Hulgaard und Dam-Johansen hin [62]. Sie führten die nicht geschlossene Kohlenstoff-Bilanz ihrer Versuche auf die unterbliebene Auswertung von HNCO zurück. So betrug die Wiederfindungsrate von Kohlenstoff bei der Oxidation von HCN in Gegenwart von Wasser nur etwa 80 % (Abb. 11 in [62]).

Kohlenstoff- und Stickstoff-Bilanz

In Abbildung 5.33 sind die im Rahmen dieser Messungen berechneten Kohlenstoff- und Stickstoff-Bilanzen in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration dargestellt. Für beide Elemente ergeben sich negative Werte.

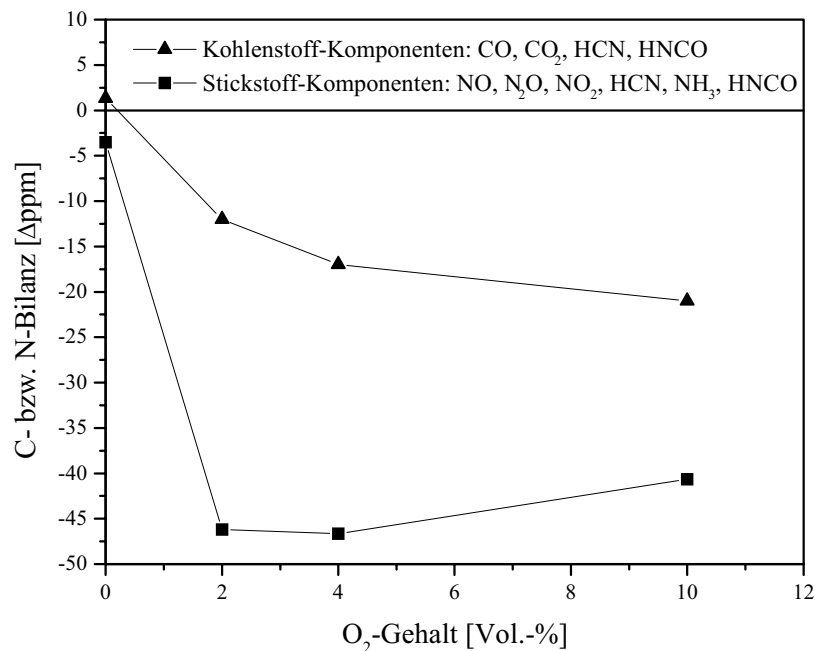


Abb. 5.33: Homogenes HCN-System: Abhängigkeit der Kohlenstoff- und Stickstoff-Bilanz vom Sauerstoffgehalt.
(Leerrohr; 100 ppm HCN, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

Die negative N-Bilanz resultiert aus der Bildung von molekularem Stickstoff, der nicht mit der Infrarot-Analytik nachgewiesen werden kann. Man erkennt, daß die Umsetzung zu N₂ mit steigendem Sauerstoffgehalt etwas abnimmt, entsprechend einer erhöhten Bildung von Stickstoffmonoxid.

Die Kohlenstoff-Bilanz sollte gleich Null sein, da alle Kohlenstoff-Komponenten in der Auswertung berücksichtigt sind und keine IR-inaktiven C-Spezies vorliegen. Auffällig ist die zunehmende Verschlechterung der Bilanz mit steigendem Sauerstoffgehalt, die sich einer eindeutigen Erklärung entzieht:

Eine Verrußung des Reaktors ist nicht zu beobachten, so daß die Bildung elementaren Kohlenstoffs ausgeschlossen werden kann. Bei den vorherrschenden Temperaturen und besonders bei zunehmenden Sauerstoffkonzentrationen ist dies auch nicht zu erwarten.

Ein systematischer Verdünnungsfehler bei Variation der O₂-Konzentration kann ausgeschlossen werden, da vor Beginn jeder Messung eine Kontrolle der HCN-Konzentration als Leitwert (100 ppm) erfolgte.

Es wird daher die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß Isocyanensäure in den kühleren Reaktorteilen zu Cyanursäure, Biuret, Triuret o.ä. polymerisiert und sich so der korrekten Bilanzierung entzieht. Entsprechendes wird bei den Kalibrationsversuchen für HNCO durch thermische Zersetzung von Cyanursäure beobachtet (vgl. Kap. 3.4).

5.4 Einflußgrößen der Rauchgasentstickung

5.4.1 Partikelgröße

Das Reaktionsverhalten eines Gas/Feststoffsystems wird neben der eigentlichen chemischen Reaktion stark von den Transportprozessen der Gase zum Partikel, im Partikel und aus dem Partikel heraus bestimmt. Wie in Kap. 5.1.1 dargelegt, kann man das vorliegende System durch das shrinking-core-Modell beschreiben. Die herantretenden Gase gelangen mittels Porendiffusion durch die sich ausbildende Produktschicht an die Reaktionsfront des unporösen Feststoffkerns und werden dort umgesetzt. Die Größe der verwendeten Partikel ist daher von erheblichem Einfluß auf das Reaktionsgeschehen.

5.4.1.1 Freisetzung von Wasser aus verschiedenen Siebfractionen

Unter 5.2.3 und 5.2.4 wird bereits darauf hingewiesen, daß der eingesetzte Feststoff bestimmte Mengen an Wasser enthält, die ausreichen, die Umsetzung von Calciumcyanamid einzuleiten. Vor einer Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Entstickung von Rauchgasen ist daher zu klären, ob der Wassergehalt der verschiedenen Siebfractionen vergleichbar ist.

Zur Untersuchung des Freisetzungsverhaltens von im Feststoff enthaltenem Wasser werden zwei Proben unterschiedlicher Korngröße langsam im Stickstoff-Strom in einer Thermowaage erhitzt. Abbildung 5.34 zeigt die Massenabnahme der Proben und das Temperaturprofil über die Meßzeit von 10 h.

Die Reaktion setzt nach 32 Minuten bei einer Temperatur von etwa 115 °C ein. Einem starken Massenverlust über einen Zeitraum von 15 min schließt sich über 400 min ein langsamer Prozeß an. Nach 450 min ändert sich die Masse der Probe nicht mehr.

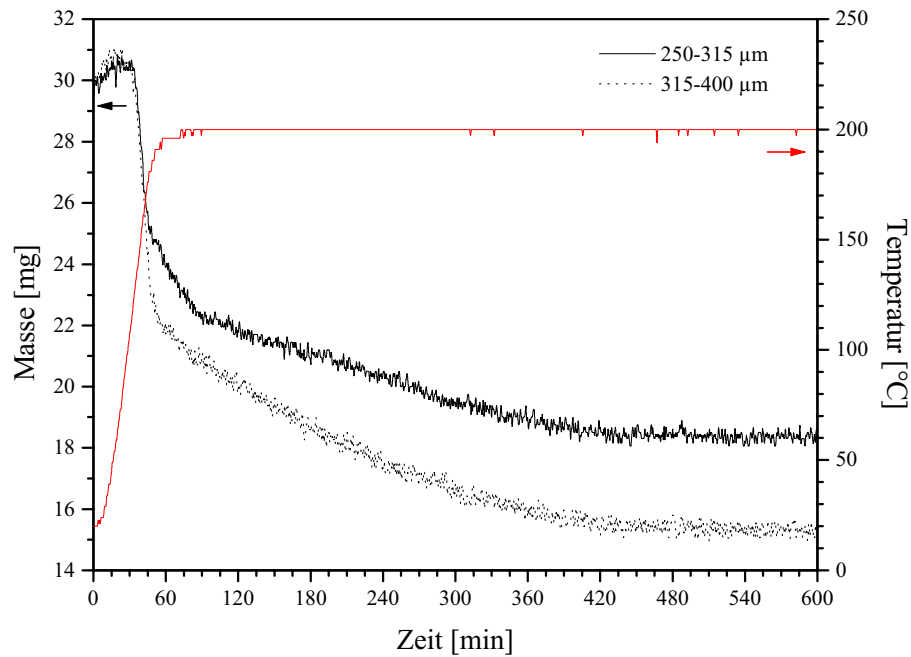


Abb. 5.34: Erhitzen von CaCN_2 in der Thermowaage: Massenverlust und Temperaturprofil in Abhängigkeit von der Zeit und der verwandten Korngrößenfraktion. (30 mg CaCN_2 ; $100 \% \text{ N}_2$; $0,003 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von 298 K bis 473 K)

Die beim Erhitzen freiwerdenden Gase werden durch das FT-IR-Spektrometer geleitet und qualitativ und quantitativ analysiert (Abb. 5.35). Mit beginnender Zersetzung ($115 \text{ }^\circ\text{C}$) beobachtet man die Bildung von Kohlenstoffdioxid, Ammoniak und Wasser. Bei höherer Temperatur ($> 175 \text{ }^\circ\text{C}$) entsteht Isocyanensäure.

Bei keiner Probe läßt sich eine Freisetzung von Wasser nachweisen, die als Trocknungsphase von anhaftender Feuchte verstanden werden kann. Sie ist im Temperaturbereich von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ bis etwa $110 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erwarten [114]. Daher muß davon ausgegangen werden, daß das Wasser in Form von Kristallwasser und/oder chemisch gebunden vorliegt.

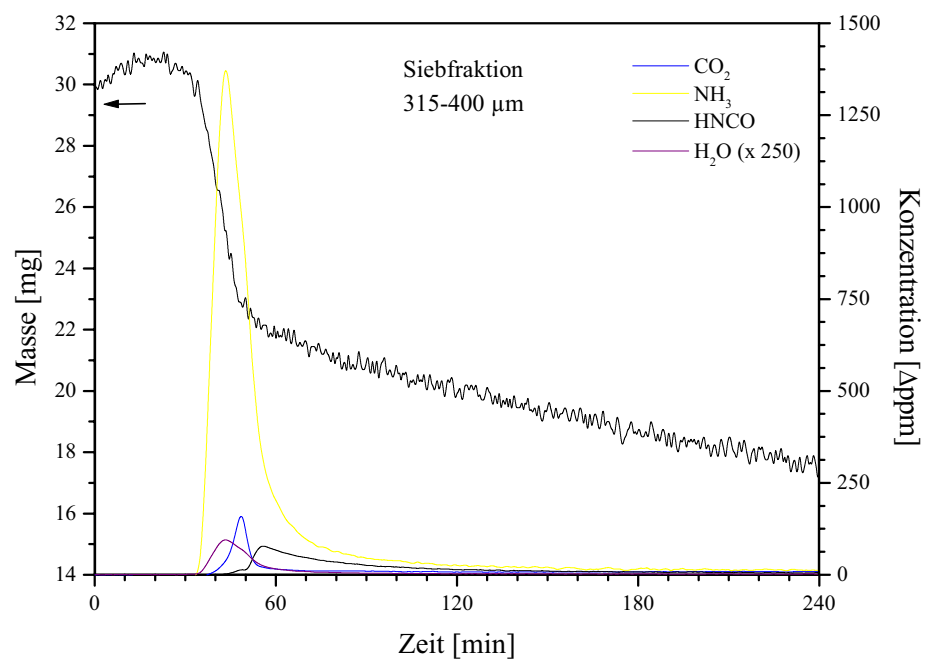
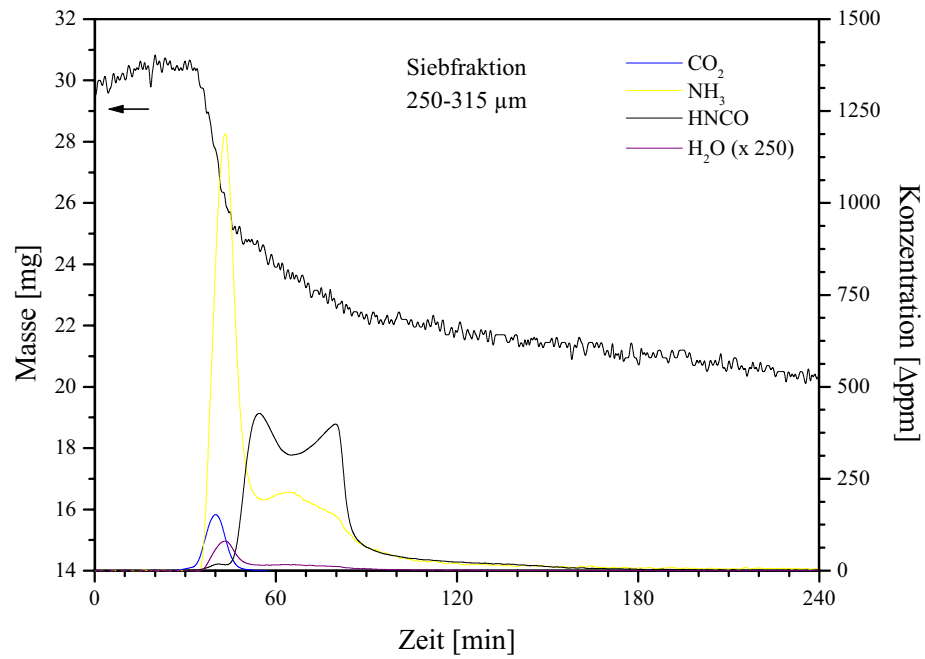


Abb. 5.35: Erhitzen von CaCN₂ in der Thermowaage: Massenverlust und Konzentrations-Zeit-Profile der freierwerdenden Gase in Abhängigkeit von der Siebfraktion. (Angabe von H₂O nicht in Appm, sondern in absoluten Integrationseinheiten)

Vergleicht man die Graphen mit dem thermodynamischen Temperaturprofil von Calciumhydroxid, so erkennt man, daß der bei 115 °C beobachtete Reaktionsbeginn mit der einsetzenden Dehydratisierung von Calciumhydroxid zusammenfällt (Abb. 5.36):

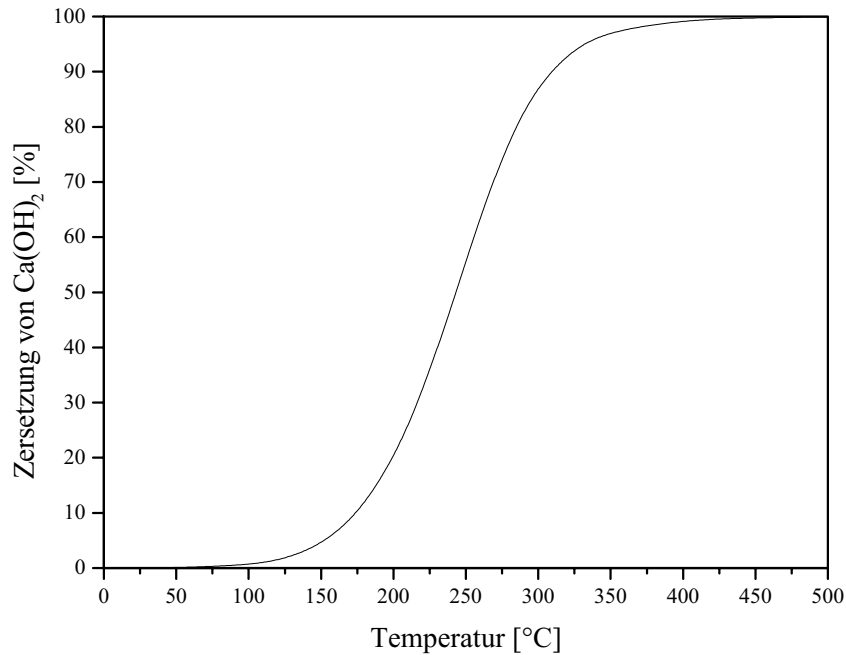


Abb. 5.36: Thermische Zersetzung von Calciumhydroxid zu Calciumoxid und Wasser. (Thermodynamische Berechnung)

Das im Calciumcyanamid enthaltene Wasser ist demnach in Form von Calciumhydroxid gebunden, das sich bei Einbringen des Feststoffs in die heiße Wirbelschicht zersetzt und so direkt im Partikel Wasser als Reaktionspartner zur Verfügung stellt.

Eine Absolut-Bestimmung des in den einzelnen Siebfractionen gebundenen Wassers ist nicht möglich, da für die Wasser-Banden im Infrarot-Spektrum keine Kalibrierung vorliegt.

	Siebfraction 250–315 µm	Siebfraction 315–400 µm
NH ₃ [mmol]	0,0404	0,0525
HNCO [mmol]	0,0299	0,0088
Summe „H“ [mmol]	0,1512	0,1664

Tab. 5.6: Beim Erhitzen von Calciumcyanamid freiwerdende Wasserstoff-Spezies in Abhängigkeit von der Siebfraction. (Integration über 500 min)

Ein Vergleich der freiwerdenden Gasmengen an Ammoniak und Isocyanensäure (Tab. 5.6) ergibt unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Zusammensetzung, daß die gröbere Fraktion mindestens 10 % mehr Wasserstoff bzw. Wasser enthält als die feinere. Eine qualitative Bewertung der Abbildungen 5.35-oben und 5.35-unten hinsichtlich der Wasser-Peaks zeigt, daß auch dieses Produkt verstärkt von der gröberen Siebfraction freigesetzt wird.

Mit zunehmender Partikelgröße ist demnach bei gleicher Einwaage der Wassergehalt höher. Dieses Phänomen läßt sich auf den größeren Anteil an CaO-Verunreinigungen zurückführen (siehe Kap. 3.6.2), die das Wasser binden.

5.4.1.2 Gas/Feststoff-Versuche mit verschiedenen Siebfractionen

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Entstickung von Rauchgasen wurden Versuche mit drei verschiedenen Siebfractionen von Calciumcyanamid bei gleicher Einwaage durchgeführt. Abbildung 5.37 zeigt die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile aller gasförmigen Produkte, in Abbildung 5.38 sind die Kurven von Ammoniak und Stickstoffmonoxid zur besseren Anschauung vergrößert dargestellt. Für Abbildung 5.39 wurden die Kurven von Ammoniak und Stickstoffmonoxid größennormiert und im ansteigenden Ast zeitlich zur Deckung gebracht, um den Einfluß auf die Gesamtreaktionszeit zu verdeutlichen. Abbildung 5.40 zeigt schließlich die durch Integration bestimmten absoluten Gasmengen der Produkte in Abhängigkeit von der eingesetzten Korngröße. Auf die Wiedergabe der H₂NCO-Gasmengen wird verzichtet, da für diese Spezies – wie in Abbildung 5.37 ersichtlich – nur für die Fraktion 315–400 µm eine Detektion über den gesamten Zeitraum erfolgen konnte.

Anhand der Konzentrations-Zeit-Profile lassen sich zwei zentrale Aussagen treffen: Mit zunehmendem Korndurchmesser verzögert sich der Reaktionsbeginn einerseits und verbreitern sich die Kurven andererseits. Ersteres erklärt sich durch den geringeren Zerteilungsgrad der gröberen Fraktionen: Die für die Reaktion zur Verfügung stehende äußere Gesamtoberfläche nimmt mit steigendem Radius ab.

Die Verbreiterung der Kurven entspricht einer größeren Gesamtreaktionszeit. Dieses ist im Vergleich der normierten NO-Kurven in Abb. 5.39 besonders deutlich zu erkennen.

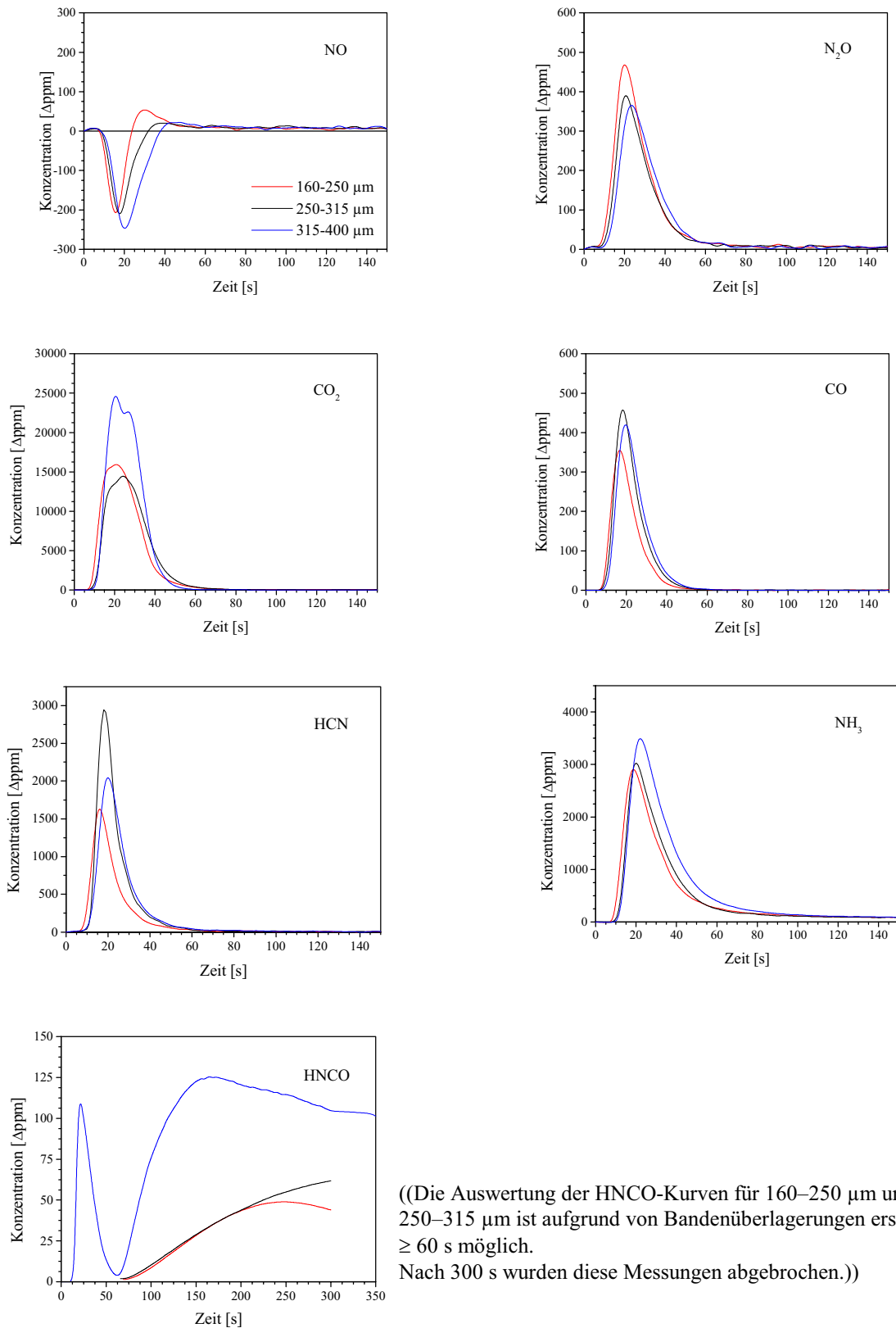


Abb. 5.37: Einfluß der Partikelgröße auf die Produktzusammensetzung (Konzentrations-Zeit-Profile).
(20 mg CaCN_2 ; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O_2 , 4 Vol.-% H_2O ; 1173 K)

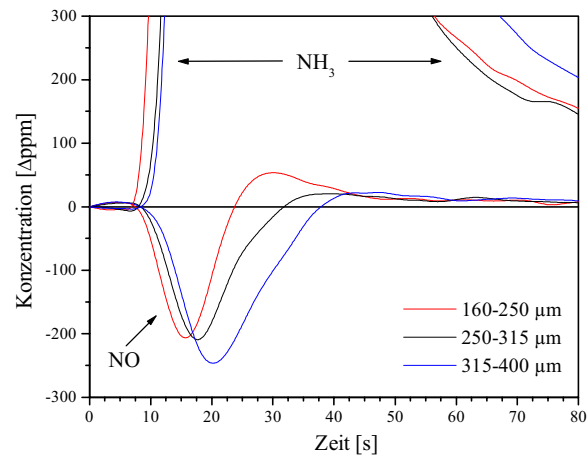


Abb. 5.38: Einfluß der Partikelgröße auf die Entstehung von Rauchgasen: vergrößerte Darstellung der NH_3 - und NO -Kurven aus Abbildung 5.37.

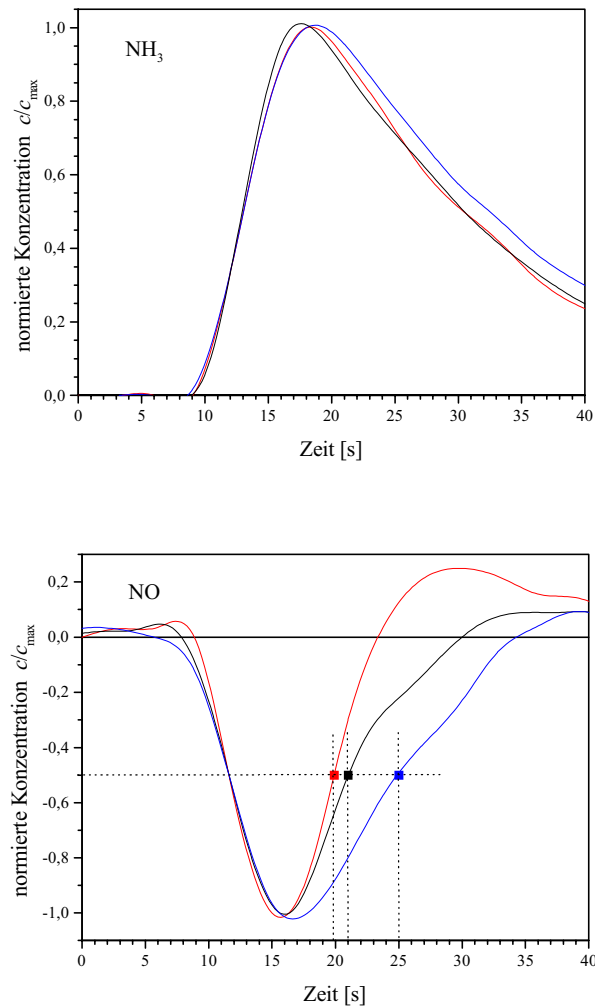


Abb. 5.39: Einfluß der Partikelgröße auf die Entstehung von Rauchgasen: NH_3 - und NO -Kurven aus Abbildung 5.37 normiert und zeitlich zur Deckung gebracht auf Höhe der Halbwertsbreite.

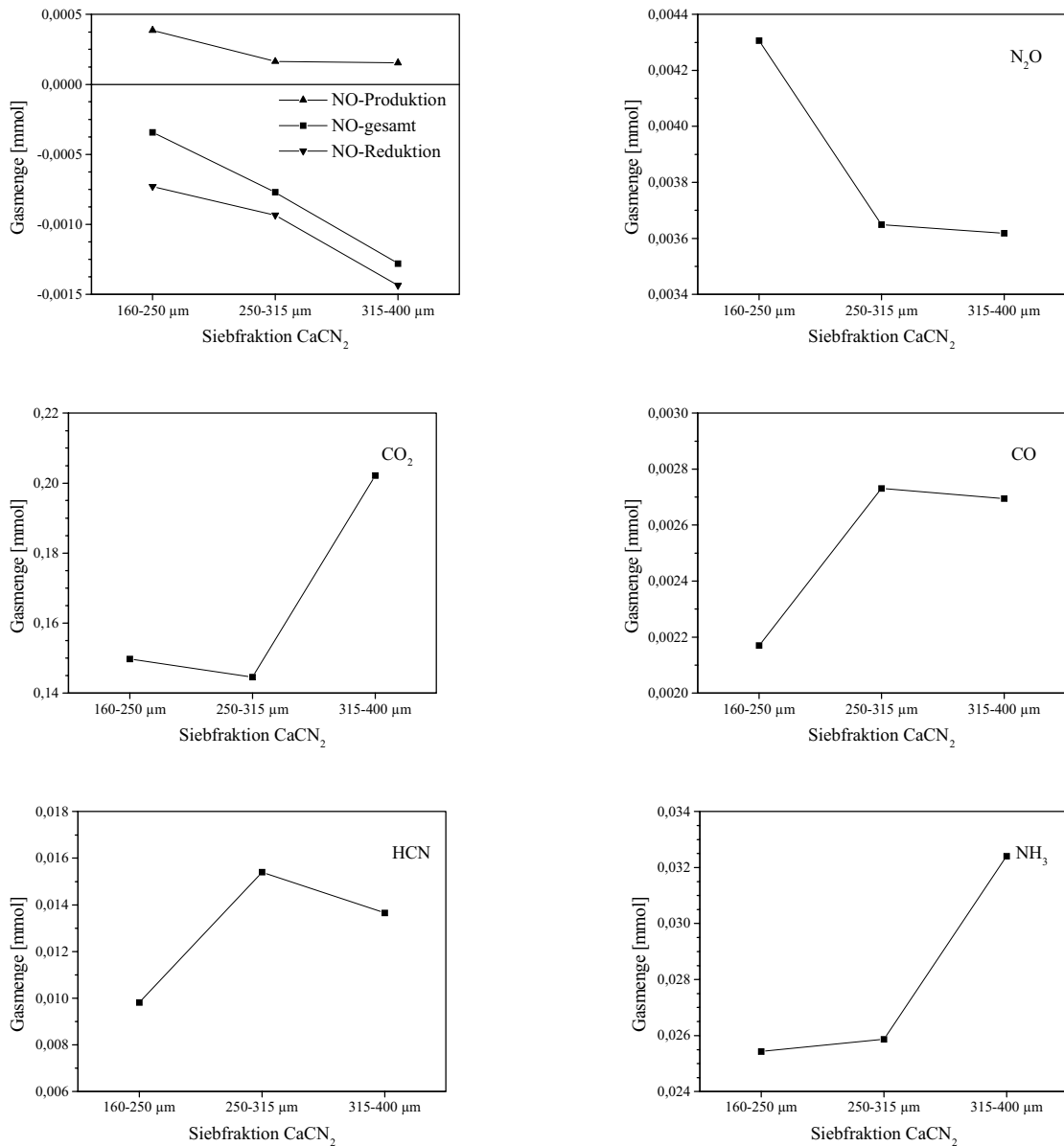


Abb. 5.40: Einfluß der Partikelgröße auf die Produktzusammensetzung (absolute Gasmengen; Integration der Konzentrations-Zeit-Profile von Abbildung 5.37).
(20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

Die Gesamtreaktionszeit $\tau_{\text{ges.}}$ setzt sich additiv aus den Termen der Filmdiffusions-, Porendiffusions- und Reaktionszeit zusammen, sofern keiner der Vorgänge deutlich geschwindigkeitsbestimmend ist [83]:

$$\tau_{\text{ges.}} = \tau_{\text{Film}} + \tau_{\text{Asche}} + \tau_{\text{Reaktion}} \quad (5.55)$$

Während τ_{Film} und τ_{Reaktion} für sphärische Partikel linear vom Korndurchmesser abhängen, ist τ_{Asche} proportional d_p^2 . Eine Darstellung der NO-Halbwertsbreiten aus Abbildung 5.39

in Abhängigkeit vom Korndurchmesser (Abb. 5.41) liefert weder einen klaren linearen noch einen klaren quadratischen Zusammenhang. Eine eindeutige Aussage zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird zusätzlich dadurch erschwert, daß die Halbwertsbreiten in der Größenordnung der Verweilzeit liegen (siehe Kap. 5.2.2).

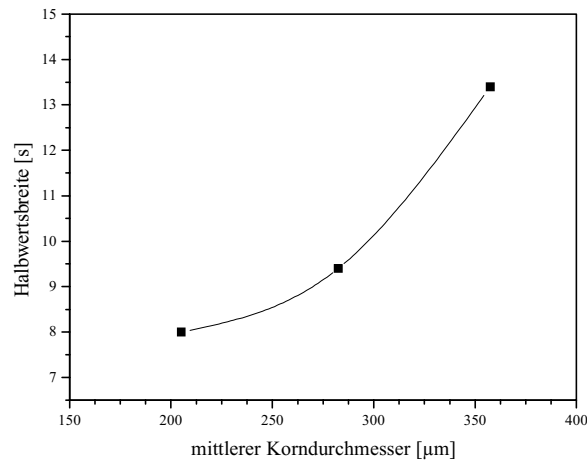


Abb. 5.41: Halbwertsbreiten der NO-Kurven aus Abbildung 5.39 in Abhängigkeit vom mittleren Korndurchmesser der Siebfraction.

Die Entstickung des simulierten Rauchgases verbessert sich mit zunehmendem Korndurchmesser. Das negativ verlaufende Konzentrations-Zeit-Profil von NO, das die NO-Reduktion darstellt, zeigt die oben beschriebene Verbreiterung und im Betrag steigende Extremwerte ($-225 \text{ ppm} \rightarrow -227 \text{ ppm} \rightarrow -254 \text{ ppm}$). Positive Konzentrationswerte, die der NO-Bildung durch NH_3 - und HCN-Oxidation entsprechen, nehmen dagegen mit zunehmender Korngröße ab, so daß in Summe eine verbesserte Entstickung erreicht wird. Das spiegeln auch die absoluten Gasmengen in Abbildung 5.40 wider.

Die erhöhte Umsetzung von Stickstoffmonoxid wird durch die erhöhte Bildung von Ammoniak erreicht (siehe Abb. 5.40), der als Reduktionsmittel fungiert. Daß die Freisetzung von Ammoniak zunimmt, läßt sich mit Hilfe der Ergebnisse aus Kapitel 5.4.1.1 erklären: Mit steigendem Durchmesser liegt bei gleicher Einwaage ein erhöhter Wassergehalt im Korn vor. Die Umsetzung des Calciumcyanamids erfolgt demnach primär durch das im Feststoff gebundene Wasser.

Die Konzentrations-Zeit-Kurve von Stickstoffmonoxid ist die Summe der NO-Reduktion und der NO-Bildung. Mit fortschreitender Reaktionszeit nimmt die NO-Reduktion ab, die

NO-Produktion durch heterogene Oxidation überwiegt schließlich. Beide Reaktionen sollten an Orten hoher Ammoniakkonzentrationen ablaufen, also besonders im Korninneren und an der äußeren Oberfläche der Partikel.

Mit sinkendem Korndurchmesser nimmt die für die Oxidation von NH_3 und HCN zur Verfügung stehende *äußere* CaO-Oberfläche zu. Damit ließe sich zwar die bei kleineren Partikeln erhöhte NO-Bildung erklären, nicht jedoch der Kurvenverlauf selbst, denn die Größe der äußeren Oberfläche und damit die Menge an Calciumoxid ändern sich im Laufe der Zeit nicht, wenn von Abtrieffeffekten abgesehen wird. Gleiche Konzentrationen von Ammoniak sollten daher gleiche Effekte im Reaktionssystem hervorrufen. Vergleicht man jedoch z.B. in Abb. 5.39 die Auswirkung der normierten NH_3 -Konzentration von 0,5 im ansteigenden Ast mit der Auswirkung im abfallenden Ast, so ergibt sich einerseits eine negative NO-Konzentration von $-0,6$ und andererseits eine positive NO-Konzentration von $+0,25$ (für $d_p = 160\text{--}250 \mu\text{m}$).

Die Oberfläche an Calciumoxid muß daher mit Fortschreiten der Reaktion zugenommen haben, die heterogene Oxidation von Ammoniak und Cyanwasserstoff läuft demnach im Korn selbst beim Passieren der Produktschicht ab, deren *innere* Oberfläche im Laufe der Zeit wächst.

Die in größeren Partikeln längeren Diffusionswege durch die CaO-Schicht lassen erwarten, daß die NH_3 - und HCN -Oxidation zu NO mit zunehmendem Korndurchmesser steigt. Nach Abbildung 5.40 ist dies jedoch nicht der Fall. Die Bildung von NO an Calciumoxid wird offenbar durch die Reaktion mit nachströmendem Ammoniak sogleich wieder ausgeglichen. Die langen Diffusionswege der größeren Partikel ermöglichen den Aufbau hoher lokaler NH_3 -Konzentrationen und fungieren damit als eine Art „Schutzraum“ gegenüber oxidierenden Spezies. Die mit steigendem Durchmesser beobachtete Zunahme der reduzierten Spezies HCN und CO bestätigt das Modell eines eher oxidationsunempfindlichen Systems.

Zusätzlich stellt der nach außen gerichtete Strom der freiwerdenden Gase einen Diffusionswiderstand für herantretende Oxidationsmittel wie Wasser und Sauerstoff dar. Bezogen auf das Molgewicht von Calciumcyanamid ($M = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) gasen 30 w-% des Feststoffs aus. Die in Kapitel 5.1.1 abgeschätzte Diffusionszeit in das Partikelinnere von 1,6 ms berücksichtigt diesen Effekt nicht.

Mit Fortschreiten der Reaktion nimmt die Bildung von Ammoniak ab. Die Oxidation zu NO kann nicht mehr durch Reduktion mit nachströmendem Ammoniak kompensiert werden. Darüberhinaus wird der Zutritt von Wasser und Sauerstoff in die Partikel durch die nachlassende Poiseuille-Strömung erleichtert. Die heterogene Oxidation an der Produktschicht nimmt zu und übersteigt die Reduktion von NO schließlich.

Die kleineren Partikel reagieren schneller ab, so daß der gebildete Ammoniak eher an die freie Wirbelschicht abgegeben und dort vom Gasstrom verdünnt wird. Die kürzeren Diffusionswege erlauben zudem einen leichteren Sauerstoffzutritt. Die Phase der NO-Reduktion ist somit kürzer und erreicht geringere Maximalwerte.

Ammoniak und Distickstoffoxid zeigen gegenläufige Abhängigkeiten vom Korndurchmesser, woraus folgt, daß neben der zuvor beschriebenen N₂O-Bildung aus NH₃ (Kap. 5.1.2) noch ein anderer Reaktionsmechanismus zur N₂O-Synthese beiträgt.

Je kleiner die eingesetzten Partikel, je größer also der Zerteilungsgrad, desto größer ist die für eine Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche des unporösen Materials. Die mit sinkendem Korndurchmesser zunehmende N₂O-Bildung läßt sich demnach durch eine Gas/Feststoff-Reaktion auf der äußeren CaCN₂-Oberfläche erklären. Ein solcher Mechanismus ist bekannt für die Freisetzung von N₂O aus NO und Stickstoff-Bestandteilen der Kohle beim Verbrennungsprozeß [29,50,128]:



Die (-NCO)-Spezies kann durch Oxidation des Cyanamid-Ions entstehen, oder das isoelektronische Cyanamid-Ion fungiert selbst als Reaktionspartner für NO analog Gl. (5.57).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Entstickung von Rauchgasen durch zwei Maßnahmen gefördert wird: Ein hoher Wassergehalt im Feststoff erhöht die Umsetzung von Calciumcyanamid, und die Verwendung größerer Partikel schützt das zur Entstickung notwendige Reduktionsmittel NH₃ vor der oxidativen Atmosphäre der freien Wirbelschicht. Durch eine Vergrößerung des Korndurchmessers werden außerdem die N₂O-

Emissionen reduziert, da ein geringer Zerteilungsgrad die Bildung von N_2O durch Oberflächenreaktionen einschränkt.

5.4.2 Temperatur

Die Temperatur ist eine wichtige Einflußgröße bei der Entstickung von Rauchgasen, da die Abgasreinigungssysteme zumeist von engen Temperaturfenstern bestimmt sind, deren Einhaltung einen hohen und genauen Regelungsaufwand erfordert. Das nichtkatalytische DeNO_x-Verfahren weist zum Beispiel ein für die Entstickung günstiges Temperaturfenster zwischen 1173 K und 1323 K auf. Bei tieferen Temperaturen ist die NO-Reduktion durch Ammoniak zu langsam, da nur wenig NH_2 -Radikale vorliegen. Bei höheren Temperaturen überwiegt dagegen die NH_3 -Oxidation zu NO. Durch Veränderung der Betriebsbedingungen wie Zusatz von H_2 oder CO oder Erhöhung der Verweilzeit läßt sich das Temperaturfenster zu tieferen Werten hin verschieben [18,89,90,117].

Das vorliegende Reaktionssystem mit Calciumcyanamid wurde im Temperaturintervall von 973 K bis 1173 K untersucht. In Abbildung 5.42 sind die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile dargestellt.

An den quantitativ wichtigsten Produkten Kohlenstoffdioxid, Ammoniak und Cyanwasserstoff erkennt man, daß die Umsetzung von CaCN_2 mit der Temperatur zunimmt. Die Kurvenform des CO_2 -Peaks ist stark von der Bimodalität des Signals geprägt: Wie in Kap. 5.2.3 beschrieben, setzt sich das Signal aus der CaCN_2 -Reaktion einerseits und der Decarboxylierung von Kalk andererseits zusammen. Letztere ist stark temperaturabhängig und ruft die Verbreiterung der Kurve bei tieferen Temperaturen hervor.

Die Zunahme von Kohlenstoffmonoxid ergibt sich neben der erhöhten CaCN_2 -Umsetzung auch aus der zunehmenden thermodynamischen Stabilität der Verbindung. Die Kurvenverläufe für Isocyanensäure sind unsystematisch und ermöglichen keine Interpretation.

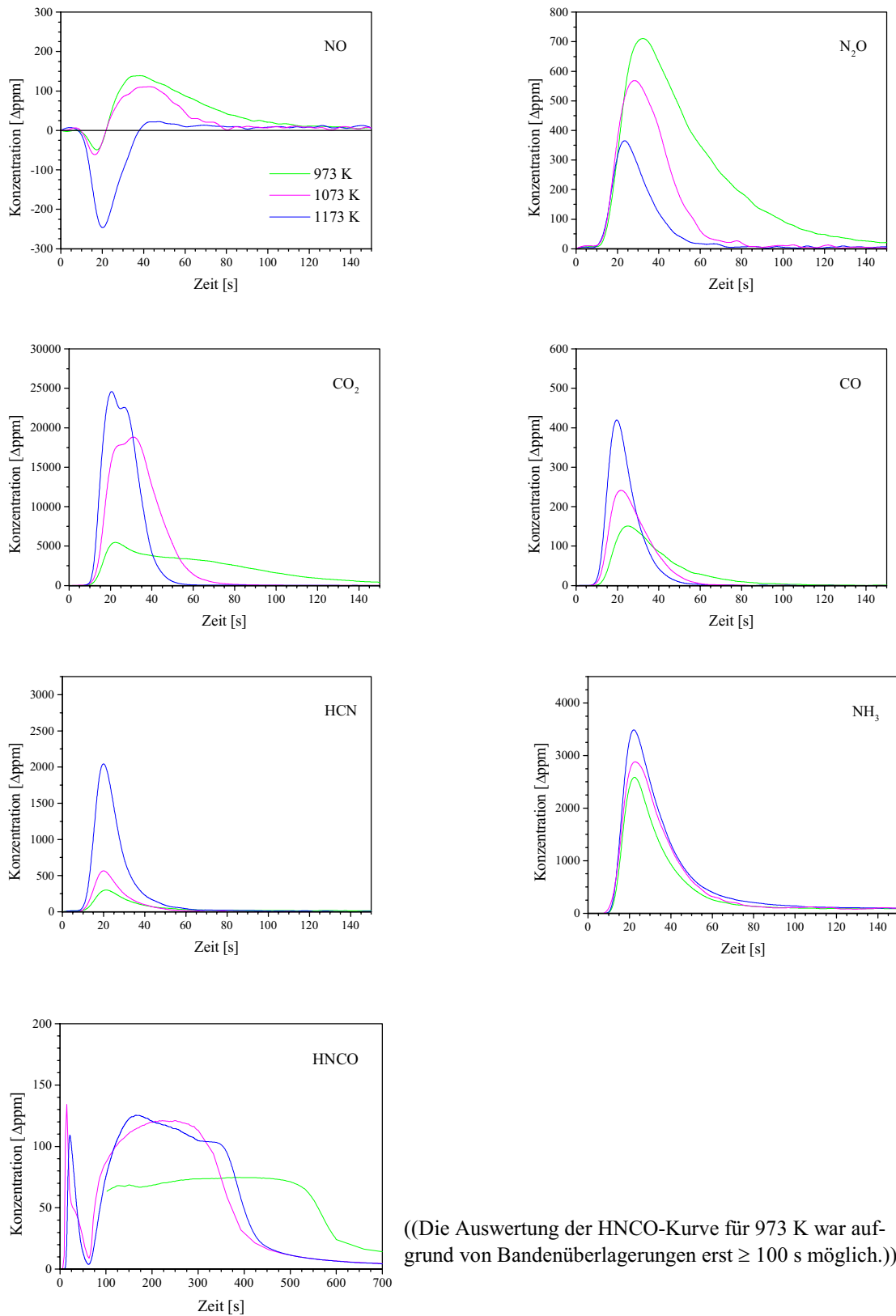


Abb. 5.42: Einfluß der Betriebstemperatur auf die Produktzusammensetzung (Konzentrations-Zeit-Profile). (20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O)

Die Entstickung verbessert sich mit steigender Temperatur. Dies ist einerseits auf die größere Freisetzung von Ammoniak durch erhöhten Gesamtumsatz zurückzuführen. Andererseits steigen die Radikalkonzentrationen an NH und NH_2 . Die Reduktion von Stickstoffmonoxid zu N_2 ist offenbar stärker temperaturabhängig als die Oxidation von Ammoniak und Cyanwasserstoff zu NO .

Bis zur höchsten untersuchten Temperatur ist das maximale Entstickungsergebnis noch nicht rückläufig. Es ist daher möglich, daß durch Steigerung der Betriebstemperatur eine weitere Reduzierung der NO -Emissionen erreicht werden kann. Für eine Messung oberhalb von 1173 K waren im Rahmen dieser Arbeit keine technischen Möglichkeiten gegeben. Bei seinen Untersuchungen an technischem Kalkstickstoff wies Eberst eine Steigerung der Entstickung bis zu Temperaturen von 1123 K nach. Oberhalb von 1123 K verschlechterte sich die NO -Reduktion. Als Reduktionsmittel fungierten in jenem System Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid bzw. elementarer Kohlenstoff. Ammoniak ließ sich in Gegenwart von Sauerstoff nicht nachweisen [31].

Das Temperaturverhalten von Distickstoffoxid folgt dem aus der Literatur bekannten Schema: Die Abnahme der N_2O -Freisetzung ergibt sich einerseits aus der verstärkten homogenen und heterogenen (an CaO) Zersetzung dieser thermisch instabilen Spezies in die Elemente [1,62,76,99]. Andererseits geht NCO als eine der Vorläufer-Spezies für N_2O bei höheren Temperaturen zunehmend Konkurrenzreaktionen ein [77].

Um Aussagen über die im vorliegenden Reaktionssystem vorherrschenden N_2O -Bildungsprozesse zu treffen, sind in Abbildung 5.43 nur die Stickstoff-Spezies bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Abbildung ermöglicht einen Vergleich der Peakgrößen und -abfolgen.

Distickstoffoxid ist im betrachteten Temperaturbereich aufgrund seiner zeitlichen Verschiebung ein Sekundärprodukt. Die im Kapitel 5.4.1.2 beschriebene heterogene Reaktion von Stickstoffmonoxid an der Calciumcyanamid-Oberfläche ist daher nur von untergeordneter Bedeutung für die Bildung von N_2O : NO liegt im Anströmgas in hoher Konzentration vor, so daß in diesem Falle mit einer sofortigen, nicht mit einer verzögerten Reaktion zu rechnen wäre.

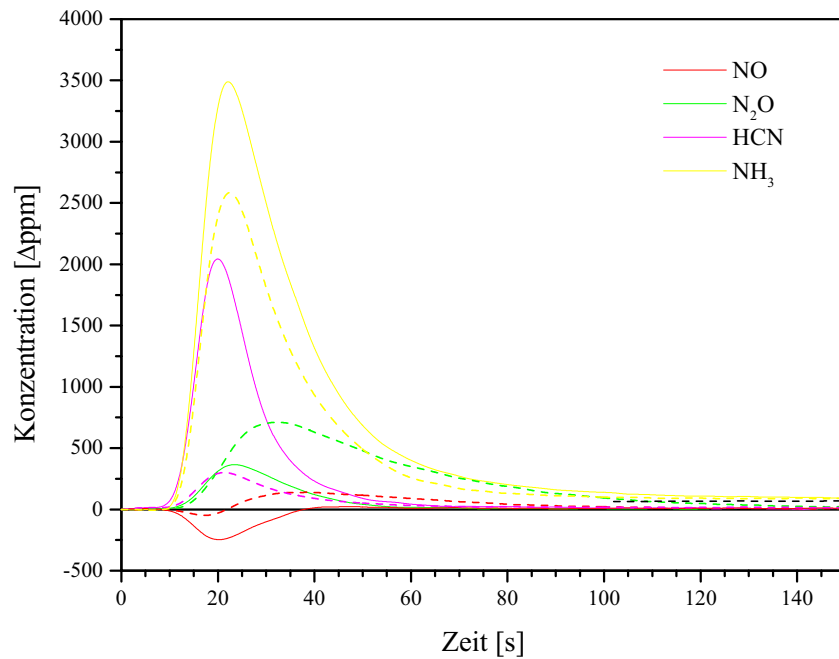


Abb. 5.43: Vergleich der Stickstoff-Spezies bei 973 K (-----) und 1173 K (——).
(Daten aus Abbildung 5.42)

Bei 973 K ist eine homogene N₂O-Bildung aus HCN auszuschließen, da die detektierten N₂O-Signale mehr als doppelt so groß sind wie die HCN-Signale. Da eine signifikante homogene Darstellung von N₂O aus NH₃ nach Hulgaard et al. erst bei Temperaturen oberhalb von 1250 K möglich ist [63], ist somit die heterogene, von CaO katalysierte Oxidation von NH₃ mit NO als vorherrschend für Temperaturen um 973 K anzusehen (vgl. Kap. 5.1.2).

Für 1173 K läßt sich keine klare Aussage über die N₂O-Bildung treffen, da die HCN-Konzentrationen in diesem Fall ausreichend groß sind, um via NCO zu N₂O umgesetzt zu werden. In Versuchen mit homogenen Gassystemen (Kap. 5.3.3) wurden bis zu 4 % des eingebrachten Cyanwasserstoffs zu Distickstoffoxid oxidiert.

In der folgenden Abbildung sind die Konzentrations-Zeit-Profile von Distickstoffoxid unter kinetischen Gesichtspunkten dargestellt (vgl. Kap. 5.2.2).

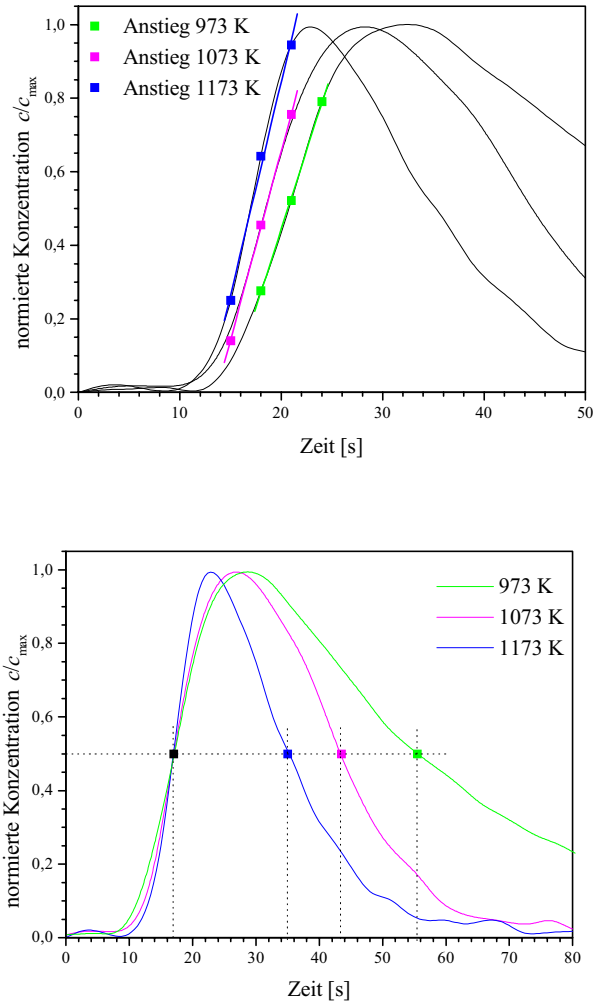


Abb. 5.44: Einfluß der Betriebstemperatur auf die Kurvenform des N_2O -Profils:
oben: Steigung im ansteigenden Ast;
unten: Halbwertsbreite (N_2O -Kurven aus Abbildung 5.42 normiert und zeitlich zur Deckung gebracht auf Höhe der Halbwertsbreite).

Abbildung 5.44-oben zeigt den Einfluß der Betriebstemperatur auf die Kurvenform im ansteigenden Ast. Die Zunahme der Steigung entspricht der Zunahme des Volumenstroms bei erhöhter Temperatur und ist demnach nicht reaktionsspezifisch:

	973 K	1073 K	1173 K
Steigung [s^{-1}]	257,4	307,8	347,5
\dot{V} [$m^3 \cdot h^{-1}$]	0,157	0,173	0,189

Tab 5.7: Analoge Zunahme von Kurvensteigung und Volumenstrom in Abhängigkeit von der Temperatur (Daten aus Abb. 5.44-oben).

Im unteren Teil der Abbildung sind die normierten Kurven zeitlich zur Deckung gebracht, um die Verbreiterung mit abnehmender Temperatur zu verdeutlichen. Trägt man die Halbwertsbreiten der Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur in Form eines Arrhenius-Plots auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung ein Maß für die Aktivierungsenergie ist (Abb. 5.45):

$$\ln(t_{1/2}^{-1}) \sim T^{-1}, \text{ d.h. } t_{1/2}^{-1} \sim r_V \sim k \sim \exp(-E_A/RT) \quad (5.59)$$

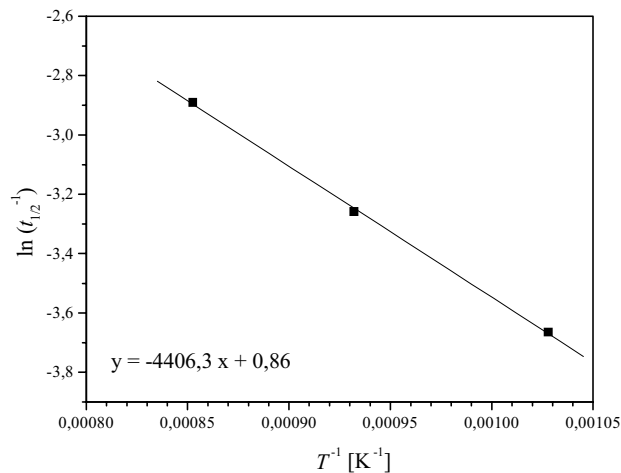


Abb. 5.45: Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Betriebstemperatur als Arrhenius-Darstellung. (Daten aus Abbildung 5.44-unten)

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt demnach exponentiell von der Temperatur ab. Daraus folgt, daß die Bildung von Distickstoffoxid reaktionskinetisch kontrolliert ist. Eine Geschwindigkeitslimitierung durch Poren- oder Filmdiffusion wäre quadratisch von der Temperatur abhängig, da gilt: $r_V \sim D \sim T^2$.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Gesamtumsatz von Calciumcyanamid mit der Temperatur zunimmt. Die Entstickung verbessert sich bis 1173 K, ohne bis dahin ihren Extremwert überschritten zu haben. Die Bildung von Distickstoffoxid ist reaktionskinetisch kontrolliert. Bei 973 K kann sie durch die in Kap. 5.1.2 beschriebene Oxidation von NH_3 durch NO an CaO erklärt werden.

5.4.3 Wassergehalt und Sauerstoffgehalt

Die Diskussion zum Einfluß der Partikelgröße auf das Reaktionsgeschehen (Kap. 5.4.1) ergibt, daß das im Feststoff in Form von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebundene Wasser primärer Reaktionspartner für die CaCN_2 -Umsetzung ist. Der Vergleich eines Systems mit Wasser und Sauerstoff im Anströmgas und eines Systems, das nur Sauerstoff enthält (Kap. 5.2.3), zeigt, daß die Reaktion auch ohne Wasserzusatz möglich ist. Daher erhebt sich die Frage, ob die Gegenwart von Wasser im Anströmgas überhaupt Einfluß auf das Reaktionsgeschehen nimmt.

Eberst beobachtete an Kalkstickstoff eine verbesserte Entstickung der simulierten Abgase durch Erhöhung der Wasserkonzentration von 1 Vol.-% auf 2 Vol.-% [31]. Ein Vergleich mit 0 Vol.-% ergibt dagegen keinen erkennbaren Trend und ermöglicht keine Aussage zum Einfluß des Wassers. Frühere Untersuchungen an Calciumcyanamid ergaben für 1 Vol.-% und 2 Vol.-% Wasser keinen nachweisbaren Unterschied für die gebildeten Gasmengen [69]. Mit Messungen zur Anfangsgeschwindigkeit der NO-Reduktion konnte Kösters zeigen, daß die Konzentration von Wasser nicht generell in die Reaktionskinetik eingeht [79].

In Versuchen mit homogenen Gassystemen ist die Oxidation von Cyanwasserstoff mit Sauerstoff unabhängig von der Anwesenheit von Wasser (siehe Kap. 5.3.3). Es findet jedoch – auf Kosten der NO-Bildung – eine Verschiebung der Produktzusammensetzung zugunsten von N_2 und N_2O statt. Dies wird auf den in Gegenwart von Wasser veränderten Radikalpool zurückgeführt, wobei die Konzentrationen an O-Radikalen sinken und an H-, OH-, HO_2 - und NH-Radikalen steigen.

Abbildung 5.46 stellt den Einfluß von Wasser anhand von drei verschiedenen Reaktionssystemen dar: Ein O_2 -haltiges, ein NO-haltiges und ein O_2/NO -haltiges Gasgemisch wurden ohne Wasser (gestrichelte Linien) bzw. mit Wasser (ausgezogene Linien) in die Wirbelschicht geleitet und mit Calciumcyanamid umgesetzt.

Während für N_2O und NH_3 eine Zunahme der Emissionen beobachtet wird, gehen CO, HCN und CO_2 in Gegenwart von Wasser (verschieden stark) zurück. Die leichte Abnahme von CO_2 als Hauptkohlenstoff-Komponente läßt auf eine verringerte Gesamtumsetzung des Feststoffs schließen. Die Reduktion von NO wird – analog der zunehmenden Freisetzung des Reduktionsmittels NH_3 – besser, wenn Wasser im Gasgemisch enthalten ist.

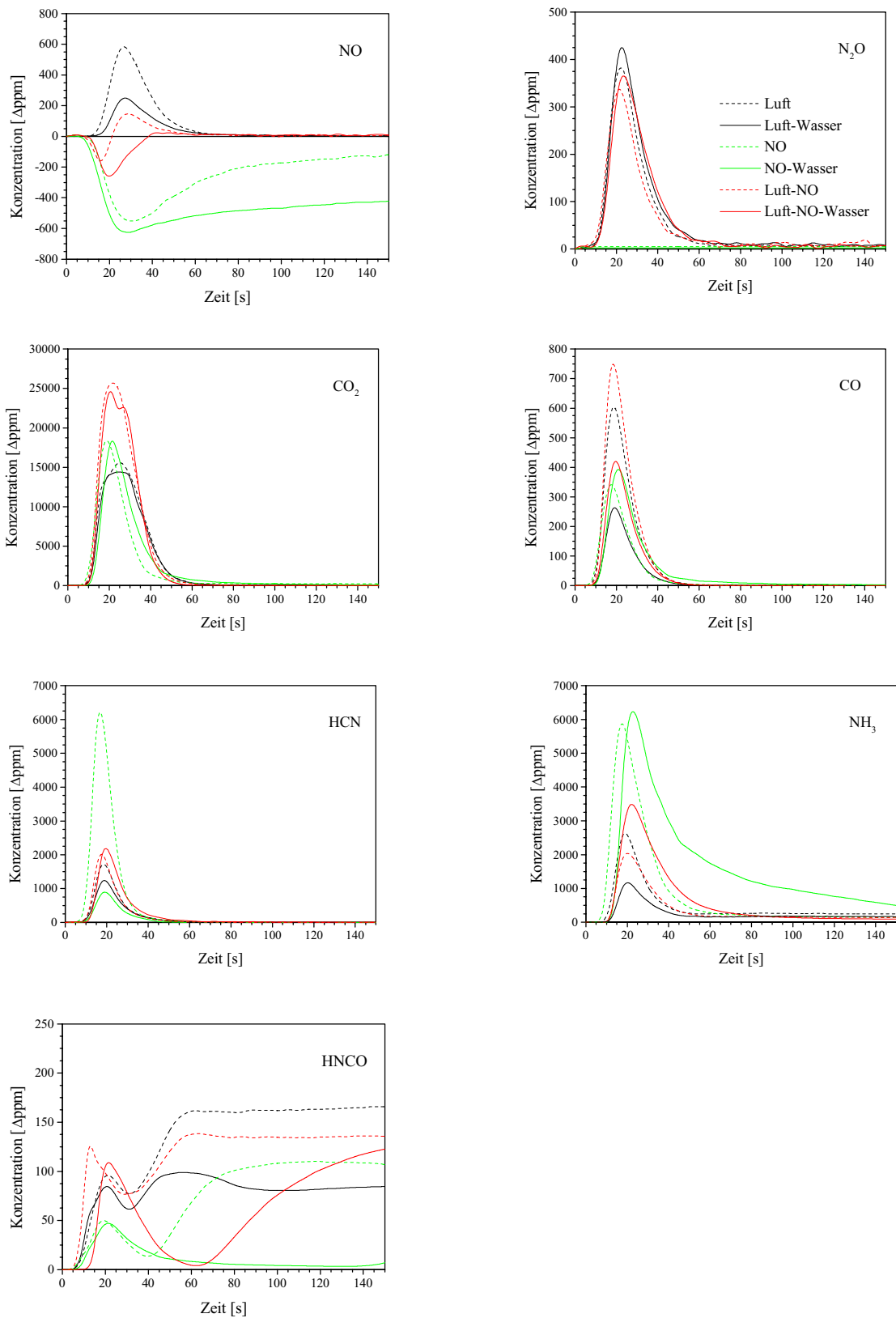


Abb. 5.46: Einfluß von Wasser auf die Produktzusammensetzung. (Alle Experimente mit 20 mg CaCN₂ bei 1173 K. „Luft“ bzw. „Luft-Wasser“: 4 Vol-% O₂, 0 bzw. 4 Vol-% H₂O; „NO“ bzw. „NO-Wasser“: 1000 ppm NO, 0 bzw. 4 Vol-% H₂O; „Luft-NO“ bzw. „Luft-NO-Wasser“: 1000 ppm NO, 4 Vol-% O₂, 0 bzw. 4 Vol-% H₂O)

Sowohl das NO-Signal als auch das NH₃-Signal zeigen für das sauerstofffreie System eine auffällige Kurvenverbreiterung, die einen veränderten Mechanismus vermuten lassen.

Der nachweisbare Einfluß von Wasser auf die Bildung von N₂O und NH₃ wird, wie oben beschrieben, auf die veränderte Zusammensetzung des Radikalpools zurückgeführt [62,63, 76,118]. Für eine ausführliche Darstellung der ablaufenden Reaktionen sei auf Kapitel 5.3.3 verwiesen. Die verringerte Freisetzung von HCN ergibt sich durch Oxidation zu Stickstoffoxiden oder Ammoniak. Daneben ist eine veränderte Selektivität der Calciumcyanamid-Umsetzung mit Wasser zugunsten von Ammoniak möglich.

Bei genauer Betrachtung der Konzentrations-Zeit-Profile erkennt man, daß die Kurven in Gegenwart von Wasser zeitlich verschoben sind. Am Beispiel der Ammoniak-Kurven im System „Luft“ soll dies detailliert diskutiert werden (Abb. 5.47). Dazu sind die Kurven aus Abbildung 5.46 normiert dargestellt.

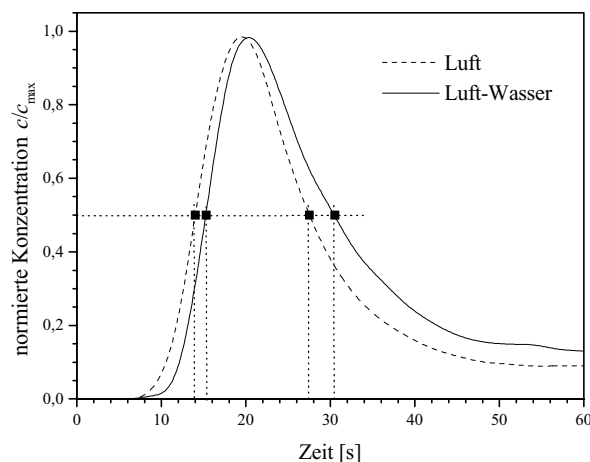


Abb. 5.47: Einfluß von Wasser auf die Kurvenform des NH₃-Profils.
(normierte NH₃-Kurven aus Abbildung 5.46)
(„Luft“ bzw. „Luft–Wasser“: 4 Vol-% O₂, 0 bzw. 4 Vol-% H₂O)

Der Vergleich der Kurven stützt sich auf drei Punkte der Kurvendiskussion:

- 1) Die Steigung im steigenden Ast ist für beide Kurven gleich.
- 2) Die Freisetzung beginnt in Gegenwart von Wasser mit zeitlicher Verzögerung.
- 3) Die Kurve ist in Gegenwart von Wasser verbreitert.

Punkt 1) kann bedeuten, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Ammoniak-Freisetzung unabhängig von der Gegenwart von Wasser ist. Dabei ist jedoch der in Kapitel 5.2.2 diskutierte Einfluß der Verweilzeit zu beachten, der einen möglichen Unterschied in der Stei-

gung überdecken kann. Die beiden letzten Punkte zeigen eine durch Wasser hervorgerufene Verlangsamung der Reaktion an.

Diese kann auf eine Veränderung des Feststoffs zurückgeführt werden: Durch Sinterung des Calciumoxids nehmen die spezifische Oberfläche und die Porosität ab, so daß der Transport der Gase durch die Produktschicht behindert wird. Borgwardt hat den Einfluß von Wasser und Kohlenstoffdioxid auf das Sinterungsverhalten von CaO untersucht und festgestellt, daß Oberfläche und Porosität durch Agglomeration, Porenverschluß und Kristallwachstum stark reduziert werden [8]. So sinkt die Porosität von CaO bei 1073 K in N₂-Atmosphäre auf 0,40. In Gegenwart von 7,2 Vol.-% H₂O werden Werte von 0,36 erreicht und in Gegenwart von 12 Vol.-% CO₂ von 0,32. Sind beide Gase im Gasstrom enthalten, ist der Effekt mehr als additiv, die Porosität beträgt nur noch 0,22.

Vergleicht man die Verschiebung und Verbreiterung der NH₃-Kurven für die drei Systeme („Luft“, „NO“, „Luft–NO“) auf Höhe der Halbwertsbreite, so stellt man einen Unterschied zwischen dem sauerstofffreien und dem sauerstoffhaltigen System fest (Tab. 5.8).

	Halbwertsbreite		Differenz [s]
	linke Begrenzung [s]	rechte Begrenzung [s]	
„Luft“	14,0	27,5	13,5
„Luft–Wasser“	15,3	30,5	15,2
„NO“	12,0	28,2	16,2
„NO–Wasser“	16,5	39,2	22,7
„Luft–NO“	14,5	31,5	17,0
„Luft–NO–Wasser“	16,0	35,7	19,7

Tab. 5.8: Vergleich der Halbwertsbreiten der normierten NH₃-Kurven aus Abbildung 5.46.

In Abwesenheit von Sauerstoff beträgt die durch Wasser bedingte zeitliche Verzögerung etwa 4,5 s bzw. die Verbreiterung etwa 6,5 s. Dagegen sind die Kurven in Gegenwart von Sauerstoff nur etwa um 1,4 s verschoben bzw. um 1,7 s bis 2,7 s verbreitert. Durch Zugabe von Sauerstoff zum Anströmgas wird demnach eine Beschleunigung der Reaktion erreicht.

Die gleiche Beobachtung wurde auch in früheren Messungen mit Calciumcyanamid gemacht, wobei die Gesamtreaktionszeit durch Sauerstoff von 600 s auf 300 s verkürzt werden konnte [69]. Kösters verzeichnete an Kalkstickstoff eine Verlangsamung der NO-Reduktion bei Sauerstoffkonzentrationen oberhalb von 1,5 Vol.-% [79]. Dieses scheinbar

gegensätzliche Ergebnis erklärt sich durch das im Kalkstickstoff vorliegende Reduktionssystem aus C/CO/H₂. Bei erhöhtem Sauerstoffgehalt kommt es zu einer starken Oxidation dieser Spezies, die somit nicht mehr für die Reduktion von NO zur Verfügung stehen.

In Abbildung 5.48 ist die Abhängigkeit der NO-Konzentration vom Sauerstoffgehalt des Anströmgesetzes wiedergegeben. Auch hier verzeichnet man eine Verschlechterung der Entstickung mit zunehmender Sauerstoffkonzentration, die aus der Oxidation des Reduktionsmittels Ammoniak folgt, wie man an den integralen Gasmengen in Abb. 5.49 sieht.

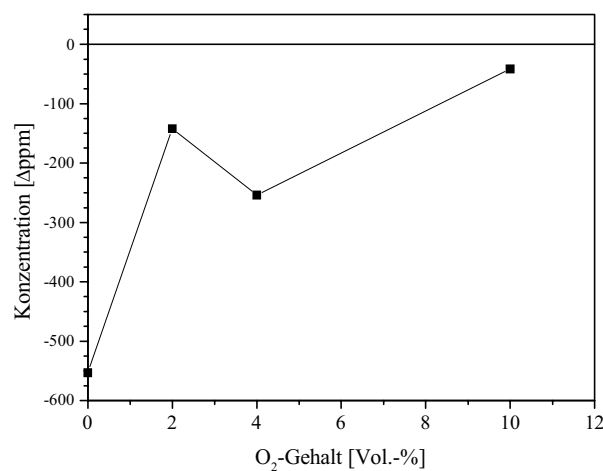


Abb. 5.48: Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Entstickung von NO-haltigen Gasgemischen. (20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

Da die Bildung von Stickstoffmonoxid nur geringfügig zunimmt (siehe Abb. 5.49 unten rechts), führt die Oxidation von Ammoniak hauptsächlich zu molekularem Stickstoff:



Die Abhängigkeit der N₂O-Freisetzung vom Sauerstoffgehalt zeigt einen von Khan et al. [76] beschriebenen, charakteristischen Verlauf, wie er auch bei Messungen mit homogenen Gassystemen erhalten wird (vgl. Kap. 5.3.3): Der zunächst steile Anstieg der Kurve flacht oberhalb von 1–2 Vol.-% O₂ ab, da der erhöhten Bildungsreaktion die zunehmende Zersetzung durch O-Radikale entgegenwirkt.

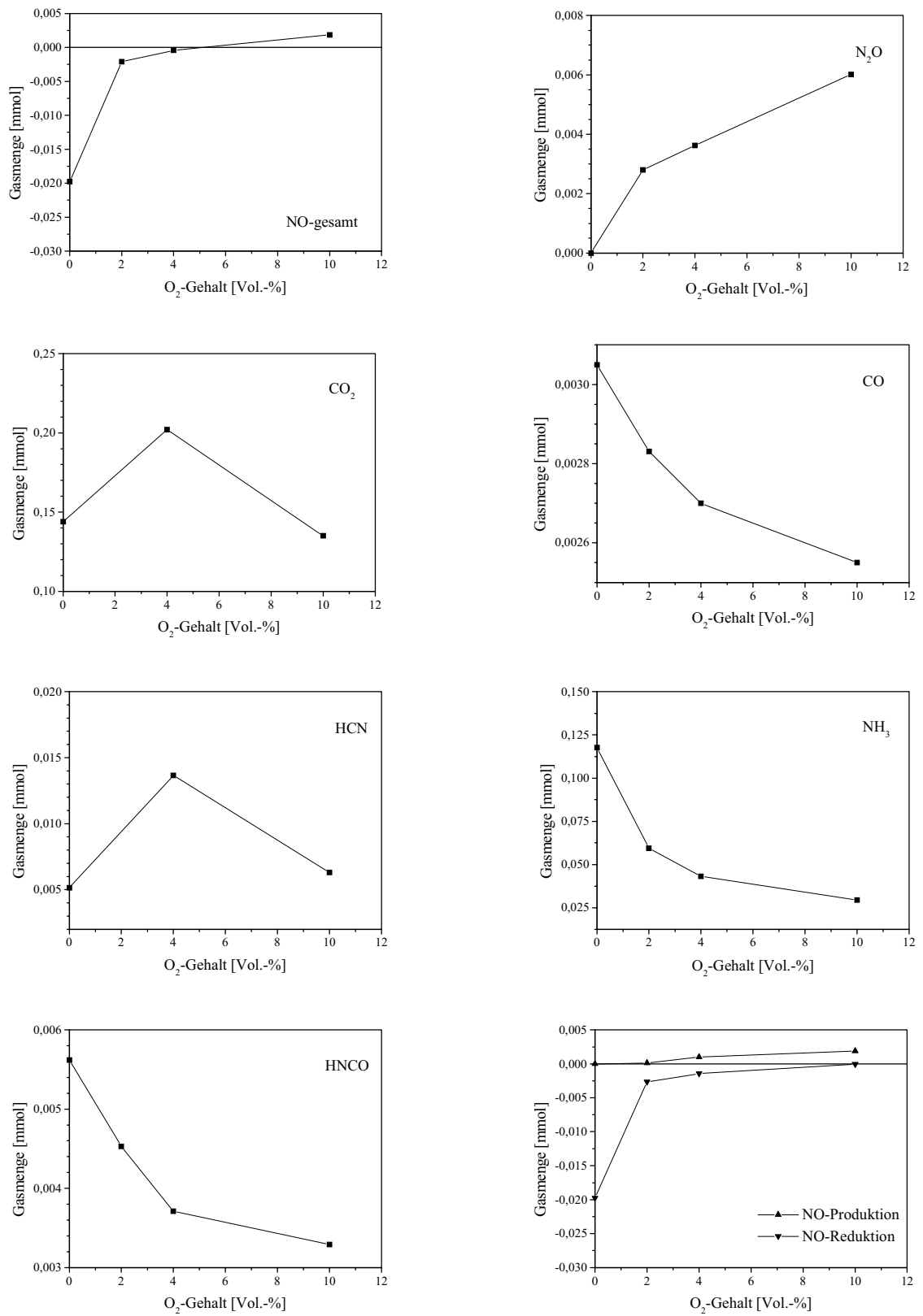
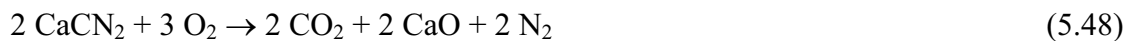


Abb. 5.49: Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Produktzusammensetzung.
 (Die Auswertung für CO₂ und HCN ist bei 2 Vol.-% O₂ aufgrund von Bandenüberlagerungen nicht möglich.)
 (20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

Die bis zu 4 Vol.-% O₂ zunehmende Entwicklung von HCN und CO₂ deutet auf einen verbesserten oxidativen Angriff am Cyanamid-Ion hin. Auch in [69] wurde zwischen 0 Vol.-% und 2 Vol.-% O₂ eine erhöhte HCN-Bildung nachgewiesen. Der Rückgang von HCN bei größeren Konzentrationen läßt sich analog den anderen oxidationsempfindlichen Spezies auf die Zersetzung durch Sauerstoff zurückführen.

Unklar bleibt dagegen die Abnahme von CO₂ oberhalb von 4 Vol.-% O₂. Sie läßt jedoch den Schluß zu, daß die direkte Oxidation von Calciumcyanamid nach Gleichung (5.48) nur von untergeordneter Bedeutung sein kann, da diese Reaktion deutlich erhöhte CO₂-Emissionen bei steigender Sauerstoffkonzentration erwarten ließe.



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Reaktionssystem sowohl von der Mikrokinetik (Reaktionsbeschleunigung durch Sauerstoff) als auch von der Makrokinetik (Reaktionsverlangsamung durch Transporthemmung in Gegenwart von Wasser) bestimmt wird.

Die Entstickung der simulierten Rauchgase wird durch Wasserzusatz verbessert, da mehr Ammoniak entsteht, und durch Sauerstoffzusatz verschlechtert, da Ammoniak oxidiert wird. Die maximale Abnahme der NO-Konzentration beträgt bei 1000 ppm NO, 4 Vol.-% H₂O, 0 Vol.-% O₂, 1173 K etwa 550 ppm, was einer 55 %igen Entstickung entspricht.

Damit wird die für selektive, nicht katalytische Systeme übliche Reduzierung der NO-Emissionen von 60–80 % [37,38,89,90,125] nicht erreicht, obwohl im Peakmaximum bis zu 6000 ppm NH₃ freigesetzt werden. Das läßt darauf schließen, daß die NO-Reduktion in der freien Wirbelschicht von untergeordneter Wichtigkeit ist, vermutlich aufgrund von mangelnder Vermischung im Reaktor. Zwei-Phasen-Modelle zur Beschreibung von Wirbelschichten gehen davon aus, daß neben der vollständig durchmischten Emulsionsphase auch eine feststofffreie Blasenphase existiert, die den Reaktor mit erhöhter Geschwindigkeit durchströmt [27,80,102]. Bei unzureichendem Stofftransport zwischen beiden Phasen können die angestrebten Umsätze nicht erreicht werden.

5.5 Einflußgrößen der Rauchgasentschwefelung

5.5.1 Einführung

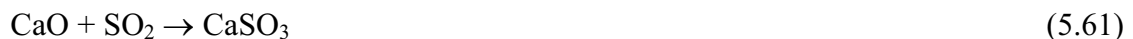
Die Einbindung von Schwefeldioxid erfolgt in der technischen Rauchgasreinigung – je nach Betriebsbedingungen und eingesetztem Absorbens – in CaO, CaCO₃ oder Ca(OH)₂-Milch. In dem hier untersuchten Reaktionssystem verläuft die Entschwefelung über Calciumoxid, da die ebenfalls im Feststoff vorliegenden Komponenten Ca(OH)₂ und CaCO₃ bei den vorherrschenden Temperaturen calcinieren und decarboxylieren. Die Calcinierungsgeschwindigkeit ist größer als die Sulfatierungsgeschwindigkeit, so daß es sich um Folgereaktionen handelt [65,87,106].

Ein Vorteil des Calciumcarbonat-Einsatzes ist die hochporöse Struktur, die sich durch die Freisetzung des Kohlenstoffdioxids ausbildet. Das so frisch erzeugte CaO führt bei der Entschwefelung zu einem Calciumsulfat mit einer um zwei Zehnerpotenzen größeren Diffusivität für SO₂ als Calciumsulfat aus älterem CaO [10,54,65].

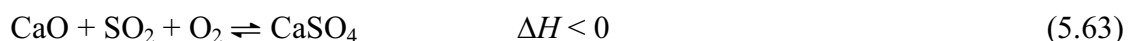
Die Entschwefelungskapazität der Calcium-Komponenten ist unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, wird jedoch stark von ihrer Textur geprägt: Je geologisch jünger und damit weniger gesintert das Gestein ist, desto größer ist seine Porosität und desto reaktiver ist es für die Einbindung von SO₂ [24].

Über die exakte Reaktionskinetik der SO₂-Absorption in CaO ist nur wenig bekannt, da die großtechnischen Prozesse in diesem Bereich stets von transportkontrollierenden Problemen beherrscht sind [26].

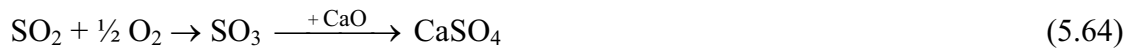
In Abwesenheit von Sauerstoff bildet sich Calciumsulfit, das zum Teil disproportioniert:



Für die allgemeine Gleichung der Entschwefelung unter oxidierenden Bedingungen



lassen sich zwei unterschiedliche Reaktionsfolgen formulieren: die homogene Oxidation zu SO₃, gefolgt von der Absorption, bzw. die Absorption als Sulfit, gefolgt von der Oxidation zu Sulfat.



In der Literatur wird allgemein der zweite Weg als der wahrscheinlichere diskutiert [2,26, 55], doch andere Untersuchungen weisen größere Mengen Schwefeltrioxid im Reaktionsgas nach [16,34]. Ein möglicher Einfluß von SO_3 sollte daher nicht vernachlässigt werden.

5.5.2 Bildung von Schwefeltrioxid

Im vorliegenden Reaktionssystem läßt sich in Gegenwart von Sauerstoff eine Verringerung der Schwefeldioxidkonzentration beobachten, wenn ein SO_2 -haltiger Gasstrom in die beheizte Wirbelschicht eingeleitet wird.

Abbildung 5.50 zeigt im Vergleich die SO_2 -Konzentration vor und nach Einleiten des Gasstroms in den Reaktor. Dabei läßt sich auch im Rahmen einer Langzeitmessung über 74 min kein Wiederanstieg der SO_2 -Konzentration auf den Ursprungswert feststellen, so daß Mischungs- oder Totvolumenphänomene auszuschließen sind.

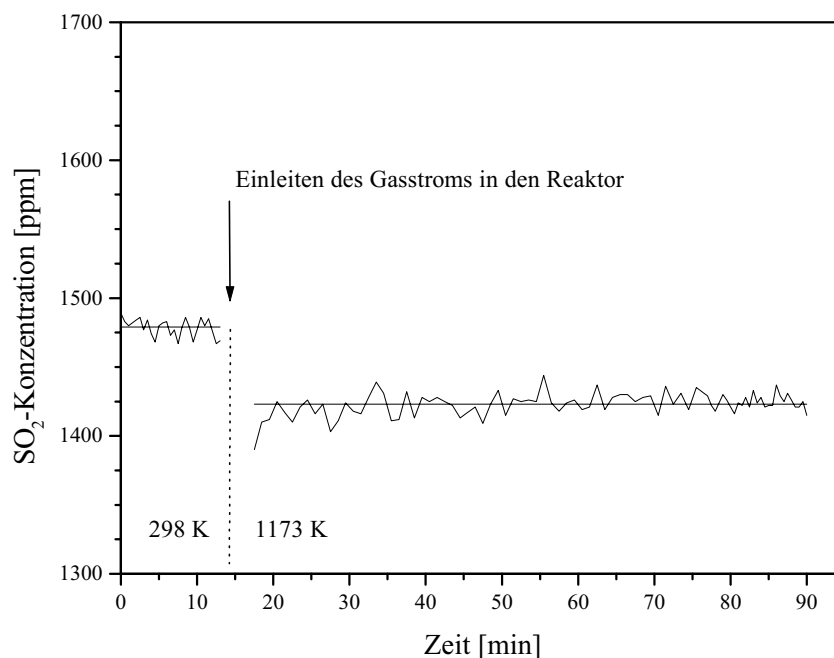


Abb. 5.50: Abnahme der SO_2 -Konzentration um 4 % bei Einleiten des Gasstroms in die beheizte Wirbelschicht.
(1480 ppm SO_2 , 4 Vol.-% O_2 ; 1173 K)

Mangels anderer Reaktionspartner kann die SO₂-Abnahme nur als Oxidation zu SO₃ verstanden werden. Die Untersuchungen werden mit frischem Wirbelbett durchgeführt, so daß eine etwaige Einbindung von SO₂ als CaSO₄ ausgeschlossen ist.

Die für Schwefeltrioxid typische Infrarot-Bande bei 1391 cm⁻¹ [120] läßt sich neben großen Mengen an Schwefeldioxid nicht erkennen, da sie durch die sehr absorptionsintensive SO₂-Bande bei 1361 cm⁻¹ überdeckt wird (vgl. Anhang A). Der SO₃-Nachweis kann daher nur indirekt über die Abnahme von SO₂ erfolgen. Die zur SO₂-Auswertung herangezogene Bande bei 2499 cm⁻¹ wird nicht durch SO₃ gestört.

Die Oxidation von Schwefeldioxid wird in der Literatur [22] im Temperaturbereich von 1173 K bis 1323 K durch einen homogenen Reaktionsmechanismus beschrieben. In Gegenwart von Stickstoffmonoxid ist die Reaktion dagegen bereits bei 673 K zu beobachten (siehe unten in diesem Abschnitt).



Untersuchungen von Dam-Johansen und Østergaard [24] bzw. Fieldes et al. [34] dokumentieren außerdem einen katalytischen Einfluß von heißem Quarzsand in einer Wirbelschicht: Bei 1123 K ließen sich in einem Gemisch aus 2580 ppm SO₂ und 1,8 Vol.-% O₂ 20 ppm SO₃ nachweisen (bzw. 80 ppm SO₃ bei 21 Vol.-% O₂) [34]. Das entspricht einer prozentualen SO₂-Abnahme von 0,8 % bzw. 3,1 %. Die Bestimmung von Schwefeltrioxid erfolgte hierbei naßchemisch durch Absorption in Isopropanol/H₂O, Reaktion mit Bariumchloranilat und anschließende Photometrie.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der SO_2 -Abnahme zwischen Wirbelschicht und Leerrohr verdeutlicht den Einfluß des Bettmaterials (Abb. 5.51). Zur Bestimmung der prozentualen Abnahme von SO_2 werden die zeitlichen Mittelwerte im Bypass und im Reaktor zueinander in Relation gesetzt.

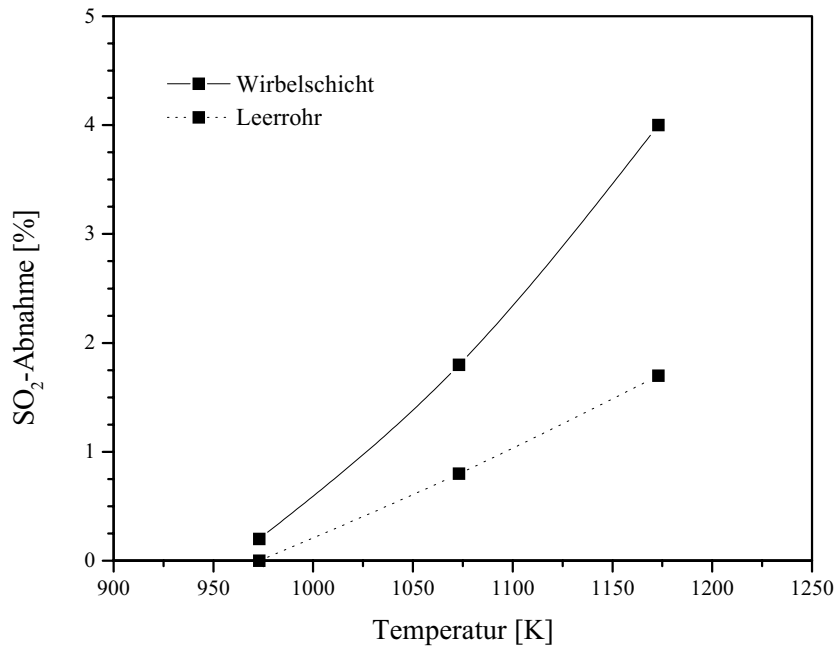


Abb. 5.51: Abnahme der SO_2 -Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur: Vergleich von Wirbelschicht und Leerrohr. (1550 ppm SO_2 , 4 Vol.-% O_2)

Der Rückgang der SO_2 -Konzentration ist in Gegenwart von Quarzsand mehr als doppelt so groß verglichen mit dem Leerrohr. Die prozentuale Abnahme liegt in der gleichen Größenordnung wie von Fieldes et al. beobachtet [34]. Während nach Dam-Johansen und Østergaard eine katalytische Oxidation von SO_2 an den Wänden des Quarzreaktors ausgeschlossen werden kann [24], verhielt sich der Quarzreaktor in Experimenten von Borgwardt und Bruce bei Temperaturen oberhalb 973 K nicht völlig inert [9].

Die Zunahme der SO_3 -Freisetzung mit steigender Temperatur ist kinetisch bedingt. Durch die verstärkte Radikal-Bildung und eine höhere mittlere Teilchengeschwindigkeit gemäß der Boltzmann-Verteilung wird die Oxidationsreaktion gefördert.

Ermöglichte man einem entsprechenden System aus SO_2/O_2 die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts, so ließe sich eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit beobachten, da die Oxidation von Schwefeldioxid endotherm ist. Dies steht nicht im Widerspruch zu den Meßergebnissen, solange die experimentell bestimmten Werte unterhalb der thermodynamischen Werte liegen (Abb. 5.52).

Für Messungen bei Temperaturen oberhalb von 1173 K waren im Rahmen dieser Arbeit keine technischen Möglichkeiten gegeben.

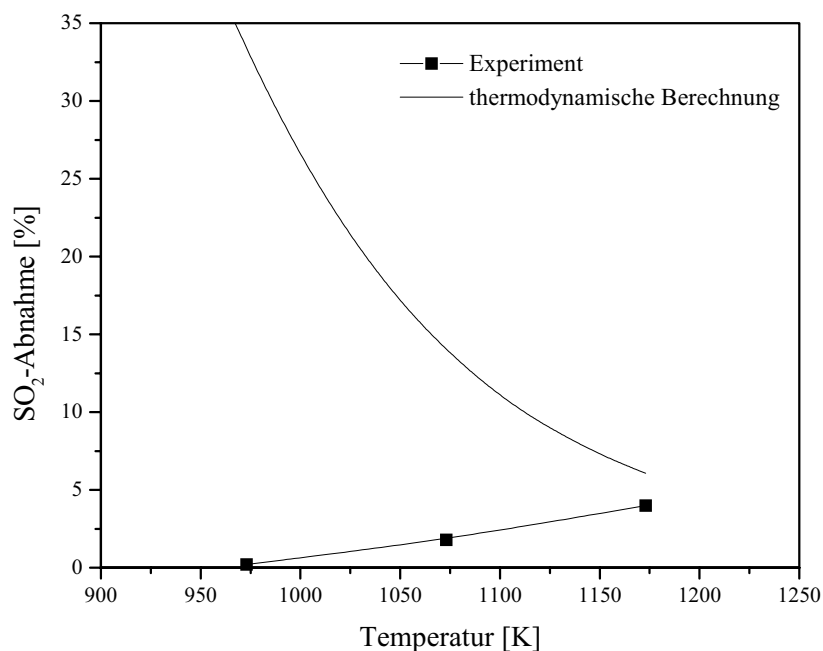


Abb. 5.52: Abnahme der SO_2 -Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur: Vergleich von Experiment und Thermodynamik. (Wirbelschicht; 1550 ppm SO_2 , 4 Vol.-% O_2)

In Abbildung 5.53 ist die Abhängigkeit der Schwefeldioxid-Oxidation von der Sauerstoffkonzentration dargestellt. Während im Experiment bei Werten oberhalb von 4 Vol.-% eine weitere Erhöhung des O_2 -Gehalts keinen Einfluß mehr zeigt, ist thermodynamisch noch eine Steigerung der SO_2 -Abnahme möglich.

Die trotz der Abwesenheit von Sauerstoff verzeichnete SO_2 -Abnahme um 0,8 % läßt sich durch den nicht-idealen Versuchsaufbau erklären (vgl. Kap. 5.3.3).

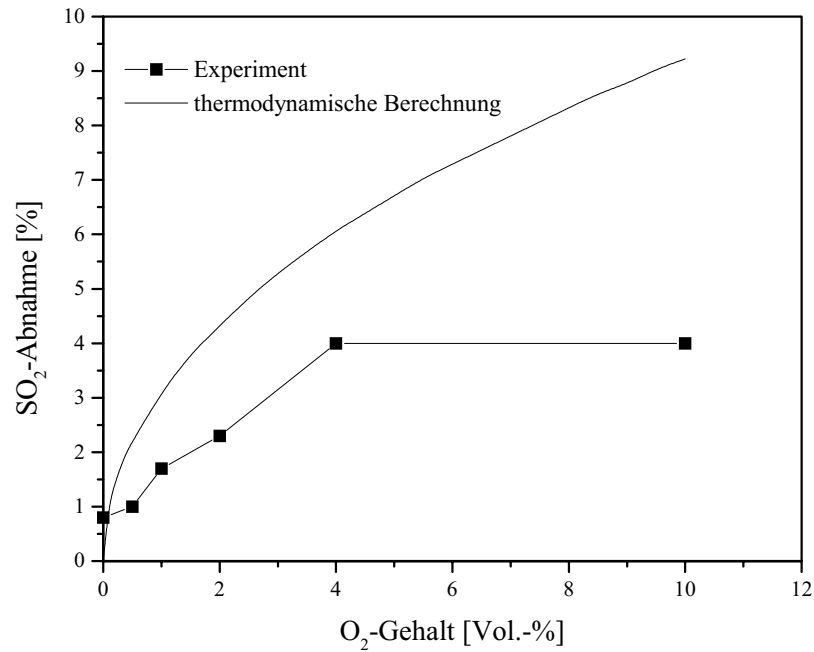


Abb. 5.53: Abnahme der SO₂-Konzentration in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration: Vergleich von Experiment und Thermodynamik. (Wirbelschicht; 1550 ppm SO₂, O₂, Rest N₂; 1173 K)

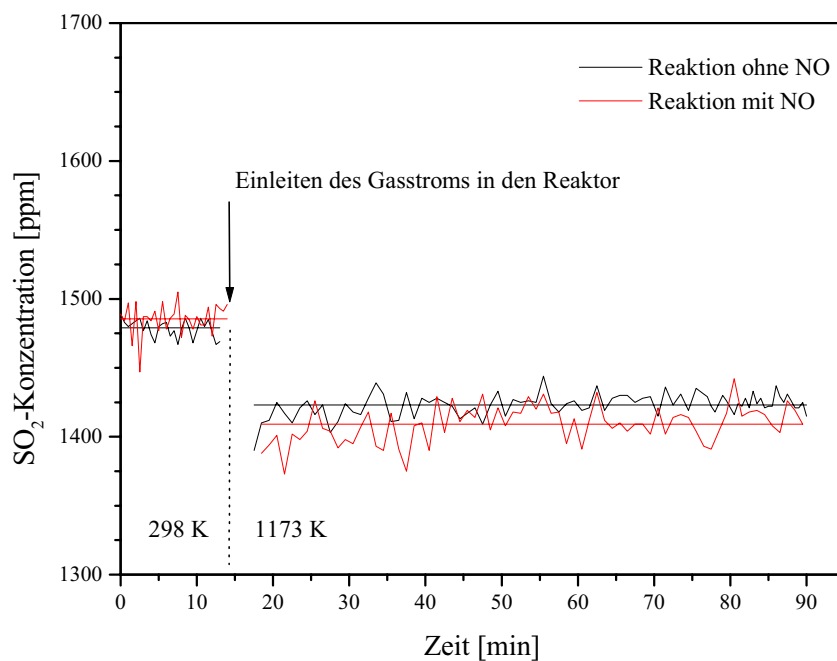


Abb. 5.54: Abnahme der SO₂-Konzentration bei Einleiten des Gasstroms in die beheizte Wirbelschicht: Einfluß von NO auf die Bildung von SO₃. (1480 ppm SO₂, 0 bzw. 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂; 1173 K)

Der bereits erwähnte katalytische Einfluß von Stickstoffmonoxid auf die Bildung von SO_3 [22] läßt sich auch im vorliegenden Reaktionssystem nachweisen. In Gegenwart von 1000 ppm NO ist eine Abnahme von SO_2 um 5,1 % zu beobachten, verglichen mit 4 % ohne NO (Abb. 5.54). Während für kleine NO-Konzentrationen (< 10 ppm) eine Reaktion erster Ordnung bezüglich NO via NO_3 -Radikal postuliert wird, geht man im vorliegenden Konzentrationsbereich von einem Reaktionsmechanismus via NO_2 aus, der zweiter Ordnung bezüglich NO ist [4,22,134]:



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß über die Abnahme von Schwefeldioxid indirekt die Bildung von Schwefeltrioxid im untersuchten Reaktionssystem nachgewiesen wird. Es ist davon auszugehen, daß auch bei der Reaktion mit Calciumcyanamid bis zu 5,1 % des bei Raumtemperatur eingemischten Schwefeldioxids im Reaktor oxidiert und direkt in CaO eingebunden werden. Mehr als 95 % des SO_2 reagieren dagegen gemäß Gleichung (5.65) im ersten Schritt zu Calciumsulfit, das sodann zu Calciumsulfat oxidiert wird.

5.5.3 Temperatur, Sauerstoff-, Wasser- und Stickstoffmonoxidgehalt

Abbildung 5.55 zeigt exemplarisch die Konzentrations-Zeit-Profile der Reaktionsgase, wenn Calciumcyanamid mit einem Gasgemisch aus Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid, Sauerstoff und Wasser in der heißen Wirbelschicht umgesetzt wird. Zur besseren Veranschaulichung ist der negative Konzentrationsbereich, der die Reduzierung der Schadgase SO_2 und NO repräsentiert, im unteren Teil der Abbildung separat dargestellt.

Auf die Auswirkungen des SO_2 -Gehalts auf die anderen Reaktionsprodukte wird zu einem späteren Zeitpunkt eingegangen (siehe Kapitel 5.6).

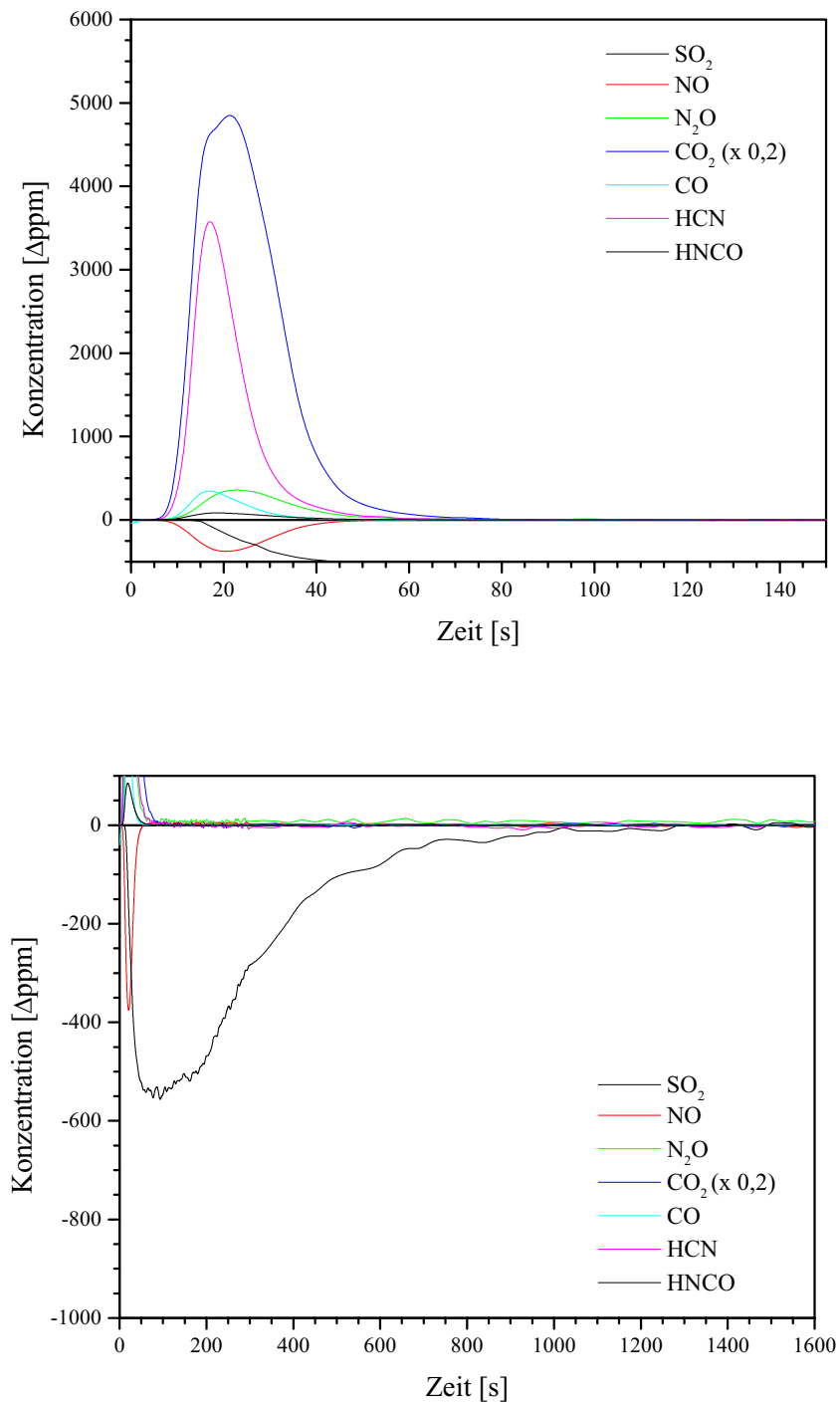


Abb. 5.55: Typische Konzentrations-Zeit-Profile der gasförmigen Produkte einer CaCN₂-Umsetzung; oben: positiver Konzentrationsbereich
unten: negativer Konzentrationsbereich (größere Zeitskala).
(20 mg CaCN₂; 1800 ppm SO₂, 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

Verglichen mit den Konzentrations-Zeit-Profilen der anderen Gase ergibt sich für Schwefeldioxid eine deutliche Verbreiterung des Signals. Dafür lassen sich zwei Gründe anführen. Zum einen ist die Gesamtreaktionszeit größer, da die Menge des für die Einbindung von SO_2 zur Verfügung stehenden Calciumoxids größer ist als die Menge an Calciumcyanamid. Aus der in Kapitel 3.6.2 beschriebenen Elementaranalyse folgt, daß der Anteil der Calcium-Komponenten im eingesetzten Feststoff etwa 52 w-% beträgt. Bei der Umsetzung von Calciumcyanamid entsteht darüberhinaus weiteres CaO als Produkt.

Zum anderen liegt eine starke Peak-Verbreiterung unter dem Einfluß von Sauerstoff vor, wie die folgende Abbildung (Abb. 5.56) zeigt, die vier Reaktionssysteme jeweils mit und ohne Sauerstoff im Anströmgas vergleicht.

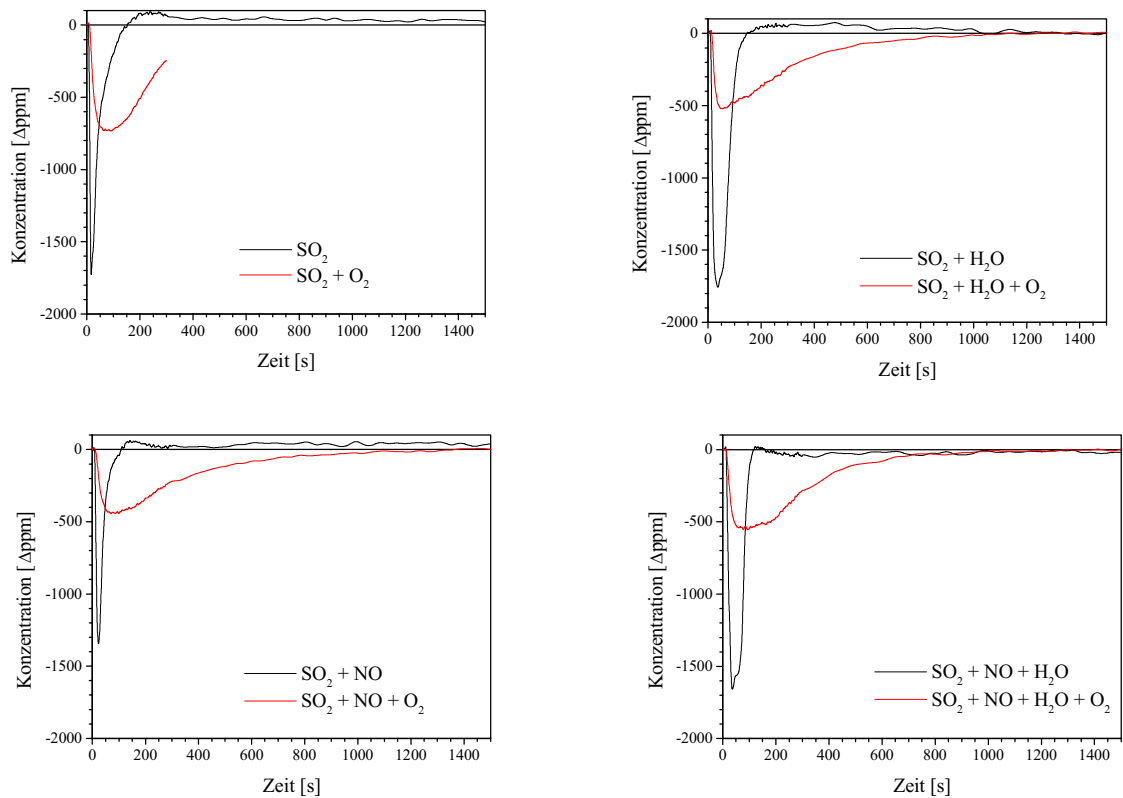


Abb. 5.56: Einfluß von Sauerstoff und Wasser auf die Entschwefelung von SO_2 -haltigen Gasmischungen (Konzentrations-Zeit-Profile).

(Alle Experimente mit 20 mg CaCN_2 ; 1800 ppm SO_2 ; bei 1173 K. Weitere Anteile im Gasmisch entsprechend den Bildlegenden: 1000 ppm NO , 4 Vol.-% O_2 , 4 Vol.-% H_2O)

In Gegenwart von Sauerstoff ist die Entschwefelung im Maximum weit geringer (etwa ein Drittel verglichen mit dem sauerstofffreien System), die Anfangsgeschwindigkeit ist geringer, die Gesamtreaktionszeit ist dagegen etwa um das Achtfache erhöht.

Die starke Verlangsamung durch Sauerstoff-Zugabe ist auf die Bildung einer Produktschicht aus Calciumsulfat zurückzuführen, das ein weit größeres Molvolumen hat als das Edukt Calciumoxid oder das unter reduzierenden Bedingungen vorherrschende Produkt Calciumsulfit [25,56]:

$$\text{CaO} \quad V_m = 17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CaSO}_3 \quad V_m = 29 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CaSO}_4 \quad V_m = 46 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dadurch kommt es zu einem erheblichen Porenverschluß, der für weiteres Schwefeldioxid eine Diffusionsbarriere darstellt. Dam-Johansen und Østergaard haben diesen Prozeß ausführlich beschrieben [25]:

Die Porenradien-Bestimmung unbehandelten Calciumoxids ergab eine unimodale Verteilung von Makroporen mit einem mittleren Durchmesser von $0,27 \mu\text{m}$ ($0,1\text{--}2,0 \mu\text{m}$). Durch Calcinierung bei 1123 K blieben diese Poren unverändert, zusätzlich entstanden jedoch Mikroporen mit einem mittleren Durchmesser von $0,056 \mu\text{m}$ ($0,03\text{--}0,1 \mu\text{m}$), so daß eine bimodale Porenradienverteilung vorlag. Bei der Einbindung von SO_2 wurden nur Mikroporen mit CaSO_4 gefüllt. Der mittlere Durchmesser betrug danach wieder $0,27 \mu\text{m}$ ($0,1\text{--}2,0 \mu\text{m}$). Durch Rechnung konnten sie zeigen, daß der Verschluß der Mikroporen bei einem Sulfatierungsgrad von 50% erreicht wird. Darüberhinaus müßte die Sulfatierung zum Wachstum des Partikels führen. Aus ihren Ergebnissen leiteten sie eine Formel für die Abhängigkeit der Porosität vom Sulfatierungsgrad ab.

Während qualitative scanning-electron-microscope-Aufnahmen (SEM) von 2 mm großen Partikeln für den fortschreitenden Sulfatierungsprozeß das einfache shrinking-core-Modell [83] abzubilden schienen, zeigte die exakte quantitative Bestimmung des Ca/S-Verhältnisses im SEM ein Rampenprofil von 100% Sulfatierung am äußeren Partikelrand bis 50% Sulfatierung an der Reaktionsfront [25].

Danach liegen zwei Mechanismen vor: die schnelle Sulfatierung der Mikroporen und die langsame Reaktion in den Makroporen, die durch die Produktschicht-Diffusion stark transportlimitiert ist [25].

Der Stofftransport durch die Calciumsulfat-Schicht ist wahrscheinlich ionischer Natur. Dies folgt aus den Aktivierungsenergien ($E_A = 140\text{--}200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und den Diffusionskoeffizienten ($D_{\text{eff}} \approx 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für CaSO_4 aus CaO bzw. $D_{\text{eff}} \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für CaSO_4 aus CaCO_3) [9,10,25,65,106]. Die Festkörper-Diffusion verläuft hauptsächlich über Zwischengitterplätze und Punktdefekte. Borgwardt et al. wiesen bei Studien mit unterschiedlichen Kalk-Sorten die geringsten Diffusionskoeffizienten für hochreines CaCO_3 nach. Der Zusatz von Alkali-Fremdionen erhöhte dagegen die Anzahl an Fehlstellen im Feststoff und dadurch die Produktschichtdiffusion und den Sulfatierungsgrad [10].

Stellt man die absoluten Gasmengen an absorbiertem Schwefeldioxid im Vergleich der vier Reaktionssysteme mit und ohne Sauerstoff dar, so ergibt sich eine schlechtere Entschwefelung in Abwesenheit von Sauerstoff (Abb. 5.57).

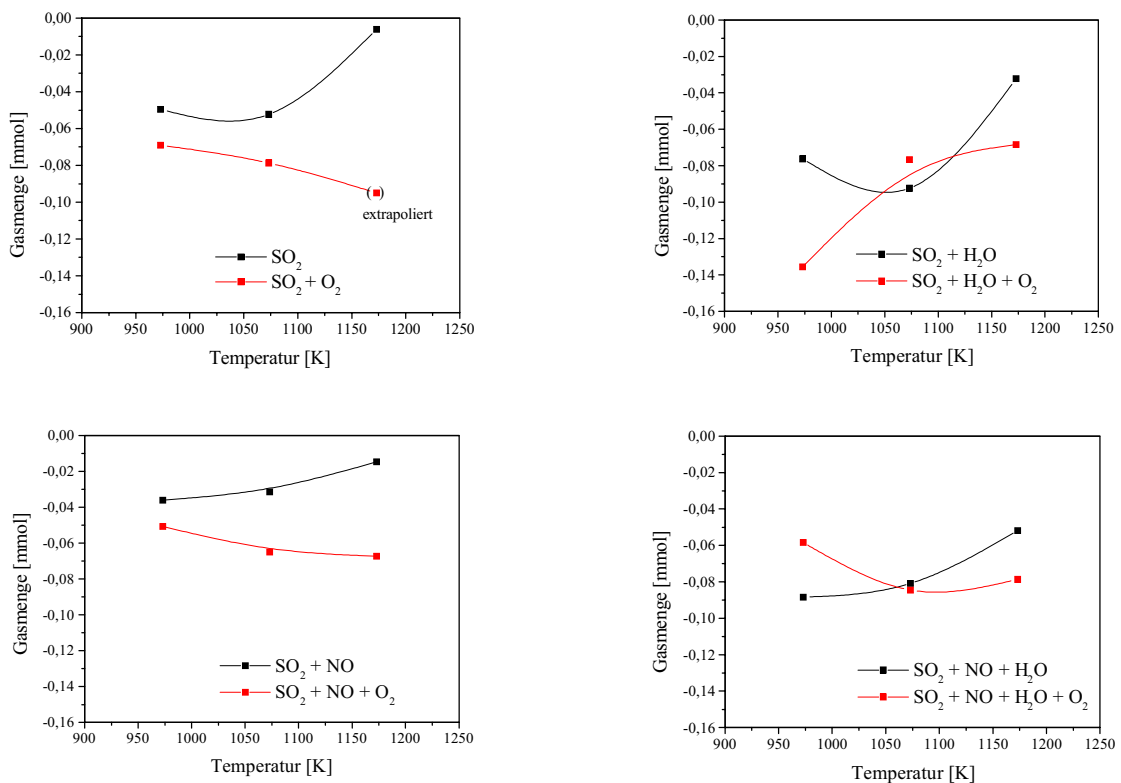


Abb. 5.57: Einfluß von Sauerstoff und Temperatur auf die Entschwefelung von SO_2 -haltigen Gasmischen (absolute Gasmengen).

(Alle Experimente mit 20 mg CaCN_2 ; 1800 ppm SO_2 . Weitere Anteile im Gasmisch entsprechend den Bildlegenden: 1000 ppm NO , 4 Vol.-% O_2 , 4 Vol.-% H_2O)

Die Temperaturabhängigkeit des Entschwefelungsgrads folgt keinem eindeutigen Trend, lediglich für Systeme ohne Sauerstoff läßt sich eine tendenzielle Verschlechterung der integralen Entschwefelung mit steigender Temperatur erkennen. Dies ist eine Folge der zunehmenden Instabilität des Produktes CaSO_3 , die oberhalb von 1103 K an Einfluß gewinnt [26]. Bei der Zersetzung wird wieder Schwefeldioxid freigesetzt. Im Gegensatz zu den dargestellten *integralen* Ergebnissen nimmt die *maximale* Einbindung von SO_2 (ohne Abbildung) in Abwesenheit von Sauerstoff zu.

Im sauerstoffhaltigen System kommt es mit steigender Temperatur zu einer zusätzlichen Transportbehinderung im Feststoff, da CaSO_4 oberhalb seiner Tamman-Temperatur von 1134 K (= $\frac{1}{2}$ Schmelztemperatur) verstärkt sintert [66].

In der Literatur wird für die Entschwefelung von SO_2 -haltigen Gasen mit CaO/CaCO_3 eine optimale Temperatur zwischen 1073 K und 1173 K angegeben. Dieses Temperaturfenster wird von verschiedenen Parametern beeinflusst: Einerseits müssen die Temperaturen hoch genug sein, um eine gute Calcinierung und Decarboxlierung zu gewährleisten. Außerdem steigen die Diffusionskoeffizienten und die Anzahl von diffusionsfördernden Fehlstellen mit der Temperatur. Andererseits ist für eine wirksame Reaktion eine hinlängliche Adsorptionszeit notwendig, was durch erhöhte Temperaturen erschwert wird. Auf die zunehmenden Sinterungsprozesse wurde bereits hingewiesen [9,16,26,55,66,81,87,106,130].

Studien zur Entschwefelung an kohleverbrennenden Systemen führen die mit steigender Temperatur nachlassende SO_2 -Einbindung vor allem auf reduzierende Bedingungen im Reaktor zurück [55,81,87,88]. Durch Sauerstoffmangel in bestimmten Zonen läuft die Kohleverbrennung anstatt zum CO_2 nur bis zum CO. Kohlenstoffmonoxid reduziert Calciumsulfat, wobei wieder Schwefeldioxid freigesetzt wird:



Abbildung 5.56 (siehe oben) ermöglicht auch Aussagen zur Abhängigkeit der Entschwefelung vom Wassergehalt. In Gegenwart von Sauerstoff wird kein Einfluß einer Wasserzugabe auf die Konzentrations-Zeit-Profile von SO_2 nachgewiesen: Das Reaktionsverhalten im Partikel wird von den beschriebenen Transportphänomenen dominiert.

In Abwesenheit von Sauerstoff werden größere Extremwerte der SO_2 -Einbindung (maximal $-1759 \text{ ppm} \cong 97 \%$ Entschwefelung) durch Wasserzugabe erreicht. Dies ist auf eine anfänglich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen. Nach Hajaligol et al. ist die Geschwindigkeit proportional $\sqrt[4]{c(\text{H}_2\text{O})}$ [54].

Die Kurvenverläufe zeigen außerdem die bereits in Kapitel 5.4.3 dargestellte Verbreiterung, die von der durch Wasser verstärkten Sinterung des Materials herrührt. Beide Effekte führen zu einer auch integral verbesserten Entschwefelung, wie Abbildung 5.58 zeigt.

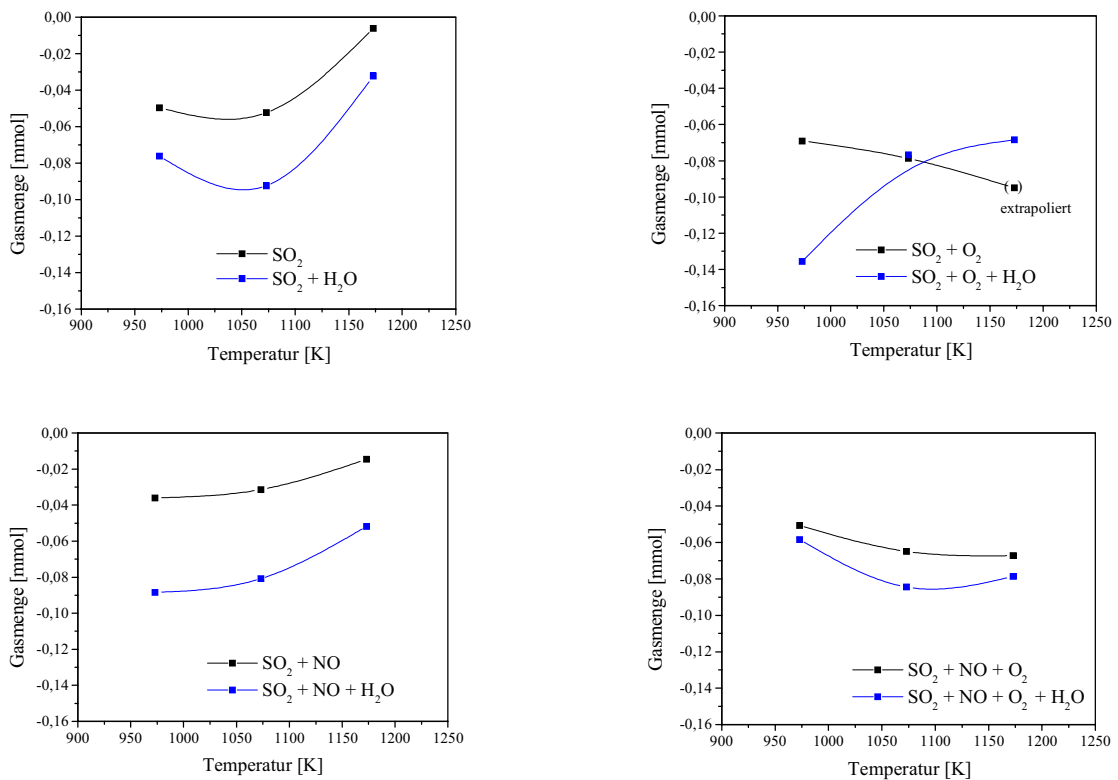


Abb. 5.58: Einfluß von Wasser und Temperatur auf die Entschwefelung von SO_2 -haltigen Gasgemischen (absolute Gasmenge).
(Alle Experimente mit 20 mg CaCN_2 ; 1800 ppm SO_2 . Weitere Anteile im Gasgemisch entsprechend den Bildlegenden: 1000 ppm NO , 4 Vol.-% O_2 , $4 \text{ Vol.-% H}_2\text{O}$)

In Abbildung 5.59 ist der Einfluß von Stickstoffmonoxid auf die Einbindung von Schwefeldioxid dargestellt. Während sich die integrale Entschwefelung in Abwesenheit von Wasser durch NO verschlechtert, werden mit Wasser etwas bessere Ergebnisse erzielt. Die maximale Entschwefelung bei 1173 K nimmt durch NO unabhängig von den sonstigen Gasen ab, wie den Konzentrations-Zeit-Profilen in Abbildung 5.56 zu entnehmen ist. Dies läßt sich auf die gute Adsorption von NO an CaO zurückführen [56].

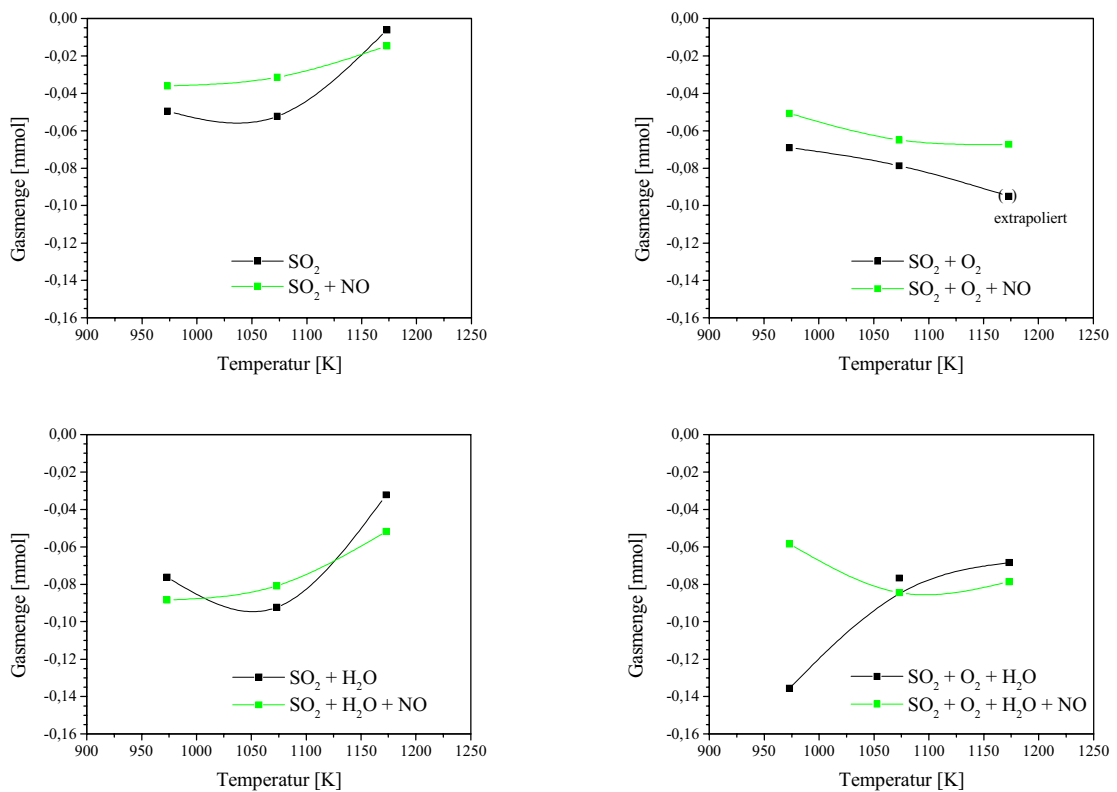


Abb. 5.59: Einfluß von Stickstoffmonoxid und Temperatur auf die Entschwefelung von SO_2 -haltigen Gasmischen (absolute Gasmengen).
(Alle Experimente mit 20 mg CaCN_2 ; 1800 ppm SO_2 . Weitere Anteile im Gasmisch entsprechend den Bildlegenden: 1000 ppm NO, 4 Vol.-% O_2 , 4 Vol.-% H_2O)

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit Hilfe von Calciumcyanamid eine hocheffiziente Entschwefelung im Maximum erreicht wird, wenn mit Zusatz von 4 Vol.-% Wasser und ohne Sauerstoff und Stickstoffmonoxid gearbeitet wird. Sauerstoff führt zu einer starken Verlangsamung der Reaktion durch Porenverschluß in der CaSO_4 -Produktschicht.

5.5.4 Bildung von Kohlenstoffoxidsulfid

Bei der Reaktion von Schwefeldioxid mit Calciumcyanamid bilden sich unter reduzierenden Bedingungen geringe Mengen Kohlenstoffoxidsulfid (OCS). In Gegenwart von Sauerstoff lässt sich kein OCS nachweisen; die Bildung unterbleibt, bzw. es erfolgt vollständige Oxidation:



Kohlenstoffoxidsulfid ist in der Umweltchemie von Bedeutung, da es als eine der Quellen stratosphärischen Sulfats angesehen wird [21,57]. Emissionen von OCS treten hauptsächlich bei der Kohlevergasung und der Verhüttung schwefelhaltiger Erze auf [21].

Abbildung 5.60 zeigt die Konzentrations-Zeit-Profile der OCS-Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung des Anströmgesetzes.

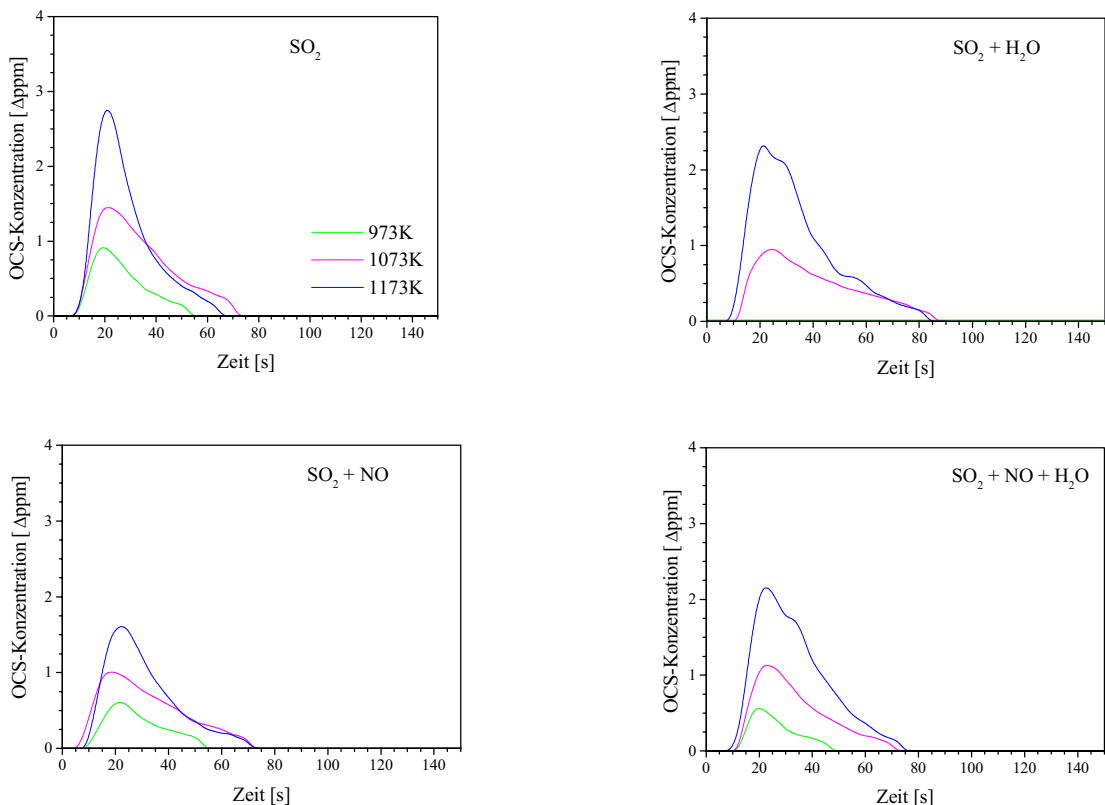


Abb. 5.60: Konzentrations-Zeit-Profile der Bildung von Kohlenstoffoxidsulfid: Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung des Anströmgesetzes. (Alle Experimente mit 20 mg CaCN₂; 1800 ppm SO₂. Weitere Anteile im Gasgemisch entsprechend den Bildlegenden: 1000 ppm NO, 4 Vol.-% H₂O)

Während die Gegenwart von Wasser bzw. Stickstoffmonoxid den Kurvenverlauf nicht deutlich beeinflusst, ist eine klare Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zu erkennen. Die mit zunehmender Temperatur erhöhte Freisetzung von OCS erklärt sich aus der Bildungsreaktion nach Gleichung (5.75):



Kohlenstoffmonoxid als Edukt und Kohlenstoffoxidsulfid als Produkt weisen analoge Temperaturabhängigkeiten ihrer Peakmaxima in den Konzentrations-Zeit-Profilen auf, wie Abbildung 5.61 zeigt:

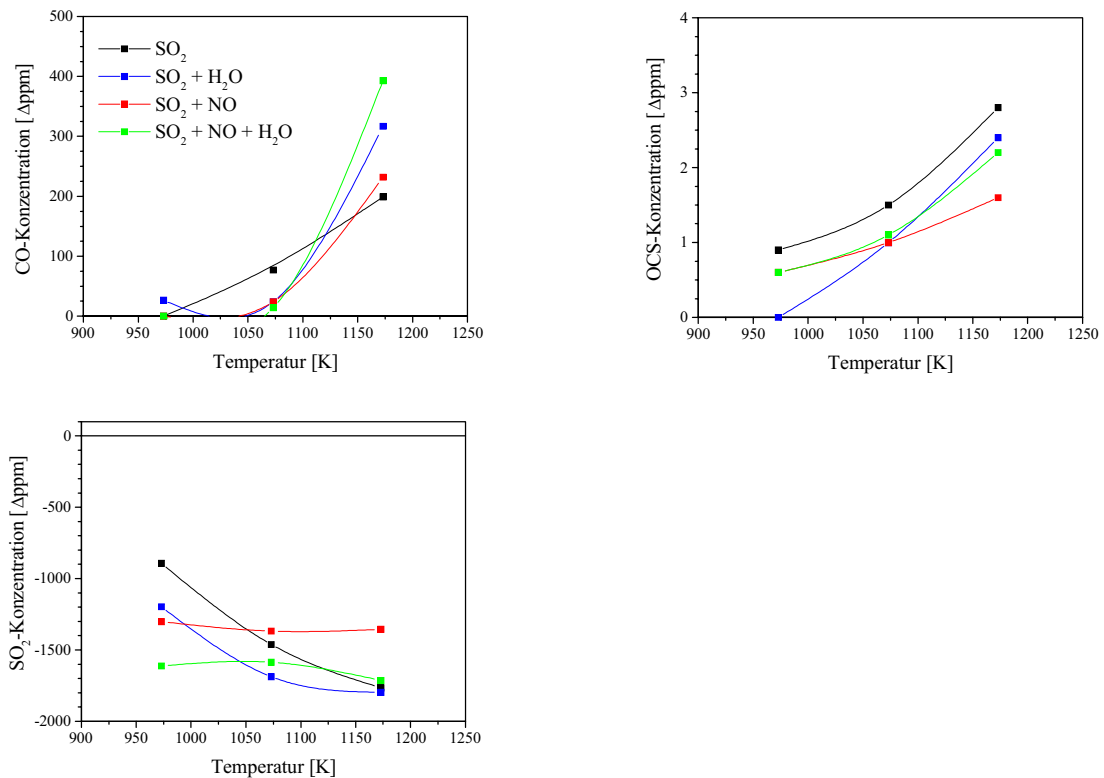


Abb. 5.61: Vergleich der Peakmaxima der Konzentrations-Zeit-Profile von CO, OCS und SO₂:
Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionssystem (Gaszusammensetzung siehe Abb. 5.60)

Untersuchungen von Arutyunov et al. belegen die Reduktion von SO₂ durch CO unter Bildung von OCS [5]. Zwischen 1100 K und 1350 K wiesen sie in einem Quarzreaktor eine direkte Proportionalität von $c_{\text{OCS, max.}}$ und c_{CO} nach, wohingegen c_{SO_2} ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit war.

Abbildung 5.62 zeigt die Temperaturabhängigkeit der OCS-Bildung anhand der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegenden Konzentrationen von SO_2 , CO , OCS und CO_2 . Für die Berechnung wurde eine Gleichgewichtseinstellung von 200 ppm CO mit 200 ppm SO_2 angenommen.

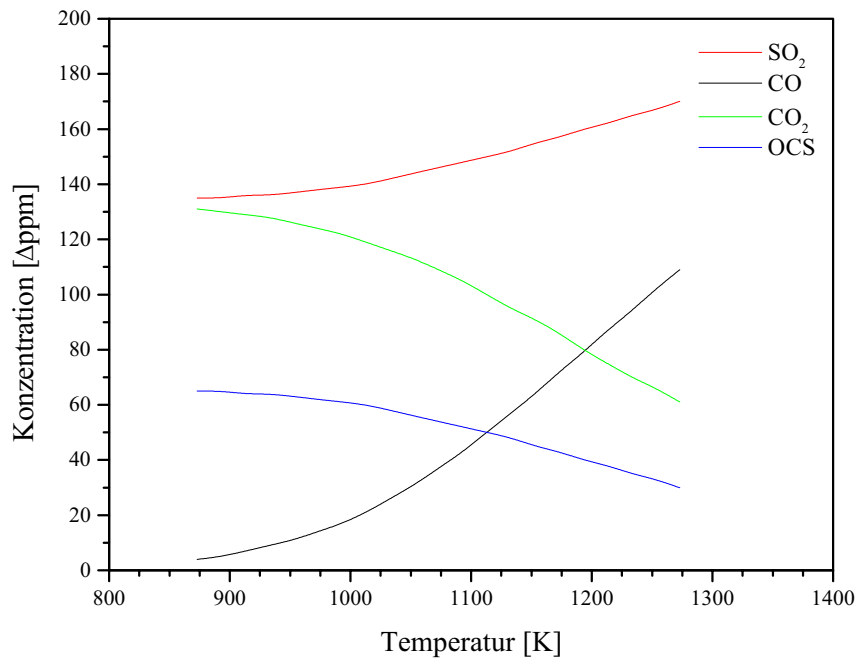
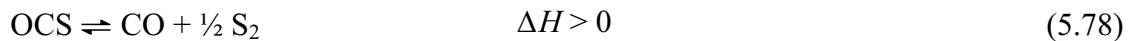
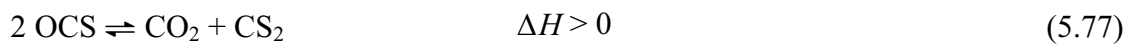
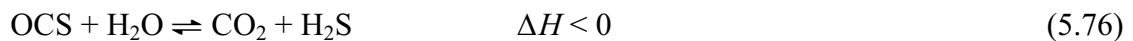


Abb. 5.62: Gaszusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht nach Gl. (5.75) in Abhängigkeit von der Temperatur.

(Rohgasgemisch bei $T_0 = 298 \text{ K}$: 200 ppm CO , 200 ppm SO_2 , Rest N_2)

Andere in der Literatur dokumentierte Möglichkeiten zur Darstellung von OCS können ausgeschlossen werden, da sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht auftreten. Dazu gehören die Laborsynthesen aus SO_2 und CH_4 , aus SO_2 und Koks, aus H_2S und HNCO (nur in Lösung) und das technische Verfahren aus CO und S [46].

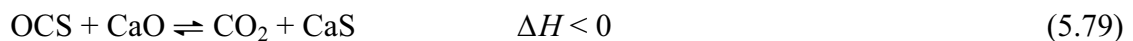
Der Bildung von Kohlenstoffoxidsulfid stehen verschiedene OCS -Senken gegenüber. Während die Hydrolyse in der Gasphase nach Gleichung (5.76) als äußerst langsam beschrieben wird ($E_A = 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ist die thermische Zersetzung gemäß Gleichung (5.77) bzw. (5.78) im betrachteten Temperaturbereich zunehmender wichtig [46].



Die Thermolyse nach Gl. (5.77) verläuft in Quarzgefäßen als heterogene Reaktion zweiter Ordnung, wobei Quarz als Katalysator wirkt; mit zunehmender Temperatur erfolgt die Zersetzung über die schnellere, homogene Gasphasenreaktion (5.78) [47,92,107,123].

Neben der Zersetzung von Kohlenstoffoxidsulfid muß auch die Einbindung in Calciumoxid berücksichtigt werden. Es ist jedoch keine Abschätzung möglich, welchen Umfang diese am Reaktionsgeschehen einnimmt.

Die Reaktion wird im technischen Maßstab zur Heißgasentschwefelung unter den reduzierenden Bedingungen der Kohlevergasung eingesetzt:



Im Temperaturbereich von 950 K bis 1550 K setzen sich die schwefelhaltigen Bestandteile der Kohle (FeS_2 , Thiophene, Arylsulfide, Arylthiole, aliphatische Thiole) nahezu ausschließlich zu H_2S und OCS als Schwefelverbindungen um [91]. Typische Konzentrationen von OCS liegen bei 0,01 Vol.-% [138].

Im Labormaßstab läßt sich der OCS-Gehalt bei 973 K im CaO-Festbett von 118 ppm auf 10–13 ppm reduzieren [112]. Yang und Chen bestimmten für die Einbindung in CaO-Partikel ($d_p = 1\text{--}5 \text{ mm}$) eine Aktivierungsenergie von $E_A = 18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [138]. Bei $c_{\text{OCS}} < 0,2 \text{ Vol.-%}$ ergibt sich – analog den Reaktionen von CaO mit SO_2 [7], NO [68] bzw. H_2S [136] – eine Kinetik erster Ordnung bezüglich OCS.

5.6 Einfluß von Schwefeldioxid auf andere Reaktionsprodukte

Für eine vergleichende Diskussion zum Einfluß von Schwefeldioxid auf die übrigen gasförmigen Reaktionsprodukte sind in der folgenden Abbildung (Abb. 5.63) die Konzentrations-Zeit-Profile der Abbildungen 5.1 und 5.55 für die einzelnen Komponenten gegenübergestellt.

Während für Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid kaum Unterschiede in den Kurven beobachtet werden, zeigt sich für die Stickstoff-Komponenten eine deutliche Abhängigkeit von SO_2 . Durch Zugabe von SO_2 verbessert sich die Entstickung des NO-haltigen Anström-gases um 29 %. Da es sich hierbei um eine Netto-Funktion aus NO-Reduktion und NO-Bildung handelt, kann das Ergebnis entweder auf eine erhöhte Menge an Reduktionsmittel oder auf eine verringerte Oxidation von HCN bzw. NH_3 zu NO zurückgeführt werden. Ersteres kommt besonders in Untersuchungen zur Entstickung und Entschwefelung von kohleverbrennenden Systemen zum Tragen, da SO_2 die Oxidation von CO inhibiert und damit die Menge des zur Verfügung stehenden Reduktionsmittels erhöht wird [23,39]. Wie Abbildung 5.63 zeigt, wird das in der vorliegenden Arbeit ausgewiesene Reduktionsmittel NH_3 nicht im Infrarot-Spektrum detektiert. Auf diese Beobachtung wird später in diesem Abschnitt eingegangen.

In Gegenwart von SO_2 wird deutlich mehr Cyanwasserstoff nachgewiesen als ohne SO_2 . Unter dem Gesichtspunkt der verbesserten Entstickung läßt sich dies, wie beschrieben, als mangelnde Oxidation zu NO verstehen. Analog dazu ist die Freisetzung der anderen Oxidationsprodukte (N_2O und HNCO) ebenfalls geringer. Untersuchungen von Jensen et al. wiesen in Gegenwart von Schwefeldioxid eine 66%ige HCN-Oxidation nach, während die Umsetzung im SO_2 -freien System nahezu 100 % betrug [70].

In Abbildung 5.64 ist die Bildung von Stickstoffmonoxid in einem NO-freien Reaktionssystem dargestellt. Unter diesen Betriebsbedingungen erkennt man deutlich die verminderte Oxidation von HCN zu NO.

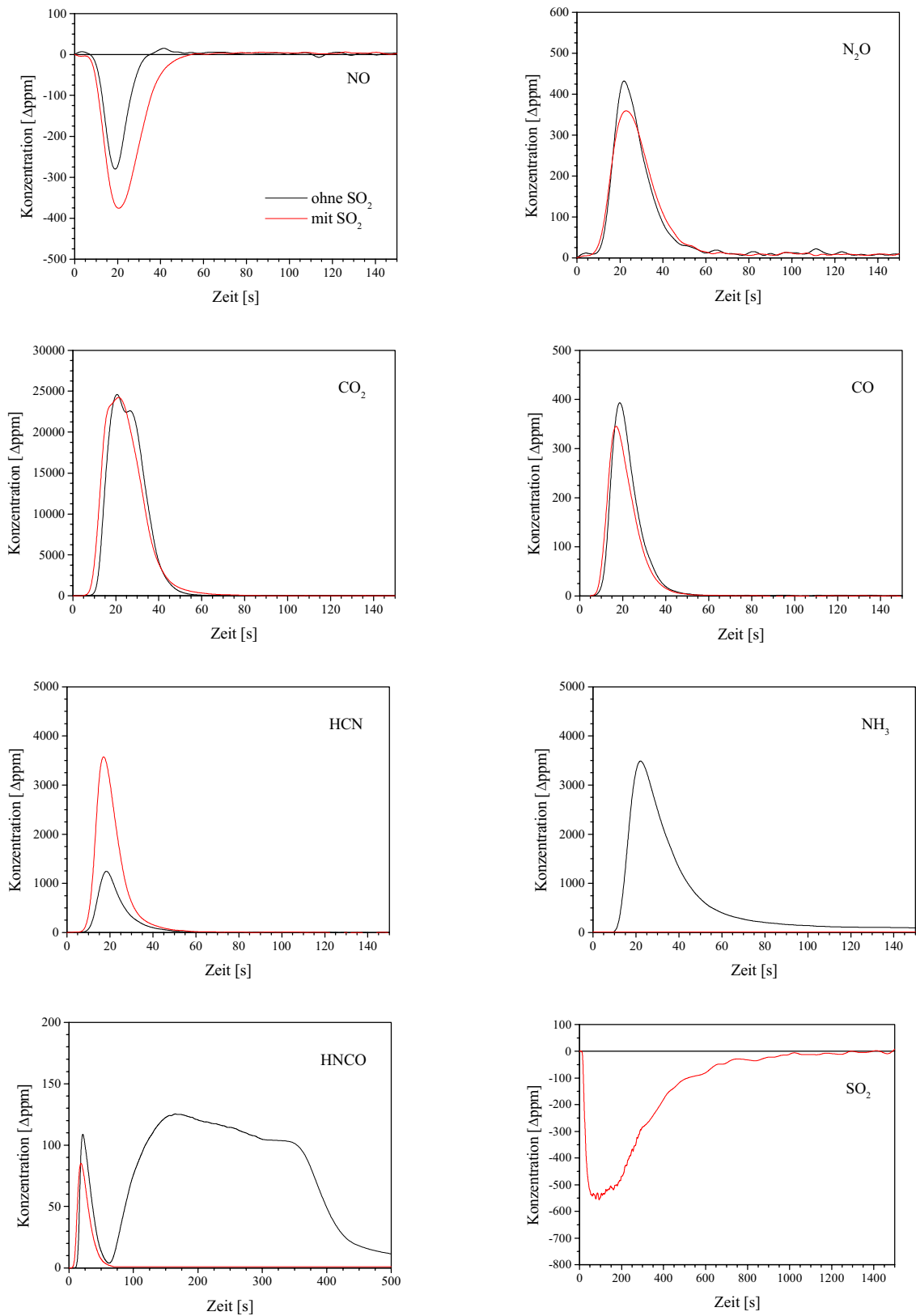


Abb. 5.63: Einfluß von Schwefeldioxid auf die Produktzusammensetzung in Gegenwart von NO.
(20 mg CaCN₂; 1000 ppm NO, 0 bzw. 1800 ppm SO₂, 4 Vol.-% O₂, 4 Vol.-% H₂O; 1173 K)

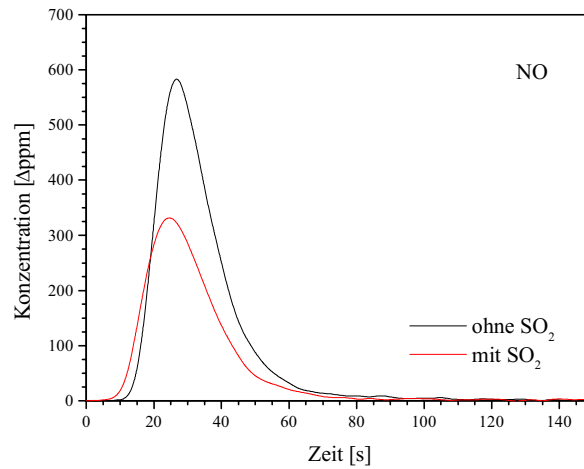


Abb. 5.64: Einfluß von Schwefeldioxid auf die Bildung von Stickstoffmonoxid.
(20 mg CaCN₂; 0 bzw. 1800 ppm SO₂, 4 Vol.-% O₂; 1173 K)

Die Einflußnahme von Schwefeldioxid auf das Reaktionsgeschehen erfolgt über eine veränderte Zusammensetzung des Radikalpools [23,128]:



Schwefeldioxid wirkt als Radikalsenke, so daß die für die Oxidationsreaktionen nötigen Radikalkonzentrationen erst bei höheren Temperaturen erreicht werden.

Das hat andererseits auch Folgen für die Reduzierung der NO-Konzentrationen. Der beschriebene positive Einfluß von SO₂ auf das Entstickungsergebnis beschränkt sich auf *wasserhaltige* Systeme, die Verbesserung durch SO₂ beträgt in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffkonzentration zwischen 17 % und 214 %.

In *wasserfreien* Reaktionssystemen, deren Wasseranteil sich auf die im Feststoff gebundene Feuchtigkeit beschränkt, wird der Radikalpool durch SO₂ dagegen soweit verringert, daß die Entstickung mangels NH- und NH₂-Radikalen um 33 % bis 47 % zurückgeht.

Durch die rasch erfolgende Einbindung von Schwefeldioxid als Calciumsulfat sinkt die Menge an Calciumoxid im Partikel. CaSO₄ hat verglichen mit CaO eine geringere katalytische Aktivität für die Oxidation von HCN bzw. NH₃ zu NO und N₂O [85,99]. Dies trägt zusätzlich zur verringerten Freisetzung der beiden Stickoxide bei.

In Gegenwart von Sauerstoff werden in SO₂-haltigen Systemen keine Ammoniak-Emissionen detektiert. Daß trotz mangelnden Ammoniak-Nachweises jedoch gute Entstickungsergebnisse erreicht werden, führt zu der Annahme, daß die Bildung von Ammoniak aus Calciumcyanamid und die nachfolgende Reduktion von NO durch NH₃ auch in Gegenwart von Schwefeldioxid unbeeinträchtigt ablaufen. Der freiwerdende Ammoniak wird dann jedoch in den kühleren Bereichen des Reaktors und des Leitungssystems absorbiert und kann daher nicht im FT-IR nachgewiesen werden. Die Einbindung kann in SO₂-haltigen Gasen unter oxidierenden Bedingungen als Ammoniumsulfat oder Ammoniumhydrogensulfat erfolgen:



Die Ausfällung dieser Substanzen aus der Gasphase ist ein in der Rauchgasreinigung bekanntes verfahrenstechnisches Problem, das bei mangelnder Temperierung abführender Rohrleitungen auftritt [19,89,125]. Sutton und Ziegler wiesen daraufhin, daß SCR-Verfahren aus diesem Grunde bei Temperaturen > 590 K durchgeführt werden sollten [125]. Lyon beschrieb die Ammonium-Salze in ihren unterschiedlichen Eigenschaften [89]: Beide Substanzen sind unterhalb 743 K thermisch stabil. (NH₄)₂SO₄ bildet ein feines weißes Pulver mit Korngrößen im Bereich 1–3 µm, das schwach sauer reagiert (pK_S(NH₄⁺) = 9,37). NH₄HSO₄ fällt als stark saure (pK_S(HSO₄⁻) = 1,8), farblose, viskose, klebrige Flüssigkeit aus, die zum Verstopfen von Leitungen führen kann.

Bei den hier beschriebenen Experimenten mit Calciumcyanamid waren der obere, kühle Reaktorteil und die ableitenden Teflonschläuche nach der Durchführung von Versuchen mit SO₂ von einer ebensolchen Flüssigkeit überzogen, die einen pH-Wert von 1,3 aufwies. Demnach war der freigesetzte Ammoniak als Ammoniumhydrogensulfat gebunden.

Für Isocyanensäure wird bei Versuchen mit schwefeldioxidhaltigem Anströmgas nicht der in Kapitel 5.2.4 beschriebene bimodale Verlauf registriert. Es läßt sich nur die schnelle Freisetzung von HNCO als Folgeprodukt von HCN in homogener Gasphasen-Reaktion beobachten, nicht aber die langsame Zersetzung von Calciumcyanamid via Cyanamid und Harnstoff zu HNCO und NH₃. Dies wird auf den pH-Wert des Systems zurückgeführt: Einerseits läuft die Hydrolyse von Cyanamid in saurem Milieu mit größerer Reaktionsge-

schwindigkeit ab [135], andererseits werden die Produkte NH_3 und HNCO sogleich dem Gasstrom entzogen: Ammoniak wird bei den moderaten Temperaturen des oberen Reaktorbereichs wie beschrieben als NH_4HSO_4 eingebunden, und Isocyanensäure wird sauer gelöst zu NH_4^+ und CO_2 [45].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Schwefeldioxid einen deutlichen Einfluß auf die Stickstoff-Komponenten des Reaktionssystems hat. Durch Eingriff in den Radikalpool wird die Oxidation von HCN zu NO vermindert und die Netto-Entstickung in Gegenwart von Wasser somit verbessert.

Unter den vorliegenden Betriebsbedingungen werden die Ammoniak-Emissionen zu Ammoniumhydrogensulfat absorbiert. Um mögliche verfahrenstechnische Beeinträchtigungen zu vermeiden, müßten die Rohrleitungen temperiert oder der Gasstrom nach Verlassen des Reaktors stark verdünnt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entstickung und Entschwefelung von simulierten Rauchgasen durch Calciumcyanamid (CaCN_2) untersucht. Dabei standen die Beschreibung der Reaktionspfade, ihre Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und der Einfluß makrokinetischer Phänomene im Vordergrund.

Die Versuche mit Calciumcyanamid erfolgten in einer Quarzsand-Wirbelschicht. Dazu wurde der Feststoff (Siebfraktionen zwischen 160 μm und 400 μm) diskontinuierlich in den Reaktor eingebracht, der mit wechselnden Gasmischungen aus 0 bzw. 1000 ppm NO, 0 bzw. 4 Vol.-% H_2O , 0 bis 10 Vol.-% O_2 , 0 bzw. 1800 ppm SO_2 in N_2 bei Temperaturen von 973 K bis 1173 K angeströmt wurde. Die Analytik der gasförmigen Produkte erfolgte mit Hilfe eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers. Bei der eingesetzten Substanz handelt es sich um einen unporösen Feststoff mit einer BET-Oberfläche von $5,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Der maximale Massenanteil von CaCN_2 im Feststoff beträgt in Abhängigkeit von der Siebfraktion 48–56 %. Die Substanz ist mit CaO , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Harnstoff und/oder Dicyandiamid verunreinigt.

Bei der Reaktion von Calciumcyanamid mit NO-haltigen Anströmgasen entstehen die gasförmigen Produkte N_2O , CO_2 , CO , HCN , NH_3 und HNCO . An die Phase einer NO-Abnahme gegenüber der Eingangskonzentration schließt sich in der Regel eine Phase der NO-Emission an. Die Konzentrations-Zeit-Profile der freigesetzten Gase sind zum Teil durch das Verweilzeitverhalten des Reaktorsystems überlagert. Für weiterführende, quantitative Betrachtungen sollte mit Hilfe der Laplace-Transformation eine Separierung der Antwort-Funktion in den Verweilzeit- und den Reaktions-Anteil vorgenommen werden.

Als festes Produkt entsteht CaO . Die weißen, im Wirbelbett sichtbaren Partikel sind etwas größer als die Eduktpartikel, was eine Aufweitung der inneren Struktur anzeigt. Sie wird durch die Freisetzung der gasförmigen Produkte von CaCN_2 und die Decarboxylierung von CaCO_3 hervorgerufen. Makrokinetisch läßt sich das System mit dem shrinking-core-Modell beschreiben. Es bildet sich eine feste Produktschicht aus CaO , die von den herantretenden und den gebildeten Gasen durch Porendiffusion überwunden werden muß.

Als Primärprodukte, die durch direkte Oxidation von CaCN_2 mit $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ entstehen, lassen sich CO , CO_2 , HCN und NH_3 identifizieren, wobei NH_3 mit etwas geringerer Anfangsgeschwindigkeit gebildet wird. CO_2 wird darüberhinaus durch Decarboxylierung aus CaCO_3 freigesetzt. Dies zeigt sich in der Bimodalität des CO_2 -Peaks, die bei tieferen Temperaturen (973 K) ausgeprägter ist, da die Decarboxylierung dann stark verlangsamt ist.

Die Abnahme von NO gegenüber der Eingangskonzentration entspricht der angestrebten Entstickung der simulierten Abgase. Als Reduktionsmittel fungiert, wie bereits in [69] formuliert, NH_3 bzw. die Radikale NH und NH_2 . Die NO -Reduktion läuft hauptsächlich im Partikel selbst ab. Parallel werden HCN und NH_3 im Partikel heterogen an CaO zu NO oxidiert. Diese NO -Bildung wird zunächst durch die NO -Reduktion überkompensiert, zumal nachströmender Ammoniak neu entstehendes NO reduziert. Durch die hohen NH_3 -Konzentrationen im Partikel werden NH_3 und HCN gegen oxidierende Spezies geschützt. Mit fortschreitender Reaktionszeit läßt die NH_3 -Bildung aus CaCN_2 nach, bis die NO -Bildung die NO -Reduktion übertrifft und eine Netto- NO -Freisetzung gemessen wird.

Zudem zeigen Versuche ohne CaCN_2 , daß NO das Hauptprodukt der homogenen HCN -Oxidation ist. Bei Anreicherung von CaO in der Wirbelschicht gehen die Entstickungsergebnisse wegen der heterogenen Oxidation von HCN und NH_3 an der äußeren Oberfläche der CaO -Partikel stark zurück. Das Wirbelbett muß daher regelmäßig erneuert werden.

Als Sekundärprodukte der CaCN_2 -Umsetzung entstehen HNCO und N_2O . Wie Versuche unter homogenen Bedingungen zeigen, sind beides Folgeprodukte der HCN -Oxidation. HNCO wird darüberhinaus – gemeinsam mit NH_3 – in einer zweiten, langsamen Reaktion freigesetzt. Es handelt sich um Produkte einer Folge von Hydrolyseschritten von CaCN_2 , das im oberen, kühleren Reaktorbereich haften bleibt und nicht in die Wirbelschicht gelangt. Diese Fehlerquelle erschwert die Bilanzierung der CaCN_2 -Umsetzung.

Neben der homogenen Bildung von N_2O aus HCN werden verschiedene andere N_2O -Quellen beobachtet: Hohe N_2O -Emissionen treten bei einem großen Zerteilungsgrad des eingesetzten Feststoffs, also einer großen äußeren Oberfläche auf. Das läßt, analog der Kohleverbrennung, auf eine Reaktion von NO mit oberflächengebundenem Stickstoff schließen. Zur Minimierung der N_2O -Emissionen sollten demnach möglichst große Partikel verwandt werden. Bei 973 K ist die Freisetzung von N_2O deutlich größer als die Freiset-

zung von HCN, das daher nicht als Vorläufer-Spezies in Frage kommt. Stattdessen wird die heterogene Oxidation von NH_3 durch NO an CaO angenommen.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Maximal-Emissionen von N_2O bzw. HCN betragen 715 ppm bzw. 6348 ppm. Damit entstehen diese beiden unerwünschten Nebenprodukte in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen in sehr hohen Konzentrationen.

Versuche zur homogenen Oxidation von HCN in Wirbelschicht und Leerrohr ergeben als Hauptprodukte NO und CO_2 . Daneben bilden sich N_2O , NO_2 und HNCO , in Abwesenheit von O_2 zusätzlich CO und NH_3 . Die Oxidation ist unter allen Reaktionsbedingungen nahezu vollständig (91–97 %). Es wird ein leichter Einfluß des Wirbelbetts auf N_2O und NO_2 nachgewiesen, deren Zerfall durch Quarzsand katalysiert wird. Zur Beschreibung der komplexen HCN-Oxidation wird ein Schema aus der Literatur herangezogen [42,84]. Zentrale Spezies der unterschiedlichen Reaktionspfade ist dabei das Isocyanat-Radikal.

Auch in Abwesenheit von HCN wird die Bildung geringer Mengen HNCO nachgewiesen. Nach der Zusammensetzung des Anströmgases muß es sich um eine Reaktion von NO , CO_2 und H_2O handeln, auf die es in der Literatur noch keine Hinweise gibt.

Bei Variation der Partikelgröße von CaCN_2 im Bereich 160–400 μm verbessert sich das Entstickungsergebnis mit zunehmender Korngröße. Dies wird einerseits auf die erhöhte Freisetzung von Ammoniak zurückgeführt, die durch steigende Wassergehalte in den größeren Partikeln bedingt ist. Das Wasser ist chemisch in Form von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebunden.

Andererseits haben kleinere Partikel eine geringere Gesamtreaktionszeit und bieten kürzere Diffusionswege im Korn, so daß der freiwerdende Ammoniak schneller den Feststoff verläßt und der stark oxidierenden Atmosphäre der Wirbelschicht ausgesetzt ist.

Durch Erhöhung der Betriebstemperatur zwischen 973 K und 1173 K verstärkt sich die Reduktion von NO , da durch einen größeren Gesamtumsatz mehr Ammoniak gebildet wird. Darüberhinaus steigen die Radikalkonzentrationen an. Es ist möglich, daß durch Steigerung der Betriebstemperatur eine weitere Reduzierung der NO -Emissionen erreicht werden kann.

Durch Zumischen von 4 Vol.-% Wasser verschiebt sich die Produktzusammensetzung zugunsten von N_2O und NH_3 , wodurch bessere Entstickungsergebnisse erzielt werden. Ins-

gesamt wird die Reaktion verlangsamt, da Wasser den Sinterungsprozeß von CaO fördert und so den Transport der Gase durch die Produktschicht behindert [8].

Durch Zugabe von Sauerstoff bzw. durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration verschlechtert sich die Entstickung, da Ammoniak zunehmend oxidiert wird und nicht als Reduktionsmittel zur Verfügung steht. Die Oxidation führt hauptsächlich zu molekularem Stickstoff. In Abwesenheit von Sauerstoff tritt eine Verbreiterung der Konzentrations-Zeit-Profile auf, die auf eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit hinweist.

Insgesamt wird das System somit von einem Zusammenwirken von Mikrokinetik (Einfluß von Temperatur und Sauerstoff) und Makrokinetik (Einfluß von Partikelgröße und Wasser) bestimmt. Die maximale Entstickung wird durch 4 Vol.-% H₂O, 0 Vol.-% O₂ bei 1173 K mit der Siebfraktion 315–400 µm erreicht. Sie beträgt 55 %.

Bei der Einbindung von SO₂ bildet sich CaSO₃, in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt anschließend die Oxidation zu CaSO₄. 4–5 % des Schwefeldioxids werden in homogener Reaktion zu SO₃ oxidiert, das sich direkt mit CaO zu CaSO₄ umsetzt. Die negativ verlaufenden Konzentrations-Zeit-Profile von SO₂ sind gegenüber den anderen Reaktionsprodukten deutlich verbreitert: Zum einen ist die Gesamtreaktionszeit größer, weil die Menge des zur Verfügung stehenden Calciumoxids größer ist als die Menge an CaCN₂. Zum anderen stellt die Produktschicht aus CaSO₃ bzw. CaSO₄ einen erheblichen Transportwiderstand für zum Feststoffkern diffundierendes SO₂ dar. CaSO₃ hat das 1,7 fache und CaSO₄ das 2,7 fache Molvolumen von CaO [25,56]. Die Porenverstopfung führt dazu, daß die maximale Entschwefelung in Gegenwart von Sauerstoff (CaSO₄-Bildung) nur 30–40 % der Werte ohne Sauerstoff (CaSO₃-Bildung) beträgt.

Während für die Einbindung von SO₂ mit O₂ keine einheitliche Abhängigkeit von der Temperatur nachgewiesen wird, verschlechtert sich die integrale Entschwefelung ohne O₂ mit zunehmender Temperatur, da CaSO₃ thermisch instabil wird [66]. Die maximale Einbindung von SO₂ steigt dagegen.

Die Zugabe von Wasser zum SO₂-haltigen System bleibt in Gegenwart von O₂ ohne Einfluß, da die beschriebene Transporthemmung durch CaSO₄ das Reaktionsgeschehen bestimmt. In Abwesenheit von O₂ verbessert sich die Entschwefelung durch Zumischen von Wasser, da die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird [54]. NO vermindert die SO₂-Einbindung, da es in Konkurrenz zu SO₂ stark an CaO adsorbiert.

Die maximale Entschwefelung wird durch 0 Vol.-% NO, 4 Vol.-% H₂O, 0 Vol.-% O₂ bei 1173 K erreicht. Sie beträgt 97 %.

In Gegenwart von SO₂ geht die Oxidation von NH₃ und HCN zu NO zurück, da SO₂ als Radikalsenke wirkt und CaSO₃ bzw. CaSO₄ schlechtere Oxidationskatalysatoren sind als CaO. Dies führt bei gleichzeitiger Anwesenheit von 4 Vol.-% Wasser dazu, daß die Entstickung um bis zu 214 % besser wird verglichen mit Reaktionssystemen ohne SO₂. In Abwesenheit von Wasser werden die ohnehin geringen Radikalkonzentrationen dagegen so stark gesenkt, daß die Entstickung um bis zu 47 % zurückgeht. Der direkte Nachweis von NH₃ im FT-IR-Spektrum unterbleibt bei Versuchen mit SO₂, da es in den kühleren Bereichen der Versuchsanlage als NH₄HSO₄ absorbiert wird. Die stark saure, farblose, viskose Flüssigkeit kleidet den oberen Reaktorbereich und die abführenden Schläuche aus.

In SO₂-haltigen, O₂-freien Reaktionssystemen wird Kohlenstoffoxidsulfid (OCS) in Spuren von bis zu 3 ppm nachgewiesen. Es entsteht durch Reaktion von CO und SO₂.

Mit den vorliegenden Ergebnissen ist die Charakterisierung des Reaktionssystems der Entstickung und Entschwefelung durch Calciumcyanamid nahezu abgeschlossen.

Untersuchungen bei höheren als den hier möglichen Temperaturen und die Berücksichtigung des Einflusses der Sauerstoffkonzentration und der Korngröße auf die Entschwefelung können die Erkenntnisgewinnung vervollständigen.

Bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration wird, analog den Ergebnissen von Fieldes et al. [34], eine Verschlechterung der Entschwefelung erwartet, da die diffusionshemmende Produktschicht mit größerer Geschwindigkeit und weiter außen im Partikel liegend aufgebaut würde. Der Einsatz kleinerer Partikel sollte sowohl bei der maximalen Entschwefelung als auch bei den integralen Werten zu besseren Ergebnissen führen, da die äußere Oberfläche steigt und die Diffusionswege im Partikel sinken [81,117].

Untersucht man in einem nächsten Schritt Calciumcyanamid-Partikel mit definiertem Zusatz von elementarem Kohlenstoff, so kann der Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen zu klaren Aussagen über den Einfluß des Kohlenstoffs und damit über das Reaktionsverhalten von Kalkstickstoff führen.

7. Literatur

1. Åmand, L.-E.; Leckner, B.; Andersson, S.:
Formation of N₂O in circulating fluidized bed boilers
Energy & Fuels, **5** (1991), S. 815–823
2. Anderson, C.; Anderson, P.; Galwey, A.K.:
Surface textural changes during reaction of CaCO₃ crystals with SO₂ and O₂ (air):
1. Small crystals, 670–1070K
Fuel, **74** (1995), 7, S. 1018–1023
3. Andrei, M.A.; Sarofim, A.F.; Beer, J.M.:
Time-resolved burnout of coal particles in a fluidized bed
Comb. Flame, **61** (1985), S. 17–27
4. Armitage, J.W., Cullis, C.F.:
Studies of the reaction between NO₂ and SO₂
Comb. Flame, **16** (1971), S. 125–130
5. Arutyunov, V.S.; Basevich, V.Y.; Vedeneev, V.I.; Ushakov, V.A.; Chernysheva, A.V.:
Kinetics of SO₂ reduction. II. Reduction by CO
Kinet. Catal., **30** (1990), 5, S. 919–924
6. Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.:
Chemische Reaktionstechnik
Georg Thieme Verlag Stuttgart New York (1992), 2. Auflage
7. Borgwardt, R.H.:
Kinetics of the reaction of SO₂ with calcined limestone
Environ. Sci. Technol., **4** (1970), 1, S. 59–63
8. Borgwardt, R.H.:
Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide
Ind. Eng. Chem. Res., **28** (1989), S. 493–500
9. Borgwardt, R.H.; Bruce, K.R.:
Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO₂
AIChE J., **32** (1986), 2, S. 239–246
10. Borgwardt, R.H.; Bruce, K.R.; Blake, J.:
An investigation of product-layer diffusivity for CaO sulfation
Ind. Eng. Chem. Res., **26** (1987), S. 1993–1998
11. Bundesimmissionsschutzgesetz:
Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge – BImSchG, Neufassung vom 14.05.1990
12. Bundesimmissionsschutzgesetz:
Verordnung über Großfeuerungsanlagen – 13. BImSchV, inkraftgetreten am 01.07.1983
13. Bundesimmissionsschutzgesetz:
Verordnung über Immissionswerte – 22. BImSchV, inkraftgetreten am 01.12.1993
14. Bundesimmissionsschutzgesetz:
Verordnung über Kleinfeuerungsanlagen – 1. BImSchV, inkraftgetreten am 01.10.1988

15. Bundesimmissionsschutzgesetz:
Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe – 17. BImSchV, inkraftgetreten am 01.12.1990
16. Burdett, N.A.:
The inhibition of the limestone sulphation process during fluidized bed combustion – a theoretical approach
J. Inst. Energ., **56** (1983), 429, S. 198–208
17. Calis, H.P.; Oudshoorn, O.L.; Gerritsen, A.W.; Jansen, K.J.C.; van den Bleek, C.M.; van Bekkum, H.:
Anwendung von Zeolithen bei der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x in Industrieabgasen
Chem.-Ing.-Tech., **67** (1995), 6, S. 777–780
18. Caton, J.A.; Siebers, D.L.:
Comparison of NO removal by cyanuric acid and by ammonia
Comb. Sci. Technol., **65** (1989), S. 277–293
19. Cho, S.M.:
Properly apply selective catalytic reduction for NO_x removal
Chem. Eng. Prog., **90** (1994), S. 39–45
20. Cooper, W.F.; Park, J.; Hershberger, J.F.:
Product channel dynamics of the cyanato radical and nitric oxide reaction
J. Phys. Chem., **97** (1993), S. 3283–3290
21. Crutzen, P.:
The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere
Geophys. Res. Lett., **3** (1976), 2, S. 73–76
22. Cullis, C.F.; Henson, R.M.; Trimm, D.L.:
The kinetics of the homogeneous gaseous oxidation of SO₂
Proc. Roy. Soc. London, part A, **295** (1966), S. 72–83
23. Dam-Johansen, K.; Åmand, L.-E.; Leckner, B.:
Influence of SO₂ on the NO/N₂O chemistry in fluidized bed combustion
2. Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments
Fuel, **72** (1993), 4, S. 565–571
24. Dam-Johansen, K.; Østergaard, K.:
High-temperature reaction between SO₂ and limestone: I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and pilot plant
Chem. Eng. Sci., **46** (1991), 3, S. 827–837
25. Dam-Johansen, K.; Østergaard, K.:
High-temperature reaction between SO₂ and limestone: II. An improved experimental basis for a mathematical model
Chem. Eng. Sci., **46** (1991), 3, S. 839–845
26. Dam-Johansen, K.; Østergaard, K.:
High-temperature reaction between SO₂ and limestone: IV. A discussion of chemical reaction mechanisms and kinetics
Chem. Eng. Sci., **46** (1991), 3, S. 855–859
27. Davidson, J.F.; Harrison, D.:
Fluidized Particles
Cambridge University Press, Cambridge (1963)
28. Dekant, W.; Vamvakas, S.:
Toxikologie für Chemiker und Biologen
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin Oxford (1994)
29. De Soete, G.G.:
Heterogeneous N₂O and NO formation from bound N-atoms during coal char combustion
23rd Int. Symp. on Comb. (1990), S. 1257–1264

30. Eberst, A.:
Untersuchungen zur Reduktion von Stickstoffmonoxid mit technischem Kalkstickstoff
Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover (1990)
31. Eberst, A.:
Untersuchungen zur Simultanabscheidung von Stickstoffmonoxid und Schwefeldioxid mit technischem Kalkstickstoff aus Rauchgasen
Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover (1993)
32. Erath, R.:
Rauchgasreinigung nach BF/Uhde
Chemie-Technik, (1989), 12, S. 17–23
33. Ergun, S.:
Fluid flow through packed columns
Chem. Engng. Prog., **48** (1952), 2, S. 89–94
34. Fieldes, R.B.; Burdett, N.A.; Davidson, J.F.:
Reaction of SO₂ with limestone particles: The influence of SO₃
Trans. IChemE, **57** (1979), S. 276–280
35. Fitzer, E.; Fritz, W.; Emig, G.:
Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik
Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1995), 4. Auflage
36. Franck, H.H.; Meppen, B.:
The reaction of calciumcyanamide with carbon dioxide at high temperatures
Z. ang. Ch., **43** (1930), S. 726–732
37. Fritz, W.; Kern, H.:
Reinigung von Abgasen
Vogel Buchverlag, Würzburg (1992)
38. Fritz, U.; Meyer-Pittroff, R.:
Das SNCR-Verfahren mit verschiedenen Verfahrenshilfsstoffen unter Minimierung der Sekundäremissionen NH₃ und N₂O
Chem.-Ing.-Tech., **65** (1993), 11, S. 1348–1350
39. Furusawa, T.; Koyama, M.; Tsujimura, M.:
NO reduction by CO over calcined limestone enhanced by simultaneous sulphur retention
Fuel, **64** (1985), 413–415
40. Gavin, D.G.; Dorrington, M.A.:
Factors in the conversion of fuel nitrogen to nitric and nitrous oxides during fluidised bed combustion
Int. Conf. Coal Sci., Newcastle, UK (1991), S. 347–350
41. Glarborg, P.; Kristensen, P.G.; Jensen, S.H.; Dam-Johansen, K.:
A flow reactor study of HNCO oxidation chemistry
Comb. Flame, **98** (1994), S. 241–258
42. Glarborg, P.; Miller, J.A.:
Mechanism and modeling of HCN oxidation in a flow reactor
Comb. Flame, **99** (1994), S. 475–483
43. Glarborg, P.; Miller, J.A.; Kee, R.J.:
Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors
Comb. Flame, **65** (1986), 2, S. 177–202
44. Gmelin-Online:
Handbuch der anorganischen Chemie
Calciumcyanamid
45. ibd.: Isocyansäure
46. ibd.: Kohlenoxidsulfid

47. ibd.: Kohlenstoff
48. ibd.: Melamin
49. ibd.: Stickstoffoxid
50. Goel, S.K.; Morihara, A.; Tullin, C.L.; Sarofim, A.F.:
Effect of NO and O₂ concentration on N₂O formation during coal combustion in a fluidized-bed combustor: Modeling results
25th Symp. on Comb. (1994), S. 1051–1059
51. Griesel, H.; Postel, H.:
Einführung in die Analysis 2
Schroedel Verlag/Schöningh Verlag (1991), S. 162
52. Grimsberg, M.:
Formation of nitrogen oxides during combustion
Licentiate Thesis, Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden (1990)
53. Griwatz, I.:
Kinetik und NO-Bildung bei der Wirbelschichtverbrennung von einzelnen Koksteilchen
Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover (1993)
54. Hajaligol, M.R.; Longwell, J.P.; Sarofim, A.F.:
Analysis and modeling of the direct sulfation of CaCO₃
Ind. Eng. Chem. Res., **27** (1988), S. 2203–2210
55. Hansen, P.F.B.; Dam-Johansen, K.; Bank, L.H.; Østergaard, K.:
Sulfur retention on limestone under fluidized bed combustion conditions – an experimental study
11th Int. Conf. FBC, **1** (1991), S. 73–82
56. Hansen, P.F.B.; Dam-Johansen, K.; Johnsson, J.E.; Hulgaard, T.:
Catalytic reduction of NO and N₂O on limestone during sulfur capture under FBC conditions
Chem. Eng. Sci., **47** (1992), 9–11, S. 2419–2424
57. Hanst, P.; Spiller, D.; Watts, J.; Spence, J.; Miller, M.:
Infrared measurements of fluorocarbons, CCl₄, OCS and other atmospheric trace gases
J. APCA, **25** (1975), 12, S. 1220–1226
58. Hayhurst, A.N.; Lawrence, A.D.:
The effect of solid CaO on the production of NO_x and N₂O in fluidized bed combustors: Studies using pyridine as a prototypical nitrogenous fuel
Comb. Flame, **105** (1996), S. 511–527
59. Heintz, A.; Reinhardt, G.:
Chemie und Umwelt
Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig Wiesbaden (1991)
60. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.:
Spektroskopische Methoden in der organische Chemie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York (1987)
61. Hollemann, N.F.; Wiberg, N.:
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Walter de Gruyter-Verlag, Berlin (1995)
62. Hulgaard, T.; Dam-Johansen, K.:
Homogeneous N₂O formation and destruction under combustion conditions
AIChE J., **39** (1993), 8, S. 1342–1354
63. Hulgaard, T.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K.:
Homogeneous formation and destruction of N₂O at fluidized bed combustion conditions
11th Int. Conf. FBC, **2** (1991), S. 991–998
64. Iisa, K.; Salokoski, P.; Hupa, M.:

Heterogeneous formation and destruction of nitrous oxide under fluidized bed combustion conditions
11th Int. Conf. FBC, **2** (1991), S. 1027–1033

65. Iisa, K.; Tullin, C.; Hupa, M.:
Simultaneous sulfation and recarbonation of calcined limestone under PBC conditions
11th Int. Conf. FBC, **1** (1991), S. 83–90

66. Iribarne, A.P.; Iribarne, J.V.; Anthony, E.J.:
Reactivity of calcium sulfate from FBC systems
Fuel, **76** (1997), 4, S. 321–327

67. Jakubith, M.:
Chemische Verfahrenstechnik
Wiley-VCH Weinheim (1991)

68. James, N.J.; Hughes, R.:
Rates of NO_x absorption in calcined limestones and dolomites
Environ. Sci. Technol., **11** (1977), 13, S. 1191–1194

69. Jänisch, N.:
FT-IR-Online-Analyse der Reaktionsprodukte von Calciumcyanamid mit Gasgemischen aus Wasser, Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoff
Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover (1994)

70. Jensen, A.; Johnsson, J.E.; Dam-Johansen, K.:
Formation of NO and N₂O from heterogeneous oxidation of HCN at FBC conditions
13th Int. Conf. on FBC, **1** (1993), S. 447–454

71. Kagann, R.H.:
Infrared absorption intensities for OCS
J. Mol. Spec., **94** (1982), S. 192–198

72. Karl, U.; Schleef, H.-J.; Sasse, H.; Rentz, O.:
Luftreinhaltung in der Bundesrepublik Deutschland
EntsorgungsPraxis, **12** (1997), S. 36–42

73. Kasaoka, S.; Sasaoka, E.; Ozaki, A.:
Basic study on low nitrogen oxide (NO_x) combustion of coal. Catalysis of coal ash on the reaction of nitric oxide, hydrogen cyanide, and ammonia formed.
Nenryo Kyokaishi, **61** (1982), 61, S. 1086–1095

74. Kasten, W.:
Prozeß-FT-IR: Ein optisches Meßverfahren für die schnelle Multikomponenten-Analyse in der Verfahrensüberwachung
Chem.-Ing.-Tech., **65** (1993), 8, S. 943–945

75. Kazarnovskii, S.N.; Malkina, N.I.:
Mechanism of the reactions occurring during the heat treatment of urea under the pressure of the gases formed
J. Appl. Chem. USSR, **31** (1958), S. 439–444

76. Khan, T.; Lee, Y.Y.; Brown, R.A.:
Homogeneous phase formation of N₂O from HCN in a CFB combustor
13th Int. Conf. FBC, **1** (1993), S. 441–446

77. Kilpinen, P.; Hupa, M.:
Homogeneous N₂O chemistry at FBC conditions: A kinetic modeling study
Comb. Flame, **85** (1991), S. 94–104

78. Koebel, M.; Elsener, M.:
Entstickung von Abgasen nach dem SNCR-Verfahren: Ammoniak oder Harnstoff als Reduktionsmittel?
Chem.-Ing.-Tech., **64** (1992), 10, S. 934–937

79. Kösters, M.:
Untersuchung zur Kinetik der heterogenen Reaktion bei der NO-Reduktion mit technischem Kalkstickstoff

Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover (1993)

80. Kunii, D.; Levenspiel, O.:

Fluidization Engineering

John Wiley and Sons, Inc., New York – London – Sydney – Toronto (1968)

81. Leckner, Bo:

Fluidized bed combustion: Mixing and pollutant limitation

Prog. Energy Comb., **24** (1998), S. 31–61

82. Lee, Y.Y.; Sekthira, A.; Wong, C.M.:

The effects of calcined limestones on the $\text{NH}_3\text{-NO-O}_2$ -reaction

8th Int. Conf. on FBC (1985), S. 1208–1218

83. Levenspiel, O.:

Chemical reaction engineering

John Wiley and Sons, Inc., New York – London – Sydney – Toronto (1972)

84. Lin, M.C.; He, Y.; Melius, C.F.:

Implications of the $\text{HCN}\rightarrow\text{HNC}$ process to high-temperature N-containing fuel chemistry

Int. J. Chem. Kin., **24** (1992), S. 1103–1107

85. Lin, W.; Svoboda, K.; van den Bleek, C.M.:

Sulfur capture and its interactions with NO_x emissions in FBC of coal: General analytical model based on particle gas-solid reactions

Chem. Eng. Sci., **47** (1992), 9–11, S. 2425–2430

86. LINDE AG:

Betriebsgase und Gasversorgung für die Meßtechnik

Werksgruppe Technische Gase, Anwendung Sondergase, Unterschleißheim; unveröffentl. (09/1991)

87. Lyngfeldt, A.; Leckner, B.:

Sulphur capture in fluidized-bed combustors: Temperature dependence and lime conversion

J. Inst. Energy, **62** (1989), 450, S. 62–72

88. Lyngfeldt, A.; Leckner, B.:

Sulphur capture in fluidized-bed boilers: Re-emission of SO_2 due to reduction of CaSO_4

Chem. Eng. Sci., **44** (1989), 2, S. 207–213

89. Lyon, R.K.:

Thermal DeNO_x

Environ. Sci. Technol., **21** (1987), 3, S. 231–236

90. Lyon, R.K.; Cole, J.A.:

A reexamination of the Rapre NO_x process

Comb. Flame, **82** (1990), S. 435–443

91. Ma, R.P.; Felder, R.M.; Ferrell, J.K.:

Evolution of H_2S in a fluidized bed coal gasification reactor

Ind. Eng. Chem. Res., **28** (1989), S. 27–33

92. Madon, H.N.; Strickland-Constable, R.F.:

Production of carbon disulfide

Ind. Eng. Chem., **50** (1958), 8, S. 1189–1192

93. Mann, M.D.; Collings, M.E.; Botros, P.E.:

N_2O emissions in FBC: Fundamental chemistry and combustion testing

Prog. Energy Comb. Sci., **18** (1992), S. 447–461

94. Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik München

PAN 2121689 DE (1991/1993)

95. May, H.:

Pyrolysis of melamin

- J. Appl. Chem., **9** (1959), S. 340–344
96. Menig, H.:
Abgasentschwefelung und -entstickung
Deutscher Fachschriftenverlag (1987)
97. Mertens, J.D.; Dean, A.J.; Hanson, R.K.; Bowman, C.T.:
A shock tube study of reactions of NCO with oxygen atom and nitrogen oxide using NCO laser absorption
24th Int. Symp. Comb., (1992), S. 701–710
98. Mertschenk, B.; Bornemann, H.; Rust, U.; Schneider, J.-C.; Wittmann, H.; Gloxhuber, C.:
Arbeitsmedizinische Untersuchungen an Kollektiven von Beschäftigten einer Kalkstickstoff-Fabrik
Zbl. Arbeitsmed.-Arbeitsssch.-Proph.-Erg., **41** (1991), S. 107–119
99. Miettinen, H.; Strömberg, D.; Lindquist, O.:
The influence of some oxide and sulphate surfaces on N₂O decomposition
11th Int. Conf. FBC, **2** (1991), S. 999–1003
100. Miller, J.A.; Bowman, C.T.:
Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion
Prog. Energ. Comb. Sci., **15** (1989), S. 287–338
101. Miller, J.A.; Bowman, C.T.:
Kinetic modeling of the reduction of nitric oxide in combustion products by isocyanic acid
Int. J. Chem. Kinet., **23** (1991), S. 289–313
102. Mori, S.; Wen, C.Y.:
Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds
AIChE J., **21** (1975), 1, S. 109–115
103. Moritomi, H.; Suzuki, Y.; Kido, N.; Ogisu, Y.:
NO_x formation mechanism of circulating fluidized bed combustion
11th Int. Conf. FBC, **2** (1991), S. 1005–1011
104. Muzio, L.J.; Quartucy, G.C.:
Implementing NO_x control: research to application
Prog. Energy Combust. Sci., **23** (1997), S. 233–266
105. Nelson, P.F.; Haynes, B.S.:
Hydrocarbon-NO_x interactions at low temperatures: I. Conversion of NO to NO₂ promoted by propane and the formation of HNCO
25th Symp. on Comb., (1994), S. 1003–1010
106. Newby, R.A.; Keairns, D.L.:
FBC sulfur removal – do we know enough?
11th Int. Conf. FBC, **1** (1991), S. 65–71
107. Partington, J.R.; Neville, H.H.:
The thermal decomposition of carbonyl sulphide
J. Chem. Soc., (keine Bandzählung), (1951), S. 1230–1237
108. Paur, H.-R.; Jordan, S.; Mätzing, H.:
Abluftreinigung durch Elektronenbestrahlung
Chem.-Ing.-Tech., **62** (1990), 4, S. 321–323
109. Perry, R.A.; Siebers, D.L.:
Rapid reduction of nitrogen oxides in exhaust gas streams
Nature, **324** (1986), 18/25, S. 657–658
110. Philipp, E.; Verbeek, B.:
Ökologie
Schroedel Verlag, Hannover (1998)
111. Pinchbeck, P.H.; Popper, F.:

Chem. Engng. Sci., **6** (1956), S. 57ff.

112. Proy, G.:

Entschwefelung heißer reduzierender Gase mit Metalloxiden

Glückauf-Forschungshefte, **43** (1982), 3, S. 105–114

113. Regen, O.:

Chemisch-technische Stoffwerte

Verlag Harri Deusch, (1987), S. 172–173

114. Ritzka, Y.:

Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Holz- und Spanplattenproben mit einer TGA-FTIR-Kopplung

Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover (1998)

115. Rotzoll, G.:

Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen

Vorlesung am FB Chemie, Universität Hannover (1993)

116. Schmidt, A.:

Herstellung von Melamin aus Harnstoff bei Atmosphärendruck

Chemie-Ing.-Techn., **38** (1966), S. 1140–1144

117. Schultes, M.:

Abgasreinigung

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1996)

118. Shimizu, Ta.; Ishizu, K.; Kobayashi, S.; Kimura, S.; Shimizu, To.; Inagaki, M.:

Hydrolysis and oxidation of HCN over limestone under FBC conditions

Energy & Fuels, **7** (1993), S. 645–647

119. Siebers, D.L.; Caton, J.A.:

Removal of NO from exhaust gas with Cyanuric Acid

Comb. Flame, **79** (1990), S. 31–46

120. Siebert, H.:

Anorganische und Allgemeine Chemie, Band VII: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie

Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York (1966)

121. SKW Trostberg AG

Produktinformation „Technischer Kalkstickstoff“

122. SKW Trostberg AG

PAN 1004832 DE (1990)

123. Stock, A.; Siecke, W.; Pohland, E.:

Die Zersetzung des Kohlenoxysulfids in der Wärme

Ber. Deut. Chem. Ges., **57** (1924), S. 719–735

124. Stockholms Superfosfat Fabriks A.B.

D.P. 414425 (1924/25), C. 1925 II 1215

125. Sutton, W.M.; Ziegler, E.N.:

NO_x control strategies and legislation

Intern. J. Environ. Stud., **52** (1997), S. 207–241

126. Tsang, W.:

Chemical kinetic data base for propellant combustion. II. Reactions involving cyanogen, cyanato, and isocyanic acid.

Phys. Chem. Ref. Data, **21** (1992), S. 753–791

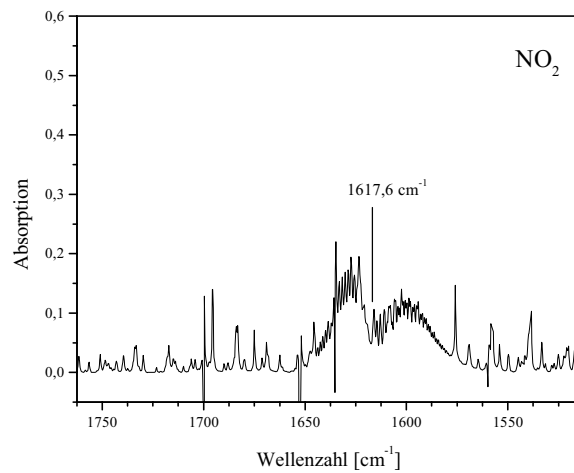
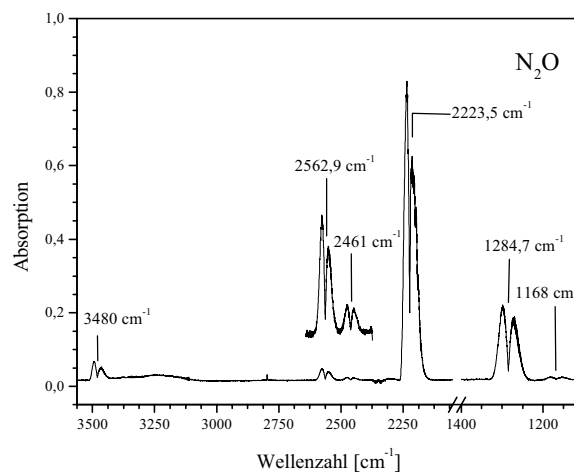
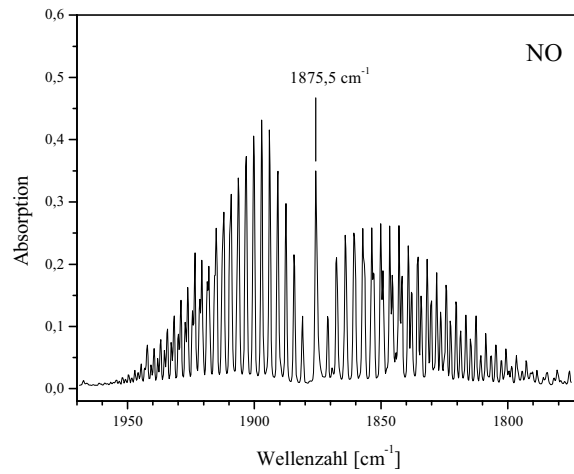
127. Tsujimura, M.; Furusawa, T.; Kunii, D.:
Catalytic reduction of NO by CO over calcined limestone
J. Chem. Eng. Jap., **16** (1983), 2, S. 132–136
128. Tullin, C.J.:
Emissions of N₂O and NO from single particles of coal under fluidising bed combustion conditions
Dissertation, Department of Inorganic Chemistry, Göteborg (1995)
129. Umweltbundesamt:
Daten zur Umwelt, Der Zustand der Umwelt in Deutschland
Erich Schmidt Verlag, Berlin (1997)
130. Vonderbank, R.S.; Schiewer, S.:
Modellierung paralleler Calcinierung und Sulfatierung von CaCO₃-Partikeln
Chem.-Ing.-Tech., **65** (1993), 3, S. 321–323
131. Wark, M.; Brückner, A.; Liese, T.; Grünert, W.:
Selektive katalytische Reduktion von NO durch NH₃ an vanadyl-ausgetauschten ZSM-5-Zeolithen
Chem. Tech., **49** (1997), 3, S. 97–100
132. Wellhöner, H.:
Toxikologie für Chemiker
Vorlesung am FB Chemie, Universität Hannover (1994)
133. Wen, C.Y.; Yu, Y.H.:
A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity
AIChE J., **12** (1966), 3, S. 610–612
134. Wendt, J.O.L.; Sternling, C.V.:
Catalysis of SO₂ oxidation by nitrogen oxides
Comb. Flame, **21** (1973), S. 387–390
135. Werner, A.:
The constitution of carbamids. Part II: The relation von cyanamide to urea
J. Chem. Soc., **107** (1915), S. 715–728
136. Westmoreland, P.R.; Gibson, J.B.; Harrison, D.P.:
Comparative kinetics of high-temperature reaction between H₂S and selected metal oxides
Environm. Sci. Technol., **11** (1977), S. 488–491
137. Williams, A.; Pourkashanian, M.; Jones, J.M.; Rowland, L.:
A review of NO_x formation and reduction mechanisms in combustion systems, with particular reference to coal
J. Inst. Energ., **70** (1997), S. 102–113
138. Yang, R.T.; Chen, J.M.:
Kinetics of desulfurization of hot fuel gas with CaO. Reaction between OCS and CaO
Environ. Sci. Technol., **13** (1979), 5, S. 549–553
139. Yasudo, K.:
Preparation of pure calcium cyanamide
Technol. Rep. Tohoku Univ., **4** (1924), 3, S. 43–48
140. Yates, J.G.:
Fundamentals of fluidized-bed chemical processes
Butterworths Monographs in Chemical Engineering (1983), S. 5–9

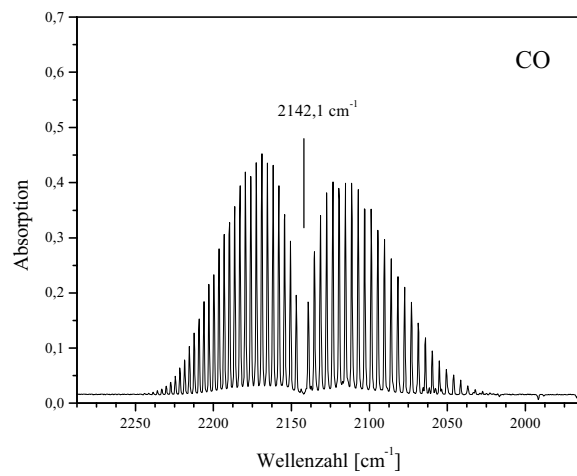
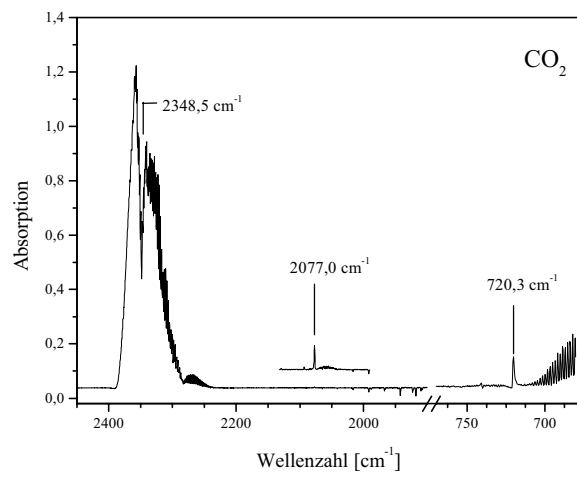
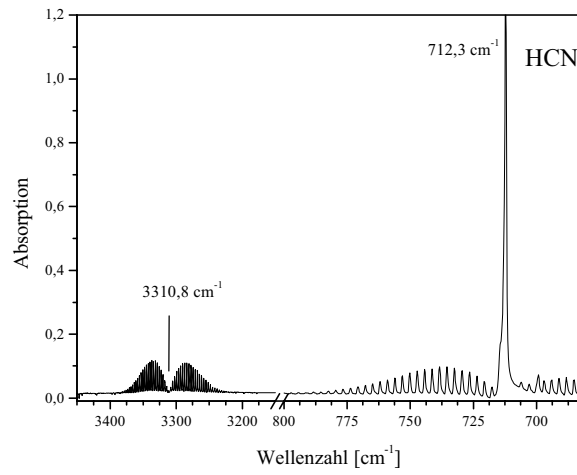
8. Symbolverzeichnis

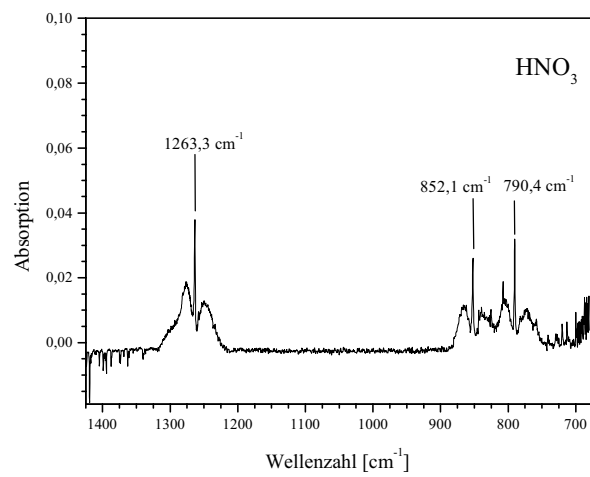
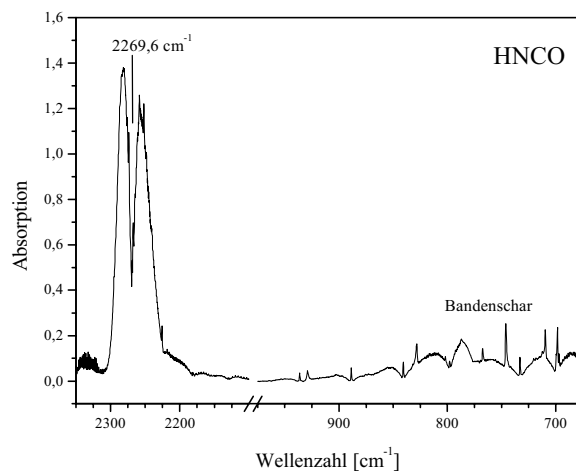
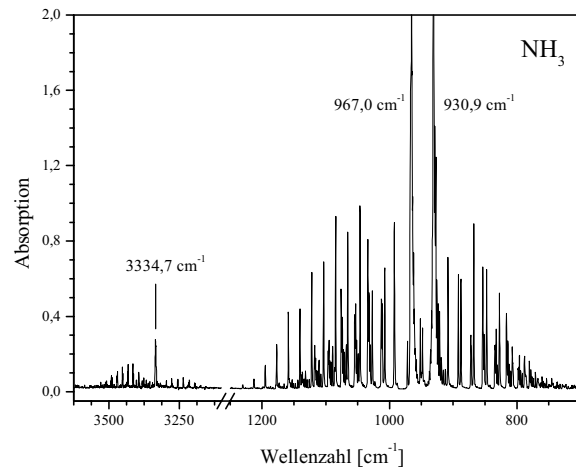
A	Stoßfaktor
c_{XY}	Konzentration der Komponente XY [ppm]
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_{gas}	Diffusionskoeffizient in der Gasphase [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
$d_{\text{opt.}}$	optische Weglänge [m]
d_p	Partikeldurchmesser [m]
E	Extinktion
E_A	Aktivierungsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
Ga	Galilei-Zahl
g	Erdbeschleunigung [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]
ΔH	Reaktionsenthalpie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
Δ_{BH}	Bindungsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
h	Höhe [m]
k	Geschwindigkeitskonstante [(reaktionsabhängig)]
k_{B}	Boltzmann-Konstante [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]
M	Molgewicht [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]
m	Masse [kg]
p	Druck [Pa]
R	universelle Gaskonstante [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
Re_{mf}	Reynolds-Zahl am Lockerungspunkt
Re_t	Reynolds-Zahl am Austragspunkt
r	Radius [m]
r_V	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
T	Temperatur [K]
t	Zeit [s]
$t_{1/2}$	Halbwertsbreite [s]

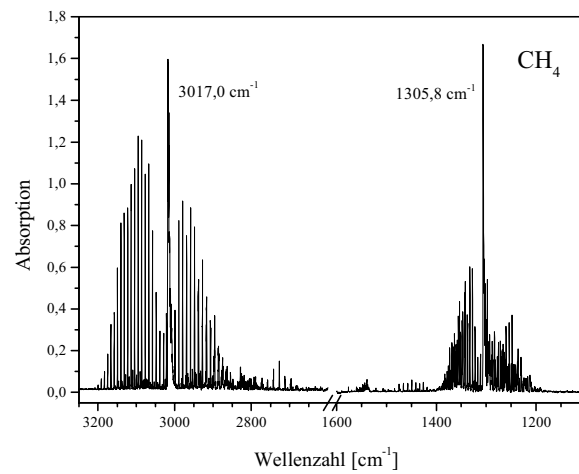
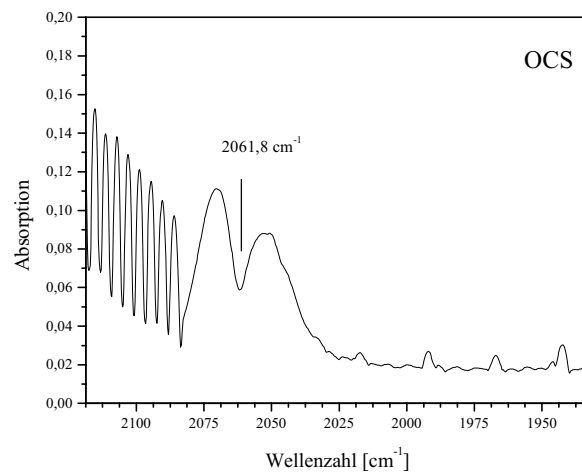
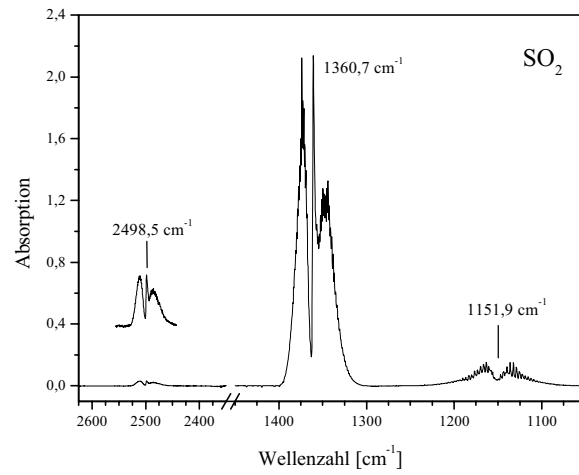
t_{Diff}	Diffusionszeit [s]
U_{mf}	Lockerungsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
U_{t}	Austragsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
\dot{V}	Volumenstrom [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
V_{m}	Molvolumen [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
\bar{w}	mittlere Molekulargeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
β	Stoffübergangskoeffizient [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
β	Temperaturexponent des Arrhenius-Stoßfaktors
ε	Extinktionskoeffizient [$\text{m}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$] bzw. [$\text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$]
ε_0	Zwischenkornvolumen
Λ	mittlere freie Weglänge [m]
μ	Viskosität [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
ρ_{g}	Dichte der Luft [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
ρ_{s}	Dichte des Sandes [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
ρ_{Sch}	Schüttdichte [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
ρ_{W}	wahre Dichte [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
σ^2	Stoßquerschnitt [m^2]
τ	Verweilzeit [s]

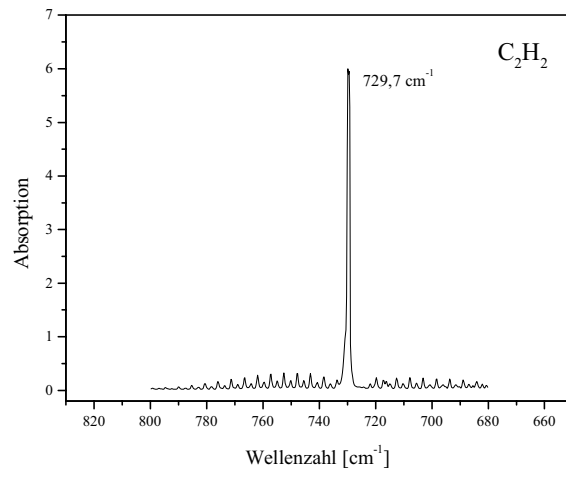
Anhang A: Spektrensammlung











Anhang B-1: OPUS-Macro zur Meßwertverarbeitung

1. Dialog: „Referenzspektrum auswählen!“ = [400:Ref]
2. Dialog: „n Interferogramme für n-fachen Schleifendurchlauf auswählen!“ = [401:Interf]
3. Start Loop, Loop Index = 0
For each [401:Interf]
 - * Fourier Transformation
[401:Interf] \Rightarrow [402:SgCh]
 - * Spectrum Calculator
[402:SgCh] \div [400:Ref] = [403:Tr]
 - * Conversion Transmission \Rightarrow Absorption
[403:Tr] \Rightarrow [404:Ab]
 - * Save File
[404:Ab]
 - * Unload Files
[402:SgCh] [403:Tr] [404:Ab]
4. End Loop, Loop Index = 0

Liste der Variablen:

File Variable: [400:Ref]	Referenzspektrum
File Variable: [401:Interf]	Interferogramm
File Variable: [402:SgCh]	Einkanalspektrum (Single Channel)
File Variable: [403:Tr]	Transmissionsspektrum
File Variable: [404:Ab]	Absorptionsspektrum

Anhang B-2: OPUS-Macro zur SO₂-Auswertung

1. Dialog: „n Spektren für n-fachen Schleifendurchlauf auswählen!“ = [400:Ab]
2. Start Loop, Loop Index = 0
 - For each [400:Ab]
 - * Quant Analysis for N₂O
[400:Ab] ⇒ [400:Ab/Quant]
 - * Assign new Value to Variable
Set Value of:
<N₂O-Wert> = from Quant-Report [400:Ab/Quant]: 7344143,0,-1,0,1
 - * Calculate: <N₂O-Wert> ÷ 967 = <Faktor>
 - * Load File as [401:Ab]
d:\opdaten\compatib\N₂O\967ppm.0
On Error: Ignore Error
 - * Spectrum Calculator
[401:Ab] · <Faktor> = [402:Ab]
 - * Spectrum Calculator
[400:Ab/Quant] – [402:Ab] = [403:Ab]
 - * Quant Analysis for SO₂
[403:Ab] ⇒ [403:Ab/Quant]
 - * Print to Textfile, appending results
[403:Ab/Quant]
 - * Unload Files
[402:Ab] [403:Ab/Quant]
3. End Loop, Loop Index = 0

Liste der Variablen:

File Variables:

[400:Ab] [401:Ab] [402:Ab] [403:Ab] Absorptionsspektren

File Variables:

[400:Ab/Quant] [403:Ab/Quant] Absorptionsspektren mit Quant-Ergebnis

Numeric: <N₂O-Wert> Numerische Variable, Anfangswert = 0

Numeric: <Faktor> Numerische Variable, Anfangswert = 0

Anhang C: Spektrometereinstellungen IFS-28

Optik:

Strahlungsquelle:	Glowbar (SiC)
Strahlteiler:	KBr, beschichtet mit Germanium
Scanner-Geschwindigkeit:	160 kHz
Apertur:	1,85 mm (Gasanalytik); 0,85 mm (KBr-Preßlinge)
Detektor:	Mercury-Cadmium-Telluride (MCT), N ₂ -gekühlt
Scans für Hintergrundspektrum:	32
Scans für Probenspektrum:	6 bzw. 32
Spektrale Auflösung:	0,5 cm ⁻¹
Gaszellenvolumen:	100 cm ³
Gaszellenbasislänge:	0,10 m
Optische Weglänge:	3,2 m; entspricht 32 fachem Strahlungsdurchgang
Spektrendarstellung:	Absorption
Fenstermaterial:	KBr

Daten-Aquisition:

Faltungsgrenzen:	0–7800 cm ⁻¹
Laser-Wellenzahl:	15797,318 cm ⁻¹
Aquisitionsmodus:	single sided fast return
Low Pass Filter:	offen
Korrelationstest-Modus:	ausgeschaltet

Fourier-Transformation:

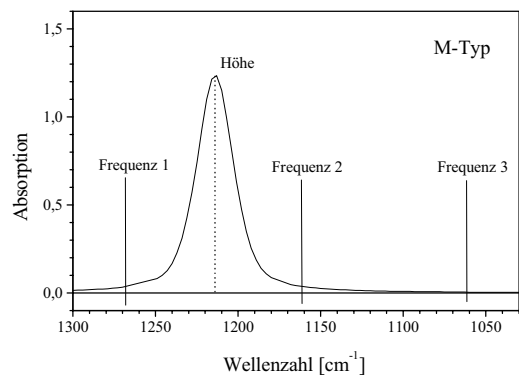
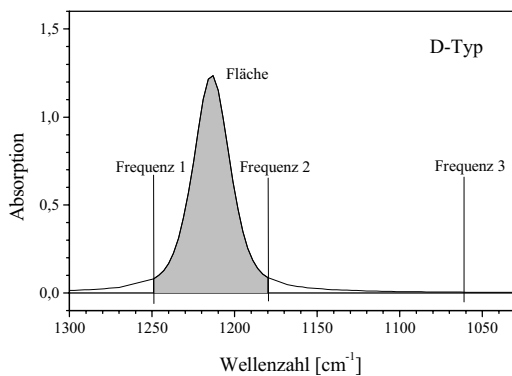
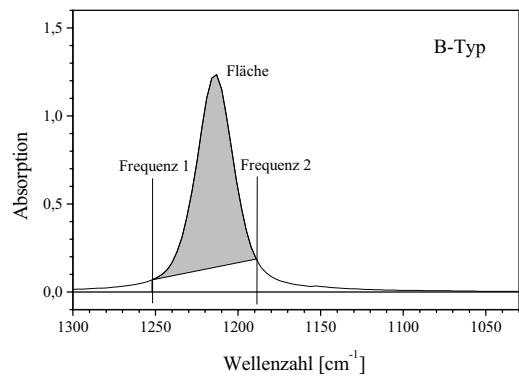
Spektralgrenzen:	680–4000 cm ⁻¹
Phasenresolution:	64
Phaseninterferogrammpunkte:	444
Phasenkorrektur-Modus:	Mertz
Apodisationsfunktion:	Blackman-Harris-3-Term
Zero Filling Factor:	2

Anhang D: Kalibrierung und Bandenintegration

Zur Kalibrierung des Spektrometers verwendete Prüfgase:

Gas	Spezifikation
N ₂	technisch (4.6)
NO	4000 ppm, Rest N ₂
N ₂ O	1000 ppm, Rest N ₂
NH ₃	2000 ppm, Rest N ₂
HCN	500 ppm, Rest N ₂
CO ₂	9000 ppm, 70 ppm NO, Rest N ₂
CO	2330 ppm, Rest N ₂
SO ₂	20000 ppm, Rest N ₂
CH ₄	je 5000 ppm, weiterhin H ₂ , CO ₂ , CO, Ethan, Ethin, Propan, Propen, Isobutan, n-Butan je 5000 ppm, 1,2 % O ₂ , 22 % Ar, Rest N ₂

Die Integration der charakteristischen Absorptionsbanden wird in Abhängigkeit von Querempfindlichkeiten und Konzentrationsbereichen über die Fläche (Typ B und D) oder die Höhe (Typ M) des Signals vorgenommen:



Typische Integrationsmethoden:

Gas	Typ	Frequenz 1 [cm ⁻¹]	Frequenz 2 [cm ⁻¹]	Frequenz 3 [cm ⁻¹]	Polynom n-ten Grades	besondere Hinweise
NO	B	1876,94	1873,12		3	
	D	1876,56	1874,14	1876,56	1	für kleine Konz.
N ₂ O	M	2598,90	2563,60	2618,10	3	
	D	2223,50	2184,30	2618,10	3	
	D	2223,54	2170,30	2170,30	2	für kleine Konz.
NO ₂	D	1611,90	1579,00	1999,90	1	
HCN	B	3311,20	3259,50		1	
	M	713,10	711,04	730,81	3	
	D	724,33	722,60	722,60	3	für kleine Konz.
CO ₂	D	721,66	719,08	721,66	3	
	D	2390,10	2348,51	2389,90	2	für kleine Konz.
	M	721,66	719,08	2618,00	2	bei Störung durch HNCO
CO	B	2087,65	2083,68		3	
	D	2142,40	2052,52	2142,40	1	für kleine Konz.
	M	2086,85	2084,67	2630,00	3	bei Störung durch HNCO
NH ₃	D	894,03	889,79	894,03	2	
	D	1028,24	1025,28	1028,24	3	bei Störung durch HNCO
HNCO	M	2283,60	2267,50	2618,20	--	(ohne Kalibratn.)
HNO ₃	B	1265,79	1261,67		--	(ohne Kalibratn.)
SO ₂	D	2529,80	2501,70	2529,80	2	
OCS	D	2062,10	2029,20	2029,20	--	(ohne Kalibratn.)
CH ₄	B	1308,16	1298,89		2	
	M	1308,20	1304,40	1308,20	2	für kleine Konz.
C ₂ H ₂	D	730,49	727,60	727,60	--	(ohne Kalibratn.)
H ₂ O	D	1582,7	1577,84	1582,7	--	(ohne Kalibratn.)

Lebenslauf

Name	Nicole Jänisch
Geburtstag	16.05.1970
Geburtsort	Rinteln an der Weser
Schulbildung	
08/76 – 06/80	Grundschule Rinteln–Steinbergen
08/80 – 06/82	Orientierungsstufe I Rinteln
08/82 – 05/89	Gymnasium Ernestinum Rinteln Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
Studium	
10/89 – 09/94	Chemie, Universität Hannover Abschluß: Chemie-Diplom mit Sachkenntnis nach §5 Abs.1 Nr.7 ChemVerbotsV Diplomvorprüfung: 27.09.1991 Diplomprüfung: 04.02.1994 Diplomarbeit: 02/94 – 09/94 Institut für Technische Chemie, Universität Hannover
Auslandssemester	
10/92 – 03/93	Imperial College of Science, Technology & Medicine London ERASMUS-Stipendium
Promotion	
11/94 – 02/99	Institut für Technische Chemie, Universität Hannover Stipendium der Friedrich-Naumann-Stiftung
Berufstätigkeit	
seit 09/97	Chemie-Redaktion, Schroedel Verlag, Hannover

Panta rhei.

Heraklit