

**Theoretische und experimentelle Untersuchungen an
einer trockenen Entschwefelungsanlage für
Schiffsabgase**

**Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades**

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

**von
Christoph Schladör**

**aus
Soest**

2013

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Horst Rulfs

2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Frerich Keil

Vorsitzender des Promotionsverfahrens: Prof. Dr.-Ing. Stefan Krüger

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2013

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Hamburg-Harburg im Bereich Schiffsmaschinen des Instituts für Energietechnik. Ermöglicht wurde sie durch ein Forschungsprojekt im Rahmen des „Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand“ (ZIM) vom BMWi.

Ich möchte Herrn Professor Dr.-Ing. Horst Rulfs für die Projektleitung und ganz besonders für die Betreuung meiner Arbeit danken. Er stand mir jederzeit mit seinem Sachverstand, seinem diplomatischen Geschick und wertvollen Ratschlägen zur Seite.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Frerich Keil für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Professor Dr.-Ing. Stefan Krüger für die Arbeit als Vorsitzender des Prüfungsausschusses.

Ich danke ebenfalls dem Projektpartner Firma „Hellmich GmbH und Co. KG“, insbesondere Herrn Christoph Hellmich und Herrn Michael Mientke, für die gute und produktive Zusammenarbeit. Auch der Firma „Couple Systems GmbH“ in Person von Herrn Ralf Jürgens und Herrn Gökhan Eris möchte ich für die Anstrengungen an der Versuchsanlage und die vielen gemeinsamen Fahrten zum Schiff meinen Dank aussprechen.

Die Kollegen am Institut für Energietechnik haben mit gegenseitiger Unterstützung und reichlich Zerstreuung neben der Forschungsarbeit dafür gesorgt, dass mir die Zeit am IET für immer in besonderer Erinnerung bleiben wird. Auch die studentischen Hilfskräfte und Studienarbeiter, die mir am Prüfstand und bei den theoretischen Arbeiten zur Hand gegangen sind, haben das Forschungsprojekt voran gebracht und durch gute Stimmung viele lange Prüfstandsversuche aufgelockert. Den Technikern am IET, den Herren Ralph Gehlsen-Lorenzen, Günter Garbe und Reinhard Meyer-Kruskopf, verdanke ich den Aufbau der Prüfstände und der Messtechnik. Ohne ihre Hilfe wäre ein wesentlicher Teil meiner Arbeit nicht möglich gewesen.

Die letzten Monate der Forschungszeit, in der Projektbericht und Dissertation entstanden, wären ohne meine Freundin Nina niemals so zielgerichtet verlaufen. Sie hat mir in entscheidenden Situationen den Rücken freigehalten und mich entlastet, wofür ich ihr sehr dankbar bin.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Ziele der Arbeit	2
1.2. Stand der Forschung	3
2. Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik	11
2.1. Mechanismus der Reaktion von sauren Gasen mit Kalkgranulat	11
2.2. Stofftransport in chemischen Prozessen	13
2.3. Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen	15
2.4. Diffusion und Reaktion in porösen Feststoffen	16
2.5. Reaktormodell zur Beschreibung der Absorptionskinetik	20
3. Eigenschaften von Granulaten für die trockene Abgasentschwefelung	25
4. Betrachtung der chemischen Reaktionen bei der Abgasentschwefelung	35
4.1. Zusammensetzung des Abgases	35
4.2. Untersuchung der ablaufenden Reaktionsschritte	37
4.3. Zusammenfassung der zu erwartenden Reaktionsabläufe	47
5. Untersuchungen an einer Entschwefelungsanlage für den Einsatz auf Schiffen	49
5.1. Messergebnisse von der Versuchsanlage an Bord	50
5.2. Umbau der Versuchsanlage für einstufigen Betrieb	56
6. Aufbau eines Prüfstandabsorbers im Technikummaßstab	61
6.1. Durchführung der Prüfstandversuche	65
6.2. Auswertung der Prüfstandversuche	66
6.3. Fehlerrechnung	67
7. Analyse der Strömung in einem Kaskadenabsorber	71
7.1. Modellerstellung	71
7.2. Ergebnisse der CFD-Analyse	73
8. Quantifizierung der Einflussgrößen auf die Abgasentschwefelung	77
8.1. Einfluss der Gastemperatur	77
8.2. Einfluss des Wasserdampfgehalts	88
8.3. Einfluss der Verweilzeit in der Schüttung	89
8.4. Einfluss der SO ₂ -Konzentration	90

8.5. Einfluss der CO ₂ -Konzentration	92
8.6. Einfluss der NO _x -Konzentration	95
8.7. Einfluss der Granulateigenschaften	99
8.8. Zusammenfassung der Einflussgrößen	110
9. Simulation der Abscheidung von SO₂ und CO₂ am Kalkgranulat	113
9.1. Bilanzgleichung für einen Schüttschichtabsorber	113
9.2. Modellierung der Absorptionskinetik von SO ₂ und CO ₂ am Kalkhydratgranulat	119
9.3. Ergebnisse der Simulationsrechnung	129
9.4. Ermittlung des Granulatbedarfs in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt	141
9.5. Ermittlung des Granulatbedarfs in Abhängigkeit von der Absorbergröße	143
9.6. Diskussion der Simulationsergebnisse	146
10. Minderung der Partikelemissionen durch die Entschwefelungsanlage	149
10.1. Ergebnisse der Partikelmessungen an der Versuchsanlage	150
10.2. Ergebnisse der Prüfstand-Untersuchungen zur Rußoxidation	152
10.3. Auswertung der Versuche zur Rußoxidation	155
11. Zusammenfassung und Fazit	157
11.1. Fazit	159
Literaturverzeichnis	161
Abbildungsverzeichnis	171
Symbolverzeichnis	179
A. Sensitivitätsanalyse zum Simulationsmodell	183
B. Beschreibung der Laboranalysen	187
B.1. Beschreibung der Quecksilber-Druckporosimetrie	187
B.2. Beschreibung der Röntgendiffraktometrie	188

1. Einleitung

Im Oktober 2008 wurde durch das „Marine Environment Protection Committee“ (MEPC) der „International Maritime Organization“ (IMO) eine neue Richtlinie beschlossen, wonach die Schwefelgehalte in Schifffahrtskraftstoffen zukünftig deutlich reduziert werden müssen [1]. Weltweit wird ab 2020 nur noch ein maximaler Schwefelgehalt von 0,5 % erlaubt sein (Abbildung 1.1). Ausgehend von den vor 2012 erlaubten 4,5 % bedeutet dies eine Reduzierung um fast 90 %. Im Jahr 2018 kann die Einführung des Grenzwerts in einer Revision auf das Jahr 2025 verschoben werden, wenn die Verfügbarkeit von Kraftstoffen, auch Schwerölen, mit dem geringen Schwefelgehalt nicht ausreichend ist.

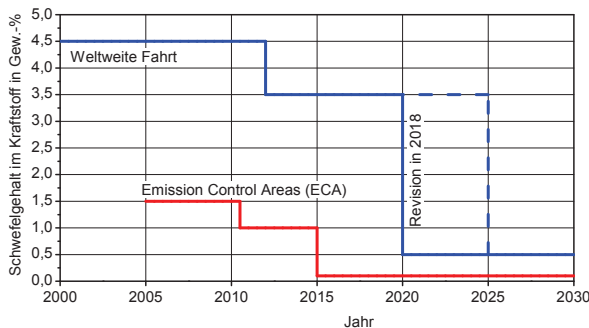


Abbildung 1.1. – Chronologischer Verlauf der IMO-Grenzwerte für den Schwefelgehalt im Schifffahrtskraftstoff nach [1]

Besondere Grenzwerte gelten in den sogenannten „Emission Control Areas“ (ECA), in denen der Schwefelgehalt ab dem 1. Januar 2015 unterhalb von 0,1 % liegen muss. Die Einhaltung dieses Schwefelgehalts ist mit Schweröl nicht mehr möglich, so dass Destillatkraftstoffe verwendet werden müssen.

Die hohen Preise der schwefelärmeren Kraftstoffe belasten jedoch die Schiffsbetriebskosten erheblich und werden durch die zunehmende Nachfrage weiter steigen. Schon heute liegen die Kosten von Marine-Gasöl mit einem Schwefelgehalt unter 0,1 % rund 50 % über denen von Schweröl mit 1,0 % Schwefel [2].

Als Alternative erlaubt die IMO eine nachgeschaltete Entschwefelung des Abgases. Mit der Abgasentschwefelung müssen die gleichen Schwefeloxidkonzentrationen erreicht werden wie sie im Betrieb mit schwefelärmerem Kraftstoff vorliegen. Damit ist es möglich, auch in Zukunft

preiswerte Brennstoffe zu verwenden, ohne die Grenzwerte für Schwefeloxide zu überschreiten.

Zusätzlich zur Nord- und Ostsee ist seit August 2012 auch das Küstengebiet der USA und Kanadas eine ECA. Das Mittelmeer und mehrere Seegebiete in Asien und Australien sind als zukünftige ECAs in der Diskussion. Besonders in diesen Seegebieten wird aufgrund der sehr niedrigen Grenzwerte eine große Nachfrage nach Alternativen zu den teuren Destillatkraftstoffen entstehen. An der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) wurde zwischen 2009 und 2012 ein Forschungsprojekt mit dem Titel „Abgasnachbehandlung auf Schiffen zur Minderung der SO_x -Emissionen“ durchgeführt. Das Projekt wurde im Rahmen des „Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand“ (ZIM) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie gefördert. Untersucht wurde ein Verfahren zur Abgasnachbehandlung, das die SO_x -Emissionen eines Schiffsdieselmotors im Schwerölbetrieb deutlich verringert. Gemeinsam mit dem mittelständischen Unternehmen „Hellmich GmbH & Co. KG“, das über umfangreiche Erfahrungen in der landseitigen Rauchgasreinigung verfügt, wurde eine Versuchsanlage entwickelt, gebaut und wissenschaftlich analysiert.

Das trockene Verfahren, bei dem ein Kalkhydratgranulat zur Entschwefelung der Abgase verwendet wird, bietet dabei ein großes Potenzial, da die Abgastemperatur nicht abgesenkt wird und die Reststoffe einfach verwertet werden können. Die Entwicklung dieses Verfahrens zu einem marktreifen Produkt bietet den Reedern und Charterern eine Möglichkeit, die Schiffe ökonomisch und ökologisch zu betreiben.

1.1. Ziele der Arbeit

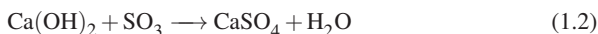
Diese Arbeit entstand im Rahmen des ZIM-Projekts „Abgasnachbehandlung auf Schiffen zur Minderung der SO_x -Emissionen“. In dem Projekt wurde zunächst eine Versuchsanlage konstruiert, wobei die Bauweise von Landanlagen teilweise übernommen und an die besonderen Gegebenheiten an Bord angepasst wurde. Die Anlage wurde auf einem Seeschiff installiert, um damit das Verfahren hinsichtlich seiner Eignung zu untersuchen. Neben Langzeittests wurden Betriebsparameter variiert und die Anlagenbauform angepasst.

Für grundlegende Untersuchungen wurde dann eine Prüfstandanlage an der TUHH aufgebaut. Mit dieser Anlage im Technikummaßstab wurden die Einflussgrößen auf die Abgasentschwefelung identifiziert und quantifiziert. Das Ziel der Untersuchungen war die Analyse und mathematische Nachbildung der Zusammenhänge in einem Simulationsmodell. Mit diesem Modell können u.a. die Entschwefelungsleistungen unter Berücksichtigung verschiedener Bedingungen berechnet werden, um eine detaillierte Betrachtung des Verfahrens zu ermöglichen.

1.2. Stand der Forschung

Das Verfahren zur Abgasentschwefelung beruht auf der Reaktion von basischem Kalkhydrat (Calciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) als Feststoff mit sauren, gasförmigen Bestandteilen, z.B. SO_2 und SO_3 . Bei der Reaktion entsteht zu einem großen Teil Calciumsulfat (CaSO_4), das in Verbindung mit Wasser auch als Gips bezeichnet wird.

Im Abgas eines Schiffsdieselmotors liegt das SO_x zu etwa 95 % als SO_2 vor.



Kalkhydrat entsteht, indem Kalkstein (Calciumcarbonat, CaCO_3) im Kalkwerk bei über 900°C gebrannt und mit Wasser gelöscht wird. Beim Brennen wird CO_2 freigesetzt.



Um den Kontakt zwischen dem Feststoff und den gasförmigen Bestandteilen herzustellen, wird das Kalkhydrat granuliert (Abbildung 1.2) und in einer Schütttschicht bereitgestellt, die vom Abgas durchströmt wird. Nach diesem Reaktionsprinzip werden in Stationäranlagen seit vielen Jahren die in thermischen Prozessen freiwerdenden Schwefeloxide aus den Rauchgasen entfernt. Von dem Projektpartner „Hellmich GmbH & Co. KG“ wurden seit 1983 weltweit über 650 stationäre Rauchgasreinigungsanlagen verkauft.

Die Granulatschütttschicht befindet sich in einem Reaktor, der von dreieckförmigen Kaskadenblechen durchzogen ist. Diese Bleche sind wechselseitig geöffnet, so dass das ungereinigte Rohgas seitlich in den Absorber eintreten kann. Von der Unterseite der Bleche erfolgt die Durchströmung der zwischen den Blechen angeordneten Schütttschicht. Das Reingas tritt aus den auf



Abbildung 1.2. – Kalkhydratgranulat für die Abgasentschwefelung

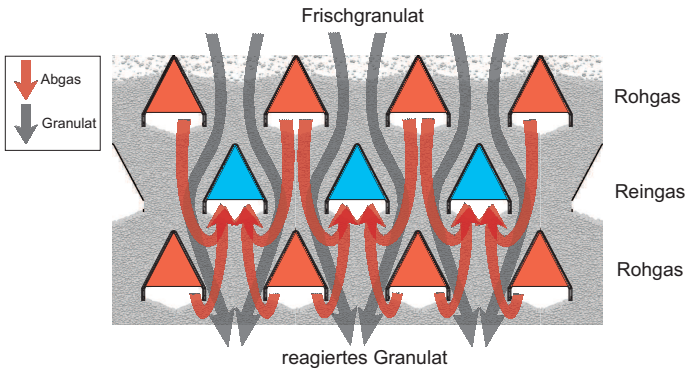


Abbildung 1.3. – Kaskadenbauweise eines Absorbers

der gegenüberliegenden Seite geöffneten Kaskaden aus. Diese Kaskadenbauweise ermöglicht die Strömung des Granulats von oben nach unten, wodurch reagiertes Granulat unterhalb des Absorbers ausgetragen werden kann (Abbildung 1.3). In stationären Anwendungen wird das Verfahren mit Kalkgranulat vornehmlich in Ziegeleien eingesetzt, um die beim Brennen von Tonen freiwerdenden Schadgase zu binden. Die Durchmesser der Granulartypen sind mit bis zu 8 mm sehr groß, damit der Strömungswiderstand gering ist.

Wesentlich verbreiteter ist eine Nutzung von Kalkhydrat als feines Pulver, das in einen Rauchgasstrom eingedüst wird. Die kleinen Partikel werden mit Gewebefiltern aufgefangen. Auch die Zugabe von Kalkhydrat als wässrige Lösung in den heißen Rauchgasstrom im Kessel eines Kraftwerks ist möglich. Die grundlegenden Abläufe der Absorption und Reaktion der Komponenten sind unabhängig von der Partikelgröße vergleichbar. In den folgenden Abschnitten wird ein kurzer Überblick über wissenschaftliche Arbeiten gegeben, die ähnliche Verfahren zur Abgasreinigung behandeln.

1.2.1. Temperaturbereiche der Anwendung

In den Untersuchungen zur Rauchgasreinigung mit Kalkprodukten werden zumeist die typischen Temperaturbereiche von Landanwendungen betrachtet. Erfolgt der Einsatz des Absorbens im Kessel einer Feuerung, wird von einer Anwendung im Hochtemperaturbereich zwischen etwa 700 bis 1300 °C [3] gesprochen. Calciumhydroxid ist in diesem Temperaturbereich nicht stabil, so dass entweder Calciumcarbonat oder Calciumoxid eingesetzt wird. Untersuchungen zu den Abläufen finden sich unter anderem bei Mehlmann [3], Gäng [4], Kohler [5] und Schuch [6].

Wenn dem Rauchgas in einem Prozess vor der Reinigung zunächst die nutzbare Enthalpie entzogen wird, bietet sich der Niedertemperaturbereich von etwa 60 [7] bis 250 °C für die Reinigung an. Die obere Temperaturgrenze wird durch die Temperaturfestigkeit der verwendeten Filtermedien zur Bindung der feinen Partikel vorgegeben. Als Referenzen für den Niedertemperaturbereich seien aus der Vielzahl von Untersuchungen Mehlmann [3], Bausach [7], Naffin [8] und Vietmeier [9] genannt.

Der Einsatz eines trockenen Verfahrens an Bord von Schiffen erfordert eine Betrachtung bei typischen Temperaturen von Schiffsabgasen. Diese liegen üblicherweise zwischen 200 und 450 °C. Betrachtungen dieses mittleren Temperaturbereichs sind zu finden bei Balekdjian [10], Hünlich [11], Mehlmann [3] und Schmitt [12].

1.2.2. Versuche zur Rauchgasreinigung

Praktische Untersuchungen zu den Verfahren der Rauchgasreinigung können nach verschiedenen Ansätzen erfolgen. Vietmeier [9] nutzt zum Beispiel eine Filterkammer mit einem Reaktionsrohr und einem Schlauchfiltersystem für eine anwendungsnahe Untersuchung im Technikmaßstab.

In anderen Arbeiten werden Laborversuchsapparaturen eingesetzt, bei denen die Reaktionen geringer Mengen Betriebsmittel unter definierten Bedingungen betrachtet werden [3, 4, 5, 7, 8, 10, 12]. Die eingesetzten Reaktoren sind sowohl Integral- und Differential- als auch Rührkesselreaktoren [11]. Allen Betrachtungen gemeinsam ist die Verwendung von konditionierter Luft, die gezielt erhitzt und mit gasförmigen Stoffen aus Gasflaschen versetzt wird. Es erfolgt keine Verwendung von Rauch- oder Abgasen aus Feuerungen.

Um den Einfluss von Strömungs- und Temperaturverhältnissen, von Asche und den Einbauten in einer realen Anlage zu erfassen, führte Goldschmidt [13] Messungen zur Entschwefelung an einem Kraftwerkskessel mit Kohlenstaubfeuerung durch.

1.2.3. Modelle zur Simulation der kinetischen Zusammenhänge

Neben der Beurteilung der aus Versuchen und theoretischen Betrachtungen gewonnenen Ergebnisse erfolgt in vielen Arbeiten auch die Erstellung modelltheoretischer Ansätze zur Berechnung und Simulation der gefundenen Zusammenhänge. Mit diesen Ansätzen können Einflüsse auf die bei der trockenen Entschwefelung ablaufenden Verfahrensschritte (Kinetik) bestimmt werden. Durch die Analyse der Einflüsse werden dann Aussagen über die zu erwartenden Verbräuche an Betriebsmitteln oder die Anlagengrößen getroffen.

Bausach [7] erstellte eine Bilanz für einen Festbettreaktor und verglich verschiedene Ansätze

zur Beschreibung der Reaktionskinetik von u.a. Dogu und Dogu [14], Irabien [15], Karatepe et al. [16] und Ruiz-Alsop [17]. Auch Fernandez [18] gibt einen Überblick über Modelle von u.a. Hartmann [19], Murzin [20] und Rode [21].

Ohne eine detaillierte Beschreibung der physikalischen Abläufe können mathematische Ansätze genutzt werden, um empirische oder halbempirische Modelle der Reaktionskinetik zu erstellen. Empirische Modelle sind häufig nur für sehr begrenzte Betriebsbedingungen definiert und die Übertragung auf andere Zustände ist nicht möglich. In den in der Literatur verfügbaren Modellen wird zumeist lediglich im Niedertemperaturbereich die Absorption von SO_2 berechnet und kein Einfluss anderer Komponenten berücksichtigt.

Einen bedeutenden Einfluss der CO_2 -Konzentration stellten Fernandez, Garea und Irabien [18] fest. Von ihnen wurde ein kinetisches Modell entwickelt, mit dem das Verhalten der Reaktion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit SO_2 im Temperaturbereich von 350 bis 425°C beschrieben werden kann.

Wenn die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten unter Berücksichtigung der ablaufenden Stofftransportsschritte erfolgt, wird als Grundlage eine geometrische Darstellung der Absorbentien erstellt. Die in der Literatur beschriebenen Ansätze variieren mit der Partikelgröße und den Anforderungen an die Komplexität der Modelle. Auch die Kinetik der Reaktionen wird auf verschiedene Weise modelliert. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über einige Ansätze gegeben.

Schwindkernmodell für kleine Partikel

Im Hochtemperaturbereich (hier $> 600^\circ\text{C}$) wird für die mathematische Beschreibung der Kalkpartikel zumeist ein einfaches Kern-Schale-Modell oder Schwindkernmodell verwendet. Dabei wird ein Partikel als fester, nicht poröser Körper angenommen. Der reaktive Kern des Partikels schrumpft bei der Reaktion unter Zunahme der Dicke einer Produktschicht. Die Reaktion beginnt an der freien äußeren Oberfläche des Partikels. Mit zunehmendem Umsatz verschiebt sich die reaktive Fläche immer weiter in das Zentrum, bis der Kern vollständig umgesetzt ist.

Dieser in Abbildung 1.4 gezeigte Ansatz berücksichtigt keine Porensysteme und damit keine inneren Oberflächen. Die mit dem Kern-Schale-Modell berechneten Partikel sind mit Durchmessern von wenigen Mikrometern meist sehr klein, so dass der daraus entstehende Fehler zu vernachlässigen ist.

Kornmodell für Partikel mit konstanter Größe

Von Szekely et al. [22] wurden verschiedene Ansätze erstellt, um die Kinetik einer Gas-Feststoff-Reaktion mathematisch zu beschreiben. Eine Möglichkeit ist, das Einzelpartikel als

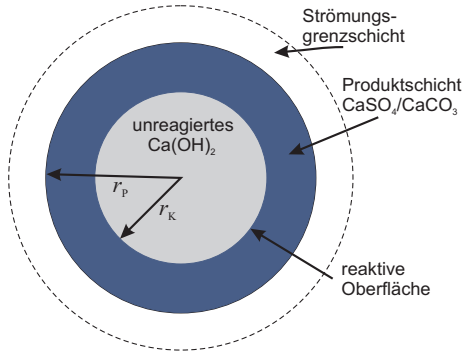


Abbildung 1.4. – Schematische Darstellung des Schwindkernmodells nach [9] am Beispiel der Reaktion von SO_2 und CO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

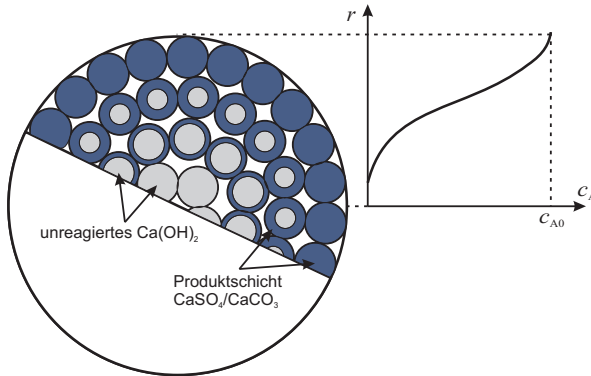


Abbildung 1.5. – Kornmodell für die Reaktion eines porösen Feststoffs mit einem Gas nach [22] am Beispiel der Reaktion von SO_2 und CO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Ansammlung von Körnern darzustellen. Jedes Korn verhält sich wie ein Partikel des Schwindkernmodells mit einer Reaktion von außen nach innen. Es wird außerdem eine innere Oberfläche und eine Bewegung der Moleküle im inneren Volumen berücksichtigt (Abbildung 1.5).

Porenmodelle für Partikel beliebiger Größe

Eine sehr flexible Möglichkeit, poröse Partikel darzustellen ist die Reduzierung auf das Porensystem. Unabhängig von der Partikelgröße wird die große reaktive Oberfläche als innere Oberfläche der Poren betrachtet. Das einfachste Modell geht von einer einzelnen zylindrischen Pore mit glatten Wänden aus, die die gesamte Oberfläche darstellt. Es wurde u.a. von Ramachandran [23] verwendet. Eine Erweiterung stellt das Parallelporenmodell mit einer Porengrößenverteilung

lung dar [24, 25, 26]. Detailliertere Beschreibungen der Porensysteme ermöglichen dann, Poren mit variierenden Durchmessern oder Kreuzungspunkten und Intersektionen zu betrachten. Von Rieckmann [27] wurde z.B. ein dreidimensionales Netzwerk zylindrischer Poren erstellt und untersucht.

Der Stofftransport in der Pore erfolgt durch Porendiffusion, ausgehend von einer Konzentration im Poreneingang. Läuft eine chemische Reaktion an der Porenwandung ab, so bildet sich eine Produktschicht, die den Porendurchmesser verringern kann. Der Verschluss der Poren resultiert aus dem Konzentrationsprofil innerhalb einer Pore. Die Konzentration ist im Poreneintritt am größten, wodurch an dieser Stelle der größte Stoffumsatz zu erwarten ist. Die Dicke der Produktschicht nimmt somit in Porenlängsrichtung ab.

Führt die Dicke der Produktschicht im Eintritt zu einem Verschluss des gesamten Querschnitts, kann kein Stofftransport in die Pore und keine chemische Reaktion mehr stattfinden. Abbildung 1.6 zeigt schematisch den Verschluss einer Pore bei der Reaktion von Ca(OH)_2 mit SO_2 . Mit der Verwendung eines Spektrums von Porengrößen kann berücksichtigt werden, dass große Poren länger für eine Reaktion verfügbar sind als enge Poren. Mit der Annahme einer homogenen Porenweite wird in allen Poren zeitgleich ein Verschluss erreicht, wohingegen es bei verschiedenen Eintrittsquerschnitten bei unterschiedlichen Umsatzgraden zu einer Reduzierung der Umsatzgeschwindigkeit kommt.

In der Literatur werden zahlreiche weitere Modelle für die Reaktionskinetik beschrieben. Dazu gehören exponentielle Modelle [28], Modelle mit nicht-idealer Adsorption [20] oder Ansätze, die die Deaktivierung des Feststoffs mathematisch erfassen [8]. Als weitere Quellen seien hier genannt: [25, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42].

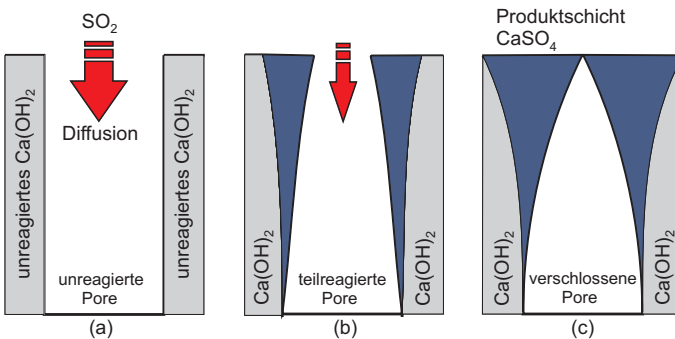


Abbildung 1.6. – Einzelporenmodell für die Reaktion von SO_2 und CO_2 mit Ca(OH)_2 , (a) unreaktiertes Partikel, (b) teilweise verschlossene Pore, (c) verschlossene Pore

Deutlich wird in [43], dass für die komplexen Zusammenhänge der SO₂-Absorption schon viele, meist empirische Theorien mit sehr unterschiedlichen Ansätzen für konkrete Anwendungsfälle erstellt wurden. Üblicherweise wurde dabei mindestens ein Koeffizient so angepasst, dass die Rechenergebnisse quantitativ den Messergebnissen entsprachen.

2. Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik

Die Chemische Reaktionstechnik als Teilbereich der Technischen Chemie beschäftigt sich mit den zeitabhängigen Abläufen bei der chemischen Stoffumwandlung und dem Stofftransport. In der industriellen Anwendung ist es notwendig, die Geschwindigkeiten der Wärme- und Stofftransportprozesse und der chemischen Kinetik zu erfassen, um die gezielte Umsetzung zu ermöglichen. Dazu werden die Energie-, Stoff- und Zeitbilanzen der Teilschritte aufgestellt, analysiert und deren Einfluss auf den Gesamtprozess bestimmt. Im Folgenden werden die Grundlagen des Stofftransports und der Reaktionskinetik bei der Abgasentschwefelung mit einem Kalkgranulat dargestellt.

2.1. Mechanismus der Reaktion von sauren Gasen mit Kalkgranulat

Die Reaktion der gasförmigen Stoffen wie SO_2 und SO_3 mit einem Feststoff, bei der eine chemische Bindung (Absorption) abläuft, wird als nichtkatalytische Fluid-Feststoff-Reaktion bezeichnet. Der Feststoff wird als Reaktionspartner kontinuierlich durch den Reaktor gefördert und mit dem Gas in Kontakt gebracht. Der von „Hellmich GmbH & Co. KG“ entwickelte Kaskadenabsorber ist ein Wanderbettreaktor, bei dem ein Kalkgranulat als Absorbens unter Wirkung der Schwerkraft durch ein System aus Dreieckblechen wandert. Die Bewegung des Feststoffs ist jedoch langsam, so dass eine Betrachtung als Festbettreaktor möglich ist.

Bei der Analyse eines Reaktors für die Reinigung von Abgasen müssen verschiedene Transportschritte berücksichtigt werden. Im Festbett erfolgt ein Transport der gasförmigen Komponenten mit der Strömung zwischen den Partikeln. Von der Strömung gibt es einen Übergang zum Feststoff, in dessen poröses Volumen und in die Struktur des Feststoffs. Für ein Einzelpartikel kann die Abscheidung einer gasförmigen Komponente A an einem festen Partikel B und die chemische Reaktion zum festen Produkt C in fünf Teilschritten betrachtet werden. In Abbildung 2.1 sind die Teilschritte beispielhaft für die Absorption von gasförmigem SO_2 an einem Feststoff aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit der Reaktion zum Produkt CaSO_4 dargestellt.

1. Stoffübergang der gasförmigen Komponente A von der umgebenden Gasströmung durch eine Grenzschicht an das Partikel B,
2. diffusiver Transport der gasförmigen Komponente A durch das Porensystem des porösen Partikels,

3. Adsorption der gasförmigen Komponente A an der zur Verfügung stehenden Oberfläche des Partikels,
4. Diffusion des adsorbierten Eduktes A durch die feste Produktschicht C bis zum reaktiven Kern des Partikels B,
5. chemische Reaktion der gasförmigen Komponente A mit dem festen Partikel B zum Produkt C.

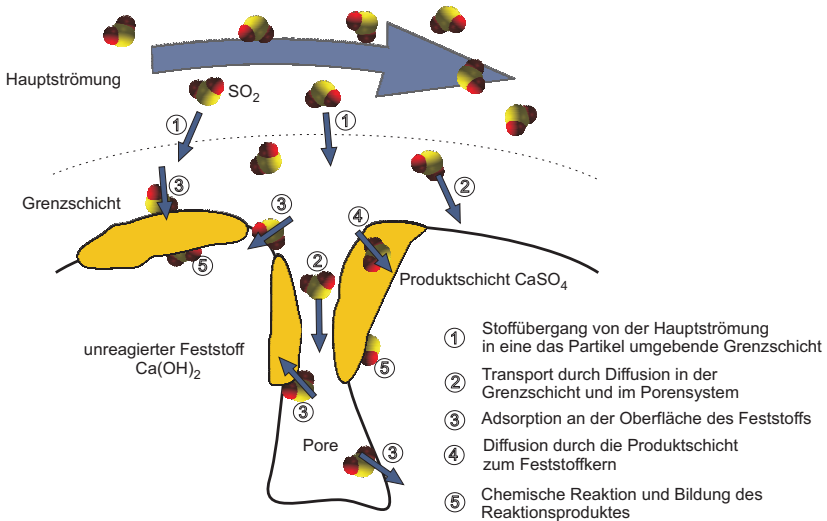


Abbildung 2.1. – Transport des gasförmigen SO_2 zum Partikel und Bildung einer Produktschicht durch chemische Reaktion

Als weiterer Schritt kommt die Desorption der gasförmigen Produkte hinzu, die sich in umgekehrter Richtung durch das Porensystem und vom Partikel weg bewegen. Diese können einen Einfluss auf die Bewegung der Edukte haben. Es wird davon ausgegangen, dass anstelle einer Diffusion der gasförmigen Komponente durch die Produktschicht zum reaktiven Kern im Schritt 4 vielmehr eine Diffusion von Feststoffionen zur Gasphase erfolgt. Im Falle der Absorption von SO_2 an Calciumhydroxid läuft zu einem großen Teil eine Bewegung von Ca^{++} -Ionen zur Oberfläche ab, die wesentlich kleiner sind als SO_2 oder SO_4^{2-} -Moleküle [36]. Die Mechanismen des Stofftransports sind jedoch identisch.

Die in den Einzelschritten beschriebenen Transportvorgänge können mathematisch formuliert werden. Die Geschwindigkeit des Transports ist aber stets von den Partialdrücken der Komponenten und den zur Verfügung stehenden Oberflächen abhängig. Mit einem Modell, das die

Geometrie des Feststoffs und den Zustand der Gasströmung beschreibt, kann dann die Absorptionskinetik berechnet werden.

2.2. Stofftransport in chemischen Prozessen

Für die Geschwindigkeit eines chemischen Prozesses ist häufig der Stofftransport die bestimmende Größe. Der Stofftransport kann physikalisch durch Konvektion und Diffusion zustande kommen. Bei der Konvektion verschieben sich Teilchen gegeneinander durch eine Strömung, die durch natürliche oder erzwungene Kräfte hervorgerufen wird. Die Diffusion beschreibt die Bewegung der Teilchen eines Stoffes durch einen anderen Stoff hindurch. Ursache ist die ungeordnete Wärmebewegung, wobei sich die Teilchen von einem Gebiet hoher Konzentration zu einem Gebiet geringerer Konzentration bewegen. In realen Systemen laufen häufig beide Transportmechanismen parallel ab.

2.2.1. Stofftransport durch Konvektion und Stoffübergang

In einem Festbettreaktor bewegt der Stofftransport durch Konvektion die gasförmigen Komponenten mit der Strömung im Leervolumen der Schüttungsschicht. Das Gas bewegt sich als Kontinuum durch Druckgradienten. Alle Komponenten haben dadurch die gleiche Geschwindigkeit. Von der Strömung erfolgt ein Übergang an die Feststoffpartikel. Nach dem Schichtenmodell wird das strömende Medium um ein Partikel in die Konzentrationsgrenzschicht, in der der Stofftransport nur durch Diffusion erfolgt, und den Kern der Strömung, in dem die Konvektion ungehindert abläuft, eingeteilt. Der reale Verlauf wird somit, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, angenähert. Von dem Kern der Strömung mit der Konzentration c_G entsteht aus der Differenz der Konzentrationen ein Stoffstrom in der Grenzschicht \dot{n}_{GS} zum Partikel. Dieser ist abhängig von einem Stoffübergangskoeffizienten β und der Konzentrationsdifferenz zwischen Kern und Phasengrenze ($c_G - c_P$). Der Stoffübergangskoeffizient hängt von der Form und Beschaffenheit der verfügbaren Oberfläche A und den Eigenschaften der beteiligten Stoffe ab. Somit ergibt sich der Stoffstrom

$$\dot{n}_{GS} = -\beta \cdot A \cdot (c_G - c_P). \quad (2.1)$$

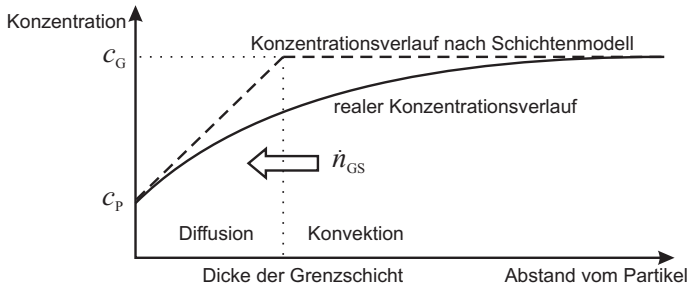


Abbildung 2.2. – Konzentrationsverlauf und Grenzschicht bei einem konvektiven Stofftransport an eine Phasengrenzfläche mit geringerer Oberflächenkonzentration nach [44]

2.2.2. Stofftransport durch Diffusion

Ein Stofftransport durch Diffusion findet in gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen statt. Die einzelnen Atome führen dabei eine statistische Translationsbewegung aus. Die Teilchenstromdichte durch Diffusion J_{Diff} in einem eindimensionalen Körper ist im stationären Fall proportional zum treibenden Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$. Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt die Bewegung abhängig von einem Diffusionskoeffizienten D_i [45].

$$J_{\text{Diff}} = -D_i \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2)$$

Durch Multiplikation mit der Fläche A kann aus der Teilchenstromdichte der Stoffstrom durch Diffusion bestimmt werden.

$$\dot{n}_{\text{Diff}} = J_{\text{Diff}} \cdot A \quad (2.3)$$

Im instationären Fall beschreibt das 2. Fick'sche Gesetz die Änderung der Konzentration als Funktion von Ort und Zeit [46].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

Diese Gesetzmäßigkeiten gelten bei äquimolarer Diffusion, wenn die Diffusion gleicher Mengen mehrerer Stoffe in verschiedene Richtungen ein ruhendes System bewirkt. Die Diffusion in Feststoffen verläuft sehr langsam. Die Diffusion im Porensystem der hier betrachteten Partikel kann nach verschiedenen Mechanismen stattfinden. Bei der molekularen Gasdiffusion stoßen die Teilchen nur aneinander, bei der Knudsen-Diffusion nur gegen die Porenwände. Auch eine Oberflächendiffusion an den Wänden der Poren oder eine konfigurable Diffusion in sehr engen Poren kann ablaufen. Da die Edukte zum Feststoff diffundieren, die Produkte den gleichen Weg zurück zur Strömung nehmen, ist auch ein Einfluss der Multikomponentendiffusion möglich. In diesem Fall kann es zu Effekten kommen, die das Fick'sche Gesetz nicht vorhersagen kann. Einen Ansatz zur Beschreibung der Multikomponentendiffusion bietet z.B. die Stefan-

Maxwell-Relation [47]. Der Diffusionskoeffizient D_i wird für verschiedene Arten der Diffusion abhängig von den Stoffgrößen bestimmt.

2.2.3. Adsorption und Desorption

Unter der Adsorption wird die Anlagerung von Molekülen auf der Oberfläche eines Feststoffs verstanden. Die Einteilung in Physisorption und Chemisorption erfolgt nach der Art der wirkenden Kräfte. Bei der Chemisorption wird neben der schwachen physikalischen auch eine chemische Bindung an der Feststoffoberfläche berücksichtigt. Zur Chemisorption gehört eine Aktivierungsenergie dH , die als das Übermaß an Energie definiert wird, die die fluide Phase aufbringen muss, um die chemische Bindung zwischen Gas und Feststoff zu ermöglichen. Die Desorption beschreibt die Lösung der angelagerten Stoffe und die Überführung in die Gasphase.

Die Adsorption ist ein exothermer Vorgang, wobei die freiwerdende Wärmemenge von der Art der Bindung abhängt. Die adsorbierte Stoffmenge n_{ad} ist vom Partialdruck der betreffenden Komponente und von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur werden die Moleküle zunehmend in Schwingungen versetzt, so dass die Adsorption an einer Oberfläche schwieriger ist und die Bedeckung abnimmt.

Um die druckabhängige Oberflächenbedeckung zu beschreiben, werden Adsorptionsisothermen gebildet. Die einfachste ist die Langmuir-Isotherme, bei der eine monomolekulare Schicht auf einer homogenen Oberfläche angenommen wird. Mit der BET-Isotherme (nach Brunauer, Emmet und Teller) kann der Punkt einer monomolekularen Schicht vor der Mehrschichtadsorption erfasst werden. Damit ist die Bestimmung von Oberflächen poröser Systeme möglich ist. Eine genaue Beschreibung der Adsorption findet sich in [48].

2.3. Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion r_i kann als Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit des Stoffes i definiert werden und beschreibt die Teilchenzahl n_i , die in einem Reaktionsraum pro Volumen V und Zeitschritt reagiert [49].

$$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (2.5)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur, dem Druck und der Konzentration der beteiligten Stoffe ab. Für eine Reaktion der Form $A + B \rightarrow C$ wird dieser Einfluss beschrieben durch

$$r_{AB} = k_{AB} \cdot c_A^n \cdot c_B^m \quad (2.6)$$

n und m sind die Reaktionsordnungen bezüglich der Edukte A und B mit den Konzentrationen c . k_{AB} ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die gemäß der Arrheniusgleichung exponentiell von der Temperatur abhängt.

$$k_{AB}(T) = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (2.7)$$

k_0 ist ein in der Regel als konstant betrachteter präexponentieller Faktor. E_A ist die Aktivierungsenergie, die bei der Reaktion überwunden werden muss. R ist die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Die Ordnung einer Reaktion entspricht der Summe der Exponenten in der Geschwindigkeitsgleichung. Bei Reaktionen nullter Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von den Konzentrationen der Reaktanden ab. Bei Reaktionen erster Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration eines Stoffes abhängig. Bei Reaktionen zweiter Ordnung reagieren zwei Edukte zu einem oder mehreren Produkten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von den Konzentrationen beider Ausgangsstoffe. Die Ordnung einer Reaktion muss nicht ganzzahlig sein.

2.4. Diffusion und Reaktion in porösen Feststoffen

Die Diffusion gasförmiger Stoffe in Porensystemen wird entscheidend durch die Größenverhältnisse von Teilchen und Poren bestimmt. Der Mechanismus der Diffusion hängt davon ab, ob der Durchmesser der Pore d_{pore} größer oder kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle Λ ist. Das Verhältnis dieser Größen wird durch die Knudsen-Zahl Kn beschrieben [50].

$$\text{Kn} = \frac{\Lambda}{d_{\text{pore}}} \quad (2.8)$$

Die mittlere freie Weglänge kann mit dem mittleren Moleküldurchmesser d_m , der molaren Dichte ρ_M und der Avogadro-Konstante N_A abgeschätzt werden.

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_m^2 \cdot \rho_M \cdot N_A} \quad (2.9)$$

Ist der Porendurchmesser groß genug, so wird die Diffusion nicht durch die Porenwände behindert ($Kn < 1$). Die Diffusion erfolgt nach dem Fick'schen Ansatz mit dem Diffusionskoeffizienten D_{12} , wobei als Fläche die Querschnittsfläche der Pore zur Verfügung steht. Der Diffusionskoeffizient berücksichtigt die Gesetze der molekularen oder freien Gasdiffusion für das Gasgemisch in der Pore. Für ein binäres Gemisch der Gase 1 und 2 wird er aus experimentellen Korrelationen bestimmt, z.B. nach der Methode von Chapman-Enskog [51].

$$D_{12} = 0,0018583 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega} \quad \text{in cm}^2/\text{s}. \quad (2.10)$$

Neben den molaren Massen M_i werden die in [52] vertafelten Kraftkonstanten σ und ε des Lennard-Jones-Potentials sowie das Kollisionsintegral $\Omega = f(\varepsilon)$ benötigt. Der Druck p wird in bar eingesetzt, σ in Å.

Die Diffusion von Molekülen in Poren, deren Querschnitt kleiner als die freie Weglänge ist ($Kn > 1$), muss unter Berücksichtigung der kinetischen Wandstöße beschrieben werden (Abbildung 2.3). Der Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion D_{Kn} hängt dann vom Porendurchmesser ab [53]. R ist die Gaskonstante, M_1 die molare Masse des diffundierenden Stoffes und T die Temperatur. Die Größe des Koeffizienten steht mit der Temperatur in einem Zusammenhang entsprechend einer Wurzelfunktion.

$$D_{Kn} = \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_1}} \quad (2.11)$$

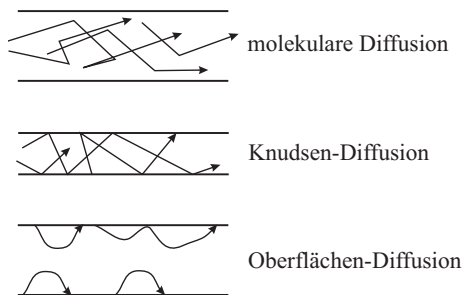


Abbildung 2.3. – Mechanismen der Diffusion gasförmiger Stoffe in den Poren eines Feststoffs

In einem Übergangsbereich mit $\text{Kn} \approx 1$ kann der Diffusionskoeffizient $D_{\text{Kn} \approx 1}$ durch eine Reihenschaltung der genannten Diffusionskoeffizienten in der Bosanquet-Gleichung beschrieben werden [54].

$$\frac{1}{D_{\text{Kn} \approx 1}} = \frac{1}{D_{12}} \cdot \frac{1}{D_{\text{Kn}}} \quad (2.12)$$

An der Porenoberfläche bewegen sich die Gasmoleküle auch durch Oberflächendiffusion, die hier nicht näher betrachtet wird. In sehr engen Poren mit Querschnitten im Bereich des Moleküldurchmessers läuft außerdem eine konfigurale Diffusion ab. Die in dieser Arbeit betrachteten Poren sind so groß, dass dieser Mechanismus keine Rolle spielt.

Unabhängig von der Art der Diffusion ist zu berücksichtigen, dass zusätzliche Transportwiderstände auftreten können. Erfolgt der Bezug auf den gesamten Partikelquerschnitt, so muss die Porosität des Partikels ε_{P} berücksichtigt werden, die die freien Querschnitte beschreibt. Der Labyrinthfaktor τ_{P} erfasst die Umlenkungen, Verzweigungen und Querschnittsänderungen der Poren [47]. Der effektive Diffusionskoeffizient ergibt sich damit als

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_{\text{P}}}{\tau_{\text{P}}} \cdot D_i \quad (2.13)$$

Erfolgt die Diffusion einer gasförmigen Komponente in einen porösen Stoff, mit dem eine chemische Reaktion erfolgt, so ändert sich die Konzentration während der Diffusion in Porenlängsrichtung x (Abbildung 2.4). Die Reaktion erfolgt abhängig von der volumenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konstante k_v , von der Gaskonzentration c und dem verfügbaren Volumen $A \cdot dx = dV$ [46]. Die reagierte Stoffmenge \dot{n}_r ist dann

$$\dot{n}_r = -k_v \cdot dV \cdot c \quad (2.14)$$

Für jedes differentielle Volumenelement dV ergibt sich im stationären Zustand aus einer Bilanz der ein- und austretenden Stoffströme durch Diffusion \dot{n}_{Diff} und der reagierten Stoffmenge

$$\dot{n}_{\text{Diff}}(x+dx) - \dot{n}_{\text{Diff}}(x) = \dot{n}_r(x) \quad (2.15)$$

oder

$$-D_i \cdot A \cdot \left[\frac{dc}{dx} + \frac{d^2c}{dx^2} \cdot dx \right] + D_i \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} = -k_v \cdot c \cdot dV \quad (2.16)$$

Durch Umstellen vereinfacht sich die Gleichung zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung [46],

$$\frac{d^2c}{dx^2} - \frac{k_v}{D_i} \cdot c = 0, \quad (2.17)$$

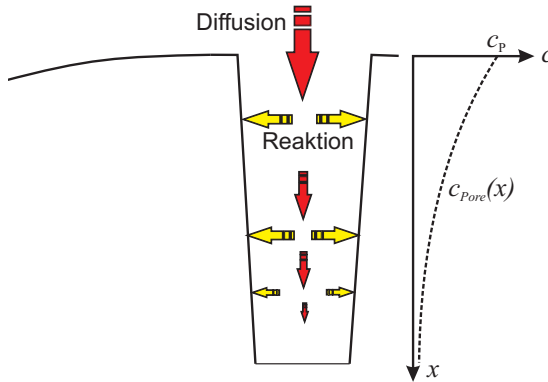


Abbildung 2.4. – Konzentrationsverlauf in der Pore eines Feststoffs mit Diffusion und Reaktion

die mit einer bekannten Anfangskonzentration

$$c(x=0) = c_P$$

und der Annahme eines Gradienten, der am Ende der diffundierten Strecke L_{Pore} zu Null wird, zu lösen ist.

$$\frac{dc}{dx}(x=L_{Pore}) = 0$$

Der dimensionslose „Thiele-Diffusions-Modul“ erfasst das Verhältnis von Reaktions- zu Diffusionsrate und setzt die volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_V in Relation zur Diffusionsgeschwindigkeit mit dem Diffusionskoeffizienten D_i [55].

$$\Phi = L_{Pore} \cdot \sqrt{\frac{k_V}{D_i}} \quad (2.18)$$

Soll die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r auf die verfügbare Fläche der Poren bezogen werden, so wird der Thiele-Modul zu

$$\Phi = L_{Pore} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot k_r}{d_{Pore} \cdot D_i}} \quad (2.19)$$

mit dem Porendurchmesser d_{Pore} . Mit dieser Vereinfachung kann die Konzentration in der Pore $c_{Pore}(x)$ bestimmt werden als [47]

$$c_{Pore}(x) = \frac{\cosh[\Phi \cdot (1 - x/L_{Pore})]}{\cosh \Phi} \cdot c_P. \quad (2.20)$$

Der Einfluss der Porendiffusion auf die chemischen Vorgänge kann mit dem Porennutzungsgrad η_{Pore} erfasst werden [47]. Der Porennutzungsgrad setzt die tatsächliche, durch die Porendiffusion beeinflusste Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konstante k_{eff} , in Relation zu der ohne Porendiffusion vorliegenden theoretisch möglichen Geschwindigkeit mit k_{max} .

$$\eta_{\text{Pore}} = \frac{k_{\text{eff}}}{k_{\text{max}}} \quad (2.21)$$

Besonders bei großen Korndurchmessern ist der Porennutzungsgrad nicht zu vernachlässigen. Abbildung 2.5 zeigt die Änderung mit dem Partikeldurchmesser. Die in dieser Arbeit betrachteten Partikel sind sehr groß, so dass ein Porennutzungsgrad $\eta_{\text{Pore}} \ll 1$ zu erwarten ist.

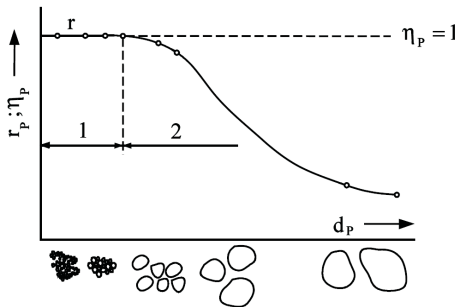


Abbildung 2.5. – Porennutzungsgrad (hier η_p) in Abhängigkeit von der Partikelgröße [56]

Für den einfachen Fall einer zylindrischen Pore und einer Reaktion erster Ordnung kann auch eine analytische Lösung zur Bestimmung des Porennutzungsgrades anhand des Thiele-Moduls gefunden werden [57].

$$\eta_{\text{Pore}} = \frac{\tanh(L_{\text{Pore}} \cdot \sqrt{k_v/D_i})}{L_{\text{Pore}} \cdot \sqrt{k_v/D_i}} = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad (2.22)$$

2.5. Reaktormodell zur Beschreibung der Absorptionskinetik

In der chemischen Verfahrenstechnik existieren verschiedene mathematisch-physikalische Ansätze zur Beschreibung der in Reaktoren ablaufenden Vorgänge und ihrer Zusammenhänge [49]. Ein wichtiges Modell zur Beschreibung von Reaktionsmechanismen ist das ideale Strömungsrohr. Anders als beim idealen Rührkesselmodell, bei dem eine vollständige Vermischung vorliegt, ist das Strömungsrohr durch eine Pfropfenströmung charakterisiert. Die Konzentration eines Stoffes ist homogen über den Querschnitt verteilt und es kommt zu keiner Vermischung

in der Axialrichtung des Strömungsrohres. Die Verweilzeit ist damit für alle Teilchen gleich. Reale Reaktoren werden aus diesen Modellen abgeleitet, indem die Verweilzeit des Fluids in dem Reaktor modelliert wird. Das Dispersionsmodell [47] nutzt einen Anpassungsparameter für die Rückvermischung der Strömung und wird häufig für Rohrreaktoren eingesetzt.

2.5.1. Dispersion der Strömung

Die Verweilzeit in einem realen Strömungsrohr wird außer durch Kanalbildung oder Toträume besonders durch die axiale Rückvermischung beeinflusst. Diese ergibt sich bei turbulenter Strömung durch die Bildung von Wirbeln und damit einer Verzögerung oder Beschleunigung einzelner Bereiche der Strömung und durch diffusive Transportvorgänge. Ein Maß für die Abweichung von der idealen konvektiven Pfropfenströmung durch Dispersion ist die dimensionslose Péclet-Zahl Pe [9]. Für axiale Dispersion ist diese definiert als

$$Pe = \frac{\text{Transportgeschwindigkeit durch Konvektion}}{\text{Transportgeschwindigkeit durch Dispersion}} = \frac{w_\infty \cdot d}{D_{ax}} \quad (2.23)$$

mit der effektiven Geschwindigkeit w_∞ und dem Partikeldurchmesser d . Der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} wird in einem an das Fick'sche Gesetz angelehnten Ansatz zur Bestimmung des Stoffstroms durch Dispersion verwendet.

$$\dot{n}_{Disp} = -D_{ax} \cdot A \cdot \frac{dc}{dz} \quad (2.24)$$

Ein identischer Ansatz kann in einem zweidimensionalen Modell auch in radialer Richtung genutzt werden. Wird anstelle des Partikeldurchmessers als charakteristische Größe die Länge eines Reaktors L eingesetzt, so entsteht die Bodenstein-Zahl Bo [56].

$$Bo = \frac{w_\infty \cdot L}{D_{ax}} \quad (2.25)$$

Für $Bo \rightarrow \infty$ nähert sich das Strömungsverhalten des Reaktors dem idealen Strömungsrohr. Die Bodenstein- und die Péclet-Zahl werden häufig auch umgekehrt definiert [47].

2.5.2. Konzentrationsverlauf in Festbettreaktoren

Bei der Durchströmung der Schüttschicht eines Festbettreaktors wird die Konzentration der gasförmigen Komponente durch Reaktion mit dem Feststoff reduziert. Auf der Austrittsseite folgt die Reingaskonzentration c_1 dem Verlauf einer Durchbruchkurve. Abbildung 2.6 zeigt den typischen Verlauf einer Durchbruchkurve.

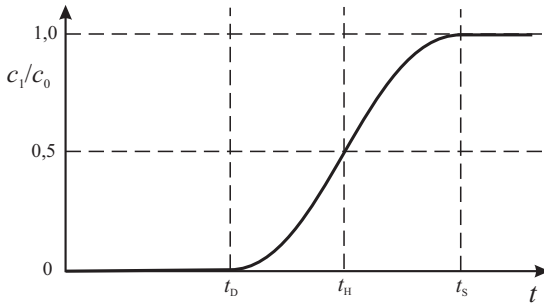


Abbildung 2.6. – Typischer Verlauf der Konzentration c im Reingas hinter einem Festbettreaktor in Form einer Durchbruchkurve

Im idealen Fall steigt die Konzentration bei Sättigung der Schüttung sprunghaft an, in realen Reaktoren erfolgt eine exponentielle Annäherung an die Rohgaskonzentration c_0 . Mit dem Erreichen der Durchbruchzeit t_D erscheint erstmals eine Konzentration $c_1/c_0 > 0$, die Sättigungszeit t_S markiert die Äquivalenz von Roh- und Reingaskonzentration. t_H kennzeichnet den Zeitpunkt, bei dem 50% der Ausgangskonzentration am Austritt erreicht wird. Für die Auslegung eines technischen Reaktors ist die Zeit bis zum Erreichen einer definierten Konzentration wichtig, bei der eine vollständige oder teilweise Erneuerung der Schüttung erforderlich ist. Anhand einer Durchbruchkurve ist es möglich, die reagierten Stoffmengen und den maxima-

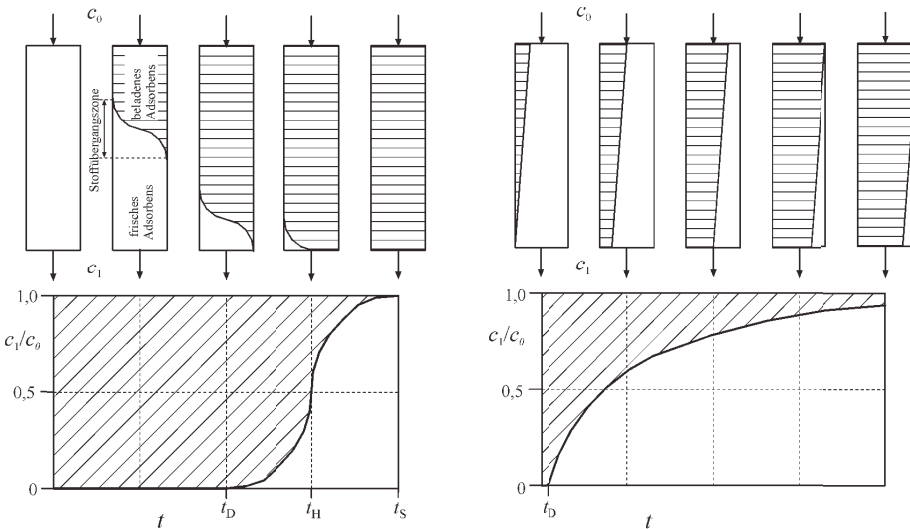


Abbildung 2.7. – Verlauf der Konzentration in einem Festbettreaktor, links bei einer schnellen Reaktion, rechts bei überwiegendem Einfluss des Stofftransports nach [58]

len Umsatzgrad der beteiligten Stoffe zu bestimmen oder die mittlere Umsatzgeschwindigkeit einer Reaktion zu ermitteln. Die Form der Kurve lässt aber auch Rückschlüsse auf die Kinetik der ablaufenden Reaktion zu. Erfolgt die Reaktion sehr schnell, so wandert die Beladungsfront in engen Grenzen durch die Schüttung (Abbildung 2.7). Die Durchbruchskurve hat eine große Steigung und die Stoffübergangszone zwischen t_D und t_S ist sehr klein. Sind die Stofftransporte maßgeblich für die Umsatzgeschwindigkeit, so erfolgt eine wesentlich langsamere Sättigung. Die Stoffübergangszone verläuft über einen großen Teil der Schüttung und die Konzentration bildet ein Gefälle mit geringer Steigung vom Eintritt zum Austritt.

3. Eigenschaften von Granulaten für die trockene Abgasentschwefelung

Um als Absorbens für saure Gase geeignet zu sein, muss der Feststoff einige spezielle Eigenschaften erfüllen. Neben der Adsorption, einer physikalischen Bindung, muss eine chemische Reaktion erfolgen, bei der das Gas in den Feststoff eindringt und chemisorptiv gebunden wird. Eine Reaktion von SO_x mit Kalk ist möglich, solange das Calcium als Oxid (CaO), Carbonat (CaCO_3) oder Hydroxid (Ca(OH)_2) vorliegt. Eine große verfügbare Oberfläche im porösen Inneren des Feststoffs begünstigt den Schritt der Adsorption.

Bei der Bearbeitung des Forschungsprojekts an der TUHH konnten von vier Herstellern insgesamt zwölf Kalkgranulate, die sich in ihrer Zusammensetzung und Struktur unterscheiden, für die Untersuchungen bereitgestellt werden.

Prinzipiell lassen sich die vorliegenden Granulate in drei Klassen einteilen. Die Kalkhydratgranulate (KHG) bestehen zum Großteil aus Ca(OH)_2 , das durch Brennen von Kalkstein und Löschen mit Wasser entsteht. Dolomitkalkhydrate (DKH) enthalten neben den Calciumverbindungen auch Magnesium, das ebenfalls als Hydroxid (Mg(OH)_2), Carbonat (MgCO_3) oder dem echten Dolomit $\text{CaMg(CO}_3)_2$ ($=\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) vorliegen kann. Ungebrannte Kalksteingranulate (KSG) bestehen zum Großteil aus Calciumcarbonat.

Oft werden die Kalkhydratprodukte teilrecarbonatisiert, um mit einem Carbonatanteil eine höhere Festigkeit zu erlangen. Alle Granulate enthalten Spuren von CaO und verschiedenen Oxidverbindungen. In Tabelle 3.1 werden die Granulate kurz charakterisiert, in den Abbildungen B.4, B.5 und B.6 wird die Zusammensetzung beispielhaft anhand von Röntgendiffraktometrieuntersuchungen dargestellt.

Die Korngrößenverteilung liegt bei allen Granulaten zwischen 2 und 8, maximal 10 mm. Tabelle 3.2 zeigt beispielhaft die Herstellerangaben zur Korngrößenverteilung beim Kalkhydratgranulat A. In Abbildung 3.1 sind Fotografien des KHG A dargestellt. Das kugelförmige Granulat (links) hat eine poröse Struktur, die im mittleren Bild anhand einer Nahaufnahme eines gebrochenen Partikels zu sehen ist. Das KHG G ist als einziges Granulat nicht kugelförmig. Durch die Herstellung mit einer Extrusion bilden sich zylindrische Partikel, die in Abbildung 3.1 rechts gezeigt sind.

Tabelle 3.1. – Übersicht über die untersuchten Kalkgranulate

Spezifikation	Bez.	Kornband	Ca(OH) ₂ /Mg(OH) ₂	CaCO ₃ /MgCO ₃
Kalkhydratgranulat	A	2-8 mm	ca. 90 Gew.-%	ca. 10 Gew.-%
Kalkhydratgranulat	B	2-5 mm	ca. 95 Gew.-%	ca. 5 Gew.-%
Kalkhydratgranulat	C	2-10 mm	ca. 95 Gew.-%	ca. 5 Gew.-%
Kalkhydratgranulat	D	2-6 mm	ca. 90 Gew.-%	ca. 10 Gew.-%
Kalkhydratgranulat	E	2-6 mm	ca. 60 Gew.-%	ca. 35 Gew.-%
Kalkhydratgranulat	F	2-6 mm	ca. 65 Gew.-%	ca. 30 Gew.-%
Kalkhydratgranulat	G	2-6 mm extrudiert	ca. 90 Gew.-%	ca. 10 Gew.-%
Dolomitkalkhydratgr.	H	2-5 mm	ca. 70 % Ca(OH) ₂ ca. 25 % Mg(OH) ₂	ca. 3 Gew.-%
Dolomitkalkhydratgr.	I	2,5-7 mm	ca. 20 % Ca(OH) ₂ ca. 12 % Mg(OH) ₂	ca. 70 Gew.-%
Dolomitkalkhydratgr.	J	2-8 mm	ca. 40 % Ca(OH) ₂ ca. 30 % Mg(OH) ₂	ca. 30 Gew.-%
Kalksteingranulat	K	2-6 mm	ca. 20 Gew.-%	ca. 80 Gew.-%
Kalksteingranulat	L	2-8 mm	ca. 10 Gew.-%	ca. 90 Gew.-%

Tabelle 3.2. – Korngrößenverteilung KHG A (Herstellerangaben)

Siebrückstand in mm	Anteil in Gew.-%
> 8	0 - 2
> 6	2 - 14
> 4	33 - 69
> 2	95 - 99
< 2	1 - 5

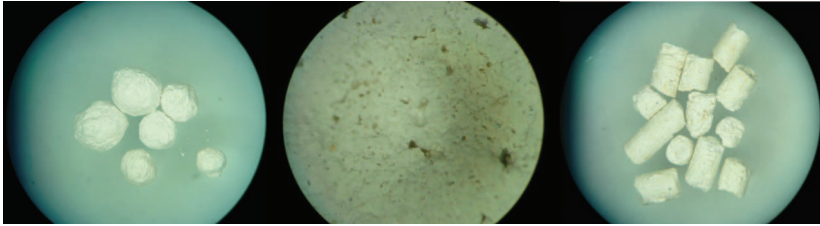


Abbildung 3.1. – Fotografien des KHG A (links, Mitte) und KHG G mit einem Auflichtmikroskop

Die Granulate für die Abgasentschwefelung können neben der Zusammensetzung auch anhand einiger struktureller und strömungstechnischer Größen charakterisiert werden.

Partikelporosität

Die Partikelporosität ε_P charakterisiert das innere Volumen in einem porösen Einzelkorn. Dazu wird das freie Volumen V_{Pore} in Relation zum Kornvolumen gesetzt, das neben dem Porenvolumen auch das Volumen des Feststoffs V_{Fest} enthält.

$$\varepsilon_P = \frac{\text{Porenvolumen des Teilchens}}{\text{Gesamtvolumen des Teilchens}} = \frac{V_{\text{Pore}}}{V_{\text{Pore}} + V_{\text{Fest}}} \quad (3.1)$$

Bettporosität

Die Bettporosität ε beschreibt den Anteil des leeren, nicht von Granulatpartikeln besetzten Volumens einer Schüttung. Dazu wird das Leervolumen V_{Leer} in Bezug zum Gesamtvolumen V_{Gesamt} gesetzt.

$$\varepsilon = \frac{\text{Leervolumen der Schüttung}}{\text{Gesamtvolumen der Schüttung}} = \frac{V_{\text{Leer}}}{V_{\text{Gesamt}}} \quad (3.2)$$

In der Nähe einer Wand bildet sich in einer Schüttung eine Randzone mit $\varepsilon = 1$ (Abbildung 3.2). Mit zunehmendem Wandabstand fällt der Wert der Bettporosität zunächst steil ab und nähert sich bei kugelförmigen Partikeln nach etwa drei Partikeldurchmessern der konstanten Bettporosität einer unendlich ausgedehnten Schüttung [58]. In Festbettreaktoren können durch diesen Wandeffekt Störungen der Durchströmung und damit der Verweilzeit des Gases in der Schüttung und des Stofftransports entstehen.

Bei granulatformigen Stoffen ist die Schüttdichte ρ_S die Relation der Masse des festen Materials m_{Gesamt} in einem Festbett zum eingenommenen Volumen. Die Schüttdichte berücksichtigt die

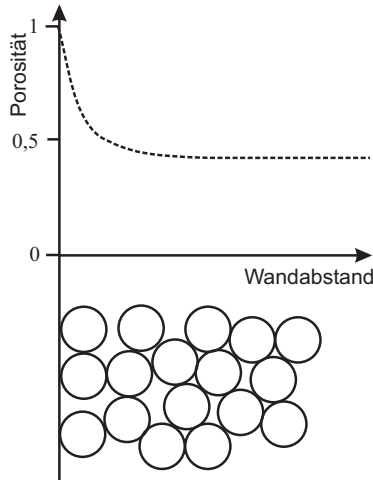


Abbildung 3.2. – Bettporosität im Wandbereich eines Festbetts

Partikel- und die Bettporosität. ρ_P ist die Dichte des festen Materials oder die Skelettdichte des Partikels.

$$\rho_S = \frac{m_{\text{Gesamt}}}{V_{\text{Gesamt}}} = (1 - \varepsilon) \cdot (1 - \varepsilon_P) \cdot \rho_P \quad (3.3)$$

Für die Durchströmung eines Festbettreaktors sind zwei Geschwindigkeiten charakteristisch. Die Leerrohrgeschwindigkeit w_0 bezieht den Volumenstrom auf den leeren Querschnitt des Reaktors A_q . Die mittlere effektive Geschwindigkeit w_∞ ist um die Bettporosität höher, da als durchströmter Querschnitt nur das Kanalflecht zwischen den Partikeln verfügbar ist.

$$w_0 = \frac{\dot{V}}{A_q} \quad (3.4)$$

$$w_\infty = \frac{\dot{V}}{\varepsilon \cdot A_q} = \frac{w_0}{\varepsilon} \quad (3.5)$$

Gesamtoberfläche

Die eingesetzten Kalkgranulate sind sehr porös und verfügen im Porensystem über eine große reaktive Oberfläche. Die Erfassung der gesamten Oberfläche kann mit Hilfe einer Sorptionsisotherme erfolgen, die das druckabhängige Gleichgewicht von Adsorption und Desorption auf einer Oberfläche beschreibt. Mit der BET-Isotherme ist der Übergang von einer monomolekularen zu einer Mehrschichtenadsorption zu bestimmen (Abbildung 3.3). Aus der monomolekularen

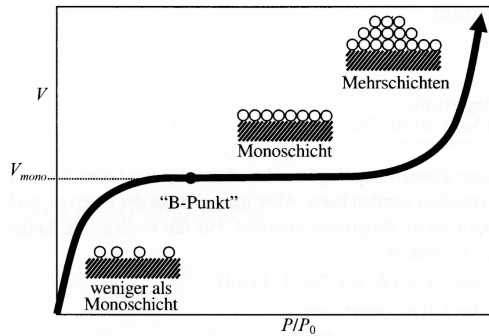


Abbildung 3.3. – Verlauf einer BET-Isotherme zur Bestimmung einer monomolekularen Schicht [47]

adsorbierten Stoffmenge eines Gases, häufig Stickstoff, kann auf die innere Oberfläche eines porösen Teilchens geschlossen werden.

Porenvolumen und Porenradienverteilung

Neben der inneren Oberfläche sind auch das innere Volumen, die Größe und die Form der Poren von Interesse. Bei der Quecksilber-Druckporosimetrie wird Quecksilber bei steigendem Druck in das Porensystem gepresst. Durch die hohe Oberflächenspannung des Quecksilbers muss der Druck zur Penetration höher sein, je feiner die Poren sind. Das Prinzip der Quecksilber-Druckporosimetrie wird im Anhang B genauer erläutert.

Die Poren werden entsprechend ihrer Größe eingeteilt. In den Kalkgranulaten gehören die Poren zumeist zu den Meso- oder Makroporen (Tabelle 3.3). Die Abbildung 3.4 zeigt das kumulative Porenvolumen über der Porenweite einiger Kalkgranulate aus einer TUHH-Laboruntersuchung nach der Quecksilber-Druckporosimetrie. In Abbildung 3.5 erfolgt eine Darstellung als differentielles Porenvolumen über der Porenweite. Die Verteilung ist in dem betrachteten Porenweitenbereich unimodal. Die mittlere Porenweite liegt bei den Granulaten im Bereich von etwa 20 bis 50 nm.

Tabelle 3.3. – Porenarten

Porenart	Weite
Makroporen	$d_{\text{Pore}} > 50 \text{ nm}$
Mesoporen	$50 \text{ nm} > d_{\text{Pore}} > 2 \text{ nm}$
Mikroporen	$2 \text{ nm} > d_{\text{Pore}}$

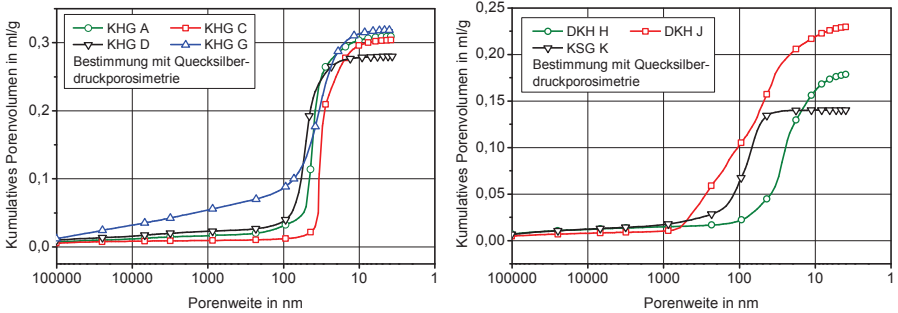


Abbildung 3.4. – Kumulativer Verlauf des Porenvolumens einiger Kalkhydratgranulate (links) und einiger Dolomit- und Kalksteingranulate aus der Quecksilber-Druckporosimetrie

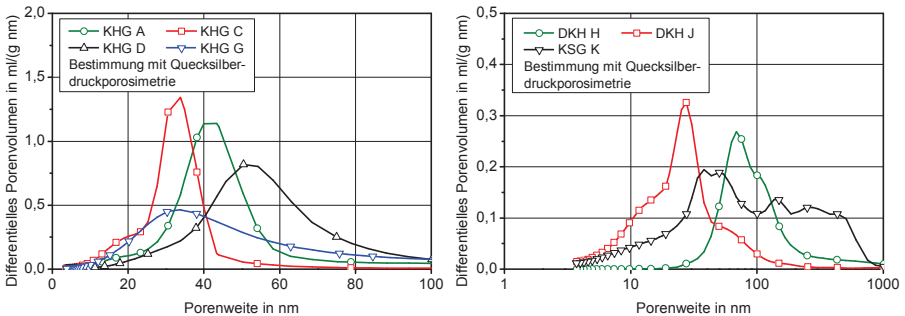


Abbildung 3.5. – Verteilung der Porengröße einiger Kalkhydratgranulate (links) und einiger Dolomit- und Kalksteingranulate in der differentiellen Darstellung

Auch mit Stickstoff ist die Bestimmung des Porenvolumens möglich. Dabei wird die N_2 -Adsorption bis zur Sättigung ($p/p_0 = 1$) geführt und die bei der Desorption frei werdende Menge gemessen. Prinzipiell ergibt sich der in Abbildung 3.6 dargestellte Verlauf. Bei der Desorption zeigt die Isotherme eine Hysterese, da die Kapillarkondensation eine Verzögerung der Desorption bewirkt. Eine Einstufung der Sorptionseigenschaften erfolgt anhand der Hystereseform. Die in Abbildung 3.7 gezeigte Isotherme des KHG A entspricht dem Typ IV nach IUPAC [59]. Die verschiedenen Typen der Isothermen zeigt Abbildung 3.8.

Die Isotherme des Typs IV ist typisch für mesoporöse Systeme. Aus der Form der Hysteresekurven kann auf die Gestalt der Poren geschlossen werden. Ein Vergleich mit Abbildung 3.9 zeigt, dass die Poren in den Kalkgranulaten sogenannten „Flaschenhalsporen“ entsprechen (Form E), eventuell auch Schlitzporen (Form B).



Abbildung 3.6. – Stickstoffsorption bis zur Sättigung zur Bestimmung des Porenvolumens [47]

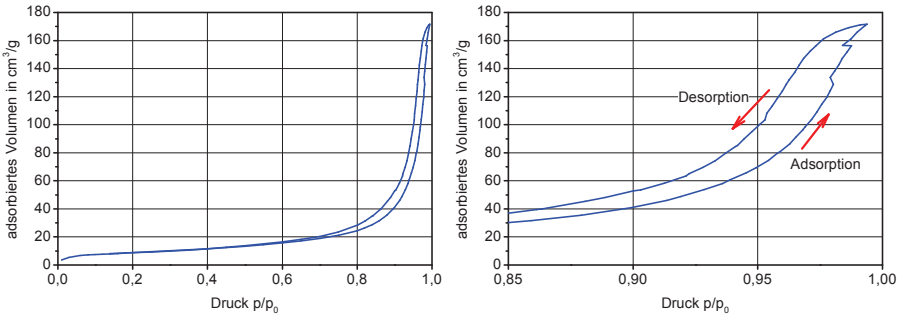


Abbildung 3.7. – Stickstoffisotherme zur Bestimmung der Gesamtoberfläche für das Hydratgranulat A, rechts der Bereich $p/p_0 > 0,85$ im Detail

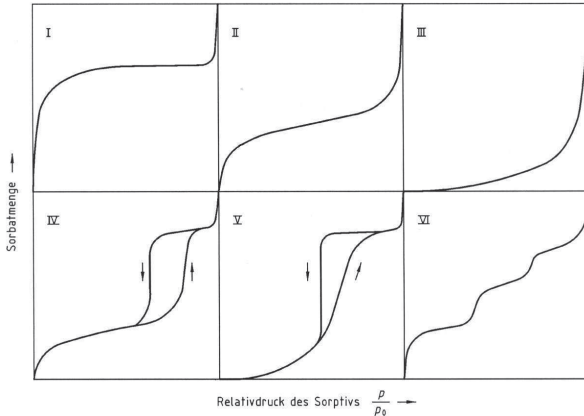


Abbildung 3.8. – Einteilung von Sorptionsisothermen nach IUPAC [59]

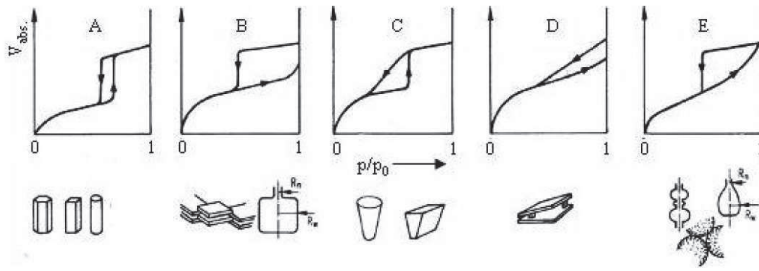


Abbildung 3.9. – Ableitung der Porenform aus der Form der Hystereseschleife der Isothermen [60]

Die Tortuosität der Poren τ_p , deren Kehrwert auch als Labyrinthfaktor bezeichnet wird, ist ein Maß für die Verwindung der Poren. Zusammen mit der Partikelporosität ϵ_p beschreibt sie die Permeabilität ψ des inneren Volumens.

$$\psi = \frac{\epsilon_p}{\tau_p} \quad (3.6)$$

Die Tortuosität ist mit einfachen labortechnischen Mitteln nicht ermittelbar, kann jedoch von Vergleichsstoffen abgeleitet werden und ist oft ein Anpassungsparameter [47].

Für spezielle Fälle existieren auch Berechnungsmodelle, z.B. nach [47, 14]. Für eine Partikelporosität von $\epsilon_p = 0,476$ ergibt sich in diesem Fall mit

$$\tau_p = \frac{\epsilon_p}{1 - \pi \cdot [(1 - \epsilon_p) \cdot 3 / (4\pi)]^{2/3}} \quad (3.7)$$

eine Tortuosität von $\tau_p = 2,2$.

Um den Einfluss der Poren bei der Stoffübertragung zu beschreiben, werden meist idealisierte Poren in zylindrischer Form angenommen.

In Tabelle 3.4 sind die Schüttdichte (trocken), die innere Oberfläche, die mittlere Porenweite, die Porosität und das Porenvolumen der Granulate aufgetragen. Die innere Oberfläche variiert bei den Kalkhydratgranulaten zwischen 23 und 47 m²/g, die geringste Oberfläche hat das Kalksteingranulat L mit 3,6 m²/g. Die Porenweite liegt im Bereich von 25 bis 50 nm, maximal 140 nm. Die Porosität beträgt mindestens 0,19, liegt aber meist im Bereich von 0,35 bis 0,40. Die Schüttdichte korreliert mit der Partikelporosität, ist aber auch von der Zusammensetzung und der Korngröße der Granulate abhängig. Ebenso bedeutet eine hohe Porosität auch ein großes Porenvolumen, das bei den Granulaten zwischen 0,09 und 0,32 ml/g variiert.

Tabelle 3.4. – Eigenschaften der untersuchten Granulate

Produkt	Bez.	Schüttdichte (trocken)	Innere Oberfl.	Mittl. Porenw.	Porosität	Poren- volumen
Kalkhydratgranulat	A	770 kg/m ³	34,62 m ² /g	35,7 nm	0,40	0,31 ml/g
Kalkhydratgranulat	B	750 kg/m ³	41,95 m ² /g	28,2 nm	0,39	0,30 ml/g
Kalkhydratgranulat	C	760 kg/m ³	47,01 m ² /g	25,9 nm	0,40	0,30 ml/g
Kalkhydratgranulat	D	800 kg/m ³	23,41 m ² /g	47,8 nm	0,39	0,28 ml/g
Kalkhydratgranulat	E	865 kg/m ³	22,67 m ² /g	41,5 nm	0,35	0,24 ml/g
Kalkhydratgranulat	F	835 kg/m ³	23,89 m ² /g	45,1 nm	0,38	0,27 ml/g
Kalkhydratgranulat	G	710 kg/m ³	33,71 m ² /g	37,8 nm	0,41	0,32 ml/g
Dolomitkalkhydratgr.	H	920 kg/m ³	34,22 m ² /g	20,9 nm	0,29	0,18 ml/g
Dolomitkalkhydratgr.	I	1230 kg/m ³	7,60 m ² /g	49,2 nm	0,19	0,09 ml/g
Dolomitkalkhydratgr.	J	860 kg/m ³	22,47 m ² /g	41,0 nm	0,34	0,23 ml/g
Kalksteingranulat	K	1070 kg/m ³	6,12 m ² /g	91,6 nm	0,27	0,14 ml/g
Kalksteingranulat	L	1180 kg/m ³	3,60 m ² /g	140,4 nm	0,25	0,13 ml/g

4. Betrachtung der chemischen Reaktionen bei der Abgasentschwefelung

Die Absorption der gasförmigen Komponenten an den calciumhaltigen Sorbentien erfolgt als Kombination aus Transportvorgängen und chemischen Reaktionen. Für den Ablauf der Reaktionen sind die Konzentrationen der beteiligten Stoffe und die Temperatur entscheidend. Im Folgenden werden für die Reaktionen der Edukte und eventuelle Rückreaktionen der Produkte einige Gleichgewichtsbetrachtungen durchgeführt. Dazu wird zunächst der Konzentrations- und Temperaturbereich von Schiffsabgasen im Schwerölbetrieb definiert.

4.1. Zusammensetzung des Abgases

Die Abgaszusammensetzung eines Dieselmotors ist u.a. abhängig vom verwendeten Kraftstoff. Die „International Maritime Organization“ (IMO) gibt in den Richtlinien für Abgasentschwefelungsanlagen [61] die Bestandteile eines typischen Schweröls mit einem Schwefelgehalt von 1,5 % an (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1. – Zusammensetzung eines Schweröls nach [61]

Kohlenstoff	c	87,17 Gew.-%
Wasserstoff	h	11,03 Gew.-%
Schwefel	s	1,50 Gew.-%
Sauerstoff	o	0,30 Gew.-%

Der Mindestluftbedarf L_{\min} des Schweröls beträgt vereinfacht

$$L_{\min} = 137,8 \cdot (0,0833 \cdot c + 0,248 \cdot h + 0,0312 \cdot s - 0,03125 \cdot o) = 13,8 \text{ kg/kg.} \quad (4.1)$$

Um die daraus resultierenden Konzentrationen der Abgasbestandteile bestimmen zu können, wird für einen typischen mittelschnelllaufenden Viertakt Dieselmotor ein Gesamtluftverhältnis von $\lambda_G = 2,4$ im Nennbetriebspunkt angenommen.

Aus der Schwefelmenge von $s = 1,5 \%$ bilden sich in der Verbrennung ca. 95 % Schwefeldioxid

(SO₂) und etwa 5 % Schwefeltrioxid (SO₃). Somit beträgt die SO₂-Konzentration im Abgas näherungsweise

$$c_{\text{SO}_2} = \frac{0,95 \cdot s \cdot v_{\text{SO}_2} \cdot M_{\text{Abgas}}}{\lambda_G \cdot L_{\text{min}} \cdot v_{\text{Abgas}} \cdot M_S} = 390 \text{ ppm.} \quad (4.2)$$

Dabei sind v_{SO_2} und v_{Abgas} die molaren Volumina sowie M_S und M_{Abgas} die molaren Massen von S und dem Abgas eines Dieselmotors. Die SO₃-Konzentration beträgt etwa 20 ppm. Beide Konzentrationen sind bei konstanten Motorbetriebswerten proportional zum Kraftstoffschwefelgehalt und bezogen auf trockenes Abgas. Der IMO-Grenzwert von 0,1 % Schwefel im Kraftstoff entspricht damit einer SO₂-Konzentration von 26 ppm, wobei nur SO₂ relevant ist [1].

Aus dem Kohlenstoffgehalt des Kraftstoffs wird entsprechend der Berechnung der SO_x-Konzentration für eine ideale Verbrennung eine CO₂-Konzentration von 6,3 Vol.-% bestimmt. Für die Berechnung des Wasserdampfgehaltes wird neben dem Wasserstoffgehalt des Kraftstoffs auch der Wassergehalt der Ansaugluft mit ca. 10,7 g/kg [62] berücksichtigt. Somit ergibt sich eine Wasserkonzentration im Abgas von etwa 6,4 Vol.-%. Diese kann abhängig von der Feuchte der Ansaugluft auch deutlich höher sein, unter Tropenbedingungen bis zu 12 Vol.-%. Die Stickoxidemissionen können abgeschätzt werden, indem ein Motor mit einer Nenndrehzahl von 600 min⁻¹ betrachtet wird, der die Werte für „Tier II“ der IMO-Stickoxidgrenzen [1] erfüllt. Der NO₂-Anteil im Abgas nimmt nach der Verbrennung stetig zu, da das NO mit Sauerstoff zu NO₂ reagiert, und wird mit 10 % der NO_x-Menge abgeschätzt. Die O₂-Konzentration kann unter Berücksichtigung der CO₂-Entstehung aus dem Sauerstoffgehalt der Umgebungsluft ermittelt werden.

Für einen typischen langsamlaufenden Zweitaktmotor wird ein Gesamtluftverhältnis von $\lambda_G = 3,2$ angenommen. Auch die Stickoxidemissionen werden für einen Motor bestimmt, der die drehzahlabhängigen spezifischen Grenzwerte der „Tier II“ einhält.

Wegen des großen Luftüberschusses haben langsamlaufende Zweitaktmotoren geringe Abgastemperaturen zwischen 200 und 300 °C. Die Abgastemperaturen von mittelschnelllaufenden Viertaktmotoren liegen üblicherweise im Bereich von 300 bis 400 °C, kleinere Motoren erreichen auch Temperaturen von 450 °C. Der Strömungswiderstand im gesamten Abgassystem soll einen Gegendruck von 30 mbar nicht überschreiten, sonst ist ein Mehrverbrauch von etwa 0,05 g/kWh je zusätzlichem Millibar zu berücksichtigen [63].

Die ermittelte Zusammensetzung des Abgases sowie die Zustandsgrößen für einen mittelschnelllaufenden Viertaktmotor und einen langsamlaufenden Zweitaktmotor werden in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Alle Werte sind stark von der Bauart der Motoren abhängig und variieren mit dem Betriebspunkt, so dass gerundete Werte angenommen werden können. Außerdem wer-

den in vorherigen Messungen bestimmte Konzentrationen für Kohlenmonoxid angeben [64]. Eine Angabe für die Emission des graphitischen Rußes wird [63] entnommen.

Tabelle 4.2. – Abgase von schwerölbetriebenen Dieselmotoren

Zusammensetzung	Viertakt-MSL	Zweitakt-LL
Sauerstoff	10 Vol.-%	12 Vol.-%
Kohlenstoffdioxid	6 Vol.-%	5 Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid	300 ppm	200 ppm
Wasserdampf	6 Vol.-%	5 Vol.-%
Schwefeldioxid	390 ppm	290 ppm
Schwefeltrioxid	20 ppm	15 ppm
Stickstoffmonoxid	850 ppm	1000 ppm
Stickstoffdioxid	90 ppm	110 ppm
graphitischer Ruß	50 mg/m ³ _N	50 mg/m ³ _N
Zustandsgrößen	Viertakt-MSL	Zweitakt-LL
Temperaturbereich	300 bis 450 °C	200 bis 300 °C
Max. Abgasgegendruck	30 mbar	30 mbar

4.2. Untersuchung der ablaufenden Reaktionsschritte

Mit der Definition typischer Abgase von Schiffsdieselmotoren werden der Temperatur- und Konzentrationsbereich bei der Abgasentschwefelung eingegrenzt. Im Folgenden werden die möglichen Reaktionen der festen und gasförmigen Bestandteile anhand von Gleichgewichtsbetrachtungen untersucht, um die erwarteten Abläufe zu bestimmen.

Die als Sorbens verwendeten Kalkgranulate bestehen zum größten Teil aus Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) und Calciumcarbonat (CaCO₃). Abhängig von der Temperatur bildet sich auch Calciumoxid (CaO). Bei der Reaktion mit den gasförmigen Komponenten, hauptsächlich Schwefeloxide (SO₂ und SO₃), Kohlenstoffoxide (CO und CO₂), Stickstoffoxide (NO und NO₂) und Wasser (H₂O), können sich neben den genannten auch Calciumsulfid (CaS) und -sulfat (CaSO₄) sowie Calciumnitrit (Ca(NO₂)₂) und -nitrat (Ca(NO₃)₂) bilden.

Betrachtet wird an dieser Stelle das Verhalten des Ca(OH)₂ und des CaCO₃ beim Erhitzen sowie die Reaktionen mit den Gasen SO₂ und SO₃ bei der Anwesenheit von O₂, H₂O, NO_x und CO₂ im Temperaturbereich von Schiffsabgasen und darüber hinaus.

4.2.1. Stabilität der Feststoffe

Calciumcarbonat oder Kalkstein wird in der Natur gewonnen. Beim „Kalkbrennen“ wird das CO_2 aus dem Kalkstein entfernt und es entsteht Calciumoxid. Das Calciumcarbonat zersetzt sich (kalziniert) nach der Reaktionsgleichung

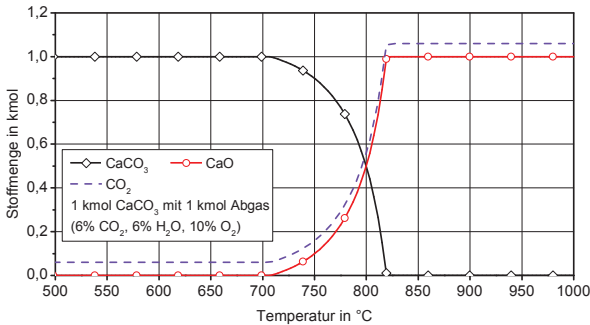
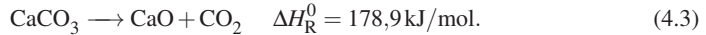


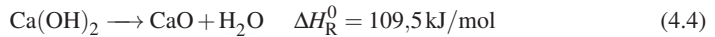
Abbildung 4.1. – Gleichgewichtsbetrachtung von Calciumcarbonat in einer Atmosphäre aus Abgas mit CO_2 und H_2O bei steigender Temperatur

Das Gleichgewicht der Reaktion ist abhängig von der Temperatur und von der CO_2 -Konzentration. Im Abgas eines mittelschnelllaufenden Dieselmotors befinden sich etwa 6 % CO_2 . Abbildung 4.1 zeigt die Zersetzung von CaCO_3 in einem typischen Abgas mit CO_2 , 10 % O_2 und 6 % H_2O bei steigender Temperatur. Bestandteile mit geringeren Konzentrationen (SO_x , NO_x , CO , C_nH_m) werden zunächst vernachlässigt. Die Kalzinierung beginnt bei etwa 710 °C, wodurch der CO_2 - und der CaO -Anteil zunehmen.

Die Berechnung erfolgte als Gleichgewichtsbetrachtung mit der Simulationssoftware „Aspen Plus“. Die Software bietet eine umfangreiche Bibliothek thermodynamischer und kinetischer Stoffdaten und Modellparameter. In der Modellrechnung wurden einem Gibbs-Reaktor Stoffmengen von je 1 kmol Feststoff und Gas zugeführt. In dem Reaktor wird für jede Temperatur durch eine Minimierung der Gibbs'schen Enthalpie das Reaktionsgleichgewicht der beteiligten Stoffmengen bestimmt.

Das für die Entschwefelung eingesetzte Calciumhydroxid entsteht im Kalkwerk durch das „Löschen“ des Calciumoxids mit Wasser (Gleichung 1.4). Bei hohen Temperaturen dehydriert

das Hydroxid wieder zu CaO, wobei Wasser frei wird. Das Gleichgewicht dieser Reaktion kann mit der Gleichgewichtskonstante K_p bestimmt werden.



$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta G_R}{R \cdot T} \quad (4.5)$$

Für diese wiederum ist die freie Gibbs-Enthalpie ΔG_R notwendig

$$\Delta G_R = \Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S, \quad (4.6)$$

die mit der Standard-Bildungsenthalpie ΔH_B^0 der Edukte und Produkte berechnet wird.

$$\Delta H_R^0(\text{Ca(OH)}_2) = \Delta H_B^0(\text{Ca(OH)}_2) - [\Delta H_B^0(\text{CaO}) + \Delta H_B^0(\text{H}_2\text{O})] = 109 \text{ kJ/mol} \quad (4.7)$$

R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und ΔS die Entropieänderung des reagierenden Systems. Die Gleichgewichtskonstante gibt das Verhältnis der Edukte und Produkte einer Reaktion an. Verschiebt sich das Gleichgewicht zu großen Werten, so führt das zur Bildung der Produkte.

Mit Hilfe der Simulationssoftware „Aspen Plus“ wurde eine genauere Analyse des Gleichgewichts dieser Reaktion durchgeführt. Abbildung 4.2 (links) zeigt eine Stoffmenge von 1 kmol Calciumhydroxid als Feststoff mit 1 kmol Luft als Gasphase mit einem Wasserdampfgehalt von 6 % bei steigender Temperatur.

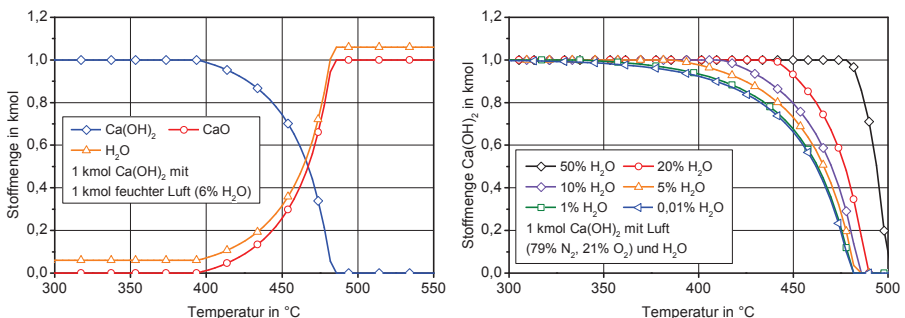


Abbildung 4.2. – Anteil von Ca(OH)_2 in Luft mit 6 % H_2O bei steigender Temperatur (links) und Dehydratisierung als Gleichgewichtsreaktion in Luft, abhängig von der Temperatur für verschiedene Wasserdampfgehalte

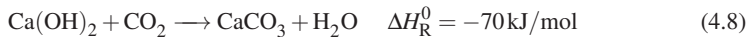
Bis etwa 393°C liegt 100 % Calciumhydroxid vor. Mit steigender Temperatur zersetzt sich das Hydroxid, so dass die Anteile von CaO und H_2O ansteigen. Mit zunehmendem H_2O -Gehalt

stellt sich stets ein neues Gleichgewicht der Reaktionspartner ein, das sich zu Gunsten des CaO verschiebt. Ab 480 °C beträgt der Anteil des CaO an der festen Phase 100 %. Die Wassermenge in der Gasphase beträgt dann 1,06 kmol, da 1 kmol Wasser aus dem Hydroxid hinzugekommen ist.

Für steigende Wasserdampfgehalte verschiebt sich die Temperatur der beginnenden Dehydratisierung zu höheren Temperaturen. Abbildung 4.2 (rechts) zeigt die Reduzierung des Hydroxid-Anteils bei steigender Temperatur für verschiedene H₂O-Gehalte.

4.2.2. Reaktion mit Kohlenstoffdioxid

Bei der Entschwefelung von Abgasen befindet sich das Granulat in einer Atmosphäre, die CO₂ enthält. Das CO₂ kann von Calciumhydroxid gebunden werden, wobei H₂O freigesetzt wird.



In Abbildung 4.3 ist wiederum das Gleichgewicht der Reaktionspartner gezeigt, diesmal für einen Feststoff aus 80 % Calciumhydroxid und 20 % Calciumcarbonat. Die Gasphase besteht aus 6 % H₂O, 6 % CO₂ und 10 % O₂ in N₂.

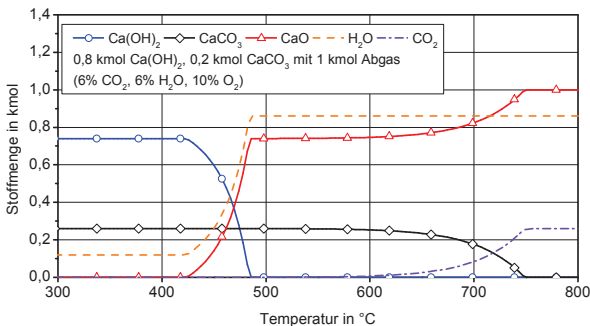


Abbildung 4.3. – Dehydratisierung von Calciumhydroxid und Kalzinierung von Calciumcarbonat als Gleichgewichtsreaktion in Abgas mit CO₂ und H₂O bei steigender Temperatur

Auch bei geringen Temperaturen bindet das Hydroxid das Kohlendioxid. Der Hydroxidanteil verringert sich entsprechend der CO₂-Menge zu Gunsten des Carbonat-Anteils. Gleichzeitig steigt der molare Wasseranteil auf 12 %. Bei 425 °C beginnt dann die Dehydratisierung und der Anteil des H₂O steigt weiter. Ab etwa 550 °C erfolgt langsam auch eine Kalzinierung des

Calciumcarbonats, so dass sich der Calciumoxid-Anteil weiter erhöht und auch CO_2 in der Gasphase vorliegt.

4.2.3. Reaktion mit Schwefeloxiden

Wenn in der Gasphase Schwefeldioxid vorhanden ist, kann bei Anwesenheit von Sauerstoff unterhalb der jeweiligen Zersetzungstemperaturen eine Bindung an die calciumhaltigen Feststoffe ablaufen. Die Bruttoreaktionen lauten:



Die Reaktionen zum Calciumsulfat sind exotherm, die freien Reaktionsenthalpien sind im interessanten Temperaturbereich negativ, so dass spontane Reaktionen möglich sind. Die freiwerdende Wärmemenge entspricht in einer Entschwefelungsanlage, in der das Abgas eines Motors mit einer Leistung von 1 MW mit 1,5 % Schwefel im Kraftstoff entschwefelt wird, einer Leistung von 340 Watt (9,4 mol SO_2/h). Der resultierende Temperaturanstieg des Abgases um 0,2 K ist zu vernachlässigen.

Ist der Sauerstoffpartialdruck gering, bildet sich bei der Reaktion mit SO_2 anstelle des Sulfats zuerst Calciumsulfit [4].



Mit Schwefeltrioxid reagieren die Kalkverbindungen entsprechend, wobei zunächst stets Calciumsulfat entsteht.



Wird bei der typischen Temperatur im Abgas eines Viertaktmotors von 350°C der Sauerstoffpartialdruck erhöht, so ergibt sich das in Abbildung 4.4 (links) dargestellte Gleichgewichtsdigramm. Der Sauerstoff wird dabei als Molenstrom zugeführt, so dass die Stoffmenge der gasförmigen Stoffe ansteigt. Die Menge von 0,1 kmol SO_2 reagiert bei geringen Sauerstoffpartialdrücken zu CaSO_3 , wobei aber mit jedem Mol O_2 die Menge CaSO_3 zu Gunsten des CaSO_4

zurückgeht. Im Gleichgewicht erfolgt bei 350 °C also die Bildung von CaSO_4 aus CaSO_3 , sobald freier Sauerstoff vorhanden ist.

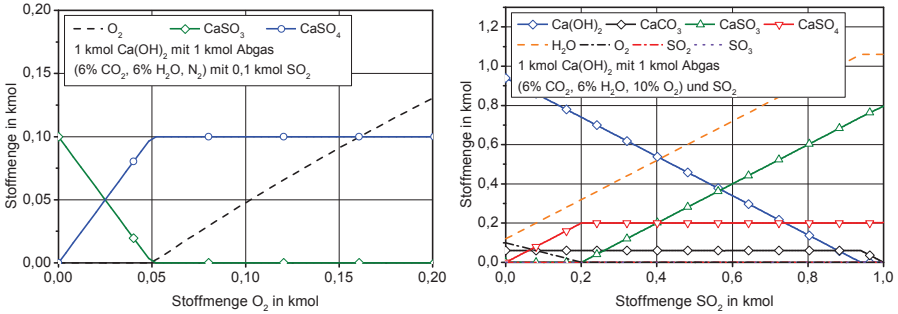


Abbildung 4.4. – Gleichgewichtsdiagramm für die Reaktion von SO_2 mit Ca(OH)_2 in einer Atmosphäre aus Abgas mit 6 % H_2O bei einer Temperatur von 350 °C und steigendem Sauerstoffgehalt (links) sowie für die Reaktion von SO_2 mit Ca(OH)_2 bei steigendem Schwefeldioxid-Gehalt

In Abbildung 4.4 (rechts) wird das Gleichgewicht bei steigender Zufuhr von SO_2 dargestellt. Als Feststoff wird 1 kmol Ca(OH)_2 betrachtet, als gasförmiger Stoff zunächst Abgas mit 6 % CO_2 und 6 % H_2O . Die SO_2 -Menge wird bei 350 °C bis auf 1 kmol erhöht.

Ohne SO_2 wird eine geringe Menge Ca(OH)_2 durch die Reaktion mit CO_2 zu CaCO_3 umgewandelt. Zu erkennen ist mit steigendem SO_2 -Gehalt zunächst eine Reduzierung der Anteile des CaO , Ca(OH)_2 und O_2 , die mit dem SO_2 zu CaSO_4 reagieren und H_2O freisetzen. Bei einer SO_2 -Menge von 0,2 kmol reagiert die O_2 -Menge von 0,1 kmol vollständig, woraufhin anstelle des CaSO_4 nur noch CaSO_3 entsteht. Die Reaktion von SO_2 mit CaCO_3 beginnt, nachdem kein Ca(OH)_2 mehr vorhanden ist, wodurch CO_2 frei wird. Sie findet statt, bis das gesamte Calcium zum Sulfit oder Sulfat reagiert hat.

Es wird zu keiner Zeit SO_3 gebildet. Als erstes reagiert das CaO mit SO_2 . Die Reaktion mit CaCO_3 beginnt wegen der geringeren Affinität A_{SO_2} erst, nachdem kein Ca(OH)_2 mehr vorhanden ist. Wie schon erläutert, wird CaSO_4 gebildet, solange freier Sauerstoff vorhanden ist.

Die gasförmigen Bestandteile folgen bei der Reaktion einer Affinitätsreihe, da die Triebkraft der Reaktion mit dem Kalk unterschiedlich hoch ist. In Abbildung 4.5 (links) ist dargestellt, wie sich ein Gas aus je 0,1 kmol SO_2 , SO_3 , CO und CO_2 bei steigender Zufuhr von Ca(OH)_2 verhält. Das SO_3 reagiert zunächst zu SO_2 , das CO fast vollständig zu CO_2 . Nur eine kleine Menge SO_2 reagiert zu CaSO_4 , wodurch etwa 0,01 kmol CO_2 zu CO reduziert wird.

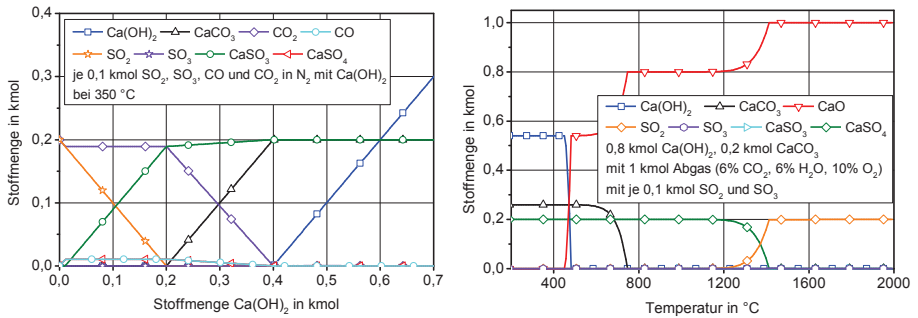


Abbildung 4.5. – Gleichgewichtsdigramm für die Reaktion von SO₂, SO₃, CO und CO₂ mit steigendem Ca(OH)₂-Gehalt (links) und für die Reaktion von SO₂ mit Ca(OH)₂ und CaCO₃ in einer Atmosphäre aus Abgas mit 6% CO₂ und 6% H₂O bei steigender Temperatur

Da kein Sauerstoff vorhanden ist, bildet sich bei steigender Ca(OH)₂-Zufuhr dann CaSO₃, bis die Schwefeloxide vollständig gebunden sind. Erst danach beginnt die Reaktion des CO₂ mit dem Hydroxid und es entsteht CaCO₃. In dieser Phase wird auch das CO als CaCO₃ gebunden, bis in der Gasphase nur noch H₂O vorhanden ist und der Anteil an Ca(OH)₂ steigt. Es ist zu erkennen, dass die Triebkraft der Reaktionen dafür sorgt, dass CO₂ und CO erst mit dem Kalk reagieren, wenn kein Schwefeloxid mehr vorhanden ist. Ebenso reagieren die Schwefeloxide zuerst mit dem CaO, dann mit Ca(OH)₂ und erst zuletzt mit CaCO₃ als Feststoff. Die Affinitätsreihen lauten für die Reaktion der Gasbestandteile mit Calciumhydroxid

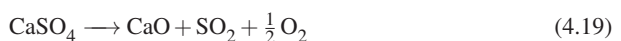
$$A_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(\text{SO}_3) > A_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(\text{SO}_2) > A_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(\text{CO}_2) \quad (4.17)$$

und für die Kalkverbindungen mit SO₂

$$A_{\text{SO}_2}(\text{CaO}) > A_{\text{SO}_2}(\text{Ca}(\text{OH})_2) > A_{\text{SO}_2}(\text{CaCO}_3). \quad (4.18)$$

Calciumsulfat kann sich bei Temperaturen unter 40 °C mit Kristallwasser zum Dihydrat CaSO₄·2H₂O (Gips) verbinden [65]. Bei 120 bis 130 °C spalten sich 1,5 mol Kristallwasser pro mol ab und es entsteht das Hemihydrat. Oberhalb von 200 °C liegt Calciumsulfat nur als wasserfreies Anhydrit vor.

In Abbildung 4.5 (rechts) ist zu sehen, dass eine Stoffmenge von je 0,1 kmol SO₂ und SO₃ auch bei höheren Temperaturen im CaSO₄ gebunden bleibt. Das CaSO₄ ist bis zu einer Temperatur von 1200 °C stabil und zersetzt sich dann wieder. Als Produkt entsteht wieder SO₂, da das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen keine Bildung von SO₃ zulässt.



4.2.4. Reaktion mit Stickstoffoxiden

In der Literatur finden sich viele Hinweise auf eine Reaktion von Calciumhydroxid mit NO und NO₂, wodurch Calciumnitrit und -nitrat als Feststoffe gebildet werden [66, 67, 68, 69, 70, 71].



Diese Reaktionen werden jedoch nur für den Niedertemperaturbereich bis maximal 90 °C beschrieben. Tatsächlich ist bei 225 °C im Falle des Ca(NO₃)₂ mit der thermischen Zersetzung zu rechnen [72].

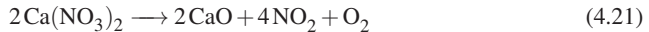


Abbildung 4.6 (links) zeigt eine Gleichgewichtsberechnung für verschiedene Temperaturen. Betrachtet werden 0,8 kmol Ca(OH)₂ und 0,2 kmol CaCO₃ mit Abgas sowie 0,1 kmol NO₂ und 0,1 kmol SO₂. Es ist zu sehen, dass sich aus dem NO₂ durch Abspaltung des H₂O vom Calciumhydroxid lediglich Calciumnitrat bildet.

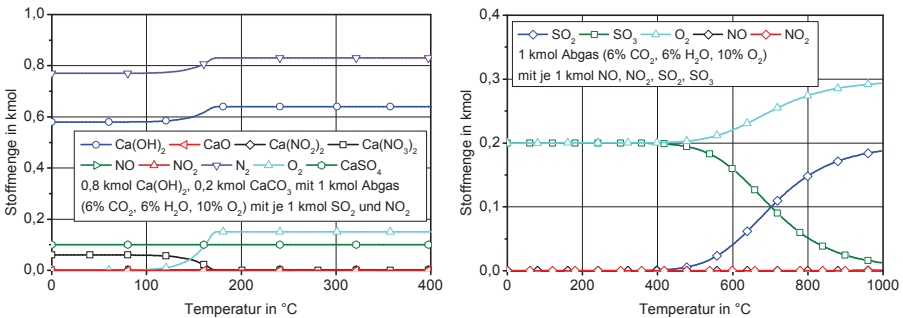
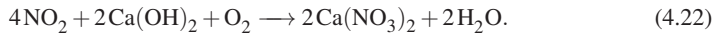
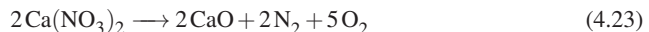
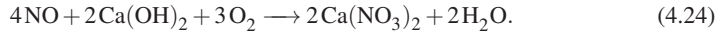


Abbildung 4.6. – Gleichgewichtsberechnung für die Reaktion von Ca(OH)₂ und CaCO₃ mit SO₂ und NO₂ in einer Atmosphäre aus Abgas mit 6 % CO₂ und 6 % H₂O bei steigender Temperatur (links) und für die Reaktion von NO, NO₂, SO₂ und SO₃ in einer Atmosphäre aus Abgas mit 6 % CO₂ und 6 % H₂O

Eine kleine Menge NO₂ zerfällt außerdem zu N₂ und O₂. Das Calciumnitrat ist stabil, bis die Temperatur über 150 °C ansteigt, wodurch es in CaO, N₂ und O₂ zerfällt, da das Gleichgewicht keine Bildung von NO₂ oder NO ermöglicht.



Die Temperatur der beginnenden Zersetzung ist abhängig von den Sauerstoff- und Stickstoffpartialdrücken. Oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt kein Calciumnitrat vor, Calciumnitrit bildet sich nicht. Wird NO anstelle des NO₂ in den Gleichgewichtsreaktor eingebracht, so entsteht wiederum nur Ca(NO₃)₂ nach

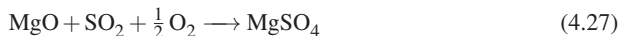


Das nicht gebundene NO zerfällt in N₂ und O₂. Eine Betrachtung der reinen Gasphase zeigt (Abbildung 4.6 rechts), dass das Gleichgewicht der Reaktionen im Temperaturbereich der Schiffsabgase keine Entstehung von NO_x oder SO₂ zulässt. Erst ab etwa 400°C verschiebt sich das Gleichgewicht des SO_x zum SO₂. Dennoch sind SO₂ und NO_x im Abgas vorhanden, da die Umwandlungsgeschwindigkeit langsam ist.

4.2.5. Dolomit als Feststoff

Einige der betrachteten Granulate enthalten auch größere Mengen Dolomit, einer Verbindung aus Calcium und Magnesium (CaMg(CO₃)₂ oder CaCO₃·MgCO₃). Beträgt der Anteil dieser Verbindung mehr als 90%, liegt Dolomitstein vor, andernfalls handelt es sich um dolomitischen Kalkstein.

Dolomitkalk wird bei der Rauchgasreinigung besonders im Hochtemperaturbereich eingesetzt, da das gebrannte Dolomit als CaO·MgO eine porösere Struktur aufweist als Calciumoxid. Es verbindet sich mit den Schwefeloxiden, so dass neben den Calciumverbindungen auch Magnesiumsulfid und -sulfat entstehen können.



Untersuchungen zeigen, dass in einem Gemisch aus Wasserdampf, Luft und SO₂ bei Temperaturen unter 600°C die mögliche Bildung von MgSO₃ und MgSO₄ nicht beobachtet wird [3, 6, 73]. Magnesium reagiert mit Säuren nur sehr langsam und spielt bei der Entschwefelung eine untergeordnete Rolle. Durch eine Vorkalzinierung bei hohen Temperaturen kann aber die große Porosität auch in niedrigeren Temperaturbereichen vorteilhaft sein.

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige Granulate, die dolomitischen Kalkstein enthalten, hinsichtlich ihrer Eignung zur Entschwefelung von Schiffsabgasen untersucht. Auf den Einfluss der Magnesiumverbindungen wird aber nicht weiter eingegangen.

4.2.6. Volumen der Produkte

Die Verbindung der gasförmigen Komponenten mit den festen Sorbentien führt trotz der Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid zu einer Vergrößerung der Moleküle. Tabelle 4.3 zeigt die molaren Volumina für einige der entstehenden Produkte und das Volumenverhältnis α bezogen auf Calciumhydroxid als Edukt.

Tabelle 4.3. – Molare Volumina des Eduktes und der Reaktionsprodukte sowie die molaren Volumenverhältnisse α mit Bezug auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [65]

Edukt/Produkt	Molares Volumen in cm^3/mol	Molares Volumen- verhältnis α
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	33,04	-
CaSO_3	36,09 (wasserfrei)	1,09
CaSO_4	46,45 (Anhydrit II)	1,41
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	55,40 (Hemihydrat)	1,68
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	74,53 (Dihydrat, Gips)	2,26
CaCO_3	36,66	1,11
CaO	16,64	0,50

4.3. Zusammenfassung der zu erwartenden Reaktionsabläufe

Mit der Definition des typischen Abgases von Schiffsdieselmotoren können folgende Rückschlüsse auf den Ablauf der zuvor betrachteten chemischen Reaktionen gezogen werden:

1. Die Entschwefelungsreaktion durch Absorption von SO_2 und SO_3 an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ findet statt.
2. Die SO_3 -Konzentration ist gering gegenüber der SO_2 -Konzentration.
3. Die Dehydratisierung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beginnt ab etwa 390°C und damit im oberen Temperaturbereich des Abgases.
4. Die Kalzinierung des CaCO_3 beginnt ab etwa 710°C und findet nicht im Temperaturbereich des Abgases statt.
5. Auch bei geringen Temperaturen wird CO_2 von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebunden, wodurch CaCO_3 entsteht.
6. Auch CaCO_3 reagiert mit SO_2 und SO_3 .
7. Die Affinitätsreihe der gasförmigen Bestandteile zum $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lautet $A_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(\text{SO}_3) > A_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(\text{SO}_2) > A_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(\text{CO}_2)$.
8. Die Affinitätsreihe der Feststoffe zum SO_2 lautet $A_{\text{SO}_2}(\text{CaO}) > A_{\text{SO}_2}(\text{Ca}(\text{OH})_2) > A_{\text{SO}_2}(\text{CaCO}_3)$.
9. Der hohe Sauerstoffgehalt im Abgas führt zur Bildung von CaSO_4 .
10. Das CaSO_4 ist im Temperaturbereich des Abgases stabil.
11. Das Molekülvolumen des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nimmt bei der Reaktion mit SO_x und CO_2 deutlich zu.
12. Die Bildung von $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ findet im Temperaturbereich des Abgases nicht statt.

Die Geschwindigkeiten, mit denen die chemischen Reaktionen ablaufen, sind aus den Gleichgewichtsbetrachtungen nicht abzuleiten. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von den kinetischen Abläufen vorgegeben. Da die Verweilzeit des Feststoffs in einer Entschwefelungsanlage sehr groß ist, muss aber davon ausgegangen werden, dass der Gleichgewichtszustand erreicht werden kann. Die gasförmigen Stoffe verweilen nur sehr kurz in der Anlage, so dass die Umwandlung deutlich durch die Kinetik bestimmt wird.

5. Untersuchungen an einer Entschwefelungsanlage für den Einsatz auf Schiffen

Im Rahmen des ZIM-Forschungsprojektes wurde eine Versuchsanlage entwickelt, gebaut und wissenschaftlich untersucht. Die Versuchsanlage wurde auf MS „Timbus“ der „Rörd Braren Bereederungs-GmbH & Co. KG“ eingesetzt (Abbildung 5.1). Das Schiff befördert Zellulose zwischen Schweden, Deutschland und den Niederlanden. Es ist mit einem SCR-Katalysator zur Reduzierung der Stickoxidemissionen ausgestattet. Die Hauptdaten des Schiffes, das von der deutschen Klassifikationsgesellschaft „Germanischer Lloyd“ klassifiziert wurde, sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1. – Daten von MS „Timbus“

Länge über alles	99,91 m
Breite auf Spanten	17,00 m
Freibordtiefgang	7,27 m
Tragfähigkeit	6389 tdw
Probefahrtgeschwindigkeit	15 kn
Antriebsleistung	3840kW
Antriebsmotor	MaK 8M32
Motordrehzahl	600 min ⁻¹



Abbildung 5.1. – Der Zellulosefrachter MS „Timbus“ im Nord-Ostsee-Kanal

Die Entschwefelungsanlage wurde so ausgelegt, dass der bisher verwendete Brennstoff mit einem Schwefelgehalt von ca. 1,0 % weiterhin verwendet werden kann. Das Ziel war es, im Teilstrom des Abgases nach dem Durchlaufen des Reaktors eine Schadstoffkonzentration zu

erreichen, die einem Schwefelgehalt von 0,1 % im Brennstoff entspricht. Als Position der nachträglich installierten Abgasentschwefelungsanlage an Bord wurde ein Platz vor dem Deckshaus gewählt (Abbildung 5.2).



Abbildung 5.2. – Installierte Abgasentschwefelungsanlage in 20ft-Containern auf MS „Timbus“

Die Abgaszufuhr erfolgt als Teilstrom von ca. 33 % der Nennabgasmenge durch eine Abzweigung in der bestehenden Abgasleitung. Das Abgas strömt durch die zwei Stufen des Absorbers (Abbildung 5.3). Die erste Stufe soll hauptsächlich zur Abscheidung der Rußpartikel am bereits reagierten Granulat verwendet werden. Das frische Granulat in der zweiten Stufe absorbiert die Schwefeloxide ohne die Gefahr einer Verstopfung der Poren durch Rußpartikel. Der Absorber wird durch drei übereinander aufgestellte 20ft-Container gegen Umwelteinflüsse geschützt. Ein Abgasventilator auf der Reingasseite überwindet den Druckverlust der Schüttung und fördert den Teilstrom zurück in die Abgasleitung. Ein Silo im oberen Teil der Anlage bevorratet frisches Granulat, das abhängig von der Entnahmemenge des beladenen Granulats langsam durch die Anlage fließt. In einem Unterbau ist das Austragsystem mit vier Silos für das beladene Granulat angeordnet.

5.1. Messergebnisse von der Versuchsanlage an Bord

Nach dem Einbau der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ im November 2009 wurde der Schütt-schichtabsorber mit 24 t Kalkhydratgranulat A befüllt. Während einer Reise von Bremerhaven nach Varberg in Schweden konnte die Inbetriebnahme der Entschwefelungsanlage und der Ab-gasmesstechnik erfolgreich durchgeführt werden.

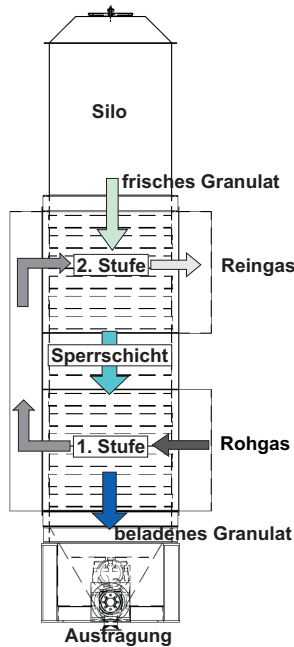


Abbildung 5.3. – Prinzipskizze des zweistufigen Absorbers auf MS „Timbus“

5.1.1. Inbetriebnahme mit frischer Granulatfüllung

In Abbildung 5.4 (links) ist das Ergebnis der ersten Messung der SO_2 -Konzentration nach ca. acht Stunden Betriebszeit des Absorbers dargestellt. Die SO_2 -Konzentration im Rohgas betrug im Mittel 254 ppm. Nach Umschalten der Messstelle auf die Reingasseite hinter den beiden Stufen des Absorbers sank der SO_2 -Messwert schnell ab. Der Mittelwert betrug im Reingas nun 1,4 ppm. Der SO_2 -Gehalt im Abgas wurde um 99,45 % verringert. Das Reingas war damit fast schwefelfrei.

Die gemessene CO_2 -Konzentration im Abgas zeigt Abbildung 5.4 (rechts). Von 6,6 % im Rohgas reduzierte sich der Messwert im Reingas auf 5,7 %. Beim Durchströmen des Absorbers erfolgte zu diesem Zeitpunkt eine Verringerung der CO_2 -Konzentration um 12 % oder 0,9 Prozentpunkte absolut. In Abbildung 5.5 (links) ist der Verlauf der CO -Konzentration dargestellt. Der Messwert stieg von etwa 80 ppm im Rohgas auf 100 ppm im Reingas an.

Auch die Konzentration der Stickoxide änderte sich bei der Durchströmung des Schüttschichtabsorbers. Von 950 ppm sank der Messwert beim Umschalten auf das Reingas bis auf etwa 870 ppm ab und erreichte dann langsam wieder einen Wert von 900 ppm (Abbildung 5.5 rechts). In Abbildung 5.6 (links) ist der Verlauf der Sauerstoffkonzentration zu sehen. Die Konzentration

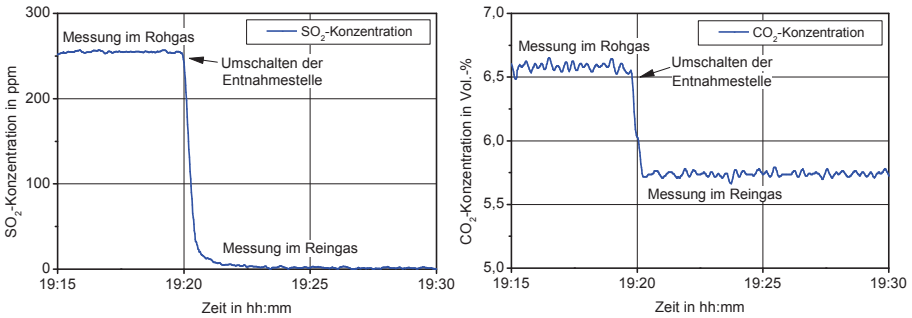


Abbildung 5.4. – SO₂-Konzentration (links) und CO₂-Konzentration im Roh- und Reingas der Versuchsanlage

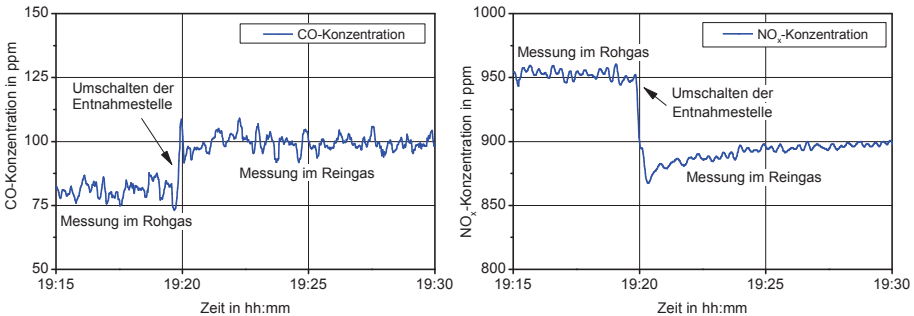


Abbildung 5.5. – CO-Konzentration (links) und NO_x-Konzentration im Roh- und Reingas der Versuchsanlage

von 11,7 % änderte sich zwischen der Roh- und Reingasseite kaum. Aus dem Sauerstoffgehalt im Abgas wird auf ein Gesamtluftverhältnis des Motors von $\lambda_G = 2,32$ zurückgerechnet.

Abbildung 5.6 (rechts) zeigt den Verlauf der Temperaturen im Roh- und Reingas. Das Abgas trat mit knapp 370 °C in die Schütttschicht ein und kühlte sich beim Durchströmen der Schütttschicht auf ca. 340 °C ab. Die Temperaturdifferenz betrug also im stationären Betrieb nur etwa 30 °C.

5.1.2. Zudosierung von Schwefeldioxid

Auf MS „Timbus“ ist der Schwefeldioxidgehalt des Abgases durch den Schwefelgehalt des gebunkerten Kraftstoffs begrenzt. Um eine Schädigung des nachgeschalteten SCR-Katalysators zu vermeiden, beträgt der Schwefelgehalt nur etwa 1 %. Die entsprechende SO₂-Konzentration im Abgas liegt im stationären Betrieb der Hauptmaschine damit bei etwa 260 ppm. Um die SO₂-Konzentration zu erhöhen, wurde dem Abgasstrom stufenweise Schwefeldioxid als Reinstgas aus einer Gasflasche zugeführt.

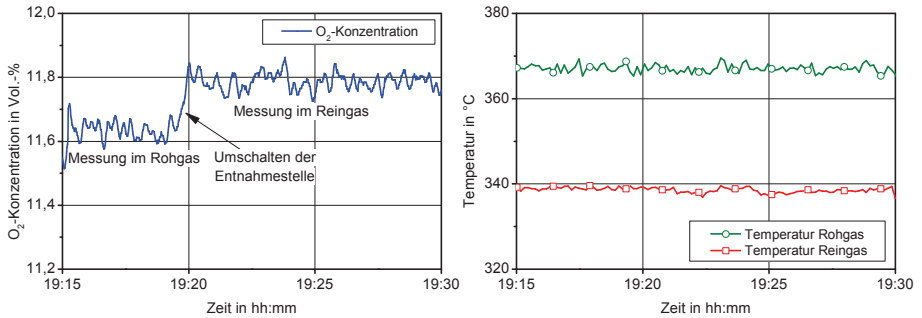


Abbildung 5.6. – O₂-Konzentration (links) und Verlauf der Temperaturen im Roh- und Reingas der Versuchsanlage

Die Konzentration im Rohgas stieg von etwa 260 ppm ohne Dosierung auf maximal 388 ppm bei Stufe 4 (Abbildung 5.7 links). Zur gleichzeitigen Messung der Roh- und Reingaskonzentration wurde ein zweites Messgerät eingesetzt.

Während der Messung folgte die SO₂-Konzentration im Reingas der Rohgaskonzentration. Nach der Erhöhung stieg sie zeitversetzt an, um dann einen stationären Zustand zu erreichen. Die Granulatfüllung zeigte während der Messung bereits eine deutliche Sättigung, da die Austragsmenge reduziert wurde, um auch im Reingas vergleichbare Änderungen der SO₂-Konzentration messen zu können. Somit ist die erreichte absolute SO₂-Reduzierung nicht repräsentativ für das Verfahren. Deutlich wird, dass die relative SO₂-Reduzierung von 78 % im Ausgangszustand auf etwa 75 % bei höherer SO₂-Konzentration zurückging. Die aus dem Abgas absolut entfernte Menge SO₂ stieg jedoch von 199 ppm auf maximal 287 ppm an. In Abbildung 5.7 (rechts) ist die absolute und relative Reduzierung über der Rohgaskonzentration aufgetragen.

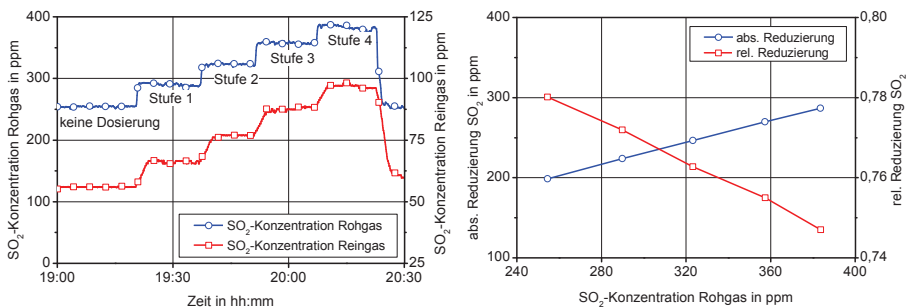


Abbildung 5.7. – SO₂-Konzentrationen im Rohgas und im Reingas bei einer Steigerung des SO₂-Dosierdrucks (links) sowie absolute und relative SO₂-Reduzierung über der Rohgaskonzentration

Die Rohgaskonzentration entspricht vereinfacht dem Partialdruck von SO_2 im Rohgas. Es kann angenommen werden, dass die Temperaturen des Abgases und der Granulatschüttung während der Messung konstant waren. Somit wird deutlich, dass die absolut absorbierte SO_2 -Menge mit dem SO_2 -Partialdruck im Abgas näherungsweise linear anstieg.

5.1.3. Aufzeichnung einer Durchbruchskurve

Die Versuchsanlage auf MS „Timbus“ wurde nach einigen Wochen Betriebszeit mit einer frischen Füllung Kalkhydratgranulat A erneut in Betrieb genommen. Durch die Deaktivierung des Granulataustrags erfolgte keine Erneuerung der Absorbensfüllung, so dass das verwendete Granulat durch die kontinuierliche Absorption der Schwefeloxide im Abgas allmählich Sättigungseffekte zeigte. Mit diesem Versuch konnte der Verlauf einer Durchbruchskurve aufgezeichnet werden.

Für die Bestimmung der Durchbruchskurve werden die gemessenen Größen ausgewertet. Ausgenommen sind die Zeiträume, in denen die Entschwefelungsanlage zum Beispiel während der Hafenliegezeiten abgeschaltet wurde. Die Betriebszeit wird für jeden Tag des Auswertungszeitraumes erfasst und die gemessenen Größen für diese Betriebszeit als Tagesmittelwerte berechnet.

Da keine Messwerte der Rohgaskonzentration vorliegen, wird die SO_2 -Konzentration aus der CO_2 -Konzentration im Reingas berechnet. Dies ist möglich, da das Verhältnis von Schwefel und Kohlenstoff im Kraftstoff und im Abgas konstant ist. Der in der Hauptmaschine der MS „Timbus“ verwendete Kraftstoff hatte einen Schwefelgehalt von etwa 0,94 %, so dass die SO_2 -Konzentration vor der Entschwefelungsanlage etwa 250 ppm betrug. In Ausnahmefällen stieg der Schwefelgehalt kurzzeitig auf bis zu 1,29 % an.

Die Temperatur des Rohgases lag während der Messung zeitweise deutlich über 400°C . Erst nach einem Austausch des Ladeluftkühlers (LLK) konnten die Abgastemperaturen des Motors wieder abgesenkt werden. Abbildung 5.8 zeigt den Verlauf der Temperaturen im Rohgas, im Reingas und in der Umlenkhaube zwischen den Absorberstufen.

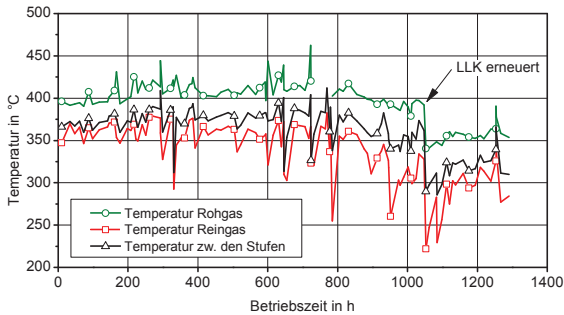


Abbildung 5.8. – Abgastemperaturen im Roh- und Reingas sowie in der Umlenkaube

In Abbildung 5.9 ist die Durchbruchskurve in ihrem Verlauf gezeigt. Die Darstellung erfolgt anhand der berechneten äquivalenten Schwefelgehalte im Kraftstoff. Dafür wird angenommen, dass ein Verhältnis von SO_2 in ppm zu CO_2 in Vol.-% von 43,3 etwa 1 % Schwefel im Kraftstoff entspricht [1]. Eingezeichnet ist auch der Grenzwert von 0,1 % Schwefel im Kraftstoff, der in den ECAs ab 2015 gelten wird. Es wird deutlich, dass der Grenzwert nach etwa 600 Stunden überschritten wurde. Auch nach 2700 Stunden Betriebszeit erfolgte noch eine deutliche Minderung der Schwefelemissionen.

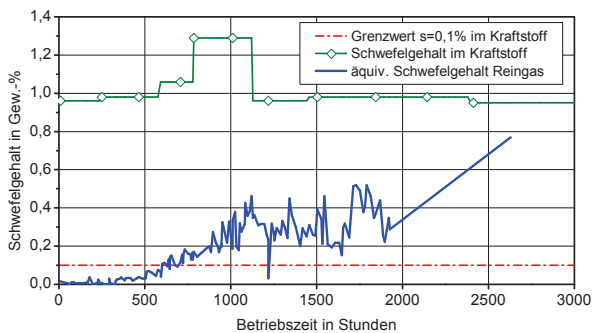


Abbildung 5.9. – Verlauf des Schwefelgehalts im Kraftstoff und des äquivalenten Schwefelgehalts im Reingas als Durchbruchskurve des zweistufigen Absorbers

5.1.4. Ergebnisse der Laboranalysen

Einige Proben, an verschiedenen Stellen in der Entschwefelungsanlage entnommen, wurden im Labor untersucht. Die Probe aus der unteren, d.h. ersten Stufe zeigte mit 66 Gew.-%

den höchsten Gehalt an CaSO_4 . Im Eintrittsbereich der Stufe lagen stets die höchsten SO_x -Konzentrationen vor. Der Anteil CaCO_3 lag bei 32 %, so dass das Granulat bis auf einen Rest Ca(OH)_2 von 0,4 % umgesetzt wurde. Die Schüttdichte der Probe erhöhte sich durch den Umsatz von 770 auf 1240 kg/m^3 , die innere Oberfläche nach BET reduzierte sich auf nur noch $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Eine weitere Probe wurde der zweiten Stufe entnommen. Das Granulat befand sich während des Betriebs in der Nähe der Austrittskaskaden. Die SO_x -Konzentration an dieser Stelle war während der Messungen eher gering. Es erfolgte eine CaSO_4 -Umsetzung zu 4,1 Gew.-%, der CaCO_3 -Gehalt betrug jedoch 85,7 Gew.-%.

Die Auswertung der Laboranalysen zeigt, dass ein nahezu vollständiger Umsatz des Granulats möglich ist, wobei bis zu 66 % des Calciums mit SO_x zu CaSO_4 und 32 % mit CO_2 zu CaCO_3 reagieren. Die innere Oberfläche wird durch die Reaktion stark reduziert, die Schüttdichte erhöht. Organischer Kohlenstoff, der auf die Anwesenheit von Dieselruß schließen ließe, wird nicht gefunden. Der Ruß verringert die Umsatzgeschwindigkeit des SO_x nicht, die höchsten Umsätze zu CaSO_4 werden im Eintrittsbereich der ersten Stufe nachgewiesen.

5.2. Umbau der Versuchsanlage für einstufigen Betrieb

Aus den Ergebnissen mit der zweistufigen Entschwefelungsanlage ist zu folgern, dass es ausreichend ist, die Anlagen einstufig zu betreiben. Der vorhandene Dieselruß vermindert die Absorptionsleistung des Granulats nicht. Die Verweilzeit des Abgases in der Schüttschicht kann dann durch die Baugröße und die Anordnung der Kaskadenbleche im Absorber frei gewählt werden, so dass eine ausreichende Entschwefelung möglich ist.

Die Anschlüsse der Abgasleitungen an den Anströmhauben zu den Kaskaden liegen im zweistufigen Betrieb auf derselben Seite, da der Abgasstrom einmal umgelenkt wird. Mit der Verlegung der Reingasleitung an die Umlenkhaube zwischen den Stufen wird die zweite Stufe umgangen. Das Granulat durchläuft nach Verlassen des Silos zunächst die obere Stufe und die Sperrschicht, um dann erstmals in der unteren Stufe mit dem Abgas in Kontakt zu kommen. Somit ist nach einem einfachen Umbau der einstufige Versuchsbetrieb mit der Anlage auf MS „Timbus“ möglich (Abbildung 5.10). Eine deutliche Reduzierung der Bauhöhe des Absorbers wäre nun möglich, wurde aber bei dieser Versuchsanlage nicht ausgeführt.

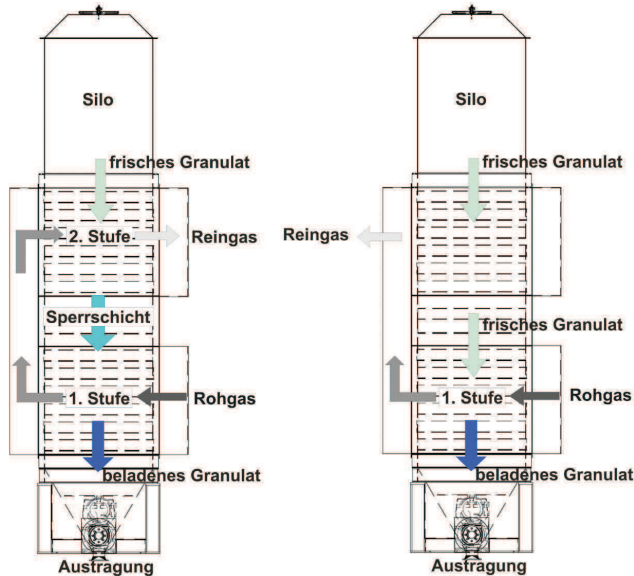


Abbildung 5.10. – Vergleich der Strömung durch die zwei- (links) und einstufige Versuchsanlage

Nach der Inbetriebnahme der einstufigen Anlage während einer achtstündigen Fahrt von MS „Timbus“ zeigte sich zunächst eine vollständige Reduzierung der SO_2 -Konzentration. In Abbildung 5.11 sind die Konzentrationen im Roh- und Reingas aufgetragen. Die Rohgaskonzentration betrug während der Messung etwa 270 ppm. Bei Eisfahrt und beim Einlaufen stiegen die Werte kurz an. Die Reingaskonzentration reduzierte sich nach einigen Störungen bei Betriebsbeginn auf etwa 0 ppm.

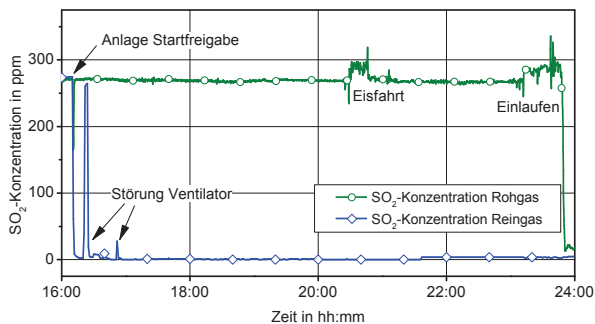


Abbildung 5.11. – Verlauf der SO_2 -Konzentration im einstufigen Betrieb

Auch die CO_2 -Konzentration (Abbildung 5.12 links) ging zunächst auf 0 % zurück, stieg dann jedoch schnell auf etwa 3,3 Vol.-% an. Mit steigender Temperatur im Granulat konnte dann wiederum eine Konzentrationsminderung beobachtet werden und zum Ende des achtstündigen Messzeitraumes eine Annäherung an die Rohgaskonzentration von 6,3 Vol.-%.

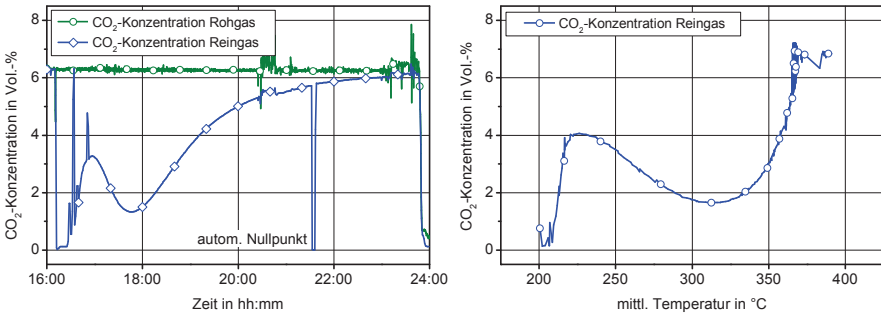


Abbildung 5.12. – Verlauf der CO_2 -Konzentration im einstufigen Betrieb (links) und über der mittleren Temperatur

Die temperaturabhängige Reduzierung der CO_2 -Konzentration ist in Abbildung 5.12 (rechts) dargestellt. Die mittlere Temperatur wird aus den Temperaturen im Roh- und Reingas berechnet. Ab etwa 230°C verringerte sich die CO_2 -Reingaskonzentration und erreichte bei 330°C ein Minimum. Auch der NO -Gehalt des Abgases reduzierte sich bei der Durchströmung einer frischen Granulatschüttung des Typs KHG A. In Abbildung 5.13 ist zu sehen, wie die Rohgaskonzentration von etwa 1000 ppm auf minimal 545 ppm reduziert wurde. Auch bei der NO -Absorption zeigte sich eine starke Temperaturabhängigkeit. Das Konzentrationsminimum wurde ebenfalls bei 330°C erreicht, zum Ende des Messzeitraumes erfolgte noch eine Reduzierung um 100 ppm. Eine Bilanz zeigt, dass während der knapp achtstündigen Messung etwa 24,5 kmol CO_2 vom Granulat absorbiert wurden. Das entspricht einem Umsatzgrad des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu CaCO_3 von fast 50 %. Hingegen wurden lediglich 222 mol NO bzw. NO_x gebunden. Falls es dabei zu einer Entstehung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ kam, lag der Umsatz bei 0,5 %.

5.2.1. Durchbruchskurve im einstufigen Betrieb

Mit der einstufigen Versuchsanlage wurde ebenfalls eine Durchbruchskurve aufgezeichnet, um den erzielbaren Umsatzgrad des Granulats zu ermitteln. Dazu wurde das Austragssystem für eine Dauer von 19 Tagen ausgeschaltet.

Die Netto-Betriebszeit der Anlage betrug während der Messung etwa 360 Stunden. Zu beachten

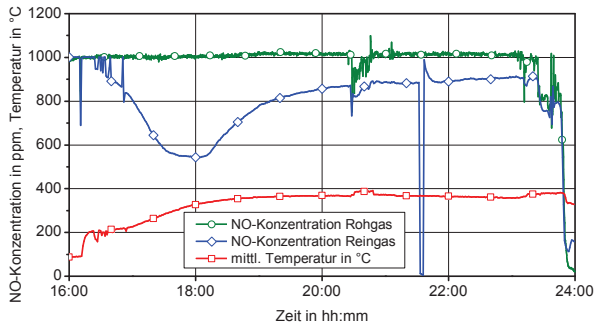


Abbildung 5.13. – Verlauf der NO-Konzentration und der mittleren Temperatur im einstufigen Betrieb

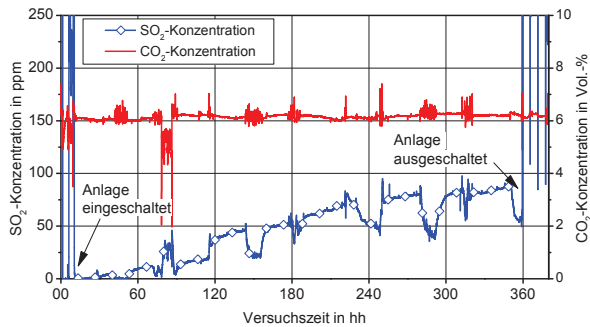


Abbildung 5.14. – SO₂- und CO₂-Konzentration über der Netto-Betriebszeit im einstufigen Betrieb

ist, dass die Hauptmaschine während der Lösch- und Ladezeiten auch zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt wurde. Die Belastung durch die Ladekräne führte dabei zu einem instationären Betrieb. In Abbildung 5.14 ist dies besonders an der CO₂-Konzentration zu erkennen, die zeitweise deutlich schwankte.

Die SO₂-Konzentration von 26 ppm, die dem Grenzwert von 0,1 % Schwefel im Kraftstoff entspricht, wurde nach etwa 4 Tagen überschritten. Der Volumenstrom war während der Messungen auf etwa 66 % der Auslegungsmenge reduziert. Die Temperatur im Reingas betrug im Mittel 368 °C.

6. Aufbau eines Prüfstandabsorbers im Technikummaßstab

Mit den Untersuchungen an der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ konnte gezeigt werden, dass das Verfahren zur trockenen Abgasentschwefelung funktioniert. Die hohen Abgastemperaturen und der moderate Schwefelgehalt im Kraftstoff führen zu einer zeitweise vollständigen Entschwefelung des Abgasteilstroms. Bei vielen Schiffen sind die Abgastemperaturen jedoch geringer und der Schwefelgehalt im Kraftstoff wesentlich höher, so dass eine Untersuchung des Verfahrens unter Berücksichtigung anderer Betriebsparameter notwendig ist.

Am Institut für Energietechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg wurde ein Prüfstand aufgebaut, an dem in kleinen Absorbern die Absorptionsleistung verschiedener Kalkgranulate untersucht werden kann. Mit einem Heizelement wird trockene Luft auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Durch eine Zudosierung von SO_2 , CO_2 , NO_2 und H_2O können der Luft die wichtigsten Bestandteile von Motorabgasen zugeführt werden. Nach der Durchströmung eines Absorbers wird dann die Zusammensetzung des Gases analysiert, um die ab- oder desorbierten Mengen SO_2 , CO_2 oder NO_x bestimmen zu können. Außerdem werden zahlreiche Temperaturen und Drücke gemessen, um die Zustandsgrößen bei der Absorption zu erfassen.

Abbildung 6.1 zeigt das Prinzip des Prüfstands. Die Luft wird zunächst erhitzt und befeuchtet. Die H_2O -Zufuhr erfolgt mit einer Düse, die von einer Dosierpumpe gespeist wird. Die Pumpe kann neben Leitungswasser auch entsalztes Wasser oder additivierte Flüssigkeiten fördern. Die Wassermenge wird durch die Düsengröße und den Vordruck eingestellt. Ein nachgeschalteter Bypass ermöglicht das Einhalten eines Mindestdurchflusses am Lufterhitzer, ohne die Luftmenge durch den Absorber vorzugeben.

Hinter dem Bypass erfolgt die Zudosierung von SO_2 , CO_2 und NO_2 aus Reinstgasflaschen. Die zugeführte Menge wird mit Durchflussmessern überwacht. Der Absorber kann mit dichtschießenden Klappen vom Luftstrom abgetrennt werden, wobei ein Bypass geöffnet wird. Neben den Temperaturen und Drücken vor und hinter dem Absorber wird auch die Temperatur im Absorber gemessen.

Über eine Messblende zur Bestimmung des Volumenstroms und einen Schornstein wird die Luft an die Umgebung abgeführt. Ein kleiner Teil strömt durch beheizte Entnahmeleitungen zur Abgasaufbereitung und wird dort getrocknet. Das trockene Gas wird dann mit dem Messsystem „Horiba PG 250“ analysiert.

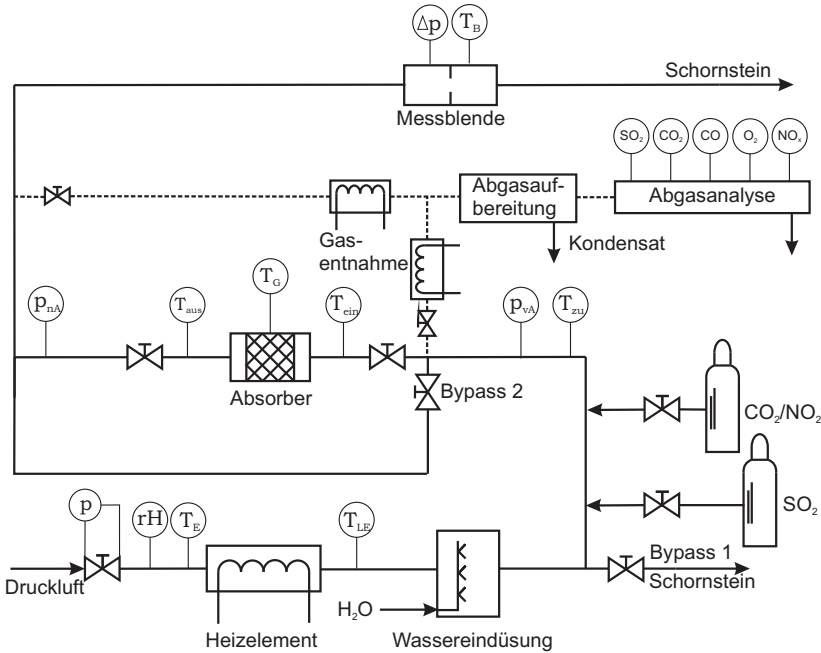


Abbildung 6.1. – Prinzipskizze des Prüfstandaufbaus an der TUHH

Zur Verfügung stehen verschiedene Absorber, die modular in das Leitungssystem des Prüfstands integriert werden können. Für die Untersuchung der Durchströmung wurde ein Absorber verwendet, der einen Ausschnitt eines großen Kaskadenabsorbers darstellt. Durch vier halbe Eintrittskaskaden tritt das Gas ein und über eine zentrale Austrittskaskade wieder aus. In Abbildung 6.2 ist der Aufbau des Prüfstands mit dem Kaskadenabsorber als 3D-Modell dargestellt. In dieser Arbeit werden hauptsächlich Versuchsergebnisse betrachtet, die mit einem kleinen Zylinderabsorber ermittelt wurden. In diesem Absorber befindet sich eine Granulatmenge von etwa $0,93 \text{ dm}^3$ in einem zylindrischen Rohr zwischen feinmaschigen Metallgeweben. Die Durchströmung entspricht der eines Rohrreaktors in Integralbauweise.

Keil [48] empfiehlt für die Auslegung von Integralreaktoren eine hohe Strömungsgeschwindigkeit, um damit nahezu eine Propfenströmung zu erreichen. Bei einer Reynoldszahl am Partikel $Re_p > 10$ nennt er als Abmessungen des Reaktors

$$\frac{d_r}{d_p} > 10 \quad \frac{L}{d_p} > 50. \quad (6.1)$$

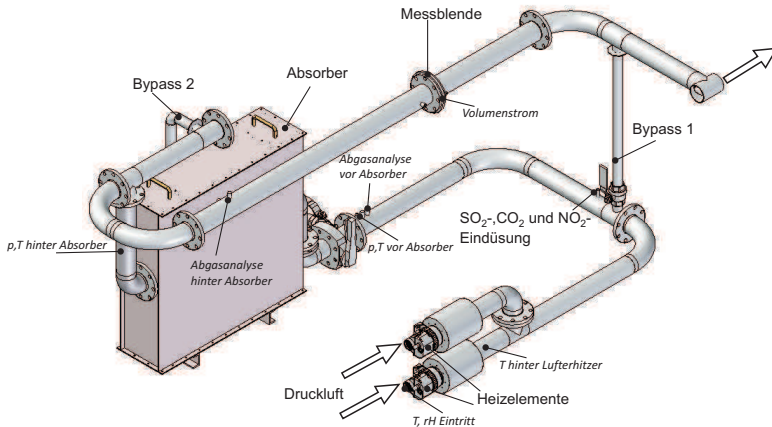


Abbildung 6.2. – Kaskadenabsorber für den Prüfstand

Dabei ist d_r der Rohrdurchmesser, d_p der Partikeldurchmesser und L die Reaktorlänge.

Für einen mittleren Korndurchmesser des Kalkgranulats von 5 mm wurde der Durchmesser des Zylinderabsorbers zu 68,8 mm (DN 65) und die Länge zu 250 mm gewählt. Mit dieser Länge kann im bestehenden Prüfstandaufbau eine ausreichende Einströmlänge vor dem Absorber erreicht werden, um eine unsymmetrische Anströmung zu vermeiden. Laut [57] verhält sich ein Festbett für einen mittleren Korndurchmesser von 5 mm bei einer Höhe von 250 mm mit Sicherheit wie ein Strömungsrohr.

Der Absorber wird mit Gewindestangen zwischen zwei Flanschen fixiert, so dass ein einfacher Austausch der Füllung möglich ist. Mit einer äußeren Heizmanschette kann das Granulat erhitzt werden. So wird vermieden, dass beim Aufheizen CO_2 aus der Luft gebunden wird oder Versuche stets bei Umgebungstemperatur beginnen. Im Granulat befindet sich eine Temperaturmessstelle mit einem 1 mm dicken Thermoelement (Abbildung 6.3). Zwei weitere Sensoren messen die Temperaturen vor und hinter dem Absorber. Das Metallgewebe am Eintritt des Absorbers wird so gewählt, dass es durch einen großen Strömungswiderstand von etwa 50 mbar die Strömung vergleichmäßig. Somit liegt in diesem integralen Zylinderabsorber eine näherungsweise symmetrische Propfenströmung vor.

Aufgrund des geringen Querschnitts des zylindrischen Absorbers können Wandeffekte nicht ausgeschlossen werden. Um den Einfluss der in Wandnähe erhöhten Porosität zu ermitteln, wurde mit der Partikelsimulationssoftware „EDEM“ ein Modell des Zylinderabsorbers erstellt. Dieser wurde mit einer Schüttung aus kugelförmigen Partikeln mit den Materialeigenschaften eines Kalkgranulats gefüllt. Der Durchmesser der kugelförmigen Partikel wurde dabei entsprechend einer Normalverteilung gewählt, die an die Korngrößenverteilung des KHG A (Tabelle

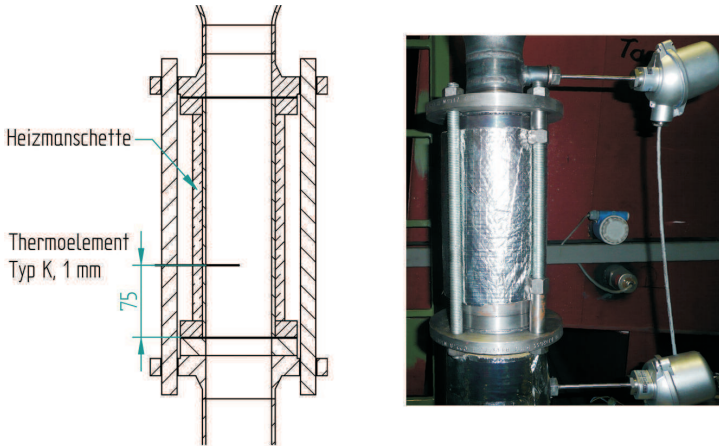


Abbildung 6.3. – Zylinderabsorber für den Prüfstand als Zeichnung (links) und im eingebauten Zustand

3.2) mit einem mittleren Durchmesser von 5 mm angelehnt ist. Das Modell ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

Durch die Kopplung der Partikelsimulation mit dem CFD-Löser „Fluent“ kann die Durchströmung der Schüttung berechnet werden. Da die Strömungsgeschwindigkeit im Prüfstandversuch vom Luftdurchsatz und von der Temperatur abhängt, wurde als Vergleich eine Leerrohrgeschwindigkeit von $w_0 = 1 \text{ m/s}$ gewählt. Die Geschwindigkeit ist im Wandbereich wegen der Haftbedingung gering, in den Außenzonen bilden sich aber Bereiche höherer Geschwindigkeit. Die Porosität der Schüttung beträgt $\epsilon = 0,412$, so dass die effektive Geschwindigkeit bei $w_\infty = 2,43 \text{ m/s}$ liegt. Die lokale Geschwindigkeit erreicht Werte bis zu 3 m/s und liegt damit etwa 25 % höher. Zu beachten ist, dass bei der Berechnung der effektiven Geschwindigkeit auch die Wandbereiche mit sehr niedrigen Geschwindigkeiten berücksichtigt werden. Außerdem treten die Geschwindigkeitsmaxima in Strömungsrichtung nur lokal auf. Auf Bereiche hoher Geschwindigkeit folgen andere mit geringerer Geschwindigkeit, so dass keine Kanalbildung auftritt.

Der Absorber und alle Leitungen werden mit Steinwolle-Rohrschalen isoliert. Die Dicke der Isolierung am Zylinderabsorber beträgt 60 mm. Bei einer Temperatur am Thermoelement von 350°C ergibt sich damit für typische Versuche eine Temperaturdifferenz von 4°C über den gesamten Absorber, wobei die Eintrittstemperatur 351°C und die Austrittstemperatur 347°C beträgt. Bei 240°C reduziert sich die Temperaturdifferenz auf $2,9^\circ\text{C}$. Der Einfluss eines Temperaturgradienten kann somit vernachlässigt werden.

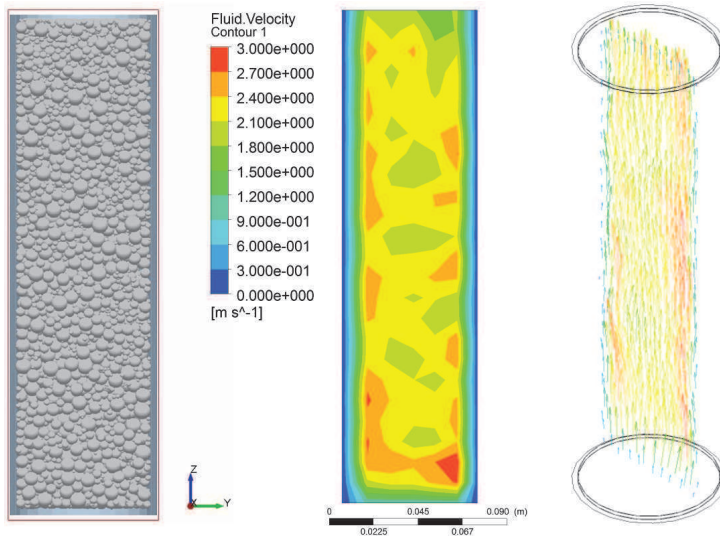


Abbildung 6.4. – EDEM-Modell des Zylinderabsorbers gefüllt mit Granulat (links) und das Resultat der CFD-Simulation

6.1. Durchführung der Prüfstandversuche

Vor einem Versuch wird der Zylinderabsorber vollständig mit dem zu untersuchenden Granulat befüllt, so dass stets das gleiche Schüttungsvolumen an der Reaktion teilnimmt. Staub und Granulatbruch mit Durchmessern < 2 mm werden zuvor abgesiebt. Die Masse der Granulatfüllung wird bestimmt. Das Abgasanalyse-System wird mit definierten Gasmischungen kalibriert und das Granulat mit der Heizmanschette auf die Versuchstemperatur aufgeheizt. Zeitgleich werden die Rohrleitungen des Prüfstands nach Öffnen des Bypass um den Absorber auf eine stationäre Temperatur erwärmt. Der Volumenstrom wird eingestellt und die Konzentrationen von SO_2 , CO_2 , H_2O und eventuell NO_2 über die Abgasanalyse justiert. Bei stabilen Zuständen aller Parameter wird die Zuströmung zum Absorber geöffnet und der Bypass geschlossen.

Während eines Versuchs werden die Gaskonzentrationen hinter dem Absorber gemessen. Die dosierten Mengen an SO_2 und CO_2 werden mit Schwebekörper-Durchflussmessern kontrolliert. Die Konzentration kann durch das Umschalten der Messgasentnahmestelle vor den Absorber ermittelt werden.

Nach dem Versuch wird wiederum die Granulatmasse bestimmt und das Abgasanalyse-System mit Kalibrier gas beschickt, um die Abweichungen von der Kalibrierung festzustellen.

6.2. Auswertung der Prüfstandversuche

Das Ziel der Prüfstandversuche ist die Untersuchung des Verfahrens zur trockenen Entschwefelung unter verschiedenen Bedingungen. Dazu gehören nicht nur die Zustandsgrößen des Gases und die Konzentrationen der gasförmigen Komponenten, sondern auch die Eigenschaften der eingesetzten Kalkgranulate.

In den Versuchen wurde jeweils für einen Gaszustand und ein Granulat eine Durchbruchkurve ermittelt, die die zunehmende Sättigung der Granulatschüttung beschreibt. In Abbildung 6.5 ist beispielhaft der Verlauf der SO_2 -Konzentration hinter dem Zylinderabsorber bei einem Versuch mit 780 ppm SO_2 ohne CO_2 - oder H_2O -Zudosierung dargestellt. Die Granulatbezeichnung entspricht Tabelle 3.1.

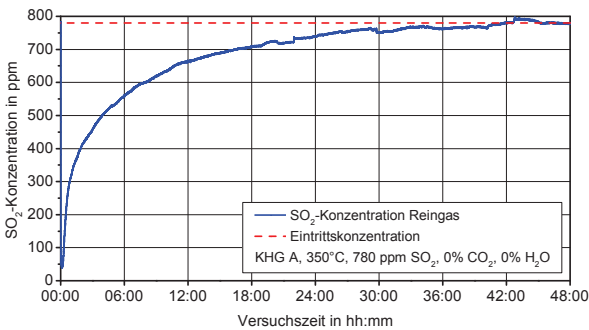


Abbildung 6.5. – Verlauf der SO_2 -Konzentration in einem Versuch mit KHG A bei 350°C

Zur Auswertung der Konzentrationsverläufe erfolgt ein Vergleich der in den Versuchen umgesetzten Stoffmengen. Der Umsatzgrad U beschreibt den mit Schwefel reagierten Anteil des Granulats.

$$U = \frac{\text{Reagierte Stoffmenge } \text{SO}_2}{\text{Gesamte reaktive Stoffmenge des Granulats}} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + n_{\text{CaCO}_3} + n_i} \quad (6.2)$$

Die mit n_i bezeichnete Stoffmenge berücksichtigt die weiteren Granulatbestandteile, die ebenfalls an der Reaktion mit SO_2 teilnehmen können, z.B. CaO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und MgCO_3 . Entsprechend kann auch der Umsatzgrad U_{CO_2} definiert werden, der beschreibt, wie viel CO_2 je reaktiver Stoffmenge gebunden wurde.

Die Umsatzgeschwindigkeit u bezieht die pro Zeiteinheit gebundene Menge SO_2 oder CO_2 auf das an der Reaktion teilnehmende Granulatvolumen oder die teilnehmende Masse. Außerdem erfolgt mit der Annahme einer Reaktion erster Ordnung ein Bezug auf die SO_2 - oder CO_2 -

Konzentration im Rohgas c_0 . Im Falle der SO_2 -Abscheidung wird die Umsatzgeschwindigkeit in mol SO_2 je Stunde, Kubikmeter und ppm angegeben und wird bestimmt mit

$$u = \frac{\Delta c_{\text{SO}_2} \cdot \dot{V}}{M_{\text{SO}_2} \cdot V \cdot c_{\text{SO}_2,0}} \quad \text{in mol}/(\text{m}^3 \text{ h ppm}). \quad (6.3)$$

\dot{V} ist der Volumenstrom in m_N^3/h , M_{SO_2} die molare Masse des SO_2 . Durch den Bezug auf das Schüttvolumen V ist die erzielbare Umsatzgeschwindigkeit ein Maß für die notwendige Größe eines Schütttschichtabsorbers, der eine vorgegebene Entschwefelungsleistung erbringen soll. Für eine Betrachtung der Betriebskosten ist aber auch ein Bezug auf die Granulatmasse m sinnvoll. Die Umsatzgeschwindigkeit u_m lautet dann

$$u_m = \frac{\Delta c_{\text{SO}_2} \cdot \dot{V}}{M_{\text{SO}_2} \cdot m \cdot c_{\text{SO}_2,0}} \quad \text{in mol}/(\text{t h ppm}). \quad (6.4)$$

Die Umsatzgeschwindigkeit wird stets für die gesamte Absorptionskinetik als Zusammenspiel aus Stofftransportschritten und chemischen Reaktionen bestimmt und ist somit eine scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Ergebnisse der umfangreichen Prüfstandversuche werden vor allem im Kapitel 8 näher betrachtet.

6.3. Fehlerrechnung

Bei der Durchführung der Prüfstandversuche wurden zahlreiche Größen messtechnisch erfasst. Um die Messfehler abzuschätzen, müssen die Unsicherheiten berücksichtigt werden. Für die Messung der SO_2 -Konzentration sind dies die systematischen Fehler

- Vertrauensbereich des Kalibrierungsgases (2 % vom Endwert),
- Linearität der Messung (2 % vom Vollausschlag),
- Drift des Nullpunkts (2 % vom Vollausschlag pro Tag),
- Drift des Eichpunkts (2 % vom Vollausschlag pro Tag)

und ein statistischer Fehler durch die Wiederholgenauigkeit (1 % vom Vollausschlag). Unberücksichtigt bleiben mögliche Querempfindlichkeiten mit CO_2 und NO_x , da deren Konzentrationen meist gering sind.

Die hinter dem Absorber gemessene Konzentration ist abhängig von der vor dem Absorber zugeführten SO_2 -Menge, für die ein systematischer Fehler von $\Delta x = \pm 10 \text{ ppm}$ angenommen wird. Für systematische Fehler kann eine Fehlerfortpflanzung gemäß

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \quad (6.5)$$

berechnet werden. Für statistische Fehler erfolgt die Bestimmung entsprechend

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2}. \quad (6.6)$$

Damit ergibt sich für die SO_2 -Konzentration eine mit der Zeit anwachsende Unsicherheit, die in Abbildung 6.6 (links) für einen Beispielversuch als Fehler in beide Richtungen (+ und -) gezeigt ist. Die eingetragene Eintrittskonzentration hat ebenfalls einen Fehler, der hier nicht dargestellt wird.

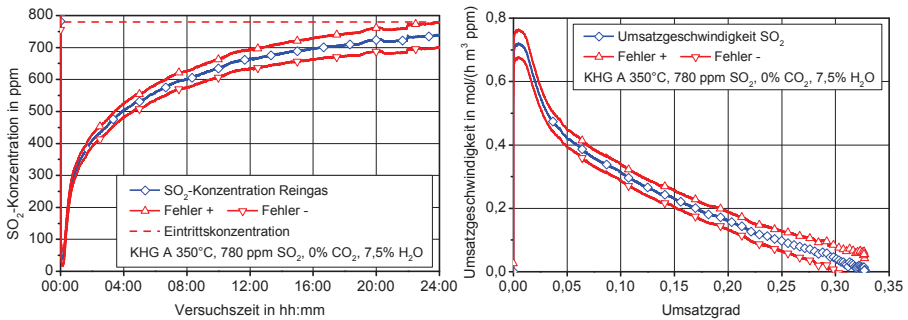


Abbildung 6.6. – Messunsicherheit bei der Messung der SO_2 -Konzentration (links) und bei der Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit

Bei der Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit müssen weitere Größen berücksichtigt werden. Diese sind die o.g. Konzentrationen des SO_2 im Ein- und Austritt und das Volumen des Absorbers. Eine weitere wichtige Größe ist der Gasvolumenstrom, der mit einer Messblende bestimmt wird. Hier werden die Unsicherheiten des Durchflusskoeffizienten, der Expansionszahl, der Druckdifferenz und der Dichte des Gases berücksichtigt, so dass sich ein Gesamtfehler von etwa $\pm 5\%$ ergibt. Daraus folgt für die Umsatzgeschwindigkeit die in Abbildung 6.6 (rechts) gezeigte Unsicherheit. Die systematischen Fehler bei der Messung von CO_2 , O_2 , CO und NO_x sind prinzipbedingt geringer als bei der SO_2 -Messung. Größere Abweichungen sind jedoch bei Versuchen mit einer Wasserdosierung zur Erhöhung des Wasserdampfgehaltes zu erwarten.

Die Wassermenge geht mit der Feuchtekorrektur in die Messung der Gaskonzentrationen ein und mit der Dichtebestimmung in die Berechnung des Volumenstroms. Die Bestimmung der Wassermenge wiederum erfolgt nur gravimetrisch mit einem relativ großen Fehler. Zusätzlich führt die Trocknung des Messgases durch Kondensation vor der Zufuhr zum Analysegerät zum Verlust von SO_2 und NO_2 . Mit einer hohen Wasserdampfkonzentration kann es außerdem zu Korrosion an der Messblende und einer Beeinflussung der Geometrie kommen, weshalb regelmäßige Wartungen notwendig sind.

Bei den Untersuchungen in diesem Projekt erfolgte die Bestimmung von Einflussgrößen auf die Abgasentschwefelung durch den Vergleich bei sonst gleichen Bedingungen, so dass die systematischen Fehler nicht zum Tragen kommen.

7. Analyse der Strömung in einem Kaskadenabsorber

Das System aus Dreieckblechen in einem Kaskadenabsorber führt zu einer komplexen Strömungsführung. Die Abmessungen und die Anordnung der Bleche ermöglichen die Bewegung des Granulats durch den Absorber. Gleichzeitig sollen sie eine gleichmäßige Durchströmung der Schüttung und einen moderaten Druckverlust bewirken.

Um die Strömung in einem Kaskadenabsorber beschreiben zu können, wird ein Modell zur Anwendung eines CFD-Lösers erstellt. Als Kontrollvolumen wird der einfachste Ausschnitt aus einem Kaskadensystem gewählt, der auch im Kaskadenabsorber des Prüfstands vorlag. Eine zentrale Austrittskaskade ist dabei von vier halben Eintrittskaskaden umgeben. Für das CFD-Modell wird eine Symmetrieebene eingeführt (Abbildung 7.1, links).

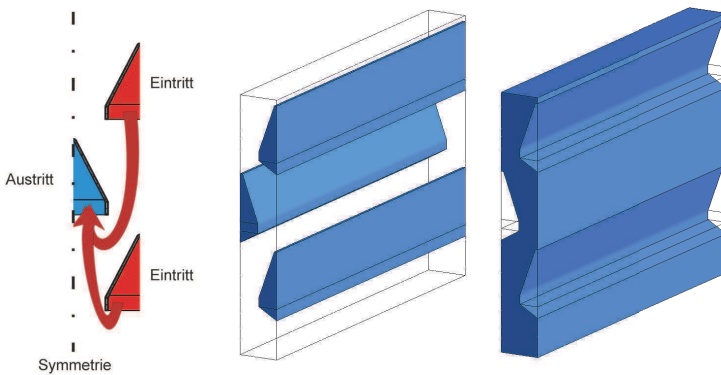


Abbildung 7.1. – Ausschnitt aus einem Kaskadensystem als Geometrie eines CFD-Modells

Mit diesem Modell ist es einerseits möglich, den Verlauf der Gasströmung zwischen Ein- und Austritt in das Kaskadensystem zu berechnen, um die Granulatausnutzung und die Geometrie des Systems zu analysieren. Andererseits kann die Geschwindigkeit des Gases in der Granulatoberfläche der Austrittskaskade bestimmt werden, die kritisch bzgl. eines Granulataustrags sein kann.

7.1. Modellerstellung

Zur Berechnung wird der Strömungslöser „Fluent“ verwendet, der mit der Simulationssoftware „ANSYS 12“ angeboten wird. Die Geometrie wird erstellt, indem verschiedene Zonen model-

liert werden. Der Bereich in den Kaskadenblechen wird als Fluid mit den Eigenschaften von Luft definiert. Unterhalb der Kaskaden gehört dazu auch ein Bereich, der wegen des Schüttwinkels des Granulats ebenfalls kein Granulat enthält. Der mit Granulat angefüllte Bereich der Schüttung wird als poröse Schicht dargestellt (Abbildung 7.1 rechts).

Die Widerstandsparameter der porösen Schicht werden nach dem Ansatz von Ergun zur Beschreibung des Strömungswiderstands eingestellt [74]. Es erfolgt eine Anpassung an Messwerte aus Prüfstanduntersuchungen. Als Porosität der Schüttung wird in Anlehnung an das Kalkhydratgranulat A der Wert $\varepsilon = 0,4$ gewählt.

Bei der Vernetzung wird besonders der Bereich unterhalb der Austrittskaskade fein aufgelöst, um die Geschwindigkeiten in der Granulatoberfläche zu bestimmen. Die Gitterweite wird iterativ auf eine notwendige Feinheit reduziert, wodurch der Rechenaufwand begrenzt wird. Abbildung 7.2 zeigt einen Ausschnitt aus dem Rechengitter.

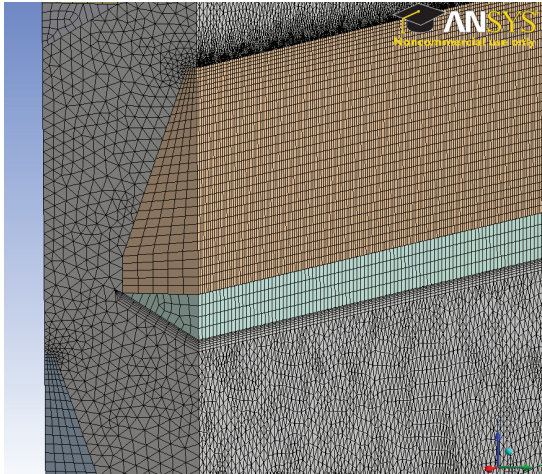


Abbildung 7.2. – Ausschnitt aus dem vernetzten Modell

Als Lösungsalgorithmus wird für Strömungen mit niedrigen Reynoldszahlen der druckbasierte Löser SIMPLE verwendet, der das Geschwindigkeitsfeld aus Bewegungs- und Impulsgleichung berechnet. Das Druckfeld wird aus der Korrektur für die Massenerhaltung gewonnen. Als Turbulenzmodell wird ein einfaches $k - \varepsilon$ -Modell gewählt.

Die Berechnung erfolgt isotherm bei 350°C und einem Volumenstrom, der dem Auslegungsvolumenstrom der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ entspricht.

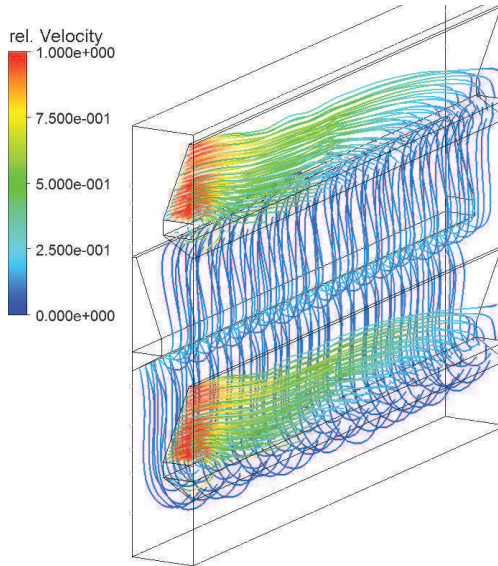


Abbildung 7.3. – Verlauf der Strömung in den Eintrittskaskaden und in der Schütttschicht

7.2. Ergebnisse der CFD-Analyse

Als Ergebnis wird aus dem CFD-Modell der Verlauf der Strömung in der porösen Schütttschicht ermittelt. In Abbildung 7.3 ist zu sehen, wie die Gasströmung entlang der dargestellten Stromlinien in die Kaskadenbleche eintritt. Es erfolgt eine Durchströmung der porösen Schicht, wobei eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung über die Länge der Kaskaden zu erkennen ist. Unterhalb der Austrittskaskade wird das Gas von den oberhalb und unterhalb liegenden Eintrittskaskaden zusammengeführt. Besonders an der Einströmkante der von oben kommenden Strömung sind sehr hohe Geschwindigkeiten zu erkennen (Abbildung 7.4). Bei Untersuchungen mit dem Kaskadenabsorber am Prüfstand konnte gezeigt werden, dass ein deutlich überhöhter Volumenstrom zu einer Lockerung der Schüttung an dieser Stelle führt. Der beim Befüllen der Anlage entstandene Schüttkegel unter den Kaskadenblechen wird verformt. Der Lockerungszustand wird dabei zuerst in den Randbereichen der Kaskade erreicht. Einzelne Partikel verlassen die Oberfläche für kurze Zeit. Abbildung 7.5 zeigt den Schüttkegel vor und nach einer Durchströmung mit einer Geschwindigkeit oberhalb der Lockerungsgeschwindigkeit. Durch das „Tanzen“ der Partikel im Außenbereich bilden sich dort positive Schüttkegel, so dass die Oberfläche ebener und kleiner wird.

Anhand des Strömungsmodells ist es möglich, die Geschwindigkeit des Gases auf einzelnen Stromlinien in der Schüttung zu ermitteln. Die Geschwindigkeit ist etwa proportional zum Vo-

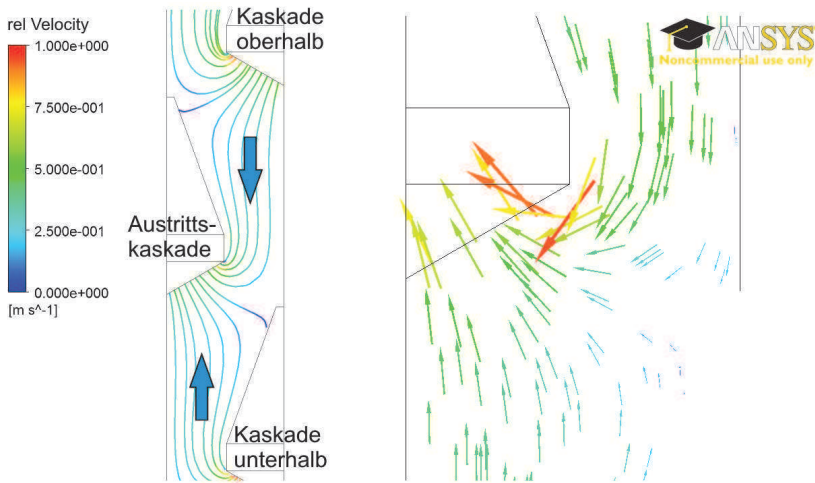


Abbildung 7.4. – Verlauf der Strömung in der Schüttung und Detail der Strömung an der Eintrittskante der Austrittskaskade

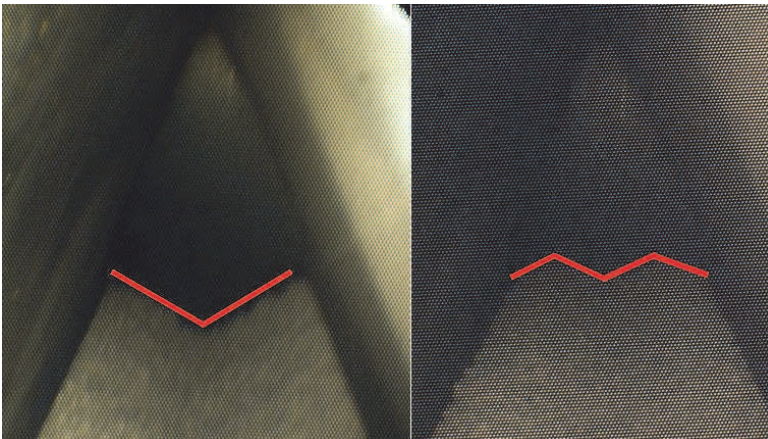


Abbildung 7.5. – Granulatschicht mit Schüttwinkel unter der Austrittskaskade vor (links) und nach einer Durchströmung oberhalb der Lockerungsgeschwindigkeit

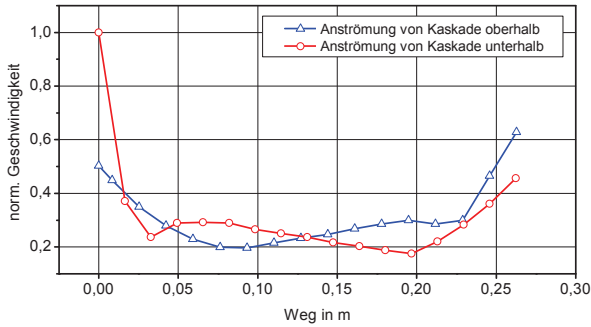


Abbildung 7.6. – Verlauf der Strömungsgeschwindigkeiten zwischen den oberhalb und unterhalb angeordneten Eintrittskaskaden und der Austrittskaskade in der Schüttung

lumenstrom. Aus der Geschwindigkeit ergibt sich auch die Verweilzeit.

Abbildung 7.6 zeigt die mittlere Geschwindigkeit über der in der Schüttung zurückgelegten Strecke. Die Verläufe unterscheiden sich für das Gas aus der oberhalb angeordneten Eintrittskaskade und der unterhalb angeordneten. Das von unten einströmende Gas erfährt an der Einströmkante eine starke Beschleunigung, so dass die Verweilzeit etwas geringer ist.

In einem Kaskadenabsorber strömt das Granulat zwischen den Kaskadenblechen von oben nach unten, um unterhalb des Absorbers abgezogen zu werden. Durch die Kaskadenbauweise entstehen stets Bereiche in der Schüttung, die nicht vom Gas durchströmt werden. Die Strömungssimulation kann genutzt werden, um die durchströmten Bereiche und damit jeweils die Menge des reagierenden Granulats zu bestimmen. Entlang der Stromlinien wird dazu die durchströmte Breite berechnet und mit der Kaskadenlänge das Schüttungsvolumen bestimmt (Abbildung 7.7).

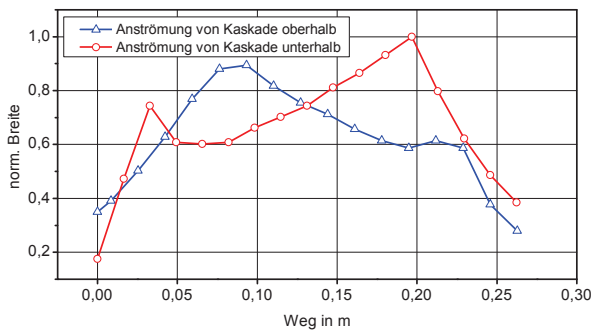


Abbildung 7.7. – Durchströmte Breite zwischen den oberhalb und unterhalb angeordneten Eintrittskaskaden und der Austrittskaskade in der Schüttung

8. Quantifizierung der Einflussgrößen auf die Abgasentschwefelung

Die wichtigste Größe für die Beurteilung des Verfahrens zur Entschwefelung ist die erreichbare spezifische Umsatzgeschwindigkeit u in mol SO₂ je Kubikmeter Granulatschüttung und Stunde. Diese Umsatzgeschwindigkeit beschreibt, mit welcher Granulatmenge eine bestimmte Entschwefelungsleistung erreicht werden kann. Sie ist abhängig vom Gaszustand, den Konzentrationen der gasförmigen Komponenten sowie den Eigenschaften und der Beladung des verwendeten Granulats.

Damit ergeben sich bei verschiedenen Anwendungsfällen abweichende Umsatzgeschwindigkeiten. Die Abgastemperatur variiert mit dem Motortyp und dem Lastpunkt, die Konzentrationen mit dem Schwefelgehalt im Kraftstoff. Auch die Beladung des Granulats hängt von der Anlagengröße und der Position innerhalb einer Anlage ab. Im Folgenden werden die einzelnen Einflussgrößen auf die Umsatzgeschwindigkeit betrachtet und, soweit möglich, quantifiziert.

8.1. Einfluss der Gastemperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Umsatzgeschwindigkeit bei der Absorption gasförmiger Stoffe wie SO_x am Feststoff Calciumhydroxid oder -carbonat wird vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Stofftransports oder der chemischen Reaktion vorgegeben. Die in Abbildung 2.1 gezeigten Abläufe weisen verschiedene Abhängigkeiten von der Temperatur T auf. Wird der Reaktionsablauf von der chemischen Reaktion bestimmt, so zeigt sich ein exponentieller Zusammenhang nach Arrhenius. Damit die Reaktion ablaufen kann, muss eine Energiebarriere in Form der Aktivierungsenergie überwunden werden. Demnach ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante k_r , mit der eine chemische Reaktion abläuft, aus einer Funktion der Form

$$k_r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (8.1)$$

mit der Aktivierungsenergie der Reaktion E_A und der Gaskonstante R .

Wenn nicht die Reaktion, sondern einer der Stofftransportschritte in der Absorptionskinetik die Geschwindigkeit vorgibt, ist die Umsatzgeschwindigkeit makrokinetisch bestimmt. Die Diffusionsgeschwindigkeit als molekulare Diffusion in großen Poren ($Kn \ll 1$) zeigt eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit [53]. Nach der Beziehung von Chapman-Enskog [54] ist der Diffusionskoeffizient

$$D_{12} \sim T^{3/2} / \Omega(T). \quad (8.2)$$

Das Kollisionsintegral $\Omega(T)$ hat in diesem Temperaturbereich nur einen geringen Einfluss [49]. In engen Poren, deren Querschnitt deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge ist, kollidieren die Moleküle ständig mit der Porenwand ($Kn \gg 1$). Der Diffusionskoeffizient dieser Knudsen-Diffusion ist noch schwächer von der Temperatur T abhängig, die lediglich unter einer Quadratwurzel erscheint.

$$D_{Kn} \sim \sqrt{T} \quad (8.3)$$

Im Übergangsbereich mit $Kn \approx 1$ spielen beide Mechanismen eine Rolle. Die Temperaturabhängigkeit wird beschrieben als

$$D_{Kn \approx 1} \sim T^\varphi \quad (8.4)$$

wobei der Exponent φ Werte zwischen 0,5 (Knudsen-Diffusion) und 1,75 (molekulare Diffusion, [54]) annehmen kann.

Für die Diffusion in Festkörpern sind Sprünge zwischen verschiedenen Gitterplätzen erforderlich. Dabei müssen die Teilchen eine Energiebarriere überwinden. Dies ist bei hohen Temperaturen leichter als bei geringen. Das gilt ebenso für eine Oberflächendiffusion und auch für die Adsorption von Molekülen auf einer Oberfläche. Der Aufbau einer Produktschicht führt also wiederum zu einer exponentiellen Abhängigkeit, wenn die Diffusion durch die Schicht geschwindigkeitsbestimmend ist. In Abbildung 8.1 werden die Temperatureinflüsse auf die Schritte der Kinetik graphisch zusammengefasst.

Um die Temperaturabhängigkeit der SO_2 -Absorption zu bestimmen, wurde mit dem Zylinderabsorber am Prüfstand eine Versuchsreihe mit verschiedenen Gastemperaturen durchgeführt. Das Kalkhydratgranulat A wurde dabei von heißer Luft umströmt, die 780 ppm SO_2 enthielt, entsprechend 3 % Schwefel im Kraftstoff. Die Temperatur wurde innerhalb des Bereiches der Abgastemperaturen von Schiffsdieselmotoren (Tabelle 4.2) zwischen 200 und 450 °C variiert und der Verlauf der SO_2 -Konzentrationen aufgezeichnet.

Abbildung 8.2 zeigt die Konzentrationsverläufe bei einigen Gastemperaturen als Durchbruchskurven. Als Temperatur wird die mit einem Thermoelement direkt in der Schüttung erfasste Granulattemperatur angegeben. Es ist zu erkennen, dass eine geringe Temperatur von z.B. 240 °C zu einer schnelleren Annäherung der Konzentration hinter dem Absorber an die Eintrittskonzentration führte als höhere Temperaturen. Aus dem Konzentrationsverlauf kann jeweils eine Umsatzgeschwindigkeit des Granulats bestimmt werden, die über dem Umsatzgrad aufgetragen wird. In Abbildung 8.3 ist beispielhaft der Verlauf bei 350 °C dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Umsatzgeschwindigkeit zunächst ansteigt, was durch das Prinzip der Versuchsdurchführung und die Trägheit des Messverfahrens verursacht wird. Nach einem Maximum folgt ein steiler Rückgang der Umsatzgeschwindigkeit und dann, ab einem Umsatzgrad

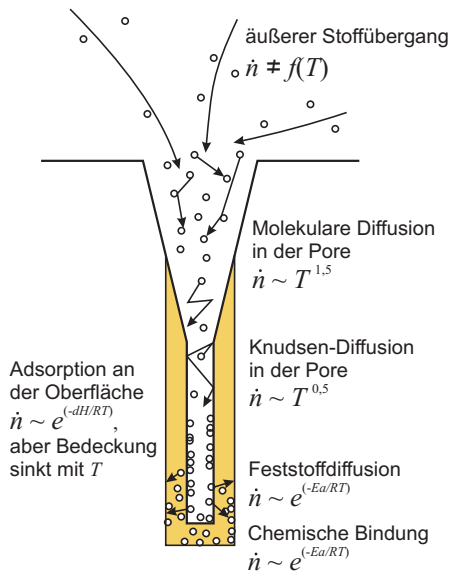


Abbildung 8.1. – Temperaturabhängigkeit der Stofftransport Schritte

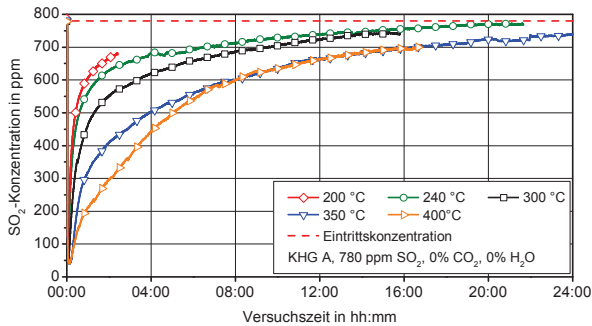


Abbildung 8.2. – Verlauf der gemessenen SO₂-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen

von etwa 3 %, eine Abflachung der Kurve.

Ein Vergleich der Umsatzgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen erfolgt bei den gleichen Umsatzgraden. Abbildung 8.4 (links) zeigt die Umsatzgeschwindigkeit bei einem Umsatzgrad von 10 %. Bis zu einer Temperatur von 400 °C steigt die Umsatzgeschwindigkeit deutlich an. Oberhalb von 360 °C flacht der Verlauf ab.

Verschiedene Autoren beobachteten eine Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit und des erzielten Hydratumsatzes im Temperaturbereich von etwa 300 bis 400 °C und eine Stagnation im Bereich über 400 °C (u.a. [3, 11]).

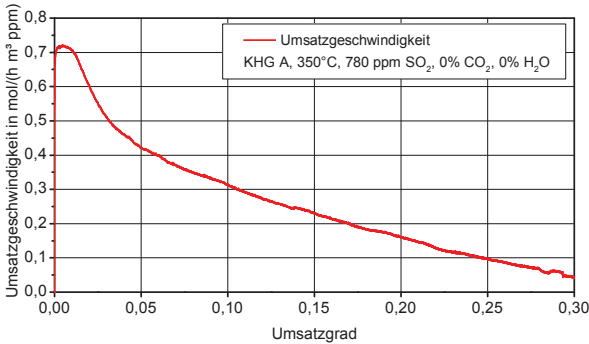


Abbildung 8.3. – Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit bei 350 °C

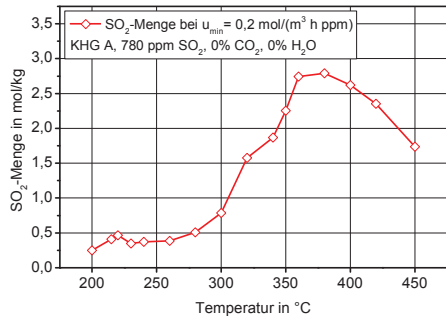
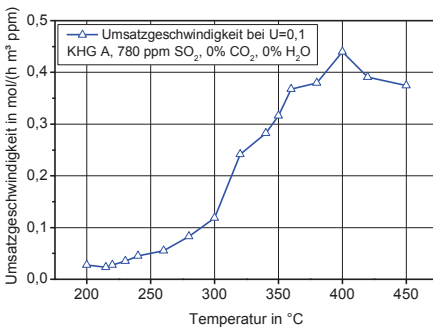


Abbildung 8.4. – Umsatzgeschwindigkeit bei einem Umsatzgrad von 10 % (links) und absorbierte SO₂-Menge bis zum Unterschreiten der Mindestumsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen

Zu erkennen ist in Abbildung 8.2, dass der Konzentrationsverlauf bei 400 °C nur in der Anfangsphase besser als der Verlauf bei 350 °C ist. Bei höheren Umsatzgraden ist die Umsatzgeschwindigkeit sogar geringer. Eine Betrachtung der absorbierten SO₂-Mengen macht dies deutlich. In

Abbildung 8.4 (rechts) ist zu sehen, dass die SO_2 -Menge bei 360 und 380 °C maximal ist und bis 450 °C stark zurückgeht. Verglichen wird die Menge beim Unterschreiten einer Mindestumsatzgeschwindigkeit $u_{\min} = 0,2 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ h ppm})$.

Bei den hohen Temperaturen führt die schnelle Bewegung der Moleküle zu einer beschleunigten Desorption und damit zu einer geringen Bedeckung der Oberfläche. Mit weniger adsorbierten Molekülen reduziert sich auch die diffundierende und reagierende Stoffmenge.

Bei den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit wurde das Granulat nach dem Ende eines Versuchs mit Wasser in Kontakt gebracht, um eine Dehydratisierung anzuzeigen. Die Granulate zeigten bis 380 °C keinen Zerfall. Bei einer Gastemperatur von 400 °C und höheren Temperaturen wurde ein Zerfall im Wasser beobachtet. Genauere Analysen erfolgen im Kapitel 8.1.2.

Um die Temperaturabhängigkeit genauer zu untersuchen, wurde in einigen Versuchen die SO_2 -Konzentration hinter dem Absorber bei steigender Gastemperatur aufgezeichnet. Da die Heizleistung des verwendeten Luftherhitzers nicht für eine schnelle Temperatursteigerung ausreichte, erfolgte besonders im Bereich über 400 °C mit Wasserdosierung nur eine langsame Steigerung (Abbildung 8.5 links). Im rechten Bild ist die gemessene Konzentration aus zwei Versuchen ohne H_2O -Dosierung sowie mit 4 Vol.-% und 6 Vol.-% H_2O gezeigt. Bei den Versuchen erfolgte eine Vorsättigung bei einer Temperatur < 200 °C und daraufhin die Erhöhung der Temperatur. Es ist erkennbar, dass die SO_2 -Konzentration bis etwa 250 °C der Durchbruchkurve folgend anstieg. Ab dieser Temperatur reduzierte sich die Konzentration und erreichte bei 350 bis 360 °C ein Minimum. Die Umsatzgeschwindigkeit hatte bei dieser Temperatur ein lokales Maximum erreicht. Ab 360 °C erfolgte wiederum ein Anstieg der Konzentration, bis bei 420 °C ein erneutes Minimum auftrat.

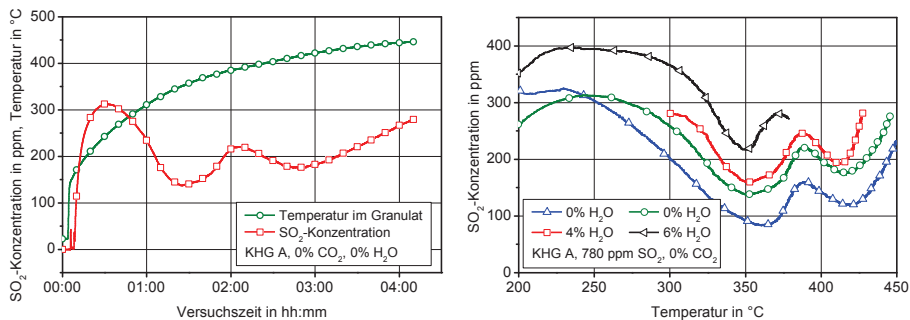


Abbildung 8.5. – Verlauf der Temperatur und der SO_2 -Konzentration bei einem Versuch zur Temperatursteigerung (links) und Verlauf der SO_2 -Konzentration bei steigender Temperatur für verschiedene H_2O -Konzentrationen

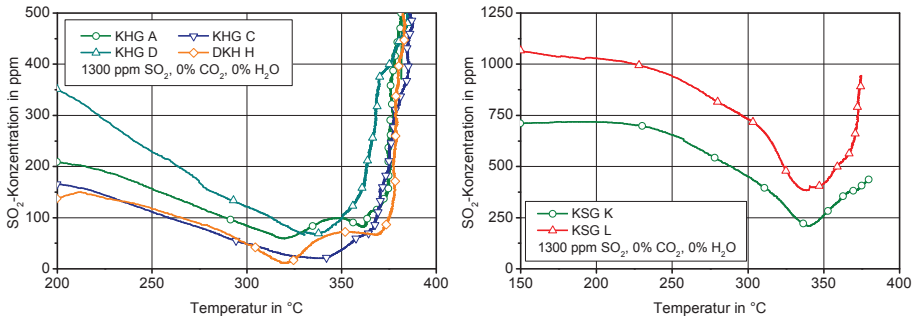


Abbildung 8.6. – Verlauf der SO₂-Konzentration bei steigender Temperatur für verschiedene Hydratgranulate (links) und Carbonatgranulate

Die Lage der Extrema ist unabhängig vom Wasserdampfgehalt. Bei höheren H₂O-Konzentrationen war die Steigerung der Temperatur allerdings langsamer, so dass die Sättigung des Granulats zu einem früheren Wiederanstieg der Konzentration führte.

Auch in vorherigen Versuchsreihen mit einem anderen Absorber wurden ähnliche Resultate beobachtet. Bei einer Konzentration von 1300 ppm SO₂, entsprechend 5 % Schwefel im Kraftstoff, wurde die Temperatur ohne H₂O-Dosierung erhöht. Sowohl bei den betrachteten Hydratgranulaten (Abbildung 8.6 links) als auch bei den Kalksteingranulaten (rechts) zeigt sich ein lokales Konzentrationsminimum bei etwa 340 bis 360 °C. Die Temperatur wurde hier als Differenz aus zwei Messwerten ermittelt, so dass Ungenauigkeiten vorliegen können.

In der Anfangsphase der Versuche zur Absorption ist kein deutlicher Einfluss der Temperatur zu erkennen. Die minimal erreichten Konzentrationen und damit die maximalen Umsatzgeschwindigkeiten liegen dicht beieinander. Abbildung 8.7 (links) zeigt die maximale Umsatzgeschwindigkeit pro Kubikmeter über der Temperatur. Von $u = 0,68 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ hppm})$ bei 200 °C erhöht sie sich lediglich auf $u = 0,72 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ hppm})$ bei 400 °C. Diese Geschwindigkeit wird durch die Trägheit des Messsystems beeinflusst. Es ist aber zu erkennen, dass die Temperaturabhängigkeit beim frischen Granulat sehr gering ist. Die Kinetik der SO₂-Absorption lässt vermuten, dass die Umsatzgeschwindigkeit beim unreaktierten Granulat ohne Produktschicht durch die Diffusion im Porensystem bestimmt wird.

Die Form der Durchbruchkurve weist auf eine Begrenzung der Umsatzgeschwindigkeit durch den Stofftransport hin. Durch den Aufbau der Produktschicht verschiebt sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Produktschichtdiffusion, die ab einem Umsatzgrad von 3 % für einen langsameren Granulatumsatz sorgt. Dies wird u.a. in [37] bestätigt.

Für den Temperaturbereich bis 360 °C erscheint diese Annahme angebracht. Die Diffusion durch den Feststoff bewirkt eine exponentielle Temperaturabhängigkeit.

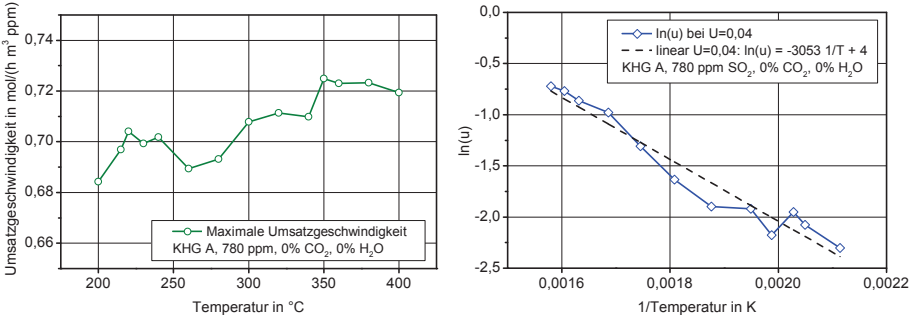


Abbildung 8.7. – Maximale Umsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen (links) und Umsatzgeschwindigkeit bei einem Umsatzgrad von 4 % in der Arrhenius-Darstellung

Anhand eines Arrhenius-Graphen können die Koeffizienten bestimmt werden. Abbildung 8.7 (rechts) zeigt die Darstellung des Logarithmus Naturalis der Umsatzgeschwindigkeit bei einem Umsatzgrad von 4 % über dem Kehrwert der Temperatur. In dieser Darstellung entspricht die Steigung der Kurve der Aktivierungsenergie dividiert durch die Gaskonstante $-E_A/R$ und der Schnittpunkt mit der Ordinate dem Logarithmus des präexponentiellen Faktors u_0 .

$$u(T)_{U=4\%} = u_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} = 58,2 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ hppm}) \cdot e^{-\frac{25385 \text{ J/mol}}{R \cdot T}} \quad (8.5)$$

Oberhalb von 360 °C verhindert die schnelle Desorption der Moleküle eine weitere Zunahme der Umsatzgeschwindigkeit. Die Oberflächenbedeckung wird reduziert und in der Folge auch die absorbierte Stoffmenge.

Mit zunehmendem Umsatzgrad entsteht ein immer stärkerer Einfluss der Temperatur. Abbildung 8.8 zeigt die Umsatzgeschwindigkeiten für verschiedene Umsatzgrade, normiert auf die jeweilige Umsatzgeschwindigkeit bei 200 °C. Es ist festzustellen, dass für einen Umsatzgrad von 10 % ab 300 °C Granulattemperatur die größte Temperaturabhängigkeit auftritt. Diese Tendenz setzt sich auch bei größeren Umsatzgraden fort.

Der Diffusionskoeffizient der Feststoffdiffusion D_{PS} ist demnach veränderlich mit dem Umsatzgrad des Granulats oder der Dicke der Produktschicht. Eine Erklärung für diesen Effekt liefert Rode [75, 76], der die Ursache in mechanischen Spannungen im Feststoff sieht. Der Aufbau der Schicht von innen mit einer Vergrößerung des Molekülvolumens bewirkt strukturelle Verschiebungen, die den Diffusionsstrom beeinflussen. Eine andere Erklärung beschreibt Naffin [8]. Beim Ionentransport durch die Produktschicht werden elektrische Ladungen bewegt, die durch einen äquivalenten Gegenstrom neutralisiert werden müssen. Ist die elektrische Leitfähigkeit des Materials reduziert, kommt es mit steigendem Umsatzgrad zu einer zusätzlichen Hemmung des Stofftransports.

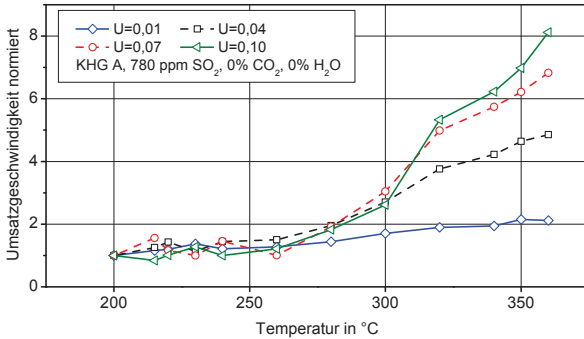


Abbildung 8.8. – Die Umsatzgeschwindigkeiten bei verschiedenen Umsatzgraden, normiert auf u bei 200°C

8.1.1. Maximaler Umsatzgrad

Nicht nur die Umsatzgeschwindigkeit, sondern auch der erreichbare Umsatzgrad wird von der Gastemperatur vorgegeben. Durch die Auftragung des steigenden Umsatzgrades als Summenkurve über der Versuchszeit können die Verläufe bis zu einer wahrscheinlichen Umsatzgrenze fortgesetzt werden. In Abbildung 8.9 sind die Messwerte bei verschiedenen Temperaturen sowie die fortgeführten Summenkurven eingetragen.

Es wird deutlich, dass der erreichte Umsatzgrad bei 240°C lediglich $U = 0,08$ mol/mol oder 8 % beträgt. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Umsatz auf etwa 33 % bei 350°C und steigt dann bei 360 und 380°C nicht mehr deutlich an. Auch bei höheren Temperaturen konnte keine Steigerung des erzielten Umsatzgrades festgestellt werden.

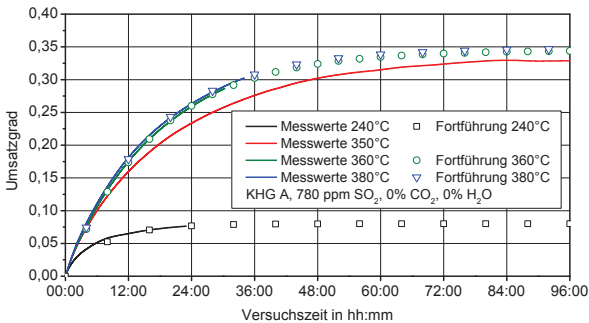


Abbildung 8.9. – Gemessene und fortgeführte Summenkurven für SO_2 bei verschiedenen Temperaturen

In der Literatur lassen sich sehr ähnliche Ergebnisse finden. Hartmann erzielte mit feuchter Luft, die 0,3 Vol.-% SO_2 enthielt, Umsatzgrade des Calciumoxids von etwa 9 % bei 240°C sowie 15 % bei 305°C [19].

Bei den hier ermittelten Kurven ist zu beachten, dass der tatsächliche Umsatzgrad deutlich größer ist als der aus der SO_2 -Konzentration berechnete. Besonders die Trägheit des Messgerätes führt zu einer unzureichenden Erfassung der großen gebundenen SO_2 -Menge bei Versuchsbeginn. Auch die SO_2 -Verluste durch die Abgasaufbereitung bewirken eine Unterschätzung der Umsatzgrade. Diese lassen sich kaum vermeiden, da eine Kalibrierung der Messtechnik stets mit trockenem Gas erfolgt, bei der Trocknung jedoch ein Teil des SO_2 auskondensiert.

Tabelle 8.1 zeigt zum Vergleich die Zusammensetzung des Granulats, das entsprechend Abbildung 6.5 in einem 48 Stunden dauernden Versuch bei 350°C bis an die Sättigungsgrenze mit SO_2 beladen wurde. Der Gesamtschwefelgehalt wurde in einem Königswasser-Aufschluss bestimmt, der Anteil Sulfat mit einem H_2O -Aufschluss, in dem neben SO_4^{2-} auch SO_3^{2-} nachgewiesen werden konnte.

Der mit dieser Laboranalyse bestimmte Umsatzgrad ist mit $U \approx 0,59$ fast doppelt so groß wie der aus den Messdaten berechnete Umsatzgrad von $U \approx 0,33$. 97,7 % des Schwefels wurden als CaSO_4 gebunden, die übrigen 2,3 % größtenteils als CaSO_3 .

Tabelle 8.1. – Zusammensetzung des Granulats aus dem Versuch in Abbildung 6.5

	Hydrat- gehalt	Carbonat- gehalt	Gesamtschwefel g/kg	Anteil SO_4^{2-}	CaSO_x - gehalt
Frischgranulat	0,90	0,10	<1	-	-
nach Versuch	0,30	0,13	140	0,977	0,59

8.1.2. Dehydratisierung des Kalkhydrats

Bei den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit konnte beobachtet werden, dass ab etwa 380°C eine Dehydratisierung des Granulats nach Gleichung 4.4 eintritt. Überprüft wurde dies, indem das Granulat mit Wasser in Kontakt gebracht wurde.

Um den Ablauf der Dehydratisierung zu untersuchen, wurden alle Granulate bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Muffelofen erhitzt. Die Temperaturen wurden zwischen 200 und 1000°C variiert, wobei der Bereich unter 450°C näher betrachtet wurde. Es wurde jeweils eine frische Granulatprobe für 60 Minuten im Ofen erhitzt und dann ausgewogen. Abbildung 8.10 (links) zeigt den Masseverlust der Kalkhydratgranulate A, B und C, des Dolomitkalkhydrates

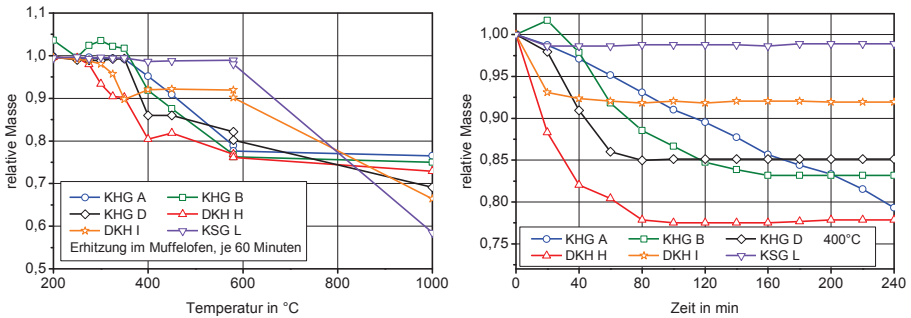


Abbildung 8.10. – Relative Masse von Granulatproben nach 60 Minuten im stickstoffgespülten Muffelofen bei verschiedenen Temperaturen (links) und relative Masse von Granulatproben bei einer Dehydratisierung bei 400 °C

H und des Kalksteingranulates K. Die Kalkhydrate zeigten unter 400 °C kaum Masseverlust. Ab 400 °C erfolgte ein deutlicher Rückgang der Masse durch das Freisetzen des Wassers. Bei 580 °C wurde eine vollständige Dehydratisierung erreicht.

Da die Kalkhydratgranulate nur einen geringen Anteil CaCO_3 haben, wovon das CO_2 durch die Kalzinierung des Carbonats freigesetzt wurde, reduzierte sich die Masse zwischen 580 und 1000 °C kaum. Das Kalksteingranulat wurde entsprechend seines geringen Hydratgehaltes bis 580 °C nur wenig leichter, bei 1000 °C erfolgte eine Verminderung der Masse um 42 %.

Auffällig ist, dass das Dolomitgranulat schon bei 300 °C deutliche Masseverluste zeigte und bei 400 °C nach 60 Minuten fast vollständig dehydratisiert war. Der Grund ist die schnellere Dehydratisierung der Magnesiumverbindungen. Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass eine Dehydratisierung des Calciumhydroxids bei Temperaturen ab 400 °C eintritt, kinetisch aber gehemmt ist. Nach 60 Minuten Verweilzeit im Ofen erfolgte keine vollständige Freisetzung des chemisch gebundenen Wassers.

Zur näheren Analyse der Geschwindigkeit, mit der das Calciumhydroxid zersetzt wird, wurde eine weitere Untersuchung im Muffelofen durchgeführt. Die Granulate wurden bei 400 °C alle 20 Minuten ausgewogen. Abbildung 8.10 (rechts) zeigt den zeitlichen Verlauf der Masse für verschiedene Granulate. Das Überschreiten der Ausgangsmasse resultiert aus dem Bezug auf das vollständig getrocknete Granulat.

Bei dem Kalksteingranulat konnte wiederum eine schnelle, aber nur geringe Reduzierung der Masse beobachtet werden. Auch die Dolomitkalkhydrate H und I zeigten nach 40 bzw. 80 Minuten eine konstante Masse. Besonders deutlich wird die verzögerte Dehydratisierung bei dem KHG A, das auch nach 240 Minuten noch keinen stationären Verlauf zeigte. Die Hydratgranulate B und D waren nach spätestens 160 Minuten vollständig dehydratisiert, wobei die Mas-

severluster nach 60 Minuten auch mit den in Abbildung 8.10 (links) gezeigten Werten übereinstimmen.

Mit der Dehydratisierung und der Bildung von CaO wurde von Irabien [77] auch eine Vergrößerung der inneren Oberfläche beobachtet. Die BET-Oberfläche zeigte eine Zunahme von 8,3 auf fast $47\text{ m}^2/\text{g}$ bei 450°C .

Ein anderes Verhalten konnten bei den hier verwendeten Granulaten nachgewiesen werden. In Abbildung 8.11 ist der Verlauf des Porenvolumens über der Porenweite für das KHG A im frischen und dehydratisierten Zustand dargestellt. Das Porenvolumen erhöhte sich von 0,31 auf 0,59 ml/g, die mittlere Porenweite von 35,7 auf 79,6 nm. Mit den größeren Poren reduzierte sich jedoch die innere Oberfläche um 16 % von $34,6$ auf $29,8\text{ m}^2/\text{g}$.

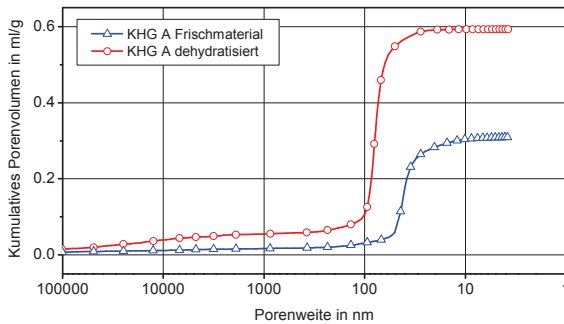


Abbildung 8.11. – Porenvolumen über der Porenweite für das KHG A als Frischmaterial und nach einer Dehydratisierung bei 580°C

8.1.3. Zusammenfassung zum Einfluss der Gastemperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die SO_x -Abscheidung ist von großer Bedeutung, da sich die Abgastemperaturen verschiedener Motorentypen deutlich unterscheiden. Für einen Überblick über die Zusammenhänge werden die gewonnenen Erkenntnisse kurz zusammengefasst:

- Im Temperaturbereich von 200 bis 360°C zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von der Temperatur.
- Oberhalb von 360°C stagniert die Umsatzgeschwindigkeit. Die schnelle Desorption der Moleküle führt zu einer geringen Oberflächenbedeckung.

- Die Temperaturabhängigkeit ist unabhängig vom Wasserdampfgehalt im Abgas und vom Anteil CaCO_3 im Granulat.
- Mit steigendem Umsatzgrad erhöht sich die Temperaturabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit.
- Die maximale Umsatzgeschwindigkeit ist schwach temperaturabhängig.
- Der maximale Umsatzgrad ist temperaturabhängig und erreicht ein Maximum bei 380°C .
- Oberhalb von 380°C (0 % H_2O) kommt es zur Dehydratisierung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die langsam verläuft.
- Die Dehydratisierung führt bei den Granulaten zu einer Vergrößerung des inneren Volumens und zu einer Verringerung der inneren Oberfläche.
- Durch unvermeidliche SO_2 -Verluste bei der Messgasaufbereitung während der Versuche liegen die tatsächlichen Umsatzgrade etwas höher.

8.2. Einfluss des Wasserdampfgehalts

Der Wasserdampfgehalt im Abgas eines Dieselmotors hängt von der Feuchte der Ladeluft und dem Wasserstoffgehalt des Kraftstoffs ab. Im Niedertemperaturbereich, besonders im Bereich unter 100°C , kann mit einer hohen Gasfeuchte eine Verbesserung der Absorption des SO_2 am Kalkgranulat erreicht werden (u.a. [7, 11]). Viele Autoren gehen sogar davon aus, dass die Ausbildung einer adsorbierten Wasser-Molekülschicht erforderlich ist, um eine Reaktion zu ermöglichen [36]. Dementsprechend groß ist der positive Einfluss der Gasfeuchte auf die Umsatzgeschwindigkeit.

Im mittleren Temperaturbereich reduziert sich allerdings der Einfluss. So zeigt zum Beispiel Balekdjian [10], dass der Umsatzgrad des Calciumhydroxids bei 150°C mit der Gasfeuchte ansteigt. Bei 350°C ist aber kein positiver Einfluss eines Wasserdampfgehaltes von bis zu 15 % festzustellen. Dieses Ergebnis wird u.a. von Fernandez [18] bestätigt, der bei einer Entschwefelung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Temperaturbereich von 300 bis 450°C keinen Einfluss vom Wasserdampf feststellen konnte. Die Reaktion mit SO_2 läuft auch bei sehr geringen Wasserdampfkonzentrationen ab. Neben dem bei der Reaktion mit Calciumhydroxid freiwerdenden ist somit kein Wasser an den Abläufen beteiligt.

In Prüfstandversuchen konnte gezeigt werden, dass der typische Wasserdampfgehalt von Motorabgasen keinen Einfluss auf die Absorptionsleistung hat. In Abbildung 8.12 sind die Verläufe der SO_2 -Konzentrationen bei 320°C und Wasserdampfgehalten zwischen 0 und 7,4 Vol.-% gezeigt. Die Verläufe sind parallel und zeigen nur geringe Abweichungen.

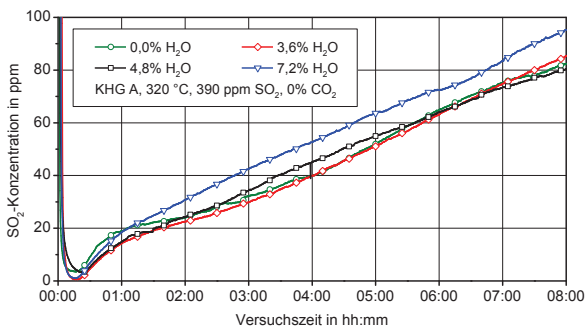


Abbildung 8.12. – SO_2 -Konzentration im Reingas bei einer Granulattemperatur von 320°C mit verschiedenen Wasserdampfgehalten

8.3. Einfluss der Verweilzeit in der Schüttung

Die Verweilzeit des Abgases in der Schüttung hängt von der Strömungsgeschwindigkeit und damit vom spezifischen Volumenstrom durch den Absorber ab. Mit einem großen Absorber kann eine längere Verweilzeit erreicht werden.

Bei der betrachteten Absorptionskinetik ist lediglich der Stoffübergang aus der Hauptströmung in die Grenzschicht des Partikels abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. In die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β geht die Sherwood-Zahl ein, die in Abhängigkeit der Reynoldszahl bestimmt wird. D ist ein Diffusionskoeffizient, d der Partikeldurchmesser als charakteristische Länge eines sphärischen Teilchens.

$$\beta = \frac{\text{Sh}(\text{Re}) \cdot D}{d} \quad (8.6)$$

In der betrachteten Absorptionskinetik liegt der Stoffübergangskoeffizient stets um einige Größenordnungen höher als andere Stofftransportkoeffizienten ($\beta/D_{12} \approx 10^4$, $\beta/D_{\text{pore}} \approx 10^5$, $\beta/D_{\text{ps}} \approx 10^{10}$). Der Stoffstrom zum Partikel ist entsprechend groß. Obwohl die Bezugsfläche des Stoffübergangs klein ist, kann angenommen werden, dass der Stoffübergang aus der Gasphase zum Partikel nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Unter der Annahme einer ausreichend hohen Geschwindigkeit ist die Umsatzgeschwindigkeit dann unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Reduzierung der SO_2 -Konzentration wird lediglich von der Verweilzeit des Gases in der Schüttung bestimmt. Die Verweilzeit im Zylinderabsorber ist durch den konstanten Querschnitt proportional zur Schüttungshöhe oder Füllmenge. Abbildung 8.13 zeigt die Verläufe der SO_2 -Konzentrationen bei Versuchen mit 720 und 450 g KHG A im Zylinderabsorber.

Die eingetragenen skalierten Verläufe wurden jeweils entsprechend der Verweilzeit auf die andere Füllmenge umgerechnet. Die Trägheit des Messgeräts führt zu einer Abweichung der Konzentrationen in der Anfangsphase der Versuche, nach wenigen Minuten nähern sich die Konzentrationen an und liegen dann nah beieinander. Die Konzentrationsverläufe bei Versuchen mit unterschiedlichen Füllmengen im Zylinderabsorber lassen sich damit direkt vergleichen.

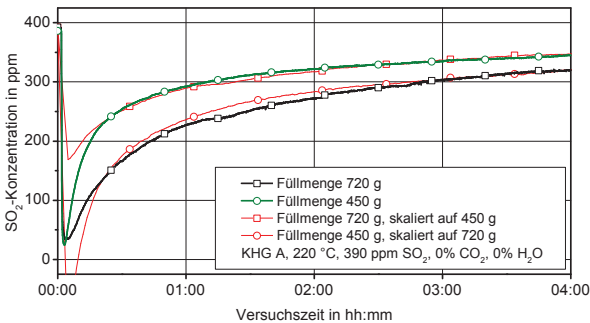


Abbildung 8.13. – Verlauf der SO_2 -Konzentration beim Versuch mit Kalkhydratgranulat A mit verschiedenen Füllmengen im Zylinderabsorber

8.4. Einfluss der SO_2 -Konzentration

Mit einer Dosierung von SO_2 -Reinstgas aus Gasflaschen in den Rohgasstrom der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ wurde die SO_2 -Konzentration schrittweise erhöht (Abschnitt 5.1.2). Die Messungen der Reingaskonzentration und die Umrechnung in eine Umsatzgeschwindigkeit zeigten einen linearen Zusammenhang zwischen der SO_2 -Reduzierung und der Konzentration oder dem Partialdruck im Rohgas (Abbildung 5.7).

In dem dargelegten Ansatz zur Beschreibung der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen (Kapitel 2) ist stets die Differenz der Partialdrücke die treibende Kraft. Die Stoffströme durch Diffusion zum Granulat, durch die Poren und die Produktschicht ergeben sich aus der verfügbaren Oberfläche, den Transportkoeffizienten und den Konzentrationsdifferenzen.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer Reaktion von der Konzentration eines Reaktanden

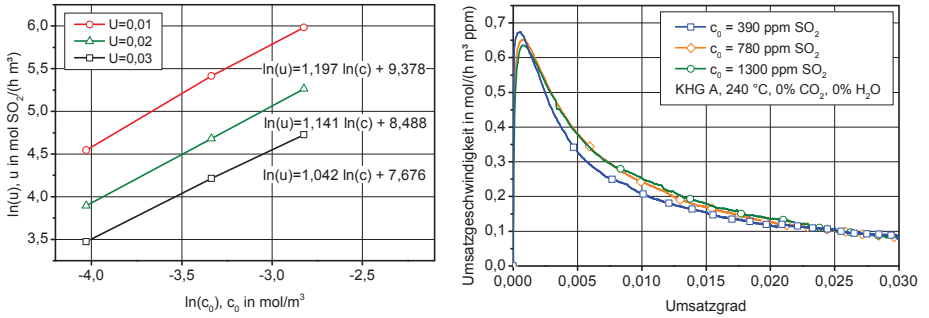


Abbildung 8.14. – Bestimmung der Reaktionsordnung für verschiedene Umsatzgrade (links) und Vergleich der Umsatzgeschwindigkeit mit verschiedenen SO₂-Konzentrationen

wird als Ordnung der Reaktion bezeichnet. Im Geschwindigkeitsansatz erscheint die Ordnung der Reaktion als Exponent n der Konzentration c .

Bei der Betrachtung der Gesamtkinetik der Schwefeloxidabsorption ist aber nicht die Ordnung der chemischen Reaktion von Interesse, sondern die des geschwindigkeitsbestimmenden Transportschritts und damit der Umsatzgeschwindigkeit. Nach der hier verwendeten Definition entspricht die Umsatzgeschwindigkeit der Geschwindigkeitskonstante k in dem Ansatz zur Reaktionsgeschwindigkeit. Die konzentrationsabhängige Umsatzgeschwindigkeit u_c ist dann

$$u_c = u \cdot c^n. \tag{8.7}$$

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wird die konzentrationsabhängige Umsatzgeschwindigkeit in mol/(m³ h) über dem Logarithmus der Rohgaskonzentration aufgetragen. In Abbildung 8.14 (links) erfolgt das für die Anfangszeit der Absorptionsversuche mit 390, 780 und 1300 ppm SO₂. Die Umsatzgeschwindigkeiten werden für Umsatzgrade von 1, 2 und 3 % berechnet. Für die Umsatzgrade wird jeweils eine Ausgleichsgerade eingetragen und die Gleichung bestimmt. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden bestimmen die Ordnungen der Reaktion. Es ist zu erkennen, dass die Steigung in der Anfangsphase größer ist als Eins, bei einem Umsatzgrad von $U = 3\%$ beträgt die Steigung 1,04.

Es kann angenommen werden, dass die Umsatzgeschwindigkeit u_c damit bei längerer Versuchszeit und einer kinetischen Bestimmung durch die Stofftransportschritte eine Reaktion erster Ordnung und proportional zur SO₂-Konzentration ist.

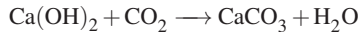
Für die Auswertung der Versuchsergebnisse kann die Umsatzgeschwindigkeit somit auf die Rohgaskonzentration bezogen werden. In Abbildung 8.14 (rechts) ist der Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit über dem Umsatzgrad U für die Versuche mit 390, 780 und 1300 ppm SO₂ aufgetragen. Die Umsatzgeschwindigkeiten liegen dicht beieinander. Somit sind Versuchser-

gebnisse, die bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt wurden, über die Umsatzgeschwindigkeit direkt vergleichbar.

In der Literatur finden sich zahlreiche Betrachtungen zur Ordnung der Reaktion von SO_2 mit Kalkprodukten. Naffin [8] bestimmt die Ordnung für einen ähnlichen Temperatur- und Konzentrationsbereich wie in dieser Arbeit zu $n = 1,056$ und geht für die Berechnungen von einer Reaktion erster Ordnung aus. Auch Bausach [7] nimmt eine Reaktion erster Ordnung an und bezieht sich dabei auf [17] und [78].

8.5. Einfluss der CO_2 -Konzentration

Das Granulat aus basischem Calciumhydroxid reagiert mit den sauren Gasen SO_2 und SO_3 , aber auch das CO_2 im Abgas eines Schiffsdieselmotors geht eine chemische Bindung mit dem Calcium ein. Die Affinität des CO_2 zum Hydrat ist dabei wesentlich geringer als die der Schwefeloxide, dennoch läuft die Rückreaktion des Kalkbrennens ab.



Mit einer durch Zudosierung erhöhten CO_2 -Konzentration zeigte sich ein Konzentrationsverlauf, der eine Absorption des CO_2 am Kalkgranulat deutlich erkennen lässt. Das Beispiel einer Messung, bei der 1,3 Vol.-% CO_2 eingedüst wurde, zeigt Abbildung 8.15 (links). Nach dem Umschalten auf den Absorber sank die CO_2 -Konzentration bis auf 0,2 Vol.-% ab, erreichte aber bereits nach 45 Minuten wieder die Eintrittskonzentration, so dass dann kein CO_2 mehr gebunden wurde.

Auch für das CO_2 kann eine Umsatzgeschwindigkeit definiert werden. In Abbildung 8.15 (rechts) ist der Verlauf für den gezeigten Versuch über dem Umsatzgrad dargestellt, der in diesem Fall bestimmt wird mit

$$U_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{Ca}}} \quad \text{in} \quad \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol Ca}}. \quad (8.8)$$

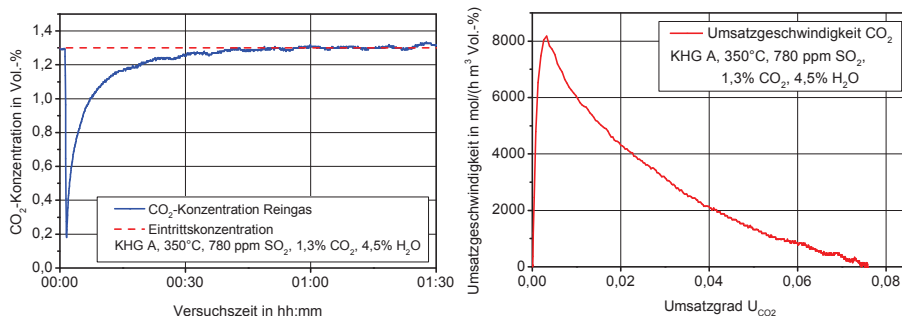


Abbildung 8.15. – Verlauf der CO₂-Konzentration bei einem Versuch mit KHG A (links) und der Umsatzgeschwindigkeit für CO₂ über dem Umsatzgrad bzgl. CO₂

Da das CO₂ bei der Absorption am Kalkgranulat prinzipiell den gleichen kinetischen Abläufen folgt wie das SO₂, bildet sich eine Produktschicht aus CaCO₃. Diese Produktschicht verringert die Umsatzgeschwindigkeit des Schwefeldioxids, da die Erreichbarkeit des reaktiveren Ca(OH)₂ erschwert wird (Abbildung 8.16). Die Produktschicht aus CaCO₃ muss durch Feststoffdiffusion überwunden werden, es erfolgt jedoch auch eine langsame Reaktion des SO₂ mit dem CaCO₃.

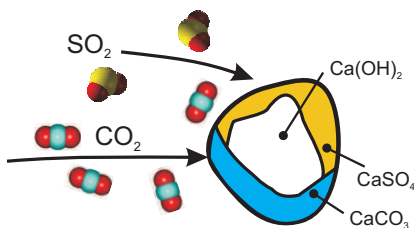


Abbildung 8.16. – Bildung einer Produktschicht aus CaSO₄ und CaCO₃ bei der Reaktion mit SO₂ und CO₂

Im Vergleich mit einem Versuch, bei dem kein zusätzliches CO₂ zudosiert wurde, zeigt die SO₂-Konzentration bei 1,3 Vol.-% CO₂ im Gas einen schnelleren Anstieg (Abbildung 8.17 links). Nach dem Ende der CO₂-Absorption nach ca. 45 Minuten verlaufen die SO₂-Konzentrationen parallel.

Der gleiche Effekt bewirkt im Übrigen auch eine Verringerung der Umsatzgeschwindigkeit des CO₂ in Anwesenheit von SO₂. Abbildung 8.17 (rechts) zeigt den Verlauf der CO₂-Konzentration bei zwei Versuchen mit 0,5 Vol.-% CO₂. Die Zudosierung von 780 ppm SO₂

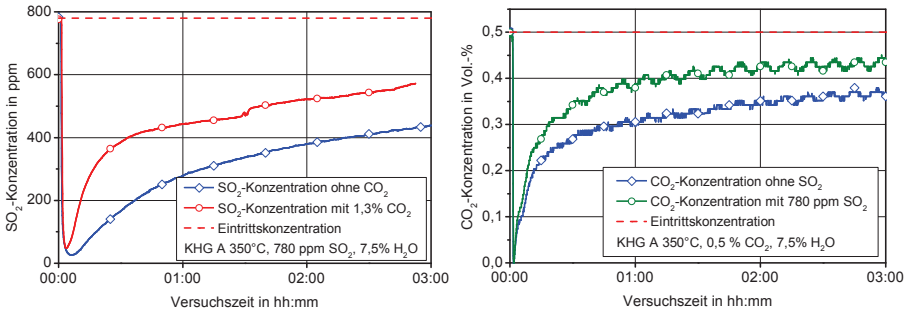


Abbildung 8.17. – Verlauf der SO_2 -Konzentration ohne zusätzliches CO_2 und mit 1,3 % CO_2 (links) und Verlauf der CO_2 -Konzentration ohne SO_2 und mit 780 ppm SO_2

führt zu einem schnelleren Anstieg der Konzentration, da die Produktschicht aus CaSO_4 die Reaktion des CO_2 mit dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hemmt. Um den Einfluss der CO_2 -Konzentration auf die SO_2 -Absorption zu quantifizieren, wurden Versuche mit dem KHG A bei etwa 320°C durchgeführt. Verwendet wurde heiße Luft mit 8 Vol.-% H_2O , 780 ppm SO_2 und CO_2 -Konzentrationen zwischen 390 ppm (ohne zusätzliche Eindüsung) und 7 Vol.-%.

Besonders die Versuche mit hoher CO_2 -Konzentration haben keine lange Laufzeit, da große Mengen CO_2 zugeführt werden müssen. Bilanziert wird deshalb die Menge SO_2 , die nach 10, 30 und 60 Minuten Versuchslaufzeit gebunden wurde. Abbildung 8.18 zeigt die absorbierte Menge SO_2 bezogen auf die Menge, die ohne zusätzliches CO_2 gebunden wurde.

Schon bei geringen CO_2 -Konzentrationen reduzierte sich die SO_2 -Menge. Ab etwa 3 % flacht die Kurve ab. Nach 60 Minuten wurde bei höheren CO_2 -Konzentrationen noch etwa 60 % der Menge absorbiert, die ohne CO_2 im Gas gebunden werden konnte.

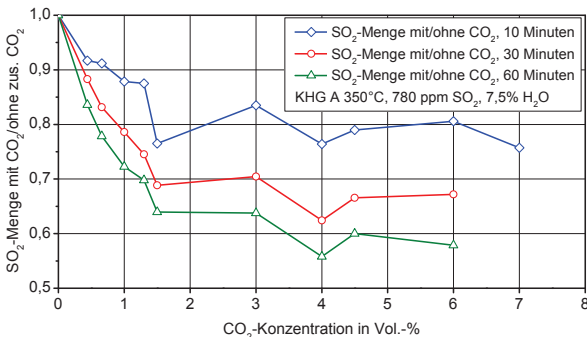


Abbildung 8.18. – Einfluss der CO_2 -Konzentration auf die gebundene SO_2 -Menge

Der Einfluss der CO_2 -Konzentration ist im betrachteten Temperatur- und vor allem Konzentrationsbereich der gasförmigen Komponenten im Abgas deutlich. Das CO_2 hat eine etwa 150-fach höhere Konzentration am Eintritt eines Absorbers. Die Affinität des SO_2 zum Kalkhydratgranulat ist aber höher, so dass bei ähnlich hohen Konzentrationen das SO_2 bevorzugt gebunden wird und die Hemmung durch das CO_2 geringer wird.

Beim Betrieb von großen Entschwefelungsanlagen kann es im Teillastbereich zu einer vollständigen Abscheidung der Schwefeloxide kommen. Teile der Granulatschüttung absorbieren dann lediglich CO_2 und bauen eine Produktschicht aus CaCO_3 auf, die die SO_x -Einbindung hemmt. Diese Produktschicht führt zu Beginn der Reaktion zu einer zunehmenden Verringerung der SO_2 -Umsatzgeschwindigkeit. Ist die Produktschicht so dick, dass kein CO_2 mehr gebunden wird, findet keine weitere Hemmung der SO_2 -Absorption statt.

Zum mittleren Temperaturbereich merkt Hünlich [11] an, dass die SO_2 -Einbindung durch CO_2 bis zu Konzentrationen von 10 Vol.-% im Abgas nicht wesentlich beeinflusst wird. Bei etwa 5 % konnte er sogar eine Verbesserung feststellen, eine Verschlechterung bei über 20 %. Mehlmann schreibt, dass mit 15 Vol.-% CO_2 eine deutliche Reduzierung der Umsatzgeschwindigkeit im Bereich über 850°C eintritt [3]. Auch Wang [79] stellte im Niedertemperaturbereich eine erhebliche Minderung der gebundenen SO_2 -Menge mit CO_2 fest.

8.6. Einfluss der NO_x -Konzentration

In den Abgasen von Schiffsdieselmotoren befinden sich größere Mengen Stickstoffoxide als NO und NO_2 , zusammengefasst als NO_x . Besonders das reaktive NO_2 kann mit dem Kalkgranulat reagieren und die Entschwefelung beeinflussen.

Zur Untersuchung dieses Einflusses wurde am Prüfstand zunächst Stickstoff, vermischt mit 10 % NO_2 , in heiße Luft dosiert, ohne eine Absorberdurchströmung einzubeziehen. Abbildung 8.19 (links) zeigt den Verlauf der Konzentrationen von NO und NO_x bei einer kurzfristigen Zudosierung. Die Gastemperatur betrug 370°C , der Wasserdampfgehalt etwa 8 Vol.-%. Es stellte sich eine Konzentration von etwa 220 ppm NO_x ein. Die NO -Konzentration wurde mit 45 ppm ermittelt, so dass etwa 175 ppm NO_2 vorlagen.

Das Gleichgewicht von NO und NO_2 ist bei der Temperatur von 370°C auf Seiten des NO_2 , dennoch reagiert eine gewisse Menge zu NO .



Mit der vorhandenen Messtechnik ist nur eine Messung von NO_x als Summe von NO und NO_2 oder eine Messung von NO möglich. Auf das NO_2 wird aus der Differenz der NO_x - und NO -Konzentration geschlossen.

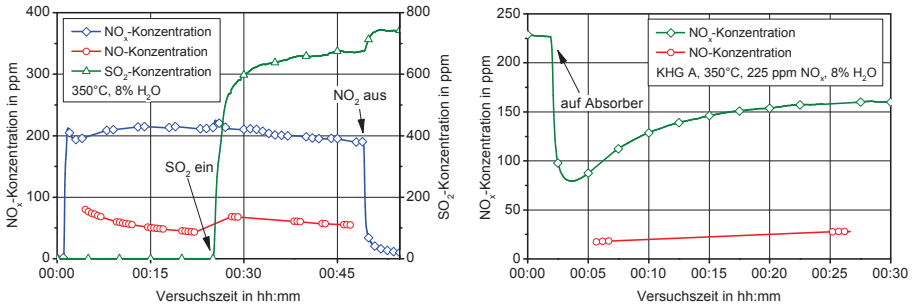


Abbildung 8.19. – Verlauf der Konzentrationen von SO_2 und NO_x bei einer Zudosierung von NO_2 (links) und bei einem Versuch zur NO_x -Abscheidung

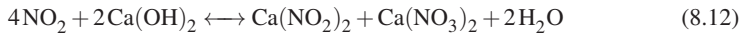
In die heiße Luft wurde dann etwa 740 ppm SO_2 eingedüst. Ab dem Zeitpunkt der SO_2 -Eindüstung reduzierte sich die NO_x -Konzentration leicht, die NO -Konzentration stieg auf bis zu 75 ppm an. Deutlich wird, dass die SO_2 -Konzentration bei nur 680 ppm lag. Erst nach dem Schließen der NO_2 -Zufuhr stieg der SO_2 -Gehalt auf 740 ppm.

Die beobachtete Reaktion aus dem „Bleikammerverfahren“, mit dem bis vor einigen Jahrzehnten Schwefelsäure hergestellt wurde, reduziert die SO_2 -Konzentration. Das SO_2 reagiert mit dem NO_2 zu SO_3 und mit ausreichend H_2O weiter zu Schwefelsäure (H_2SO_4).



Untersuchungen belegen, dass diese Reaktion bei Temperaturen unter 250°C kaum abläuft, in dem hier betrachteten Temperaturbereich aber auch ohne reaktionsfördernde Oberflächen auftritt [68]. In Abbildung 8.19 (rechts) wird das Ergebnis eines Versuchs gezeigt, bei dem NO_x -haltiges Gas mit Kalkgranulat in Kontakt gebracht wurde. Es ist erkennbar, dass sich die NO_x -Konzentration bei der Durchströmung einer frischen Granulatfüllung reduzierte. In diesem Versuch wurde neben NO_2 und etwa 8 Vol.-% H_2O kein weiteres Gas hinzudosiert. Die NO_x -Konzentration verringerte sich von 225 ppm auf 60 ppm und stieg dann wieder an. Vor dem

Versuch lag die NO-Konzentration bei nur 20ppm, so dass davon auszugehen ist, dass hauptsächlich NO₂ adsorbiert wurde. Die ablaufende Reaktion von NO₂ mit Calciumhydroxid



führt unterhalb von 225°C zur Bildung von Calciumnitrit (Ca(NO₂)₂) und Calciumnitrat (Ca(NO₃)₂). Thermodynamische Betrachtungen zeigen, dass im betrachteten Temperaturbereich kein Nitrat oder Nitrit entstehen sollte, da die Zersetzungstemperatur überschritten ist. Das Granulat aus diesem Versuch wurde deshalb im Labor mit wässriger Extraktion auf Stickstoffoxid-Ionen untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass nach dem Versuch sowohl NO₂⁻ als auch NO₃⁻-Ionen ad- oder absorbiert sind (Tabelle 8.2). Das zeigt, dass eine Reaktion mit dem Calciumhydroxid stattgefunden hat.

Tabelle 8.2. – Zusammensetzung des Granulats aus dem Versuch in Abbildung 8.19 mit NO₂

	Masse NO ₂ ⁻ in mg/kg	Masse NO ₃ ⁻ in mg/kg
Frischgranulat	< 0,25	17
nach Versuch	710	3750

Um den Einfluss der NO_x-Konzentration auf die Entschwefelung des Gases beurteilen zu können, wurden unter gleichen Bedingungen zwei Versuche zur SO₂-Abscheidung durchgeführt. Bei einem Versuch wurden etwa 300 ppm NO_x zudosiert, wovon 200 ppm als NO₂ vorlagen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 8.20. Die SO₂-Konzentration war in Verbindung mit NO_x deutlich geringer als ohne NO₂-Zufuhr, die insgesamt zudosierte Menge SO₂ war aber bei beiden Versuchen identisch. Die Differenz lag als SO₃ vor.

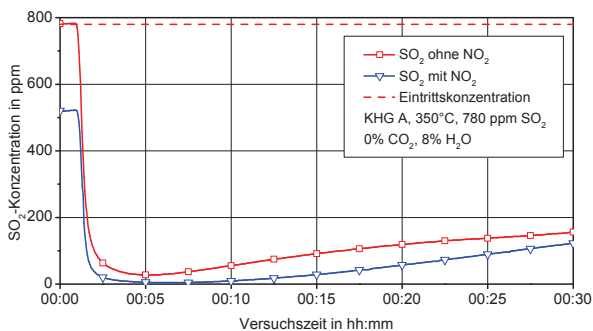


Abbildung 8.20. – Vergleich der SO₂-Konzentration mit 300 ppm NO_x und ohne NO_x im Gas

An den Verläufen der SO_2 -Konzentrationen ist erkennbar, dass ohne NO_2 stets höhere SO_2 -Konzentrationen vorlagen. Wenn davon ausgegangen wird, dass das SO_3 aufgrund der starken Affinität zum Kalkgranulat ebenfalls gebunden wurde, so wird deutlich, dass die SO_x -Abscheidung in Anwesenheit von NO_x verbessert wird.

In der Literatur finden sich Ergebnisse, die einen Einfluss der NO_2 -Konzentration nachweisen. So beschreibt beispielsweise Bausach [7] eine Verbesserung der SO_2 -Abscheideleistung im Niedertemperaturbereich bei einer NO_2 -Konzentration von bis zu 275 ppm. Die Verbesserung wird bei der Reaktionstemperatur von 60°C besonders bei einer hohen relativen Feuchte deutlich. Eine genaue Erklärung für die Verbesserung der SO_2 -Absorption kann jedoch nicht gegeben werden.

Bausach vermutet, dass das entstehende Calciumnitrat wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften Wasser bindet und somit die relative Feuchte erhöht, was zu einer besseren SO_2 -Einbindung führt. Im mittleren Temperaturbereich kann jedoch kein positiver Einfluss eines höheren lokalen Wasserdampfpartialdrucks nachgewiesen werden.

Auch in Projekten von Chen [66] und Zhang [71] wurde der Einfluss von SO_2 und NO_x auf die Abscheidung von beiden an Calciumhydroxid untersucht. Die Temperatur betrug bei den Versuchen höchstens 90°C und besonders der Einfluss der relativen Feuchte wurde betrachtet. Es wurde festgestellt, dass die Absorptionskapazität für NO_2 stark von der Alkalität eines Absorbens abhängt [70]. Die Reaktion erfolgt auf der Oberfläche des Absorbens simultan mit der Entschwefelungsreaktion. Es erfolgt eine gegenseitige Beeinflussung, besonders der SO_2 -Umsatz wird verbessert. Auch mit dem weniger reaktiven NO kann eine Verbesserung der SO_2 -Abscheidung erreicht werden. Lee und Tan zeigen, dass eine NO -Konzentration von bis zu 750 ppm die SO_2 -Durchbruchskurven zu höheren Umsätzen verschiebt [80].

Lee [67] ist der Ansicht, dass SO_2 in Anwesenheit von O_2 und NO zu SO_3 oxidiert wird, das eine höhere Affinität zu Calcium hat. Außerdem schreibt Li [68], dass das Produkt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mit SO_2 reagiert und CaSO_4 sowie NO bildet, womit die verbessernde Wirkung des NO_x auf die Entschwefelung zurückgeführt wird. Nelli und Rochelle erklären mit ähnlichen Gründen eine Verbesserung der NO_2 -Absorption durch SO_2 im Gas [70].

Für den mittleren und hohen Temperaturbereich ($\geq 100^\circ\text{C}$), der hier betrachtet wird, liegen keine Veröffentlichungen vor, die den positiven Einfluss des NO_x auf die SO_2 -Absorption beschreiben. Insgesamt ist festzustellen, dass die Anwesenheit von NO_x in den heißen Abgasen von Schiffsdieselmotoren den Entschwefelungsprozess begünstigt.

8.7. Einfluss der Granulateigenschaften

Für die Prüfstanduntersuchungen standen zwölf Granulate mit ähnliche Eigenschaften für die Entschwefelung zur Verfügung. Die Zusammensetzung und Struktur der Granulate werden im Kapitel 3 dargestellt. Um die Eignung der verschiedenen Granulate für die SO_2 -Absorption zu untersuchen und die in diesem Zusammenhang wichtigen Granulateigenschaften zu definieren, wurden alle Granulate in drei Versuchsreihen untersucht. Dabei lagen jeweils identische Bedingungen vor, die in Tabelle 8.3 aufgelistet sind. Bei allen Granulaten konnte nach dem Um-

Tabelle 8.3. – Versuchsbedingungen beim Vergleich der Granulate

Versuchsreihe	Temperatur	SO_2 -Konz.	CO_2 -Konz.	H_2O -Konz.
1	240 °C	390 ppm	0 Vol.-%	0 Vol.-%
2	350 °C	780 ppm	0 Vol.-%	7,5 Vol.-%
3	330 °C	780 ppm	3 Vol.-%	7,5 Vol.-%

schalten auf eine Durchströmung des Absorbers eine deutlich reduzierte SO_2 -Konzentration gemessen werden, die dann in Form einer Durchbruchkurve wieder anstieg. In Abbildung 8.21 sind die Verläufe der SO_2 -Konzentrationen während der ersten 60 Minuten für alle Hydratgranulate am Beispiel von Versuchsreihe 2 dargestellt.

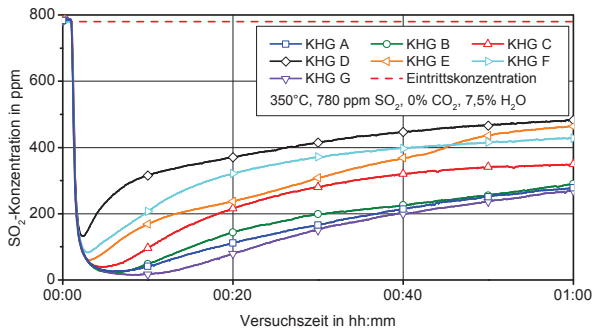


Abbildung 8.21. – Gemessene SO_2 -Konzentrationen am Versuchsbeginn für alle Hydratgranulate

In Abbildung 8.22 wird die SO_2 -Konzentration für die Dolomitkalk- und Kalksteingranulate gezeigt. Besonders das Dolomitkalkgranulat I und die Kalksteingranulate weisen einen sehr schnellen Anstieg der SO_2 -Konzentration und damit geringe Abscheideleistungen auf. Die Granulate DKH H und DKH J zeigen eine langsamere Sättigung. Im Vergleich mit den Kalkhydratgranulaten sind sie jedoch ebenfalls schlechter. Besonders bei der Betrachtung der Umsatzge-

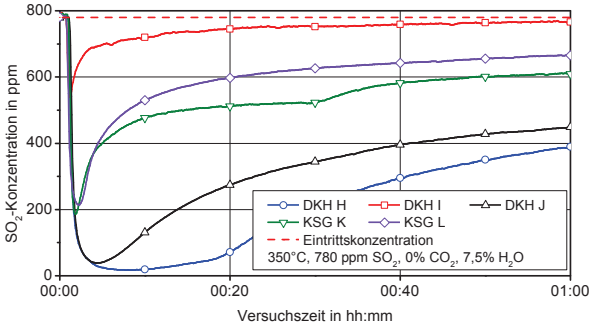


Abbildung 8.22. – Gemessene SO_2 -Konzentrationen am Versuchsbeginn für alle Dolomitkalk- und Kalksteigranulate

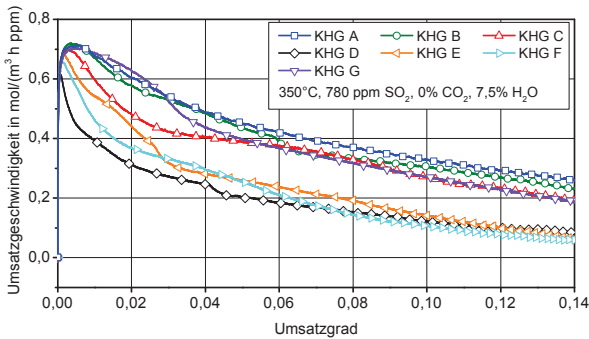


Abbildung 8.23. – Umsatzgeschwindigkeit über dem Umsatzgrad der Kalkhydratgranulate

schwindigkeit mit einem Bezug auf die Granulatmasse bewirkt die höhere Schüttdichte der Dolomitkalkhydrate niedrigere Geschwindigkeiten. Der Vergleich der Ergebnisse erfolgt anhand der Umsatzgeschwindigkeit u , die in Abhängigkeit vom Umsatzgrad U des Granulats bestimmt wird. Anhand der Umsatzgeschwindigkeit kann die Absorptionsleistung der Granulate bezüglich des SO_2 ermittelt werden. In Abbildung 8.23 ist der Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit für die Kalkhydratgranulate aus Versuchsreihe 2 gezeigt. Das Kalkhydratgranulat D weist mit $u = 0,6 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ h ppm})$ die geringste maximale Umsatzgeschwindigkeit auf. Das in der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ verwendete Kalkhydratgranulat A liegt im oberen Geschwindigkeitsbereich.

Die Umsatzgeschwindigkeiten der Granulate A, B, C und G nähern sich mit steigendem Umsatzgrad stark an und zeigen die besten Entschwefelungsleistungen. Auch unter den Bedingungen von Versuchsreihe 1 bestätigt sich dieses Ergebnis. Besonders interessant ist, dass das KHG G die hohen Umsatzgeschwindigkeiten mit einer geringeren Schüttdichte erreicht. Abbildung 8.24 zeigt, dass die Umsatzgeschwindigkeit mit einem Bezug auf die teilnehmende

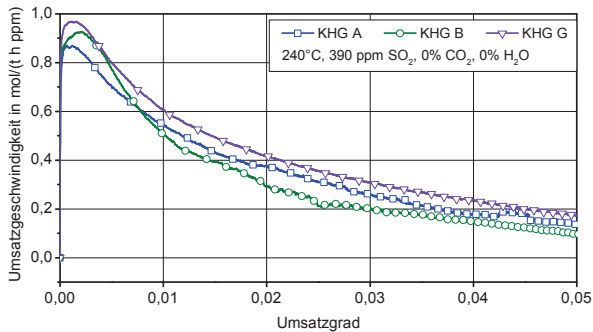


Abbildung 8.24. – Umsatzgeschwindigkeit mit Bezug auf die Granulatmasse bei 240°C für die Kalkhydratgranulate A, B und G

Granulatmasse stets höher ist als die der Granulate KHG A und KHG B. Somit wird mit jedem Kilogramm des Granulats KHG G ein schnellerer und höherer Umsatz des SO_2 erreicht als mit den Vergleichsgranulaten. Die Leistung des KHG G ist unter ökonomischen Aspekten somit die beste der untersuchten Granulate.

In den ersten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Kalkhydratgranulate generell die höchsten Umsatzgeschwindigkeiten aufweisen, so dass der Schwerpunkt im Folgenden auf diese Produkte gelegt wird.

Nach den Versuchen in Reihe 2 wurden durch Erhitzen die Anteile an Calciumhydroxid und Calciumcarbonat in den Granulaten bestimmt. Der Resthydratgehalt lag bei allen Granulaten bei etwa 40 %. Der Carbonatgehalt berücksichtigt die CaCO_3 -Menge des Rohmaterials und das aus der Luft aufgenommene CO_2 . Für die Auswertung der Analyseergebnisse ist zu beachten, dass die Versuche unterschiedliche Laufzeiten hatten. Auch die Umsatzgeschwindigkeit bei Versuchsende variierte. Tabelle 8.4 zeigt deshalb auch die Versuchsdauer und das Verhältnis der SO_2 -Konzentrationen c_1/c_0 am Versuchsende.

Außerdem wurden Proben der Granulate aus dem Absorber entnommen und im Labor analysiert. Dabei wurde zunächst eine H_2O -Extraktion vorgenommen und die Lösung chromatographisch untersucht. Damit war es möglich, unter den wasserlöslichen Komponenten die Schwefelverbindungen, in diesem Fall Sulfit und Sulfat, zu messen. In Tabelle 8.5 sind die Ergebnisse für die Kalkhydratgranulate dargestellt.

Es ist festzustellen, dass der Sulfitgehalt geringer ist als der Sulfatgehalt, der bis zu 16 g/kg beträgt. Der Anteil des Sulfats am gesamten gebundenen Schwefel liegt bei mindestens 95 %.

Die Bestimmung der Gesamtschwefelmenge weist nach, dass neben dem Sulfit und Sulfat auch weitere Verbindungen vorhanden sind. Da bei der vorliegenden Reaktionskinetik nicht davon auszugehen ist, dass exotische Schwefelverbindungen entstehen, wird angenommen, dass die

Tabelle 8.4. – Hydrat- und Carbonatgehalt der Kalkhydratgranulate aus Versuchsreihe 2

	Hydratgehalt Frischgranulat	Versuchsdauer in hh:mm	c_1/c_0 Versuchsende	Hydrat- gehalt	Carbonat- gehalt
KHG A	0,94	14:40	0,84	0,45	0,09
KHG B	0,99	17:35	0,89	0,40	0,09
KHG C	0,99	15:18	0,89	0,43	0,07
KHG D	0,83	16:07	0,93	0,42	0,28
KHG E	0,69	15:27	0,96	0,39	0,31
KHG F	0,73	15:04	0,92	0,38	0,35
KHG G	0,96	16:37	0,91	0,35	0,12

Tabelle 8.5. – Analyseergebnisse für die Kalkhydratgranulate aus Versuchsreihe 2

	S als Sulfit g/kg	S als Sulfat g/kg	Summe S $\text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ g/kg	Anteil SO_4^{2-} absorb. S	ges. S $\text{H}_2\text{O-Extr.}$ g/kg	Bilanz S als SO_2 g/kg
KHG A	0,41	11,49	11,90	97 %	17,52	5,62
KHG B	0,43	13,48	13,91	97 %	17,85	3,95
KHG C	0,44	15,10	15,54	97 %	20,71	5,16
KHG D	0,49	16,02	16,51	97 %	20,22	3,70
KHG E	0,47	12,91	13,38	96 %	16,88	3,50
KHG F	0,50	12,72	13,22	96 %	19,67	6,45
KHG G	0,60	11,97	14,57	95 %	18,60	4,05

nicht benannte Schwefelmenge als SO_2 am Granulat angelagert wird und noch nicht mit dem Calcium reagiert hat. Es zeigt sich also, dass der überwiegende Teil des umgesetzten Schwefels als Sulfat-Ionen vorliegt. Um auch die mit dem Calcium chemisch gebundene Schwefelmenge bestimmen zu können, wurde ein Aufschluss in Königswasser (KW) vorgenommen. In diesem Aufschluss kann nur die Gesamtschwefelmenge bestimmt werden. Tabelle 8.6 zeigt die Ergebnisse für die Kalkhydratgranulate. Aus der Schwefelmenge wird unter der Annahme, dass auch für den gebundenen Schwefel das in Tabelle 8.5 genannte Verhältnis von SO_4^{2-} - zu SO_3^{2-} -Ionen gilt, der Anteil Calciumsulfit- und -sulfat bestimmt. Die Summe der Calciumhydroxid-, -carbonat und -sulfat/-sulfit-Verbindungen kann dann bilanziert werden. Bei allen Granulaten liegt die Summe etwas über eins, so dass davon auszugehen ist, dass der Anteil des gebundenen, leichteren Calciumsulfits etwas größer ist.

Der mit den Kalkhydratgranulaten A, B und C sowie G erzielte Umsatzgrad beträgt nach diesen Versuchen über 50 %. Die erzielte Umsatzgeschwindigkeit lag dabei noch bei etwa $u = 0,1 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ hppm})$. In einem Kaskadenabsorber, in dem das derart gesättigte Granulat aus-

Tabelle 8.6. – Umsatzbilanz für die Kalkhydratgranulate aus Versuchsreihe 2

	Hydrat- gehalt	Carbonat- gehalt	Sulfatgehalt KW-Extr.	Summe
KHG A	0,45	0,09	0,51	1,05
KHG B	0,40	0,09	0,51	1,00
KHG C	0,43	0,07	0,52	1,02
KHG D	0,42	0,28	0,40	1,10
KHG E	0,39	0,31	0,34	1,04
KHG F	0,38	0,35	0,29	1,02
KHG G	0,35	0,12	0,55	1,02

getragen wird, wäre somit eine ausreichende Entschwefelung möglich. In der Versuchsreihe 3 wurde neben dem SO_2 auch CO_2 mit einer Konzentration von 3 Vol.-% zugegeben. Bei identischem Prüfstandbetrieb verringerte sich die Granulattemperatur durch die Zugabe des CO_2 von 350 auf etwa 330°C.

Abbildung 8.25 zeigt den Verlauf der CO_2 -Konzentration während der Messungen mit den Kalkhydratgranulaten. Auch hier weist das Kalkhydratgranulat G die größte CO_2 -Absorptionsleistung auf, da nach etwa einer Minute mit 0,7 Vol.-% die niedrigste CO_2 -Konzentration erreicht wird. Die geringste Absorptionsleistung für CO_2 ist, wie auch beim SO_2 , mit dem KHG D festzustellen.

Im Vergleich mit Versuchsreihe 2 zeigt sich bei allen Granulaten eine Verringerung der Umsatzgeschwindigkeit aufgrund der Anwesenheit von CO_2 . Die Versuche wurden nach wenigen Stunden beendet, da ein schneller Anstieg der SO_2 - und CO_2 -Konzentrationen zu beobachten war und große Mengen CO_2 aufgewendet werden mussten.

Bei der Auswertung der Ergebnisse aller Versuchsreihen ist festzustellen, dass die Kalkhydratgranulate B und G die besten Umsatzgeschwindigkeiten bezüglich SO_2 aufweisen. Das Kalkhydratgranulat A und die weiteren Hydratgranulate zeigen etwas schlechtere Umsatzleistungen. Mit dem Bezug auf die Granulatmasse hebt sich das Kalkhydratgranulat G als bestes Produkt heraus.

Die Dolomit- und Kalksteingranulate sind deutlich schlechter. Die erzielten Umsatzgeschwindigkeiten sind gering und die Schüttdichten hoch, so dass mit diesen Granulaten keine hohe Entschwefelungsleistung erreicht wird. In Abbildung 8.26 sind die Verläufe der Umsatzgeschwindigkeiten für ausgewählte Granulate dargestellt. Festzustellen ist, dass der Einfluss des CO_2 signifikante Verringerungen der Umsatzgeschwindigkeiten bewirkt.

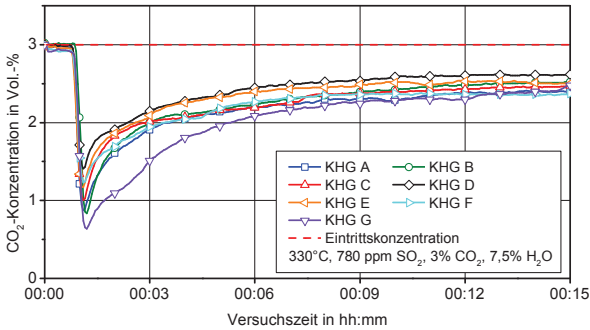


Abbildung 8.25. – CO₂-Konzentration für die Kalkhydratgranulate während der ersten Minuten der Versuche mit CO₂-Eindüsung

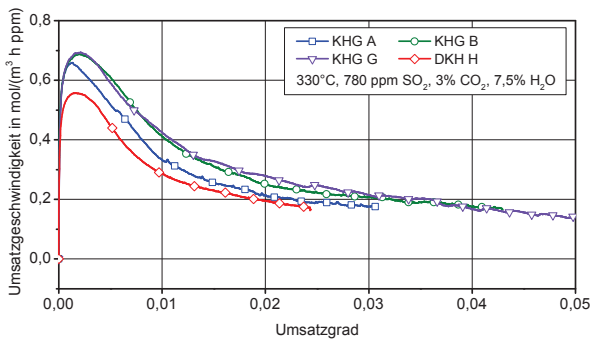


Abbildung 8.26. – Verlauf der Umsatzgeschwindigkeiten für SO₂ über dem Umsatzgrad aus Versuchsreihe 3 für einige Granulate

8.7.1. Einfluss von Struktur und Zusammensetzung der Granulate

Es zeigte sich bei allen Versuchsreihen, dass die Gruppe der Kalkhydratgranulate besser für die SO₂-Absorption geeignet ist als die der Kalksteingranulate und der Dolomitkalkhydrate. Die für die SO₂-Absorption relevanten Eigenschaften sind neben dem Hydratanteil besonders die innere Oberfläche, die Porosität und die Porengrößenverteilung.

Um festzustellen, welche dieser Eigenschaften für eine hohe Entschwefelungsleistung entscheidend sind, werden die sieben untersuchten Hydratgranulate verglichen. Zur Auswertung werden die Umsatzgeschwindigkeiten, bezogen auf das Schüttungsvolumen, bei einem definierten SO₂-Umsatzgrad bestimmt. Außerdem wird die SO₂-Menge je Masseneinheit ausgewertet, die bis zum Unterschreiten der Mindestumsatzgeschwindigkeit $u_{\min} = 0,2 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ h ppm})$ gebunden wurde.

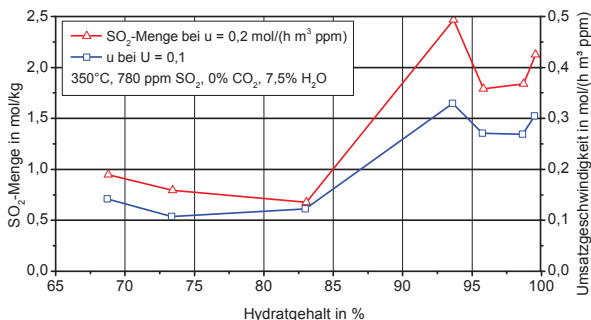


Abbildung 8.27. – SO₂-Menge und Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Hydratgranulate bei 350 °C über dem Hydratgehalt

Das SO₂ zeigt zu Calciumhydroxid die größte Affinität. Die Hydratgranulate enthalten zwischen 68 und 99 % Ca(OH)₂ und teilweise nur Spuren von CaCO₃ und CaO. In Abbildung 8.27 ist zu erkennen, dass ein hoher Hydratgehalt sowohl eine hohe Umsatzgeschwindigkeit ermöglicht als auch eine große Menge Schwefel bindet, bis die Umsatzgeschwindigkeit absinkt. Die vier Hydratgranulate mit mehr als 90 % Ca(OH)₂ zeigen mit etwa 2 mol/kg eine doppelt so hohe SO₂-Kapazität wie die übrigen drei Granulate, bis die Mindestumsatzgeschwindigkeit unterschritten wird.

Neben dem Hydratgehalt ist im Allgemeinen auch die verfügbare reaktive Oberfläche ein Maß für die Umsatzleistung eines Absorbens. Bestimmend ist dabei die innere Oberfläche des Porensystems. Die Korngröße der Partikel und die äußere Oberfläche der Kalkgranulate haben keinen Einfluss, da nur etwa 0,001 % der Gesamtoberfläche an der Kugelschale liegen.

Anhand der Versuchsergebnisse kann gezeigt werden, dass eine kleine innere Oberfläche von weniger als 25 m²/g mit einer niedrigen Umsatzgeschwindigkeit und geringen absorbierten Stoffmengen einhergeht (Abbildung 8.28 links). Die größte Umsatzleistung zeigt aber ein Granulat, das nur über 35 m²/g innere Oberfläche verfügt, wogegen die deutlich größeren Oberflächen von bis zu 47 m²/g zu einer Verringerung der Umsatzgeschwindigkeit und der gebundenen Menge führen. Diese bei einer Versuchstemperatur von 350 °C gewonnenen Ergebnisse lassen sich auch bei einer geringeren Temperatur (240 °C) und ohne H₂O-Dosierung bestätigen. Abbildung 8.28 (rechts) zeigt, dass die größten SO₂-Mengen von 0,4 mol/kg von Granulaten mit einer mittleren Oberfläche gebunden wird. Die innere Oberfläche ist somit nicht die wichtigste Kenngröße für eine gute Absorptionsleistung des Granulates.

Auch das Porenvolumen ist eine wichtige Kenngröße der inneren Struktur der Granulate. Werden die zuvor erläuterten Ergebnisse über dem Porenvolumen aufgetragen, zeigt sich der in Ab-

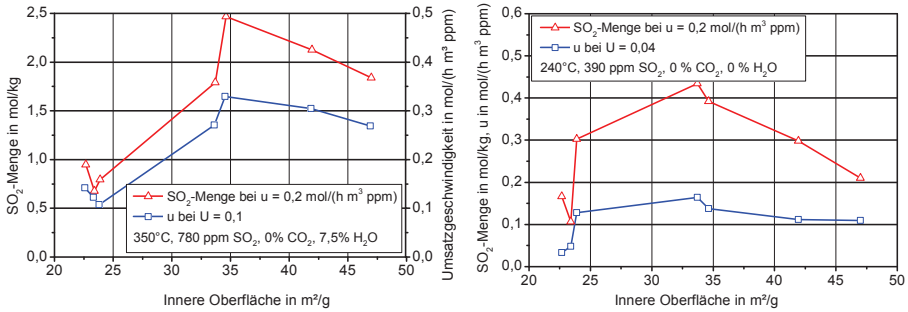


Abbildung 8.28. – SO₂-Menge und Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Hydratgranulate bei 350 °C über der inneren Oberfläche (links) und bei 240 °C über der inneren Oberfläche

Abbildung 8.29 (links) dargestellte Zusammenhang. Die höchsten Umsatzgeschwindigkeiten und die größten absorbierten Stoffmengen treten bei Granulaten mit einem großen Porenvolumen auf.

Da das innere Volumen und die Porosität der Partikel in engem Zusammenhang stehen, werden die Ergebnisse auch in Abbildung 8.29 (rechts) bestätigt. Eine Porosität über 0,39 tritt gleichzeitig mit Umsatzgeschwindigkeiten im Bereich von 0,3 mol/(m³ h ppm) auf. Auch bei der geringeren Versuchstemperatur von 240 °C zeigt sich die gleiche Tendenz.

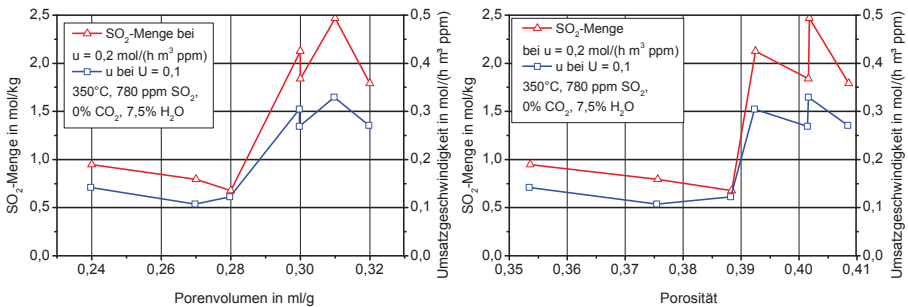


Abbildung 8.29. – SO₂-Menge und Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Hydratgranulate bei 350 °C über dem Porenvolumen (links) und über der Kornporosität

Aufgrund geometrischer Zusammenhänge entsteht ein großes Porenvolumen im Granulat durch wenige Poren mit großen Querschnitten. Damit wird die innere Oberfläche zugleich reduziert. Die Untersuchungen zeigen aber, dass eine große mittlere Porenweite zu einer sehr geringen Umsatzgeschwindigkeit und absorbierten Stoffmenge führt (Abbildung 8.30 links).

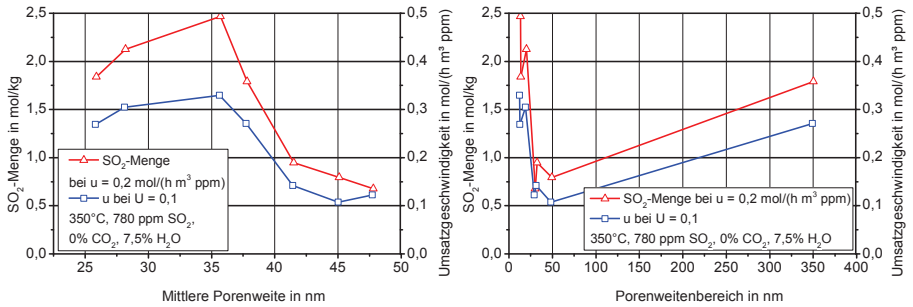


Abbildung 8.30. – SO₂-Menge und Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Hydratgranulate bei 350°C über der mittleren Porenweite (links) und über dem Porenweitenbereich, in dem 80% des Porenvolumens liegen

In Abbildung 8.31 werden die innere Oberfläche und das Porenvolumen im Zusammenhang mit der mittleren Porenweite aufgetragen. Es wird deutlich, dass es zwar einen direkten, linearen Zusammenhang zwischen einem großen Porenquerschnitt und einer geringen inneren Oberfläche gibt, das Porenvolumen aber davon gelöst erscheint. Große Porenweiten führen nicht zu einem großen inneren Volumen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Verteilung der Porenweiten. Abbildung 8.30 (rechts) zeigt eine Auftragung der Ergebnisse über dem Weitenbereich der Poren. Dieser Bereich wird als Weitenspanne definiert, in der 80% des Porenvolumens liegt. Ein geringer Weitenbereich von etwa 20 nm bewirkt eine ähnlich gute Umsatzgeschwindigkeit und absorbierte SO₂-Menge wie die sehr große Spanne von 350 nm. In der Literatur gibt es jedoch Hinweise, dass sich gerade eine homogene Porenverteilung mit Poren gleicher Größe negativ auf die Reaktivität und die erzielten SO₂-Umsatzgrade auswirkt. Die Existenz von feinen Poren, die über eine

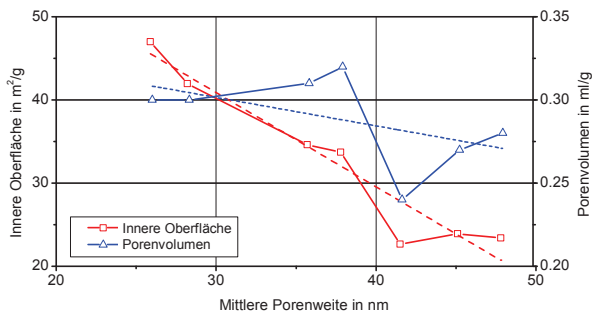


Abbildung 8.31. – Abhängigkeit der inneren Oberfläche und des Porenvolumens von der mittleren Porenweite der Hydratgranulate

große Oberfläche verfügen, und größeren Poren, die nicht zu einem Porenverschluss neigen, schafft eine gleichmäßige Reaktivität auch bei höheren Umsatzgraden [24].

Über weitere charakteristische Eigenschaften der Porensysteme wie die Tortuosität, mögliche Intersektionen oder die Porenform liegen keine ausreichenden Erkenntnisse vor, so dass hierzu keine Aussagen getroffen werden können.

Die positive Wirkung einer großen Porosität und eines großen inneren Volumens wird auch in der Literatur bestätigt. Nach Balekdjian [10] konnten zahlreiche Autoren einen Anstieg der Aufnahmekapazität für SO_2 mit zunehmender Porosität der Kalksteinproben feststellen.

8.7.2. Bestimmung der Änderung im Porensystem

Da das Porensystem eine wichtige Größe zur Beurteilung der Umsatzgeschwindigkeiten und der erzielbaren Umsätze der Granulate ist, wurde das Verhalten der Poren in einer gesonderten Versuchsreihe untersucht. Verschiedene Modelle zur Beschreibung der Absorptionskinetik gehen von einem Einfluss der Porengeometrie aus (u.a. [7, 8]), wobei diese sich durch den Aufbau einer Produktschicht und die Zunahme des Molekülvolumens ändert. Der Aufbau einer Produktschicht im Eintrittsbereich der Poren kann zum Verschluss der Poren und zur Umsatzhemmung in einem großen Bereich der Partikel führen.

In einer Untersuchung wurden Versuche zur SO_2 -Absorption mit dem Kalkhydratgranulat A in einem identischen Versuchsablauf jeweils bei definierten Reingaskonzentrationen beendet. Das Kriterium war jeweils das Verhältnis von SO_2 -Rohgas- zu Reingaskonzentration c_1/c_0 am Versuchsende, das zwischen 0,5 und 1,0 variiert wurde. Die Versuchstemperatur lag bei 240°C , neben 390ppm SO_2 wurde kein H_2O oder CO_2 zudosiert.

Die Abbildung 8.32 zeigt den Verlauf der SO_2 -Konzentrationen für die Versuche mit einem Verhältnis c_1/c_0 zwischen 0,5 und 0,9. Zwei weitere Versuche bis zu $c_1/c_0 \approx 1,0$ wurden nach 16 bzw. 40 Stunden Versuchslaufzeit beendet. Zum Vergleich wurde außerdem eine Granulatprobe aus einem Versuch mit einem größeren Absorber hinzugenommen, bei dem das Granulat für eine Versuchsdauer von 85 Stunden bei 350°C bis zu einem Verhältnis $c_1/c_0 = 0,8$ belastet wurde. Zusätzlich wurde eine Probe aus dem sieben Monate dauernden Sättigungsversuch mit der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ analysiert.

Die Granulate wurden nach den Versuchen aus dem Absorber entnommen und mit einer Quecksilber-Druckporosimetrie auf ihre Porenstruktur untersucht. Als Ergebnis steht eine Verteilung des Porenvolumens über der Porenweite zur Verfügung. Abbildung 8.33 (links) zeigt die kumulative Darstellung für einige der untersuchten Granulate. Die Verläufe bis zu $c_1/c_0 = 0,9$ zeigen keine Abweichung vom Ergebnis des Frischmaterials. Bei beiden Versuchen bis annä-

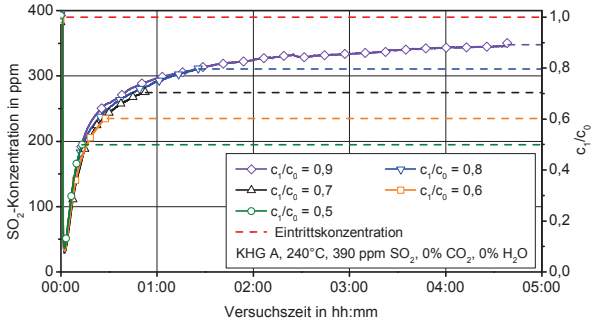


Abbildung 8.32. – Verlauf der SO₂-Konzentration bei den Versuchen zur Änderung des Porensystems

hernd 1,0 reduziert sich das gesamte Porenvolumen von 0,30 auf 0,26 ml/g. Die Granulate aus dem Rundabsorber und aus der Versuchsanlage an Bord weisen dann deutlich reduzierte Porenvolumen sowie eine größere Verteilung der Porenweiten auf (Abbildung 8.33 rechts).

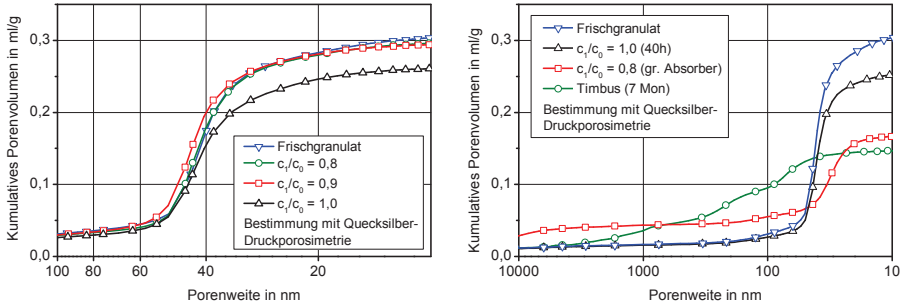


Abbildung 8.33. – Porenvolumen über der Porenweite für Granulate (KHG A) aus verschiedenen Versuchen im Zylinderabsorber (links) und aus Versuchen im Rundabsorber sowie in der Versuchsanlage

Das Verhältnis c_1/c_0 erlaubt noch keine Aussage über den erzielten Umsatzgrad. In Abbildung 8.34 wird die aus den Laborergebnissen bestimmte innere Oberfläche sowie das Porenvolumen über dem Umsatzgrad aufgetragen. Zu beachten ist, dass die Versuche im Zylinderabsorber bei einer geringen Temperatur von 240°C durchgeführt wurden. Die Versuche im Rundabsorber liefen bei 350°C und der Versuch auf MS „Timbus“ mit realem Abgas, das unter anderem CO₂ und NO_x enthielt.

Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass eine Reduzierung der Umsatzgeschwindigkeit nicht mit einem Verschluss der Poren zusammenhängt. Das Ergebnis des Versuchs bei 240°C, bei dem nach etwa 16 Stunden Laufzeit fast keine Umsatzgeschwindigkeit bzgl. SO₂

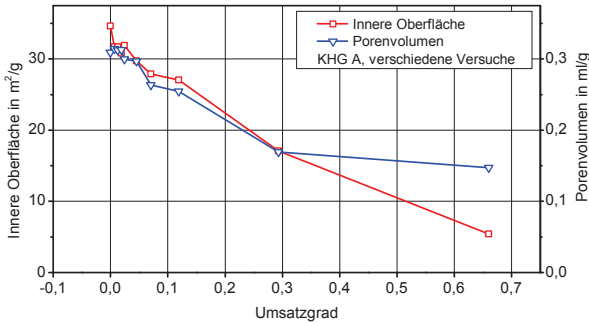


Abbildung 8.34. – Innere Oberfläche und Porenvolumen über dem Umsatzgrad für Granulate (KHG A) aus verschiedenen Versuchen

mehr festzustellen war, zeigt eine Reduzierung des Porenvolumens um lediglich 15 %. Die innere Oberfläche verringerte sich um $6,7 \text{ m}^2/\text{g}$ oder 20 %, die mittlere Porenweite änderte sich nicht.

Es wird deutlich, dass die Porendiffusion, die durch die Porengeometrie und besonders den Verschluss der Poren bestimmt ist, nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Absorptionskinetik sein kann. Die Reduzierung der Umsatzgeschwindigkeit muss aus dem Aufbau der Produktschicht resultieren, die einen Diffusionswiderstand darstellt. Mit einer exponentiellen Abhängigkeit von der Temperatur stellt diese dann besonders bei geringen Temperaturen eine große Barriere dar.

8.8. Zusammenfassung der Einflussgrößen

Aus den dargestellten Untersuchungsergebnissen und aus der Literatur können einige Schlussfolgerungen für die ablaufenden Prozesse bei der Entschwefelung gezogen werden:

- Die Umsatzgeschwindigkeit wird durch den Stofftransport kontrolliert.
- Die Temperaturabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit bei Umsatzgraden $U > 3\%$ lässt auf einen aktivierten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schließen (u.a. [24]).
- Die exponentielle Temperaturabhängigkeit gilt im Bereich $200^\circ\text{C} \leq T \leq 360^\circ\text{C}$.
- Im Temperaturbereich $360 < T < 450^\circ\text{C}$ zeigt sich eine stagnierende Umsatzgeschwindigkeit.
- Die maximale Umsatzgeschwindigkeit ist nahezu unabhängig von der Temperatur.

- Die Reduzierung der Umsatzgeschwindigkeit wird nicht durch eine Änderung der inneren Oberfläche oder einen Porenverschluss hervorgerufen.
- Das Porenvolumen und die Porosität eines Granulats sind bestimmend für eine hohe Umsatzgeschwindigkeit und eine große SO_2 -Kapazität.
- Ein hoher Hydratanteil des Granulats bewirkt eine hohe Umsatzgeschwindigkeit.
- Die Anwesenheit von CO_2 verringert die SO_2 -Absorption maßgeblich.
- Die Absorption von CO_2 an Kalkhydratgranulat verläuft nach einer ähnlichen Kinetik wie die des SO_2 .
- Es ist kein Einfluss der H_2O -Konzentration zu berücksichtigen.
- In Anwesenheit von NO_2 kommt es zur Bildung von SO_3 und die Absorption am Kalkgranulat wird verbessert.

9. Simulation der Abscheidung von SO_2 und CO_2 am Kalkgranulat

Um einen chemischen Prozess in einem Reaktor rechnerisch nachvollziehen zu können, ist die mathematische und physikalische Formulierung der einzelnen Vorgänge und ihrer Zusammenhänge notwendig. Nur wenige der in der Literatur beschriebenen Simulationsmodelle berücksichtigen die Anwesenheit von „störenden“ Gasbestandteilen für die SO_2 -Absorption. Wenn zum Beispiel CO_2 berücksichtigt wird, erfolgt dies stets als hemmender Faktor für die SO_2 -Abscheidung. Das CO_2 hemmt aber nicht nur die Reaktion mit dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es reagiert nach einer eigenen Kinetik und beeinflusst die Struktur und Zusammensetzung der Partikel.

In einer großen Entschwefelungsanlage in Kaskadenbauweise werden sich durch die Förderung des Granulats Bereiche unterschiedlichen Umsatzgrads einstellen. Da das Abgas in der gesamten Schüttung partiell im Gleich- und Gegenstrom strömt, können sich auch lokal verschiedene Konzentrationsverhältnisse von SO_2 zu CO_2 einstellen. Kommt es teilweise zu einer vollständigen Abscheidung des SO_2 , kann dennoch eine Absorption von CO_2 erfolgen. Um diese Effekte korrekt beschreiben zu können, ist es erforderlich, sowohl die SO_2 - als auch die CO_2 -Absorption an den Partikeln der Granulatschüttung zu erfassen.

Im Folgenden wird zunächst die Bilanz für einen Absorber zur Abgasentschwefelung aufgestellt. Dann wird ein Modell für die geometrische Beschreibung der Kalkgranulate entwickelt und zuletzt die Kinetik der Absorption von SO_2 und CO_2 mathematisch formuliert.

9.1. Bilanzgleichung für einen Schüttschichtabsorber

In dieser Arbeit wird zur Beschreibung der makroskopischen Zusammenhänge ein eindimensionales Modell mit den Bilanzgrenzen um die Granulatschüttung erstellt. Als einfache Geometrie wird der in Prüfstandversuchen genutzte Zylinderabsorber als Strömungsrohr betrachtet (Abbildung 9.1). Dieser Festbettabsorber hat die Schüttschichthöhe H . Das Abgas tritt mit der Rohgaskonzentration c_0 ein. Bei der Durchströmung reagiert das Gas entlang der z -Koordinate mit den Feststoffpartikeln und verlässt die Schüttung mit der Reingaskonzentration c_1 .

Das Schüttungsvolumen wird in N finite Volumenelemente aufgeteilt, die mit $n = 1 \dots N$ bezeichnet werden. Für jedes Volumenelement dV kann, wie in Abbildung 9.2 gezeigt, eine Bilanz der

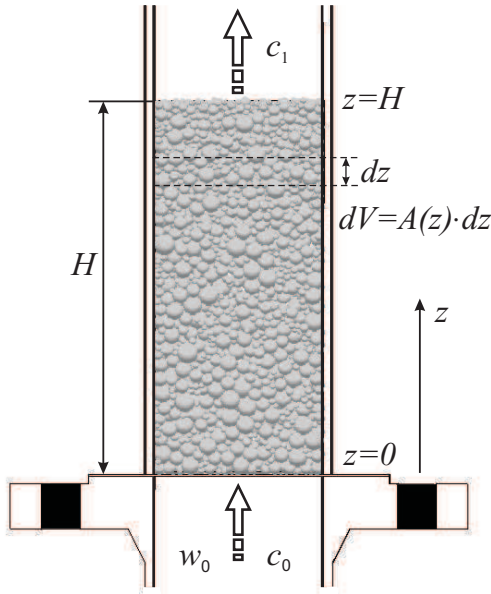


Abbildung 9.1. – Modell eines Schüttchichtabsorbers

beteiligten gasförmigen Stoffströme \dot{n}_G mit der jeweiligen Konzentration c_G erstellt werden [9]. Die zeitliche Änderung ist dann

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} \cdot \varepsilon \cdot dV = \Delta \dot{n}_{G,\text{Konv}} + \Delta \dot{n}_{G,\text{Disp}} - c_{\text{Par}} \cdot \dot{n}_{\text{ad}} \cdot dV \quad (9.1)$$

mit der Bettporosität ε .

Durch die Begrenzungsflächen in z -Richtung mit der Querschnittsfläche A erfolgt ein konvektiver Stofftransport. Die Mengen lassen sich mit der Leerrohrgeschwindigkeit w_0 berechnen.

$$\Delta \dot{n}_{G,\text{Konv}} = -w_0 \cdot A \cdot dz \cdot \frac{\partial c_G}{\partial z} \quad (9.2)$$

Durch axiale Dispersion entsteht ein Stoffstrom, der sich abhängig von dem im Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Koeffizienten D_{ax} ergibt.

$$\Delta \dot{n}_{G,\text{Disp}} = D_{\text{ax}} \cdot \varepsilon \cdot A \cdot dz \cdot \frac{\partial^2 c_G}{\partial z^2} \quad (9.3)$$

Neben den über die Bilanzgrenzen entweichenden Stoffströmen wird bei funktionierender Abscheidung eine Menge \dot{n}_{ad} an den Granulatpartikeln adsorbiert und gebunden. Die Anzahl der

Partikel je Volumeneinheit wird mit c_{Par} bezeichnet und kann für sphärische Partikel mit dem Durchmesser d bestimmt werden als

$$c_{\text{Par}} = \frac{1 - \varepsilon}{\pi/6 \cdot d^3}. \quad (9.4)$$

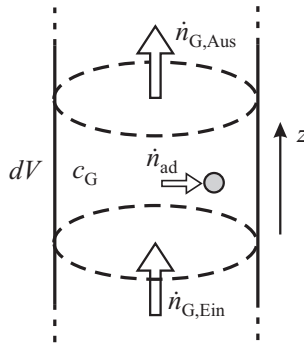


Abbildung 9.2. – Stoffströme über die Grenzen eines Volumenelementes und adsorbierter Stoffstrom

Mit diesen Annahmen entsteht als Bilanzgleichung des Schüttungsabsorbers somit

$$\varepsilon \frac{\partial c_G}{\partial t} = -w_0 \frac{\partial c_G}{\partial z} + D_{\text{ax}} \cdot \varepsilon \frac{\partial^2 c_G}{\partial z^2} - c_{\text{Par}} \cdot \dot{n}_{\text{ad}}. \quad (9.5)$$

Zur Lösung dieser partiellen Differentialgleichung müssen Randbedingungen formuliert werden [81]. Für den Vergleich mit Versuchsergebnissen ist es sinnvoll, von einer Durchströmung auszugehen, die ab dem Zeitpunkt $t > 0$ eine Rohgaskonzentration größer Null aufweist. Damit ist die Konzentration für $t = 0$

$$c_G(t = 0; z) = 0.$$

Die im Festbettreaktor vorhandenen Granulartpartikel sind bei Versuchsbeginn unbeladen. Es gilt

$$n_{\text{ad}}(t = 0; z) = 0.$$

Ab dem Versuchsbeginn ist die Gaskonzentration vor der ersten Granulatebene dann gleich der konstanten Rohgaskonzentration

$$c_G(t > 0; z = 0) = c_0.$$

Eine Dispersion über die Grenzen des Festbetts ($z = 0$ und $z = H$) ist ohne die Anwesenheit von Granulat nicht möglich [47]. Damit sind die Dispersionsterme hier

$$\left(\frac{\partial^2 c_G}{\partial z^2} \right)_{z=0} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 c_G}{\partial z^2} \right)_{z=H} = 0.$$

Die Differentialgleichung 9.5 ist eine inhomogene Transportgleichung mit Konvektions- und Diffusionsterm. Sie kann mit MATLAB, einer Matrix-basierten Software für numerische Rechnungen, mit Hilfe eines integrierten Löser berechnet werden. Bei der Wahl der Lösungsparameter ist zu beachten, dass die Stabilitätskriterien für die numerische Lösung von Differentialgleichungen eingehalten werden. In diesem Fall werden das „Courant-“ (Co) und das „Neumann-Kriterium“ (Ne) angewandt [82].

$$Co = \frac{w \cdot \Delta t}{\Delta z} \leq 1 \quad Ne = \frac{2 \cdot D_{ax} \cdot \Delta t}{\Delta z^2} \leq 1 \quad (9.6)$$

Das Courant-Kriterium garantiert, dass die Konzentration in jedem Volumenelement nicht größer als c_0 werden kann. Das Neumann-Kriterium stellt sicher, dass ein Konzentrationsgradient nicht durch Dispersion umgekehrt werden kann.

Der wichtigste Term für die Funktion der Absorption ist der Senkenterm \dot{n}_{ad} , der die ad- und zumeist auch absorbierte Stoffmenge beschreibt. Für diesen Term muss ein Modell gefunden werden, das für jedes Partikel oder jedes Volumenelement die gebundene Menge abhängig von den Gaskonzentrationen, der Partikelzusammensetzung und der Struktur bestimmbar macht.

9.1.1. Berechnung der axialen Dispersion

Die Durchströmung der Schütttschicht erfolgt als Überlagerung einer idealen Propfenströmung und einer axialen Vermischung. Die Vermischung wird durch den Dispersionskoeffizienten D_{ax} beschrieben. Die Berechnung der axialen Dispersion erfolgt mit der Péclet-Zahl Pe für das Verhältnis der konvektiven und geleiteten Transportvorgänge. Die axiale Péclet-Zahl

$$Pe_{ax} = \frac{w_{\infty} \cdot d}{D_{ax}}, \quad (9.7)$$

für die Dispersion in Strömungsrichtung wird von Tsotsas und Schlünder [83] hergeleitet als

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{ax}}} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{\text{Pe}_{z,1}} + \frac{1}{\text{Pe}} \cdot (1 - \xi_C^2) \right) + \frac{1}{32} \left(\frac{d_C}{d} \right)^2 \left(\text{Pe}_{r,1} \cdot \xi_C^2 \cdot f_1(\xi_C) + \text{Pe} \cdot f_2(\xi_C) \right). \quad (9.8)$$

Aus der Haftbedingung an den Partikeln der Schütttschicht wird gefolgert, dass die Geschwindigkeit in Partikelnähe Null sein muss. Auch für den Stoffübergang zum Partikel wurde angenommen, dass die Konvektion in einer Grenzschicht um die Partikel nicht stattfindet. Durch die Porosität der Schüttung bilden sich damit Strömungskanäle zwischen den Partikeln, die wie Kapillaren durchströmt werden.

Das Strömungsprofil in einer Kapillare mit dem Durchmesser d_C wird durch eine Kernzone mit einer hohen Geschwindigkeit w_1 und eine Randzone mit einer ideal verschwindenden Strömungsgeschwindigkeit $w_2 = 0$ angenähert (Abbildung 9.3).

Als Kapillardurchmesser d_C wird der hydraulische Durchmesser d_h der Schüttung mit der Porosität ε verwendet, da die Querschnitte bei kugelförmigen Partikeln nicht kreisförmig sein können [9].

$$d_C = d_h = \frac{2}{3} \cdot d \cdot \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \quad (9.9)$$

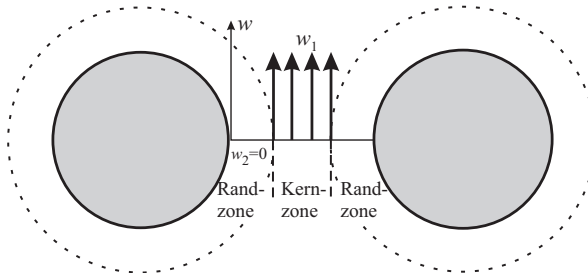


Abbildung 9.3. – Einteilung der Strömungskanäle zwischen den Partikeln in Kernzone und Randzone

Die Größe ξ_C repräsentiert das Durchmesser Verhältnis der Kernzone zur Kapillare. Das Verhältnis der Geschwindigkeit in der Kernzone w_1 zur mittleren effektiven Geschwindigkeit w_∞ kann somit durch

$$\frac{w_1}{w_\infty} = \frac{1}{\xi_C} \quad (9.10)$$

ausgedrückt werden. Für kleine Reynolds-Zahlen ($\text{Re}_0 < 0,1$) gilt nach [84]

$$\xi_C = 0,2 + 0,21 \cdot e^{(2,81 \cdot y)} \quad (9.11)$$

mit

$$y = \log(\text{Re}_0) + 1. \quad (9.12)$$

Für größere Reynolds-Zahlen wird die Beziehung

$$\xi_C = 1 - 0,59 \cdot e^{-f_y} \quad (9.13)$$

mit

$$f_y = y \cdot (1 - 0,274 \cdot y) + 0,086 \cdot y^2 \quad (9.14)$$

verwendet. Die Funktionen f_1 und f_2 sind

$$f_1(\xi_C) = (1 - \xi_C)^2 \quad (9.15)$$

und

$$f_2(\xi_C) = 4\xi_C^2 - 3 - 4\ln(\xi_C) - \xi_C^4. \quad (9.16)$$

Da die Kapillaren unregelmäßig geformt und labyrinthartig miteinander verknüpft sind, ist die tatsächliche Diffusionslänge größer als die geometrische Länge. Das Verhältnis dieser beiden Strecken wird mit dem Tortuositätsfaktor τ berücksichtigt.

$$\tau = \frac{\varepsilon}{1 - \sqrt{1 - \varepsilon}} \quad (9.17)$$

Die Angaben von Tsotsas und Schlünder stammen aus experimentellen Untersuchungen. Sie geben eine empirische Berechnungsmöglichkeit für das Durchmesser Verhältnis anhand der Reynolds-Zahl mit der Leerrohrgeschwindigkeit w_0 an [83].

$$\text{Re}_0 = \frac{w_0 \cdot d}{\nu} \quad (9.18)$$

Außerdem werden für den Ansatz in Gleichung 9.8 die effektiven Péclet-Zahlen $\text{Pe}_{z,1}$ in axialer und $\text{Pe}_{r,1}$ in radialer Richtung benötigt.

$$\frac{1}{\text{Pe}_{z,1}} = \frac{1}{\text{Pe}_1} + \frac{1}{K_z \cdot \left(1 + \frac{C_z}{\text{Pe}_1}\right)} \quad (9.19)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{r,1}} = \frac{1}{\text{Pe}_1} + \frac{1}{K_r} \quad (9.20)$$

Dabei ist

$$\text{Pe}_1 = \frac{w_1 \cdot d}{D_{12}}. \quad (9.21)$$

und die Konstanten sind

$$K_T = 8,$$

$$C_z = 10,$$

$$K_z = 1,14.$$

9.2. Modellierung der Absorptionskinetik von SO₂ und CO₂ am Kalkhydratgranulat

Die Mechanismen der Absorption von gasförmigem Schwefeldioxid an festem Kalkgranulat werden von physikalischen und chemischen Vorgängen gesteuert. Verschiedene Stofftransport-, Adsorptions- und Reaktionsschritte laufen simultan ab, beeinflussen sich untereinander und sind abhängig von Stoff- und Zustandsgrößen. Einer oder mehrere der Prozesse sind geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozess. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte mathematisch formuliert, um den Stofftransport und die Reaktion zu berechnen.

Für die Modellierung der Zusammenhänge werden folgende Ergebnisse des Forschungsprojekts genutzt, um notwendige Randbedingungen und Vereinfachungen festzulegen:

- Die Strömungsgeschwindigkeit und die Rohgaskonzentrationen sind konstant.
- Die Granulatpartikel sind während der gesamten Reaktion ideal kugelförmig, haben einen konstanten Durchmesser und sind homogen verteilt.
- Die Edukte sind nur SO₂, CO₂ und Ca(OH)₂.
- Als Produkte entstehen nur die Feststoffe CaSO₄ und CaCO₃ sowie die Gase H₂O und CO₂.
- Die Reaktionen von SO₂ mit Ca(OH)₂ oder CaCO₃ und von CO₂ mit Ca(OH)₂ sind Reaktionen 1. Ordnung und irreversibel.
- Das ideale Gasgesetz ist für die gasförmigen Komponenten gültig.
- Der H₂O-Partialdruck hat keinen Einfluss.
- Der O₂-Partialdruck ist groß und hat keinen Einfluss.
- Der Temperaturbereich ist $200 \leq T \leq 450$ °C.

- Die Versuchsbedingungen sind isotherm, die Reaktionsgeschwindigkeit ist langsam genug, um thermische Gradienten im Partikel zu vernachlässigen.
- Die Stofftransporte in den Poren und in der Produktschicht laufen äquimolar ab, es entsteht ein ruhendes System.
- Das innere Volumen der Partikel besteht aus zylindrischen Poren mit einer statistischen Verteilung und Orientierung.
- Die Stofftransporte und chemischen Reaktionen im porösen Partikel können quasistationär betrachtet werden.
- Das herausdiffundierende H_2O oder CO_2 stellt keine transportbehindernde Größe für das SO_2 und CO_2 dar (kein Einfluss der Multikomponentendiffusion).
- Die Oberflächendiffusion wird nicht explizit betrachtet, sondern als Teil der Porendiffusion berücksichtigt.
- Eine Produktschicht aus CaSO_4 und CaCO_3 limitiert den Umsatz des Granulats.
- Es wird keine Reaktion des SO_2 mit dem CaCO_3 der Produktschicht berücksichtigt.
- Der Einfluss von NO_x auf die Kinetik wird nicht abgebildet.

In diesem Ansatz werden die Partikel des Kalkgranulats als sphärische Einzelkörner betrachtet. Die gesamte Oberfläche eines Partikels wird als Porenwandung zylindrischer Poren ohne Intersektionen angenommen. Das massenspezifische Porenvolumen jedes Granulats V_{Pore} wird mit der Quecksilber-Druckporosimetrie ermittelt, woraus sich eine Verteilung des Volumens über der Porenweite ergibt. Anhand der Porenweite werden Porenklassen mit verschiedenen Durchmessern definiert. Der Radius der Poren jeder Porenklasse i beträgt

$$r_{\text{Pore},i} = \frac{2 \cdot V_{\text{Pore},i}}{A_{\text{Pore},i}} \quad (9.22)$$

mit den zugehörigen Porenvolumen $V_{\text{Pore},i}$ und Oberflächen $A_{\text{Pore},i}$. Die Aufteilung erfolgt für die hier betrachteten Granulate in neun Porenklassen nach Tabelle 9.1.

Tabelle 9.1. – Aufteilung des Porenvolumens in Porenklassen

Klasse	Durchmesserbereich in nm
I	$d < 10$
II	$10 \leq d < 30$
III	$30 \leq d < 40$
IV	$40 \leq d < 50$
V	$50 \leq d < 60$
VI	$60 \leq d < 80$
VII	$80 \leq d < 100$
VIII	$100 \leq d < 1000$
IX	$1000 \leq d$

Die Länge der Poren wird nach [47] für alle Klassen identisch über die Abmessungen der Partikel

$$L_{\text{Pore}} = \frac{V_{\text{P}}}{A_{\text{P}}} \quad (9.23)$$

mit dem Volumen des sphärischen Partikels V_{P} und der äußeren Oberfläche A_{P} bestimmt. Die Anzahl der Poren je Partikel ergibt sich aus dem Porenvolumen jeder Klasse.

$$n_{\text{Pore},i} = \frac{V_{\text{Pore},i}}{r_{\text{Pore},i}^2 \cdot \pi \cdot L_{\text{Pore}}} \quad (9.24)$$

Die Berechnung der Stoffmenge erfolgt für eine Pore jeder Porenklasse und wird entsprechend der Porenanzahl je Partikel multipliziert.

Der Ansatz wird für die Absorption der Gaskomponenten SO₂ und CO₂ an einem festen Absorbens beschrieben und orientiert sich an den im Kapitel 2 gezeigten Zusammenhängen. Die Aufteilung erfolgt in fünf Einzelschritte nach Abbildung 2.1.

9.2.1. Stoffübergang zum Partikel (Schritt 1)

Ausgehend von der jeweiligen Konzentration der Gase c_{G} in der das Partikel umgebenden Strömung ergibt sich für den Stoffübergang ein Stoffstrom \dot{n}_{GS} zum Partikel mit der Oberflächenkonzentration c_{P} und dem Durchmesser d .

$$\dot{n}_{\text{GS}} = \beta \cdot \pi \cdot d^2 \cdot (c_{\text{G}} - c_{\text{P}}) \quad (9.25)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β des umströmten Einzelkorns wird mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen berechnet.

Die Sherwood-Zahl Sh ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von tatsächlichem Stofftransport an die Phasengrenzfläche zu einem fiktiven Stofftransport durch reine Diffusion in einer Schicht der Dicke h beschreibt [58].

$$\text{Sh} = \frac{\dot{n}_{\text{Konv}}}{\dot{n}_{\text{Diff}}} = \frac{\beta \cdot h}{D_i} \quad (9.26)$$

Die Schmidt-Zahl Sc vergleicht die Fähigkeit eines Stoffes, Strömungsimpulse durch Reibung zu übertragen mit der Fähigkeit, durch Diffusion Stoffteilchen zu bewegen. Vereinfacht stellt die Schmidt-Zahl dies als das Verhältnis der kinematischen Viskosität ν zum Diffusionskoeffizienten D_i dar.

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_i} \quad (9.27)$$

Die Beziehung für den Stoffübergang an eine Phasengrenzfläche wird dargestellt mit

$$\text{Sh} = k \cdot \text{Re}^m \cdot \text{Sc}^n. \quad (9.28)$$

Der Vorfaktor k und die Exponenten m und n sind von der Geometrie des Systems und der Strömung abhängig. Für ein einzelnes kugelförmiges Partikel mit dem Durchmesser d gilt zum Beispiel nach [85]

$$\text{Sh}_{\text{Kugel}} = 2 + \sqrt{\text{Sh}_{\text{lam}}^2 + \text{Sh}_{\text{turb}}^2}, \quad (9.29)$$

wobei

$$\text{Sh}_{\text{lam}} = 0,664 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (9.30)$$

den laminaren und

$$\text{Sh}_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Sc}}{1 + 2,443 \cdot \text{Re}^{-0,1} \cdot (\text{Sc}^{2/3} - 1)} \quad (9.31)$$

den turbulenten Strömungsteil beschreibt. Befinden sich die kugelförmigen Partikel in einem Festbett, so ist der Stoffübergang erhöht. Der Grund ist eine Verwirbelung der Strömung und eine dadurch bedingte Störung der Grenzschichten. Die Sherwood-Zahl des Festbetts

$$\text{Sh}_{\text{Festbett}} = (1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon)) \cdot \text{Sh}_{\text{Kugel}} \quad (9.32)$$

berücksichtigt die Porosität der Schüttung ε . Die Reynolds-Zahl Re muss aus dem Partikeldurchmesser d , der effektiven Geschwindigkeit w_∞ und der kinematischen Viskosität ν bestimmt werden.

$$\text{Re} = \frac{w_\infty \cdot d}{\nu} \quad (9.33)$$

Diese Annahmen zur Berechnung der Sherwood-Zahl gelten im Bereich $0,1 < \text{Re} < 10^7$ und $0,5 < \text{Sc} < 2500$ [58].

In die dimensionslosen Kennzahlen gehen die kinematische Viskosität des Gasgemisches ν und der molekulare Diffusionskoeffizient D_{12} der Gaskomponente ein. Diese unterscheiden sich für die Komponenten SO_2 und CO_2 , so dass der Stoffübergangskoeffizient separat bestimmt wird. Die kinematische Viskosität des Gasgemisches kann nach [86] berechnet werden. Nach der Methode von Chapman-Enskog [54] wird die Berechnung des molekularen Gasdiffusionskoeffizienten der Komponenten in Luft durchgeführt.

Mit diesen Stoffdaten wird der Stoffübergangskoeffizient β für kugelförmige Partikel in einer Schüttung berechnet. Der als charakteristische Abmessung verwendete Durchmesser ist in diesem Fall der tatsächliche Partikeldurchmesser, da nur die äußere Oberfläche relevant ist. Alle übrigen Transportvorgänge und Reaktionen im Inneren des Partikels werden von der äußeren Umströmung nicht beeinflusst.

9.2.2. Diffusion im Porensystem (Schritt 2)

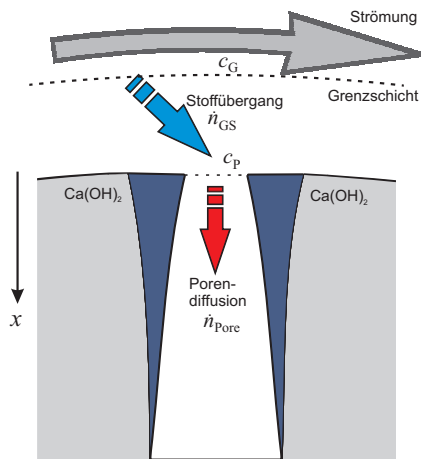


Abbildung 9.4. – Stoffübergang zum Partikel und Diffusion in das Porensystem

Die Oberflächenkonzentration c_p am Partikel entspricht auch der Konzentration am Eingang der Poren (Abbildung 9.4). Mit dem Eintritt in das Porensystem ergibt sich nach dem 1. Fick'schen

Gesetz ein diffusiver Stoffstrom in Porenlängsrichtung \dot{n}_{Pore} , der abhängig ist von dem Gradienten der Gaskonzentration und einem Diffusionskoeffizienten in der Pore D_{Pore} .

$$\dot{n}_{\text{Pore}} = -D_{\text{Pore}} \cdot A_{\text{Pore}}(x) \cdot \frac{\partial c_{\text{Pore}}}{\partial x} \quad (9.34)$$

Die Porenlängsrichtung wird mit der Koordinatenrichtung x bezeichnet. $A_{\text{Pore}}(x)$ ist die Querschnittsfläche der Pore, abhängig vom Porendurchmesser $d_{\text{Pore}}(x)$ jeder Porenklasse.

Der Diffusionskoeffizient ist ein effektiver Koeffizient mit Bezug auf die Tortuosität der Poren τ_{P} . Die Porosität der Partikel wird durch den Bezug auf die Querschnittsfläche der Poren berücksichtigt.

$$D_{\text{Pore}} = D_i / \tau_{\text{P}} \quad (9.35)$$

Abhängig von der Knudsen Zahl

$$\text{Kn} = \frac{\Lambda}{d_{\text{Pore}}}, \quad (9.36)$$

die die mittlere freie Weglänge des Gases Λ mit dem Porendurchmesser d_{Pore} verbindet, wird der Diffusionskoeffizient D_{Pore} bestimmt. Im Übergangsbereich mit $10 > \text{Kn} > 0,1$ [87] wird die Bosanquet-Gleichung angewandt.

Bei der Diffusion in Längsrichtung wird ein Teil des in die Pore eingetretenen Stoffstroms an der Porenwand adsorbiert. Diese Moleküle reagieren mit dem Feststoff der Porenwandung und werden absorbiert. Sobald eine Reaktion stattgefunden hat, bildet sich eine Produktschicht, die durch Diffusion überwunden wird, um zur frischen Eduktschicht zu gelangen.

9.2.3. Adsorption an der Oberfläche (Schritt 3)

Die adsorbierte Stoffmenge wird als nicht geschwindigkeitsbestimmend angenommen und nicht berechnet. Es wird davon ausgegangen, dass die durch Porendiffusion transportierte Stoffmenge vollständig adsorbiert wird.

9.2.4. Diffusion durch die Produktschicht (Schritt 4)

Der Stoffstrom \dot{n}_{PS} durch die Produktschicht kann mit dem Diffusionskoeffizienten D_{PS} und dem Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial r$ in der Schicht $h_{\text{PS}}(x)$ in radialer Richtung berechnet werden. Die Reaktionsfläche ist dann die Mantelfläche dA der zylindrischen Pore in einem Porenabschnitt dx .

$$\dot{n}_{\text{PS}}(x) = -D_{\text{PS}} \cdot dA(x) \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{h_{\text{PS}}} \quad (9.37)$$

Der Konzentrationsgradient wird aus der Konzentration an der Oberfläche der Produktschicht $c_{\text{Pore}}(x)$ und der Konzentration unterhalb der Produktschicht am reaktiven Kern $c_{\text{K}}(x)$ für jeden Porenabschnitt in Poren-längsrichtung bestimmt (Abbildung 9.5).

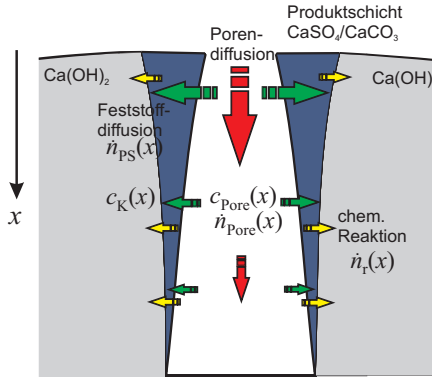


Abbildung 9.5. – Diffusion im Porensystem, in der Produktschicht und Reaktion am reaktiven Kern

9.2.5. Chemische Reaktion (Schritt 5)

Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion führt zu einem konzentrationsabhängigen Stoffumsatz \dot{n}_r an der reaktiven Edukt-Oberfläche $dA_{\text{K}}(x)$ mit der Konzentration $c_{\text{K}}(x)$.

$$\dot{n}_r(x) = k_r \cdot dA_{\text{K}}(x) \cdot c_{\text{K}}(x) \quad (9.38)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r berücksichtigt die Zusammensetzung des Granulats und ist besonders hoch, wenn der Ca(OH)₂-Anteil groß ist. Es erfolgt keine Anpassung an die Temperatur, da die maximale Umsatzgeschwindigkeit in den Prüfstandversuchen kaum temperaturabhängig war.

Die Stoffströme durch Produktschichtdiffusion und Reaktion sind gleich, womit sich die Gleichungen 9.37 und 9.38 umformen lassen zu

$$c_{\text{K}}(x) = \frac{D_{\text{PS}} \cdot c_{\text{Pore}}(x)}{D_{\text{PS}} + r_{\text{K}}(x) \cdot k_r \cdot \ln(r_{\text{K}}(x)/r_{\text{Pore}}(x))}. \quad (9.39)$$

Somit wird der reagierende Stoffstrom für den ersten Zeitschritt der Berechnung durch die Reaktionsgeschwindigkeit des Eduktes beschrieben. Sobald eine Produktschicht vorhanden ist,

wird die absorbierte Stoffmenge durch eine Kombination von Feststoffdiffusion und Reaktion bestimmt.

Die Konzentration in der Pore $c_{\text{Pore}}(x)$ ergibt sich aus dem Verhältnis der Stoffströme durch Porendiffusion und Absorption. Die Absorption bestimmt die konzentrationsbereinigte Stoffstromdichte J an der Porenwand, die die zusammengefasste Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Mit der Einführung des Thiele-Moduls Φ

$$\Phi = L_{\text{Pore}} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot J}{d_{\text{Pore}} \cdot D_{\text{Pore}}}} \quad (9.40)$$

lässt sich der Konzentrationsverlauf in der Pore berechnen zu

$$c_{\text{Pore}}(x) = \frac{\cosh[\Phi \cdot (1 - x/L_{\text{Pore}})]}{\cosh \Phi} \cdot c_{\text{P}} \quad (9.41)$$

Zur Beschreibung der Diffusion in der Produktschicht und der folgenden chemischen Reaktion zwischen dem Edukt-Feststoff und der gasförmigen Komponente wird angenommen, dass sich ein quasi-stationäres Gleichgewicht einstellt. Die Konzentrationen bilden sich in jedem Zeitschritt mit der Schrittweite dt so, dass der Stoffstrom durch Diffusion in der Pore und der absorbierte Stoffstrom gleich groß sind. n_r ist die in jedem Zeitschritt absorbierte Stoffmenge.

$$\dot{n}_{\text{Diff}} \cdot dt = \dot{n}_r \cdot dt = n_r \quad (9.42)$$

9.2.6. Bildung der Produktschicht

Die absorbierten Mengen der Gaskomponenten SO_2 und CO_2 werden separat bestimmt. Die Produktschicht bildet sich entsprechend der Reaktionen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit SO_2 und CO_2 aus CaSO_4 und CaCO_3 .

Ein Faktor α beschreibt das Verhältnis der Volumina von Produkt v_{P} und Edukt v_{E} nach Tabelle 4.3. Die Produktschicht entsteht durch die Vergrößerung der Moleküle teilweise an der Position des Edukts, nimmt aber auch ein Volumen im Inneren der Pore ein (Abbildung 9.6). Der Radius des reaktiven Kerns $r_{\text{K}}(x)$ einer Pore ändert sich bei der Reaktion einer Stoffmenge n_r als

$$r_{\text{K}}(x) = \sqrt{n_r(x) \cdot \frac{v_{\text{E}}}{dx \cdot \pi} + r_{\text{K}}^2(x)}. \quad (9.43)$$

Der Innenradius der Pore $r_{\text{Pore}}(x)$ wird entsprechend kleiner.

$$r_{\text{Pore}}(x) = \sqrt{r_{\text{Pore}}^2(x) - n_r(x) \cdot \frac{v_{\text{P}} \cdot (\alpha - 1)}{dx \cdot \pi}} \quad (9.44)$$

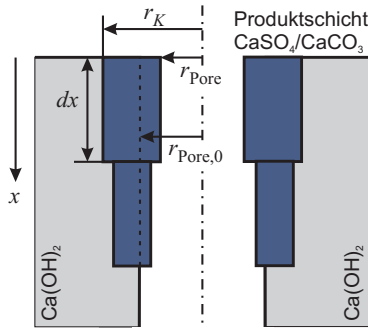


Abbildung 9.6. – Aufbau der Produktschicht aus CaSO₄ und CaCO₃ in einer Pore bei der Reaktion von SO₂ und CO₂ mit Ca(OH)₂

Aus der Differenz der Radien wird die Dicke der Produktschicht h_{PS} für jeden Porenabschnitt dx bestimmt.

$$h_{PS}(x) = r_K(x) - r_{Pore}(x) \quad (9.45)$$

In dem betrachteten Temperaturbereich ($200 \leq T \leq 450^\circ\text{C}$) wird Calciumsulfat nur als Anhydrit gebildet. Bei der Reaktion von Ca(OH)₂ mit SO₂ vergrößert sich das Molekülvolumen somit nach Tabelle 4.3 um 41 %, mit CO₂ um 11 %.

Wie im Abschnitt 8.1 beschrieben, muss eine Anpassung der Produktschichtdiffusion abhängig vom Umsatzgrad vorgenommen werden. In diesem Modell wird eine exponentielle Formulierung nach Gäng [4] gewählt, die u.a. von Naffin [8] und Fernandez [18] verwendet wurde.

$$D_{PS} = D_{PS,0} \cdot e^{-P \cdot U} \quad (9.46)$$

In den genannten Quellen wird der Parameter P zur Anpassung der Diffusion von SO₂ durch die Produktschicht aus CaSO₄ genutzt. Bei der Betrachtung der Diffusion von den zwei Edukten SO₂ und CO₂, die durch Produktschichten aus CaSO₄ und CaCO₃ diffundieren, müssen die unterschiedlichen Feststoff-Diffusionsgeschwindigkeiten mit vier Parametern angepasst werden. Vereinfachend können die Produktschichten aus CaSO₄ und CaCO₃ für die Diffusion des CO₂ zusammengefasst werden, so dass ein Parameter entfällt.

Anstelle des Umsatzgrades U wird in diesem Modell die Dicke der Produktschicht h_{PS} als Bemessungsgröße gewählt. Diese kann für jede beliebige Stelle innerhalb einer Pore bestimmt werden und bildet sich aus beiden Produkten. Außerdem wird bei der Berechnung des Diffu-

sionskoeffizienten die exponentielle Temperaturabhängigkeit mit der Aktivierungsenergie E_A berechnet.

$$D_{\text{PS}} = D_{\text{PS},0} \cdot e^{E_A/(R \cdot T)} \cdot e^{(-h_{\text{PS},i} \cdot P)} \quad (9.47)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird nur im Bereich $200 \leq T \leq 360^\circ\text{C}$ berücksichtigt, oberhalb von 360°C wird der Diffusionskoeffizient für $T = 360^\circ\text{C}$ angenommen.

Bezeichnet werden die Parameter als P_{CaSO_4} und P_{CaCO_3} für die Diffusion des SO_2 in Schichten aus CaSO_4 und CaCO_3 sowie P_{CO_2} für die Diffusion des CO_2 durch die gesamte Schicht. Besteht die Produktschicht aus beiden Produkten, so wird der effektive Diffusionskoeffizient $D_{\text{PS,eff}}$ bestimmt als (Abbildung 9.7)

$$D_{\text{PS,eff}} = h_{\text{PS}} \cdot \left(\frac{h_{\text{PS,CaSO}_4}}{D_{\text{PS,CaSO}_4}} + \frac{h_{\text{PS,CaCO}_3}}{D_{\text{PS,CaCO}_3}} \right)^{-1} \quad (9.48)$$

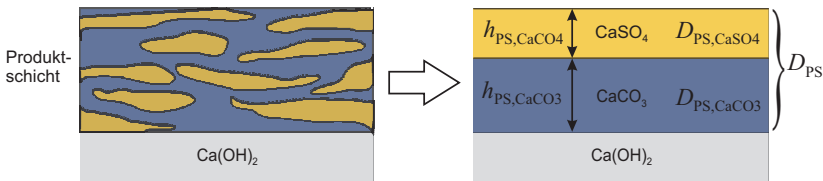


Abbildung 9.7. – Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten für eine Produktschicht aus CaSO_4 und CaCO_3

9.2.7. Zusammenfassung der Absorptionskinetik

Zum Zeitpunkt $t = 1$ erfolgt die Diffusion des SO_2 und CO_2 in den Poren ohne eine Produktschichtdiffusion. Die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Oberfläche ist sehr hoch. Die in jedem Volumenelement umgesetzte Stoffmenge wird durch den Stoffübergang zum Partikel mit \dot{n}_{GS} begrenzt. Geschwindigkeitsbestimmend ist also entweder der Stoffübergang zum Partikel oder die Kinetik der Reaktion.

Für $t > 1$ verengen sich die Poren durch den Aufbau einer Produktschicht und die Volumengrößerung der Produkte. Der Mechanismus der Diffusion ändert sich mit dem Porendurchmesser und der Produktschichtdicke. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt verschiebt sich zur Poren- oder Produktschichtdiffusion. Der in der Pore reagierende Stoffstrom ist wegen der höheren Konzentration im Eingang der Pore am größten. Die aufgebaute Produktschicht sorgt damit für eine schnelle Einengung des Poreneingangs.

Der maximale Umsatzgrad der Partikel wird nicht zwingend durch den Verschluss der Poren bestimmt. Nur wenn der Porennutzungsgrad gering ist und die Reaktion nur im Eintritt erfolgt, werden die Poreneingänge vorzeitig verschlossen.

Für das kugelförmige Partikel wird der Umsatzgrad U_{Gesamt} berechnet, der den Anteil der reagierten Stoffmenge des Partikels beschreibt. Für SO₂ und CO₂ wird die reagierte Stoffmenge jeweils auf die im Partikel vorhandene Menge Calciumhydroxid bezogen. Eventuell vorhandenes Dolomit wird ebenfalls zur Gesamtstoffmenge addiert.

Mit diesem Umsatzgrad ist eine Begrenzung der reaktiven Stoffmenge und damit des maximalen Umsatzgrads möglich.

$$U_{\text{Gesamt}} = \frac{n_{\text{ad,SO}_2} + n_{\text{ad,CO}_2}}{n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}}} \quad (9.49)$$

Erreicht der Umsatzgrad Werte von $U_{\text{Gesamt}} > 1$, so wird die CO₂-Absorption gestoppt. Die SO₂-Absorption kann jedoch weiterhin ablaufen, da in diesem Fall angenommen wird, dass das SO₂ mit dem CaCO₃ reagieren kann.

9.3. Ergebnisse der Simulationsrechnung

Die gezeigten mathematischen Beschreibungen des Stofftransports, der chemischen Reaktionen und der Strömung werden genutzt, um die SO₂- und CO₂-Absorption an einem Kalkgranulat zu berechnen. Die Umsetzung der Modellierung erfolgt in MATLAB als modulares System aus Einzelfunktionen. Die Programmstruktur entspricht dem in Abbildung 9.8 gezeigten Schema. Über das Hauptprogramm werden die geometrischen Daten des Absorbers und des Granulats eingelesen. Die Zustandsgrößen des Gases werden genutzt, um die Stoffübergangskoeffizienten zu bestimmen.

In jedem Zeitschritt wird die Funktion „Festbettabsorber“ ausgeführt, die einen eindimensionalen Einzelabsorber darstellt. Für die Berechnung von Kaskadensystemen oder mehrstufigen Absorbern kann die Funktion mehrfach aufgerufen werden. Über den Festbettabsorber wird der PDE-Löser zur Lösung der Transportgleichung jeweils für SO₂ und CO₂ angewandt. Dieser verbindet die Strömungsgrößen und die axiale Vermischung mit dem am Partikel adsorbierten Stoffstrom. Dazu wird jeweils das Stofftransportmodell aufgerufen, das unter Berücksichtigung der Porengeometrie die Stoffmengen bestimmt.

Das Hauptprogramm erhält aus der Funktion die Konzentrationsverläufe von SO₂ und CO₂ im Absorber sowie die adsorbierten Stoffmengen. Abhängig von den berechneten adsorbierten Stoffmengen wird die Änderung der Porengeometrie ermittelt. Aus den Konzentrationen werden abschließend die Ergebnisse generiert und graphisch dargestellt.

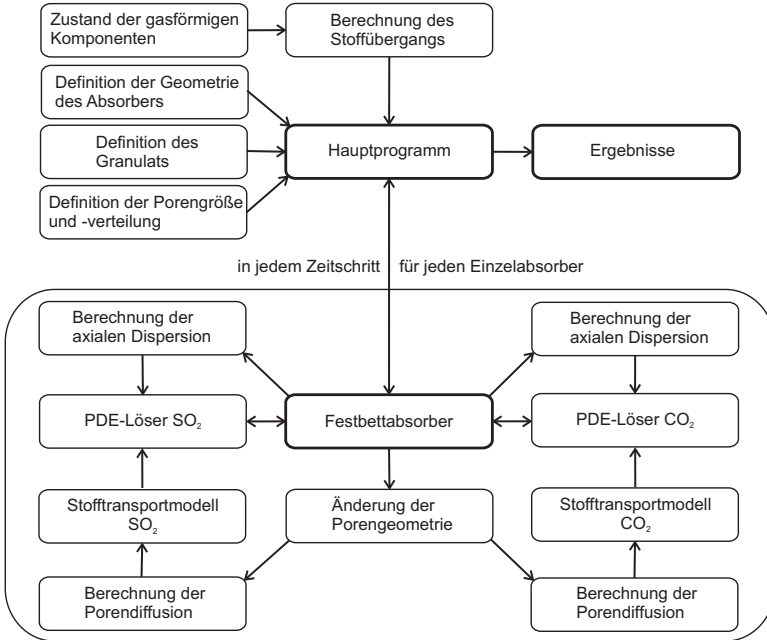


Abbildung 9.8. – Struktur des Simulationsmodells zur Berechnung der Absorption von SO_2 und CO_2 an Kalkgranulat in einem Schüttungsschichtabsorber

9.3.1. Parameter der Simulationsrechnung

Am Beispiel des Kalkhydratgranulats A sind die für eine Simulationsrechnung erforderlichen Abmessungen des Granulats und des Absorbers in Tabelle 9.2 aufgeführt. Die Abmessungen des Zylinderabsorbers bestimmen das betrachtete Schüttungsvolumen. Außerdem werden in dem Modell Stoffgrößen für Luft, SO_2 , CO_2 und die Calciumverbindungen hinterlegt.

Tabelle 9.2. – Abmessungen von Granulat und Absorber für eine Simulationsrechnung mit KHG A im Zylinderabsorber

Mittlerer Partikeldurchmesser	5 mm
Porenvolumen	0,309 ml/g
Füllmenge Granulat (tr.)	720 g
Höhe des Absorbers	250 mm
Durchmesser des Absorbers	68,8 mm

Das Porenvolumen wird in neun Porenklassen aufgeteilt (Abbildung 9.9 links). Die Basis ist das kumulative Volumen aus der Quecksilber-Druckporosimetrie, dargestellt in Abbildung 9.9 rechts. Tabelle 9.3 zeigt die auf die Porenklassen aufgeteilten Porenvolumen und die jeweiligen Porendurchmesser.

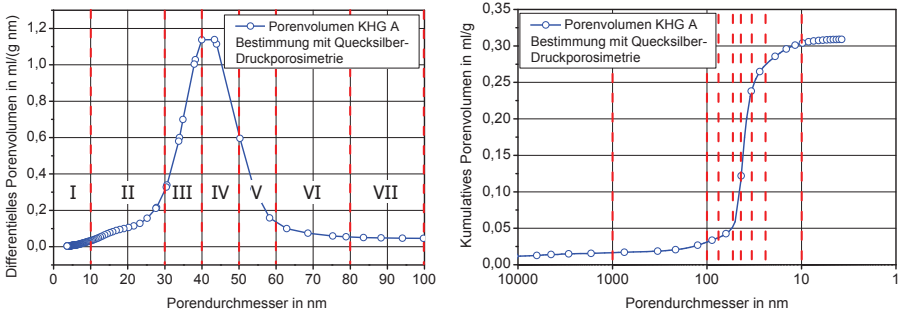


Abbildung 9.9. – Einige Porenklassen für das Granulat KHG A in einer differentiellen (links) und kumulativen Darstellung des Porenvolumens

Tabelle 9.3. – Aufteilung des Porenvolumens von KHG A in Porenklassen

Klasse	Durchmesserbereich in nm	Porenvolumen in ml/kg	Porendurchmesser in nm
I	$d < 10$	5,54	5,7
II	$10 \leq d < 30$	48,75	16,5
III	$30 \leq d < 40$	132,82	34,6
IV	$40 \leq d < 50$	62,86	43,6
V	$50 \leq d < 60$	16,41	53,9
VI	$60 \leq d < 80$	7,84	71,0
VII	$80 \leq d < 100$	5,16	91,2
VIII	$100 \leq d < 1000$	13,14	293,1
IX	$1000 \leq d$	16,53	20445

Die Stofftransportkoeffizienten der Porendiffusion und, in engen Poren, der Knudsendiffusion werden abhängig von den Stoffdaten für SO₂, CO₂ und Luft bestimmt.

Die Koeffizienten der Reaktion und Produktschichtdiffusion werden genutzt, um die Kalibrierung und eine Anpassung der Simulationsergebnisse an Messdaten durchzuführen. Dazu wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Summe der Abweichungen regelmäßig verteilter Stützstellen ermittelt und minimiert. Daraus ergeben sich die in Tabelle 9.4 genannten Werte.

Tabelle 9.4. – Parameter für die Anpassung der Koeffizienten in der Simulationsrechnung mit KHG
A

	SO_2	CO_2
$D_{\text{PS},0}$	$3,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$6,50 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
k_r	$1,43 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$3,25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
P_{CaSO_4}	$6 \cdot 10^8$	-
P_{CaCO_3}	$7 \cdot 10^7$	-
P_{CO_2}	-	$1 \cdot 10^9$

Die Länge der Poren nach Gleichung 9.23 führt für ein sphärisches Partikel mit dem Durchmesser $d = 5 \text{ mm}$ zu einer Porenlänge von

$$L_{\text{Pore}} = \frac{1}{6} \cdot d = 0,83 \text{ mm}. \quad (9.50)$$

Wird diese Porenlänge für alle Porenklassen gleich angenommen, beträgt das Verhältnis $L_{\text{Pore}}/d_{\text{Pore}}$ der zweitgrößten Porenklasse VIII bereits 3700. Bei der kleinsten Porenklasse I liegt das Verhältnis bei $1,3 \cdot 10^5$. Damit wird der Thiele-Modul Φ sehr groß und der Porennutzungsgrad extrem gering. Mit dieser Porenlänge kann keine sinnvolle Nutzung des Porenvolumens berechnet werden.

In der Literatur ist beschrieben, dass die Porenlänge experimentell schwer nachweisbar ist [88], aber als konstant angenommen werden kann. Naffin verwendet in seinem Ansatz mit Poren verschiedenen Durchmessers ein konstantes Verhältnis von Porenlänge zu Durchmesser [8]. Das Verhältnis wird für jede Porengröße so gewählt, dass die Porendiffusion keinen Einfluss hat ($\Phi < 1$).

In dieser Arbeit wird ein für alle Porenklassen gleiches Verhältnis von Porenlänge zu -durchmesser angenommen. Das Verhältnis entspricht einem Zehntel des für eine mittlere Porengröße bestimmten Wertes nach den Gleichungen 9.22 und 9.23. Mit dieser Annahme wird eine sinnvolle Berechnung der Diffusion in den Poren möglich.

Für die numerische Berechnung wird eine Anfangskonzentration im Absorber $c_G(z, t = 0)$ für jedes Volumenelement n gewählt, mit der sehr große Gradienten vermieden werden.

$$c_G(z, t = 0) = c_0/n^2 \quad (9.51)$$

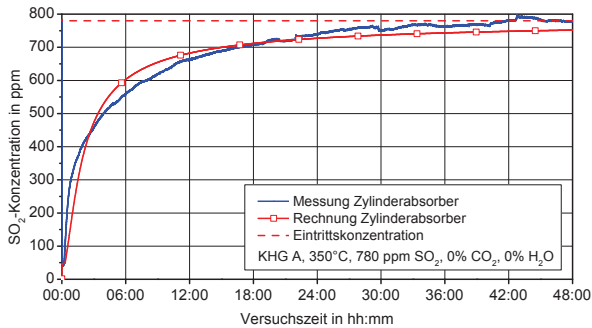


Abbildung 9.10. – Vergleich von Messung und Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C

9.3.2. Simulationsergebnisse für den Prüfstandabsorber

Als Beispiel für die Anwendung des Simulationsmodells wird die SO_2 -Absorption am Kalkhydratgranulat A im Zylinderabsorber gewählt. Es wird eine SO_2 -Eintrittskonzentration von 780 ppm, eine Temperatur von 350°C im Granulat und ein Volumenstrom von $15\text{ m}^3/\text{h}$ angenommen. Die Bodenstein-Zahl beträgt bei den Rechnungen dann etwa $Bo = 100$, so dass eine Berechnung des Strömungsverlaufes mit dem Dispersionsmodell zulässig ist [56].

Mit den zuvor genannten Parametern für das Modell wird der in Abbildung 9.10 gezeigte Verlauf der SO_2 -Konzentrationen berechnet. Zum Vergleich ist das zugehörige Messergebnis bei 350°C über eine Versuchsdauer von 48 Stunden eingetragen. Beide Konzentrationsverläufe zeigen eine gute Übereinstimmung. Die stärkere Krümmung des berechneten Graphen bewirkt leichte Abweichungen, die im Bereich von maximal 30 ppm oder 4 % liegen. Zum Ende des betrachteten Zeitraums führt die Abweichung zu einer zu geringen SO_2 -Konzentration und damit zu einer Überschätzung der Umsatzgeschwindigkeit.

Der Einfluss der Parameter, die zur Kalibrierung des Simulationsmodells genutzt wurden, wird in einer Sensitivitätsanalyse im Anhang A untersucht.

Der in Abbildung 9.10 eingetragene Konzentrationsverlauf steht für das Reingas hinter dem Absorber. In Abbildung 9.11 wird in einer dreidimensionalen Darstellung gezeigt, wie sich der zeitliche Verlauf im Absorber darstellt. Für $t = 1$ folgt die Konzentration entlang der z -Achse dem Anfangswert nach Gleichung 9.51. Mit fortschreitender Zeit verschiebt sich die Konzentration durch Konvektion, Dispersion und Adsorption, so dass am Austritt für $z = 0,25\text{ m}$ der zeitliche Verlauf einer Durchbruchskurve entsteht.

Mit der Absorption von SO_2 erhöht sich der Umsatzgrad in jedem Volumenelement und bewirkt eine Verringerung der Umsatzgeschwindigkeit. Der Verlauf des Umsatzgrades ist in Abbildung

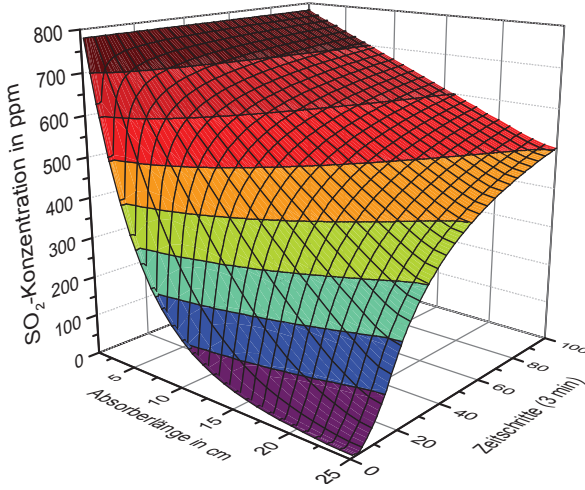


Abbildung 9.11. – 3D-Darstellung der SO₂-Konzentration im Zylinderabsorber

9.12 (links) für das erste Volumenelement im Eintritt in den Absorber ($n = 1$), für den Austritt ($n = N$) sowie als Mittelwert für alle Volumenelemente dargestellt. Der mittlere Umsatzgrad erreicht etwa 33 %. Im Eintritt ist das Granulat am Ende des Zeitraumes zu 35 % umgesetzt.

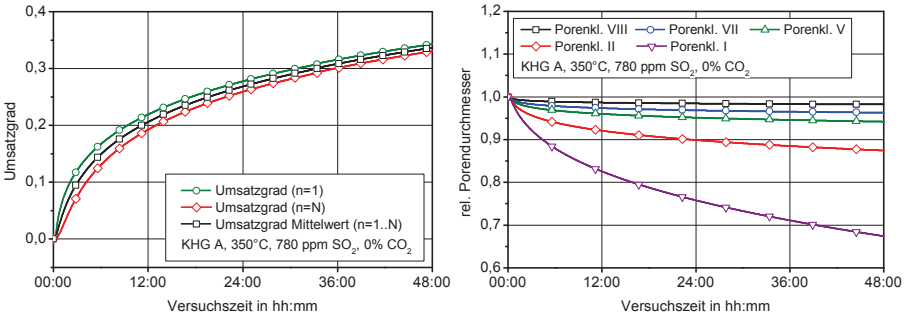


Abbildung 9.12. – Verlauf des Umsatzgrades im Eintritt ($n=1$) und Austritt ($n = N$) des Absorbers sowie als Mittelwert (links) und Änderung der Porendurchmesser im ersten Volumenelement aus der Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350 °C

Die Poren der neun Porenklassen verengen sich durch den Aufbau der Produktschicht. In Abbildung 9.12 (rechts) wird gezeigt, wie sich der relative Porendurchmesser im Volumenelement $n = 1$ mit der Versuchszeit verändert. Der Durchmesser der sehr engen Poren der Porenklasse I wird auf etwa 68 % des Anfangswerts verringert. Die Poren der größten Porenklasse werden

kaum verengt. In dem betrachteten Zeitraum kommt es bei keiner Porenklasse zu einem vollständigen Verschluss.

Mit der Verringerung der Porenquerschnitte reduziert sich das verfügbare Porenvolumen in den Partikeln. In Abbildung 9.13 ist das Porenvolumen aus der Simulationsrechnung im Vergleich mit dem aus Messungen bestimmten Porenvolumen dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung in Abhängigkeit vom Umsatzgrad des Granulats.

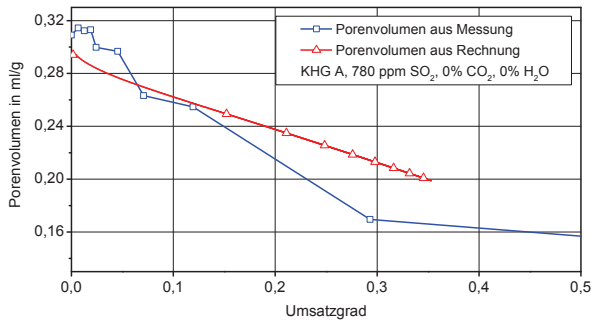


Abbildung 9.13. – Änderung des gesamten Porenvolumens aus der Simulationsrechnung für KHG A und aus Prüfstandmessungen

Mit dem verwendeten Simulationsmodell ist es möglich, die SO₂-Absorption bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen. Abbildung 9.14 (links) zeigt beispielhaft den Vergleich von Messung und Berechnung der SO₂-Konzentration bei 240 und 350 °C. Bei beiden Temperaturen ist erkennbar, dass die berechnete Konzentration mit fortschreitendem Granulatumsatz zu gering ist. Eine ebenfalls gute Übereinstimmung zeigen die Ergebnisse für die Berechnung der CO₂-Abscheidung. Die in Abbildung 9.14 (rechts) gezeigten Verläufe der CO₂-Konzentration bei

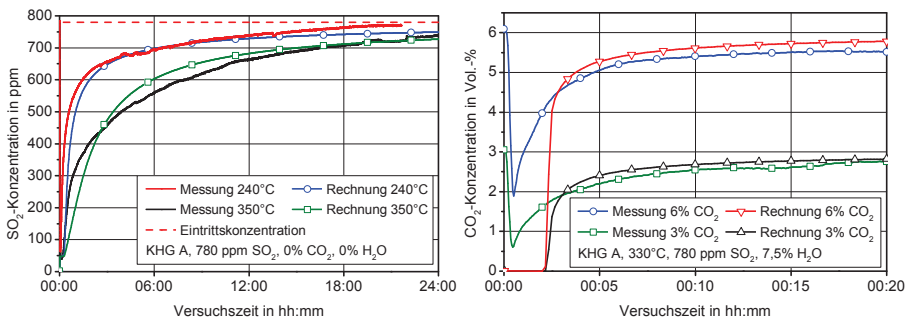


Abbildung 9.14. – Vergleich von Messung und Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei verschiedenen Temperaturen (links) und verschiedenen CO₂-Konzentrationen

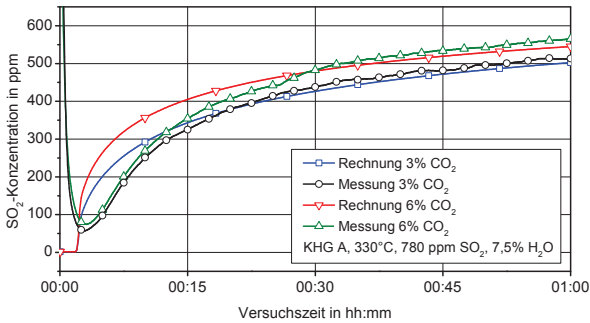


Abbildung 9.15. – Vergleich von Messung und Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 330°C und verschiedenen CO₂-Konzentrationen

Eintrittskonzentrationen von 3 und 6 % liegen dicht beieinander. Lediglich in der Anfangsphase ergeben sich Abweichungen.

Wichtiger als die absorbierte CO₂-Menge ist jedoch der Einfluss der gebildeten Produktschicht aus CaCO₃ auf die SO₂-Abscheidung. Abbildung 9.15 zeigt SO₂-Konzentrationsverläufe mit 3 und 6 % CO₂ aus Messung und Rechnung. Die Abweichungen der Konzentrationen betragen maximal 30 ppm. Die qualitative Übereinstimmung ist sehr gut. Die SO₂-Konzentration wird generell überschätzt, da keine Reaktion mit dem CaCO₃ in der Produktschicht berücksichtigt wird. Wegen der kurzen Versuchsdauer mit CO₂ können keine längeren Versuchsläufe verglichen werden.

9.3.3. Anpassung des Modells für einen Kaskadenabsorber

Um eine Berechnung der Absorption in der komplexen Geometrie eines Kaskadenabsorbers zu ermöglichen, muss das Kaskadensystem aufgeteilt werden. Die Strömung zwischen einer Ein- und Austrittskaskade wird dazu als einzelner eindimensionaler Schütttschichtabsorber dargestellt. Der mit einer CFD-Simulation bestimmte Verlauf der Strömung entlang der Stromlinien wird als z -Achse genutzt. Aus der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich der durchströmte Querschnitt jedes Volumenelementes.

Zwei eindimensionale Schütttschichtabsorber führen dabei von je einer halben Eintrittskaskade zu einer mittig angeordneten halben Austrittskaskade. Dieses Segment aus der Kaskadengeometrie kann beliebig neben- und untereinander wiederholt werden, um große Absorberstufen zu berechnen.

Abbildung 9.16 zeigt die Wege des Abgases und des Granulats durch einen Kaskadenabsorber. Im rechten Teil sind eindimensionale Ersatzmodelle dargestellt, die die Kaskadenströmung als Einzelabsorber abbilden. Die Modelle werden, wie anhand des Zylinderabsorbers gezeigt,

in Volumenelemente aufgeteilt. Für jedes Volumenelement $n = 1..N$ wird aus der absorbierten Stoffmenge ein Umsatzgrad U bestimmt. Um den Austrag von Granulat aus einem Kaskadenabsorber rechnerisch umzusetzen, wird der Umsatzgrad der Granulatbewegung angepasst. Dabei wird der Umsatzgrad jedes Volumenelementes entsprechend einer bewegten Granulatmenge verschoben.

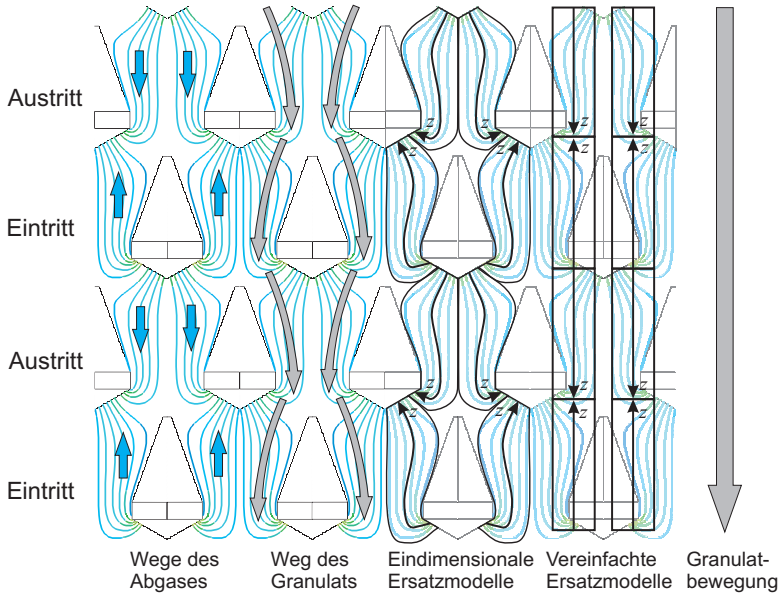


Abbildung 9.16. – Wege des Abgases und des Granulats durch den Kaskadenabsorber und eindimensionale Ersatzmodelle

Der Umsatzgrad im Einzelabsorber einer oberhalb angeordneten Eintrittskaskade verschiebt sich in Strömungsrichtung. In einem Einzelabsorber einer unterhalb angeordneten Kaskade verändert sich der Umsatzgrad entgegen der Gasströmungsrichtung. Sind mehrere Einzelabsorber übereinander angeordnet, so bestimmt der Umsatzgrad eines oberhalb angeordneten Absorbers den Übergabewert. Befindet sich ein Einzelabsorber unter einem Silo, so erhalten die oben angeordneten Volumenelemente einen Umsatzgrad $U = 0$ (Abbildung 9.17). Entsprechend des Umsatzgrades wird in jedem Volumenelement auch die Dicke der Produktschicht und die Porengröße der Volumenelemente weitergegeben. Die Abgasmenge wird gleichmäßig auf die Einzelabsorber aufgeteilt. Die SO_2 -Reingaskonzentration ergibt sich als Mischung der Volumenströme aller Absorber.

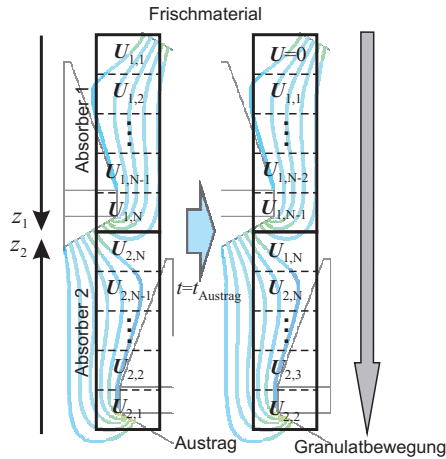


Abbildung 9.17. – Berechnung des Granulataustrags durch Verschiebung des Umsatzgrades in übereinander angeordneten Volumenelementen

Vereinfachend wird für das Modell, wie in Abbildung 9.16 rechts gezeigt, eine konstante Breite des durchströmten Querschnitts sowie eine in z -Richtung konstante mittlere Geschwindigkeit in den Einzelabsorbern angenommen.

Mit diesem Ansatz ist es möglich, den Umsatzgrad der bewegten Granulatmenge zu verfolgen. Es wird berücksichtigt, dass eine im unteren Bereich eines Absorbers angeordnete Kaskadenreihe stets von vorgesättigtem Granulat umgeben ist. Dabei ist es unerheblich, ob das Granulat exakt den entlang der Gasströmung vorgegebenen Weg strömt. Sollte es zu Totzeiten kommen, in denen Granulartikel in nicht durchströmten Bereichen liegen, so ändert sich auch der Umsatzgrad nicht.

Für die Berechnung von Variationen ist sicherzustellen, dass eine Ähnlichkeit der Strömung gegeben ist. Dazu wurde der Volumenstrom im CFD-Modell variiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit zwischen den Kaskaden weitgehend proportional zum Volumenstrom ist. Eine Verschiebung des Kaskadenabstands in vertikaler Richtung führt zu einem längeren oder kürzeren Weg in z -Richtung. Eine Verschiebung in horizontaler Richtung bewirkt eine Änderung der durchströmten Breite und damit eine Anpassung der Strömungsgeschwindigkeit. Mit den zuvor erläuterten Parametern für den Prüfstandabsorber können dann SO_2 - und CO_2 -Durchbruchkurven für verschiedene Kaskadenabsorber berechnet werden. Neben der Variation der Zustandsgrößen ist es möglich, auch die Geometrie der Absorber zu verändern. Insbesondere können die Granulattmengen bestimmt werden, die aus dem Absorber ausgetragen werden müssen, um den Grenzwert der IMO von 0,1 % Schwefel im Kraftstoff einhalten zu können.

9.3.4. Simulationsergebnisse für den Kaskadenabsorber

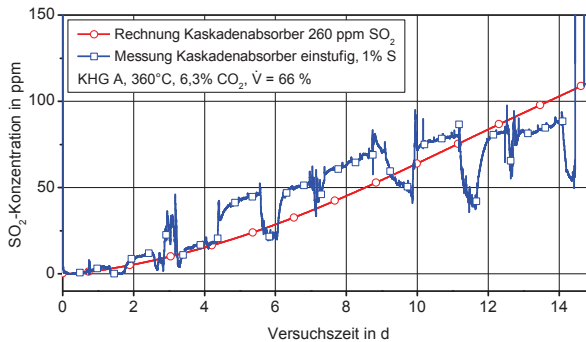


Abbildung 9.18. – Vergleich der SO₂-Konzentrationen aus Messung und Rechnung für den einstufigen Kaskadenabsorber

In Abbildung 9.18 ist die gemessene Durchbruchskurve der einstufigen Versuchsanlage auf MS „Timbus“ dargestellt. Eingetragen ist auch das Ergebnis einer Simulationsrechnung für die Geometrie eines Kaskadenabsorbers. Angenommen wird eine konstante SO₂-Konzentration von 260 ppm und eine CO₂-Konzentration von 6,3 % bei einer Temperatur von 360 °C.

Der Verlauf der gemessenen und berechneten CO₂-Konzentration wird in Abbildung 9.19 gezeigt. Im Vergleich mit den Prüfstandversuchen erfolgt eine erneute Kalibrierung. Die absorbierte CO₂-Menge wurde bei den Prüfstandmessungen nicht korrekt erfasst, da große Mengen CO₂ in der kurzen Anfangsphase gebunden wurden. Die Parameter für die Diffusion durch die Produktschicht aus CaCO₃ werden deshalb zu $P_{\text{CaCO}_3} = 3 \cdot 10^8$ und $P_{\text{CO}_2} = 1,2 \cdot 10^9$ gewählt.

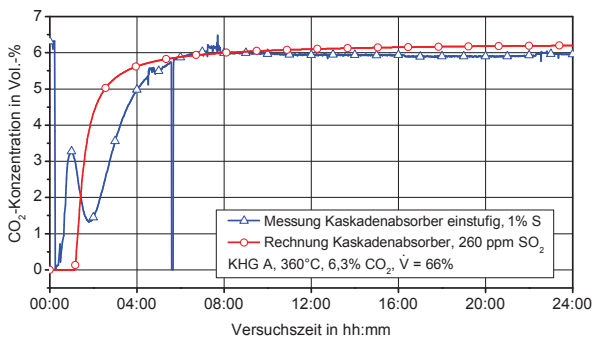


Abbildung 9.19. – Vergleich der CO₂-Konzentrationen aus Messung und Rechnung für den einstufigen Kaskadenabsorber

Die temperaturabhängigen Schwankungen der CO_2 -Konzentration in den ersten Betriebsstunden werden nicht abgebildet. Nach zwölf Stunden ist die Absorption sowohl in der realen Anlage als auch im Simulationsmodell beendet.

In der Umlenkhaube zwischen den Stufen der zweistufigen Versuchsanlage wurden durch das Umstellen der Messgasentnahme einzelne Konzentrationsmessungen durchgeführt. In Abbildung 9.20 ist zu sehen, dass die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung auch bei dem höheren Volumenstrom sehr gut ist. Eingetragen wurde außerdem der berechnete Umsatzgrad des Granulats, der nach 15 Tagen Betriebszeit bei etwa 38 % liegt.

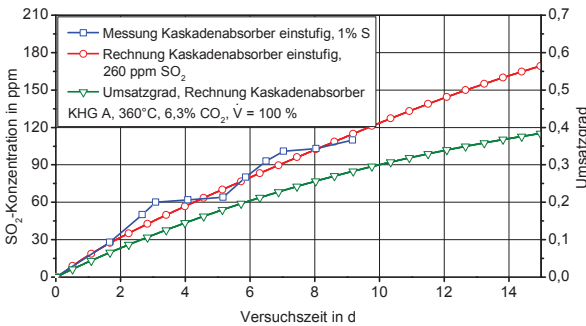


Abbildung 9.20. – Vergleich der SO_2 -Konzentrationen aus Rechnung und Messung in der Umlenkhaube zwischen den Stufen

Wird ein Austrag von Granulat berücksichtigt, so wird dem Absorber von oben kontinuierlich frisches Granulat zugeführt. Reagiertes Granulat wird unter dem Absorber ausgetragen. Der Umsatzgrad nimmt damit von oben nach unten zu.

Spätestens nach einer vollständigen Erneuerung der Granulatfüllung stellt sich ein stationärer Gradient des Umsatzgrades im Absorber ein. Auch die Umsatzgeschwindigkeiten und damit die Konzentrationen erreichen stationäre Werte.

Abbildung 9.21 zeigt die SO_2 -Konzentration hinter einem Kaskadenabsorber bei einem Granulataustrag von $0,9 \text{ kg/h}$. Der Austrag wird stets für eine Reihe von sechs übereinander liegenden Kaskaden angegeben, die den kleinsten Ausschnitt einer großen Anlage darstellen. Zwischen den Kaskaden befinden sich fünf Einzelabsorber. Die Austragsmenge kann durch beliebig viele parallel angeordnete Reihen auf eine große Anlage skaliert werden.

Die SO_2 -Konzentration steigt zunächst an und erreicht nach vier Tagen eine Konzentration von maximal 36 ppm . Alle drei Stunden wird eine Masse von $2,7 \text{ kg}$ ausgetragen. Die Konzentration sinkt dabei kurz ab und steigt wieder an. Mit einer Temperatur von 350°C , einer CO_2 -Konzentration von 6% und einer SO_2 -Konzentration von 260 ppm wird ein Umsatzgrad beim Austritt aus dem Absorber von $U = 0,15$ erreicht.

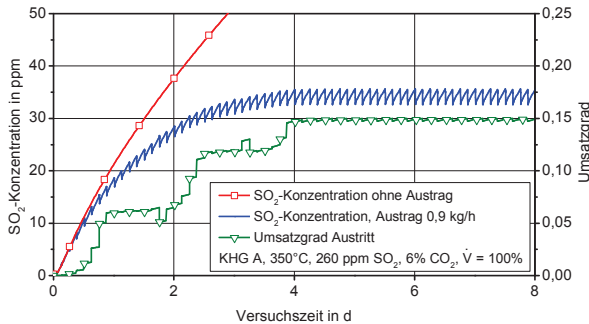


Abbildung 9.21. – Verlauf der SO₂-Konzentration hinter einem Kaskadenabsorber ohne Granulataustrag, bei einem Granulataustrag von 0,9 kg/h sowie der Umsatzgrad am Austritt aus dem Kaskadensystem mit Granulataustrag

Das Simulationsmodell wird genutzt, um die erreichten SO₂-Konzentrationen und Umsatzgrade des Granulats zu bestimmen. Für einen Kaskadenabsorber kann daraus der notwendige Granulataustrag zur Einhaltung der Grenzwerte abgeleitet werden.

Im Folgenden werden verschiedene Zustandsgrößen und Bauformen von Absorbern verglichen. Zur Auswertung wird der Abscheidegrad v definiert, der die erreichte Konzentrationsänderung beschreibt.

$$v = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \quad (9.52)$$

Bei einem Schwefelgehalt im Kraftstoff von 3 % ist ein Abscheidegrad von $v \geq 0,97$ notwendig, um den Grenzwert von 0,1 % zu unterschreiten, der ab 2015 in den ECAs gilt.

9.4. Ermittlung des Granulatbedarfs in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt

Mit einer Temperatur von 350 °C und einem CO₂-Gehalt von 6 % wird das typische Abgas eines mittelschnelllaufenden Viertaktmotors betrachtet. Abbildung 9.22 zeigt die ausgetragene Granulatmenge über dem Abscheidegrad mit einem äquivalenten Schwefelgehalt im Kraftstoff von 1 %. Eingetragen ist auch der Umsatzgrad des ausgetragenen Granulats. Ein Abscheidegrad von $v = 0,8$ kann mit einer ausgetragenen Granulatmenge von etwa 0,6 kg/h erreicht werden. Der Umsatzgrad liegt bei 23 %. Ein Abscheidegrad von $v = 0,9$, mit dem der Grenzwert von 0,1 % Schwefel im Kraftstoff erreicht wird, bewirkt einen Granulatbedarf von 1,3 kg/h. Der Umsatzgrad des ausgetragenen Granulats reduziert sich auf 10 %.

Die Annäherung an eine vollständige Entschwefelung führt zu einem exponentiellen Anstieg des Granulatbedarfs. Um einen Abscheidegrad von $v = 0,95$ zu erreichen, mit dem auch

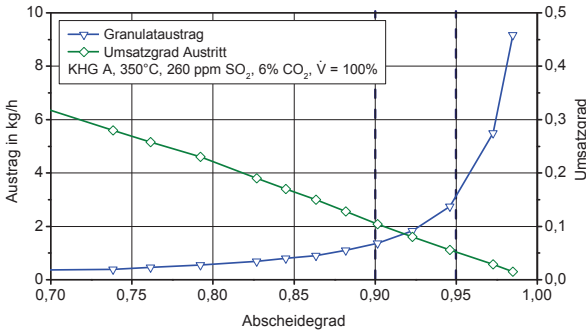


Abbildung 9.22. – Granulataustrag und Umsatzgrad für verschiedene Abscheidegrade bei 350°C und einem Schwefelgehalt von 1 %

Schwankungen der Temperatur oder der Granulateigenschaften aufgefangen werden können, wird eine Granulatmenge von mehr als 3 kg/h benötigt. Das Granulat bewegt sich sehr schnell durch die Anlage. Somit wird auch nur ein Umsatzgrad von 5 % erzielt.

Mit einem Schwefelgehalt im Kraftstoff von 3 % erhöht sich der Granulatbedarf nochmals. Wegen der hohen Konzentration werden größere Umsatzgrade erreicht. Die zu absorbierende SO_2 -Menge ist jedoch deutlich größer. Abbildung 9.23 zeigt den Granulataustrag und den Umsatzgrad für verschiedene Abscheidegrade. Um den Grenzwert von 0,1 % einhalten zu können, ist der eingetragene Abscheidegrad von 0,97 zu erreichen und ein Granulataustrag von fast 7 kg/h erforderlich. Mit dieser Menge kann jedoch noch keine sichere Unterschreitung des Grenzwerts bei schwankenden Zustandsgrößen garantiert werden.

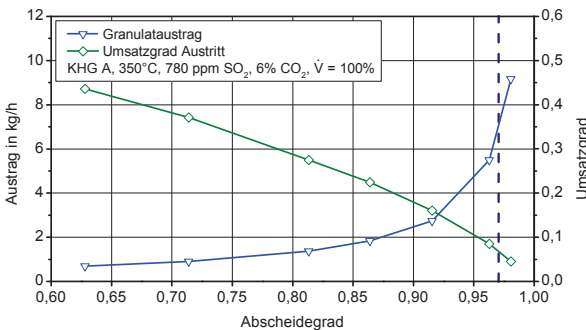


Abbildung 9.23. – Granulataustrag und Umsatzgrad für verschiedene Abscheidegrade bei 350°C und einem Schwefelgehalt von 3 %

Die hohe SO_2 -Konzentration bei einem hohen Schwefelgehalt im Kraftstoff führt zu einer schnellen Umsetzung des Granulats und zu großen Umsatzgraden. Gleichzeitig erhöht sich die

Anforderung an die Entschwefelung, da der notwendige Abscheidegrad zum Unterschreiten des Grenzwerts mit dem Schwefelgehalt steigt. In Abbildung 9.24 ist gezeigt, wie groß der Granulataustrag abhängig vom Schwefelgehalt sein muss, um den Grenzwert von 0,1 % zu erreichen. Mit steigendem äquivalenten Schwefelgehalt im Kraftstoff erhöht sich die Granulatmenge überproportional, der erreichte Umsatzgrad sinkt.

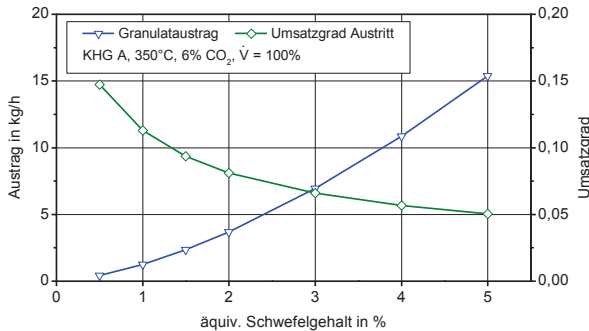


Abbildung 9.24. – Notwendiger Granulataustrag zum Erreichen des IMO-Grenzwerts von 0,1 % Schwefel mit verschiedenen Schwefelgehalten im Kraftstoff

9.5. Ermittlung des Granulatbedarfs in Abhängigkeit von der Absorbergröße

Das durchströmte Volumen und damit die Größe einer Entschwefelungsanlage bestimmen die Verweilzeit des Abgases in der Granulatschüttung. Das Granulat befindet sich in einer großen Anlage länger im Kontakt mit dem Abgas. Somit können höhere Umsatzgrade erreicht werden und der Granulatbedarf sinkt.

In Abbildung 9.25 wird der berechnete Granulataustrag für die Abmessungen der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ mit einer um 50 % größeren Anlage verglichen. Mit dem größeren Anlagenvolumen reduziert sich die ausgetragene Menge bei einem Abscheidegrad von $v = 0,97$ von 7 auf 3 kg/h. Der Umsatzgrad steigt von 6,5 auf 14,5 % und wird mehr als verdoppelt. Die Verweilzeit des Granulats ist durch das größere Volumen und die geringere Austragsmenge etwa 3,5 Mal höher als in der untersuchten Versuchsanlage.

Einen großen Einfluss auf die erreichte Entschwefelungsleistung hat die Kaskadenbauweise. Die oben angeordneten Kaskaden sind stets von Granulat mit einem geringen Umsatzgrad umgeben. In der unteren Kaskadenreihe einer Anlage ist der Umsatzgrad des Granulats deutlich höher. Das Abgas tritt aber in alle Eintrittskaskaden mit der gleichen Konzentration ein. Der

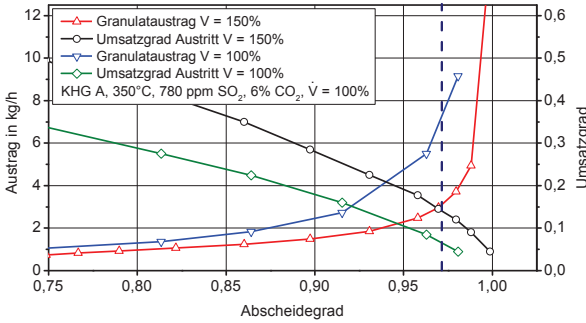


Abbildung 9.25. – Vergleich der Austragsmenge der Versuchsanlage mit einer um 50 % größeren Anlage

erreichte Abscheidegrad ist also in der unteren Kaskadenreihe stets geringer. Abbildung 9.26 zeigt eine Nummerierung der Einzelabsorber zwischen den Kaskaden der Versuchsanlage. Entsprechend dieser Bezeichnung sind in Abbildung 9.27 die Austrittskonzentrationen aus den fünf Einzelabsorbern dargestellt. Auch der Mittelwert der Konzentrationen als gesamte SO₂-Reingaskonzentration ist eingetragen.

Die SO₂-Konzentration hinter dem obersten Absorber 1 steigt nicht über 15 ppm an. Das Abgas, das den Absorber 5 verlässt, hat jedoch eine Konzentration von fast 80 ppm. Hinter dem Absorber 4 werden noch 55 ppm erreicht. Mit einem Austrag von 0,7 kg/h wird eine Konzentration von insgesamt 45 ppm nicht überschritten.

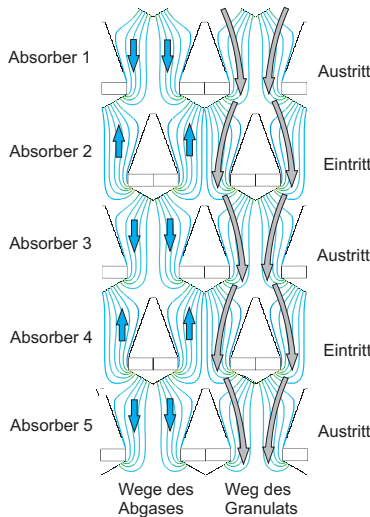


Abbildung 9.26. – Nummerierung der Einzelabsorber in dem Kaskadensystem

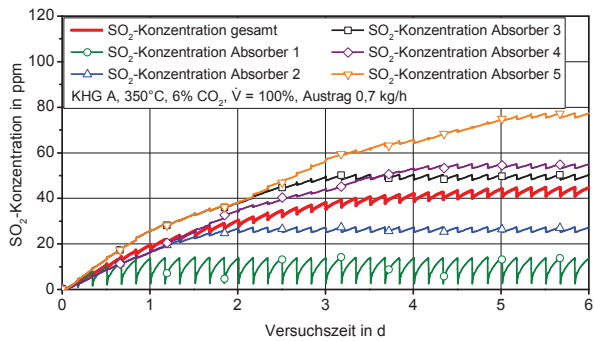


Abbildung 9.27. – Verlauf der SO_2 -Konzentrationen aus fünf Einzelabsorbern im Kaskadensystem und der Gesamtkonzentration hinter der Anlage

9.6. Diskussion der Simulationsergebnisse

Das Modell für die Berechnung der Absorption von SO_2 und CO_2 an Kalkgranulat führt zu sehr guten Übereinstimmungen zwischen den gemessenen und den berechneten Konzentrationsverläufen der Prüfstandversuche. Diese Übereinstimmung, die die grundsätzliche Eignung der Simulationsmodelle bestätigt, ist auch auf die Anpassung einiger Parameter zurückzuführen. Neben den Reaktionsgeschwindigkeiten und den Feststoffdiffusionskoeffizienten wurde auch die Porenlänge zur Kalibrierung genutzt. Außerdem wurden drei Parameter für die Diffusion durch die Produktschicht eingeführt, da zwei Edukte durch eine Schicht aus zwei Produkten diffundieren.

In vergleichbaren Modellen in der Literatur hat man jedoch nur deshalb weniger Parameter eingesetzt, weil nur die Reaktion eines Stoffes und die Diffusion durch ein Produkt berücksichtigt wurden (u.a. [8, 18]).

Die Anpassung der Feststoffdiffusionskoeffizienten mit steigender Produktschichtdicke bewirkt eine deutliche Reduzierung der Diffusionsgeschwindigkeit. Diese Anpassung ist notwendig, da sich die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigendem Umsatzgrad deutlich verlangsamt. Die Umsatzgeschwindigkeit mit frischem Granulat ist sehr hoch, da das große Porenvolumen eine sehr große reaktive Oberfläche bereitstellt. Der Porennutzungsgrad ist dabei durch die Verkürzung der Porenlänge relativ groß. Mit einer größeren Porenlänge könnte der Porennutzungsgrad reduziert werden. Mit längeren Poren ist aber keine Berechnung von qualitativ übereinstimmenden Konzentrationsverläufen möglich.

Trotz der Anpassung des Diffusionskoeffizienten fällt bei längeren Versuchszeiten eine zu hoch berechnete Umsatzgeschwindigkeit auf (u.a. Abbildung 9.10). Diese ist auch in der Literatur zu finden, wenn der exponentielle Ansatz zur Anpassung der Feststoffdiffusion verwendet wurde (z.B. [18]). Eine geringere Abweichung der Konzentrationen könnte durch eine Reduzierung des teilnehmenden Porenvolumens erreicht werden. Bei den Prüfstandversuchen wurde nachgewiesen, dass die Reaktion mit SO_2 vor allem in einer Kugelschale im Randbereich der Partikel abläuft. Um keinen weiteren Anpassungsparameter zu bilden, wird darauf verzichtet.

Die Änderung der Eintrittsdurchmesser der Poren wird mit dem Modell abgebildet und eine Verringerung des Porenvolumens bestimmt. Der Einfluss des CO_2 wird unabhängig vom Verhältnis der Konzentrationen berücksichtigt. Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass der Einfluss wichtiger Parameter physikalisch begründet ist. Somit ist das Simulationsmodell in der Lage, die für den Stofftransport und die chemischen Reaktionen wichtigen Zusammenhänge abzubilden.

Bei der Übertragung des Modells auf einen Kaskadenabsorber zeigen sich zunächst Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Verläufen. Am Prüfstand wurden durch

die Trägheit des Messgerätes die schnellen Konzentrationsänderungen in der Anfangsphase der Versuche nicht korrekt erfasst. Der maximale Umsatzgrad zu CaCO_3 lag bei 10 %. In der Versuchsanlage auf dem Schiff wurde hingegen eine fast 50 %-ige Umsetzung mit CO_2 nachgewiesen. Außerdem lagen im Prüfstand idealisierte Bedingungen vor. In der Versuchsanlage wurde neben dem SO_2 auch das SO_3 mit einem Anteil von mindestens 5 % gebunden. Die häufigen Liegezeiten im Hafen führten zu vielen Temperaturschwankungen, so dass ein Teil der Betriebszeit der Anlage bei geringen Temperaturen abließ.

Zusammenfassend ist zu folgern, dass das Simulationsmodell des Prüfstandabsorbers mit einer Parameteranpassung der Diffusion durch die Produktschicht aus CaCO_3 auch für die Berechnung der Konzentrationsverläufe im Kaskadenabsorber genutzt werden kann.

Die Kaskadenbauweise der Absorber führt zu einer parallelen Durchströmung der Schüttung, deren Umsatzgrad einen orthogonalen Gradienten aufweist. Damit wird die erreichbare Konzentration im Reingas entscheidend von der Umsatzgeschwindigkeit derjenigen Kaskadenreihe bestimmt, die mit dem Granulat der höchsten Sättigung umgeben ist, sich also im unteren Teil des Absorbers befindet.

Um mit einer Entschwefelungsanlage bei einem Schwefelgehalt von 3 % eine mittlere Konzentration von weniger als 26 ppm zu erreichen, muss der Abscheidegrad mindestens $v = 0,97$ betragen. Selbst wenn in der oberen Kaskadenreihe mit frischem Granulat eine theoretische Abscheidung um 100 % erreicht werden könnte, müsste in der unteren Kaskadenreihe noch immer ein Abscheidegrad von $v \geq 0,94$ erzielt werden, um im Mittel die geforderten 0,97 zu erhalten. Auch dieser Abscheidegrad von 94 % ist sehr hoch, so dass das Granulat in der unteren Kaskadenreihe eine hohe Umsatzgeschwindigkeit haben muss. Der erzielbare Umsatzgrad ist damit relativ gering und das Granulat wird schnell durch die Anlage bewegt. In vergleichbaren Stationäranlagen müssen Abscheidegrade von nur 75 bis 80 % erreicht werden [89].

Die Kaskadenbauweise ist jedoch vorteilhaft, da sie eine Bewegung des Granulats ermöglicht und dem Abgas einen großen durchströmten Querschnitt und damit geringe Geschwindigkeiten ermöglicht. Der Abgasgegendruck ist dadurch relativ niedrig. Ein spezifisch großes Anlagenvolumen vergrößert die Verweilzeit des Abgases und des Granulats in der Anlage, so dass der Granulatbedarf deutlich verringert werden kann. Schon in einer um 50 % größeren Anlage als die untersuchte Versuchsanlage wird der Umsatzgrad mehr als verdoppelt.

10. Minderung der Partikelemissionen durch die Entschwefelungsanlage

Rußpartikel aus der Diesel- oder Schwerölverbrennung bestehen nach Merker et al. [90] zu 95 % aus organischem Kohlenstoff und zu 5 % aus anorganischen Bestandteilen (z.B. Additiven aus dem Schmieröl). Die Rußbildung erfolgt in einem ersten Schritt durch die Entstehung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Diese bilden den Partikelkern, an dem sich weitere Abgaskomponenten, wie z.B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Sulfatverbindungen anlagern.

Nur durch ausreichenden Kontakt mit Sauerstoff und bei hohen Temperaturen von etwa 600 bis 620 °C kann der Kohlenstoff bzw. das Partikel noch oxidiert werden. Verschiedene Mechanismen können die notwendigen Zündtemperaturen des Rußes durch eine katalytische Beschleunigung der Oxidation herabsetzen.

Metalloxide als Katalysator für die Oxidation von Ruß

Einige Metalloxide, darunter Calciumoxid, wurden von Neef [91] hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung bei der Verbrennung von Ruß untersucht. Unabhängig vom Katalysortyp ist der Kontakt zwischen Ruß und Katalysator sehr wichtig. Bei lockerem Kontakt konnte die Zündtemperatur des Modellrußes mit CaO von fast 630 °C auf 600 °C, in festem Kontakt auf 490 °C gesenkt werden.

Die zur Abgasentschwefelung eingesetzten Kalkgranulate enthalten zumindest in Spuren Calciumoxid, die mit dem CaO als Katalysator erreichten Zündtemperaturen sind jedoch zu hoch, um bei Schiffsabgasen eine Rolle zu spielen. In allen Granulate finden sich aber Spuren von weiteren Metalloxiden, wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Mn_3O_4 [92]. Die Metalle, besonders Eisenoxid, sorgen für eine Katalyse der Reaktion.

NO_2 für die beschleunigte Oxidation von Ruß

Zur Minderung der Rußemissionen im Bereich der Personen- und Nutzfahrzeuge werden Rußpartikelfilter eingesetzt, die den Ruß mechanisch zurückhalten. Da der Gegendruck mit steigender Beladung der Filter wächst, muss durch einen Abbrand des Rußes eine Regeneration erfolgen. Besonders im Bereich der Nutzfahrzeuge bietet die CRT-Technologie (Continuously Regenerating Trap) eine Möglichkeit der kontinuierlichen Regeneration. Das NO_2 im Abgas

eines Dieselmotors reagiert bei Temperaturen von 250 bis 350 °C [93] mit dem Ruß zu NO, CO und CO₂.



Besonders bei PKW-Dieselmotoren ist im Abgas häufig nicht ausreichend NO₂ vorhanden, so dass die Systeme standardmäßig mit einem Oxidationskatalysator angeboten werden. Dieser vorgeschaltete Katalysator bewirkt eine Oxidation des NO zu NO₂ und erhöht die NO₂-Konzentration deutlich.

NO_x-Speicherkatalysatoren nutzen die Adsorption von Stickoxiden an basischen Oberflächen. Klassische NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren sind im Prinzip Drei-Wege-Katalysatoren aus dem Ottomotorenbereich, die durch eine zusätzliche NO_x-Speicherkomponente erweitert wurden. Damit kann während einer Phase mit magerem Gemisch eine Speicherung der Stickoxide erfolgen und in einer Phase mit fetterem Gemisch ($\lambda \leq 1$) die Freisetzung der Stickoxide und die Reduktion mit Kohlenwasserstoffen und CO ablaufen. Die katalytischen Komponenten wie z.B. Edelmetalle oxidieren dabei adsorbiertes NO zu NO₂. Als Speicherkomponenten kommen Alkali- oder Erdalkalimetalle, zumeist Barium, zum Einsatz [94]. Zur Gruppe der Erdalkalimetalle gehört aber auch das Calcium.

10.1. Ergebnisse der Partikelmessungen an der Versuchsanlage

An der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ wurden neben den Gaskonzentrationen auch Rußmessungen durchgeführt. Zur qualitativen Bewertung des Rußgehaltes wurden die Rußzahl nach Bosch und die „Filter Smoke Number“ bestimmt. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden durch gravimetrische Messungen der Partikelbeladung des Abgases bestätigt [95].

Im Normalbetrieb arbeitet die Hauptmaschine der MS „Timbus“ bei etwa 75 % ihrer Nennleistung von 3840 kW und mit Nenndrehzahl von 600 min⁻¹. Abbildung 10.1 zeigt den Rußgehalt im Roh- und Reingas sowie in der Umlenkhaube der Versuchsanlage zwischen den Absorberstufen während einer Messung. Im Rohgas befand sich etwa 6 mg/m³ graphitischer Ruß. Bei der Durchströmung der Granulatschüttung reduzierte sich die Rußkonzentration auf 0,5 mg/m³

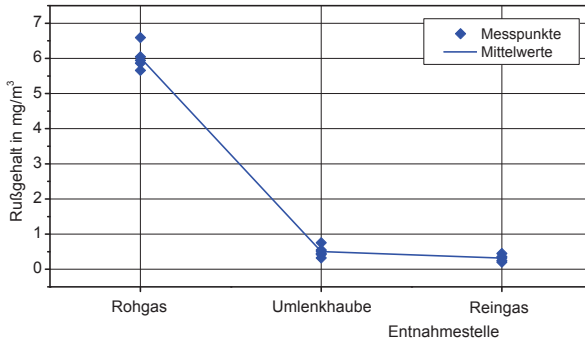


Abbildung 10.1. – Rußgehalt im Abgas bei etwa 75 % der Nennleistung (23 Messungen)

hinter der ersten Stufe und $0,3 \text{ mg/m}^3$ hinter beiden Stufen. Es erfolgte somit eine Reduzierung um über 90 %.

Es wird deutlich, dass große Mengen des graphitischen Rußes bei der Durchströmung der Granulatschüttung aus dem Abgas entfernt werden. Beim Entleeren der Anlage nach der Aufzeichnung einer Durchbruchkurve wurden Granulatproben entnommen. Das Granulat zeigte, wie in Abbildung 10.2 dargestellt, eine bräunlich-graue Färbung in variierender Ausprägung. Der erwartete graphitische Ruß und eine deutliche Schwarzfärbung konnten auch unter einem Mikroskop nicht beobachtet werden (Abbildung 10.2).

Zur genaueren Analyse wurde eine Granulatprobe im Labor der TUHH auf Beläge aus der Schwerölverbrennung untersucht. Dafür wurden 1,5 g des Granulats mit 3 ml n-Hexan extrahiert und mit einem Gaschromatographen analysiert. In dem Extrakt waren keine Kohlenwasserstoffe nachweisbar.

Auffällig war bei den Messungen der Gaskonzentrationen an der Versuchsanlage ein Anstieg der CO-Konzentration bei der Durchströmung des Absorbers. Nach etwa 200 Stunden Betriebszeit



Abbildung 10.2. – Granulatprobe aus der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ nach der Aufzeichnung der Durchbruchkurve

zeigte sich eine Erhöhung um etwa 100 ppm (Abbildung 10.3). Die Menge Kohlenstoff, die zur Bildung dieser CO-Menge notwendig ist, entspricht etwa der reduzierten Rußmenge in der Entschwefelungsanlage. Damit wird deutlich, dass es durch den Kontakt mit dem Kalkgranulat bereits bei Temperaturen von etwa 360 °C zu einer Oxidation des Rußes und damit zur Bildung von CO kommt.

Da dieses unerwartete Phänomen einen interessanten Aspekt des Verfahrens darstellt, wurde die Prüfstandanlage an der TUHH für weitere Untersuchungen genutzt, um den Mechanismus der Rußoxidation zu ermitteln

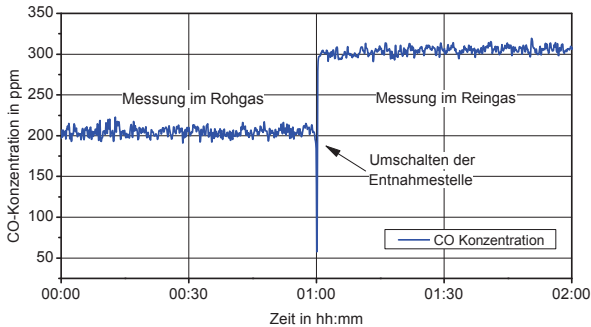


Abbildung 10.3. – CO-Konzentration vor und hinter der Versuchsanlage nach 200 Stunden Betriebszeit

10.2. Ergebnisse der Prüfstand-Untersuchungen zur Rußoxidation

Zur Untersuchung der Abscheidung von Rußpartikeln am Kalkgranulat wurde der Prüfstandanlage ein kleiner Dieselmotor vorgeschaltet. Der luftgekühlte Motor des Typs „Hatz 4L40“ leistet maximal 25 kW. Um den Motor zu belasten, wurde ein Generator angeschlossen, der einen Wassererhitzer speist. Der Anschluss an die Prüfstandanlage erfolgte an Stelle des Lufterhitzers. Zum Erreichen einer sehr hohen Rußemission wurde die Gemischbildung bewusst verschlechtert.

Um das Verhältnis der NO- und NO₂-Konzentrationen zu beeinflussen, wurde ein zuschaltbarer Oxidationskatalysator installiert. Das Fließbild der Prüfstandanlage wird in Abbildung 10.4 gezeigt. Die Messung der Rußkonzentration als „Filter Smoke Number“ (FSN) erfolgte mit dem „Smokemeter 415s“ des Herstellers „AVL List GmbH“. Mit einer frischen Granulatfüllung konnte nach dem Zuschalten des Absorbers eine Reduzierung der FSN von 2 auf etwa 1,4 gemessen werden (Abbildung 10.5). Nach 30 Minuten zeigte sich keine Reduzierung der Rußbelastung durch den Absorber mehr. Das Granulat wies aber eine schwarze Färbung und

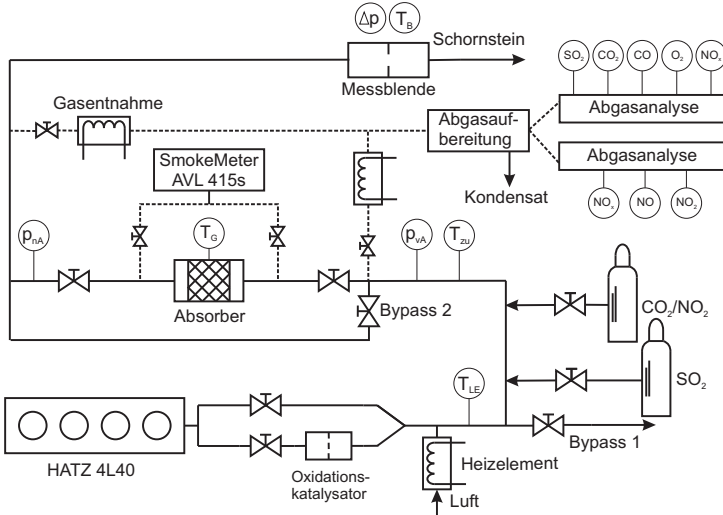


Abbildung 10.4. – Fließbild der Prüfstandanlage mit Dieselmotor „Hatz 4L40“

deutliche Rußablagerungen an der Oberfläche auf. Während des Versuchs wurden 1600 ppm SO₂ zudosiert. Die Konzentrationen von SO₂ und CO₂ zeigten die erwarteten Durchbruchkurven, die in Abbildung 10.6 dargestellt sind. In Abbildung 10.7 wird gezeigt, dass auch die NO- und NO₂-Konzentrationen zu Beginn reduziert wurden. Die NO₂-Konzentration stieg jedoch schnell wieder an und verringerte sich im Laufe des betrachteten Versuchs.

Auch hier war eine Steigerung der CO-Konzentration bei der Durchströmung der Granulatschüttung zu erkennen (Abbildung 10.8). Mit dem Umschalten erhöhte sich die Konzentration von 220 auf 240 ppm und erreichte bei 290 ppm einen stationären Zustand.

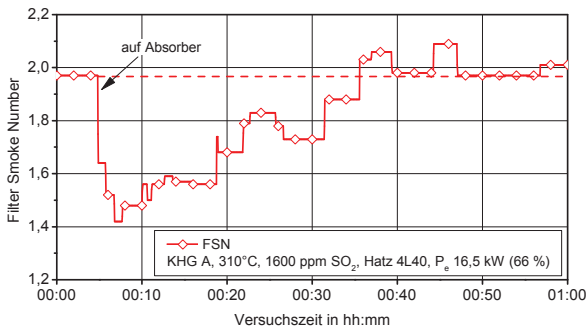


Abbildung 10.5. – Verlauf der Filter Smoke Number hinter dem Absorber

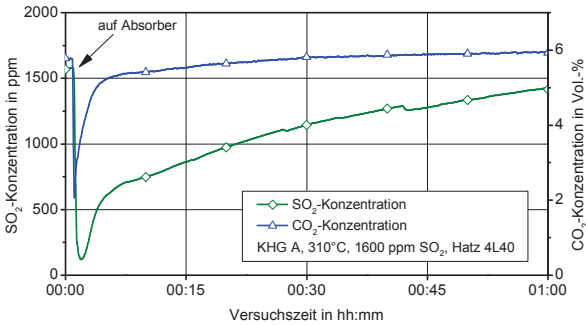


Abbildung 10.6. – Verlauf der SO_2 - und CO_2 -Konzentration mit Motorabgas

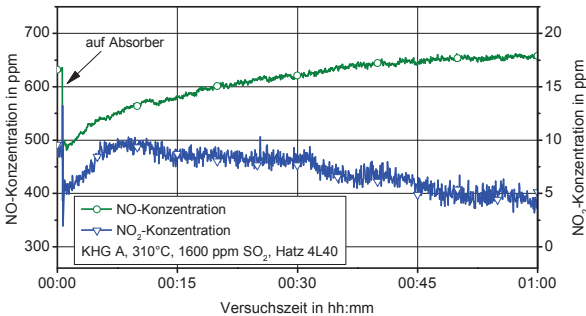


Abbildung 10.7. – Verlauf der NO_x -Konzentrationen mit Motorabgas

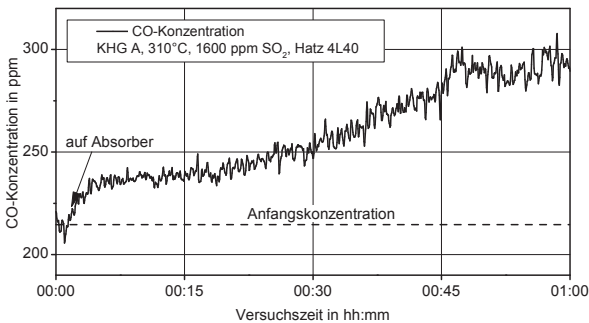


Abbildung 10.8. – Verlauf der CO-Konzentrationen mit Motorabgas

Dieser CO-Anstieg war bei früheren Versuchen zur Entschwefelung nicht zu messen. Insbesondere tritt er nicht auf, wenn dem Motorabgas kein SO_2 zudosiert wird. In Abbildung 10.9 wird deutlich, dass die CO-Konzentration mit dem Zu- und Abschalten der SO_2 -Dosierung schwankt. Nur wenn dem Abgas SO_2 zugemischt wird, steigt die CO-Konzentration.

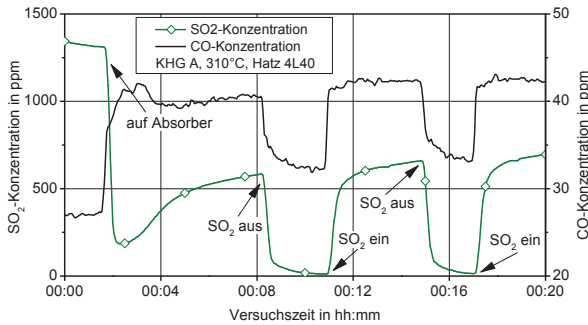


Abbildung 10.9. – Verlauf der CO-Konzentrationen mit wechselnder SO₂-Konzentration

Der Effekt tritt unabhängig vom Granulattyp auf, jedoch nur, wenn eine Durchströmung des Absorbers stattfindet. Eine mit dem Oxidationskatalysator erhöhte NO₂-Konzentration führt nicht zu einer höheren CO-Konzentration. Nicht festzustellen ist der CO-Anstieg, wenn berußtes Granulat mit heißer Luft ohne Abgas beaufschlagt wird. Auch große Mengen SO₂, H₂O, NO₂ und CO₂ in der Luft führen bei Temperaturen bis 400 °C nur zu kurzzeitigen CO-Anstiegen. Zusätzlich zum berußten Granulat wurde auch ein mit 10 % Aktivkoks angereichertes Kalkgranulat eingesetzt. Der Aktivkoks hat eine Glimmtemperatur von 450 °C. Auch mit diesem Granulat konnte ohne Motorabgas kein CO-Anstieg gemessen werden. Es standen keine Granulate ohne Spuren von Metalloxiden zur Verfügung, so dass dieser Einfluss nicht geklärt werden konnte.

10.3. Auswertung der Versuche zur Rußoxidation

Das Kalkgranulat funktioniert zunächst als physikalisches Filter und verringert die Rußkonzentration im Abgas. Die Partikel werden auf der Oberfläche des Kalkgranulats gebunden. Zusätzlich kommt es zur Oxidation des graphitischen Rußes bei Temperaturen um 350 °C.

Die Oxidation des Kohlenstoffs mit NO₂ kann unter diesen Bedingungen ablaufen, da das Granulat als NO_x-Speicher und als Katalysator zur NO₂-Bildung dient. Ein Nachweis dieser Reaktion konnte jedoch nicht erbracht werden.

Ohne eine Zufuhr von SO₂ wird kein CO-Anstieg gemessen, der als Indikator für eine Rußoxidation genutzt wird. Es ist anzunehmen, dass es besonders mit dem Eisenoxid im Granulat zu einer katalytisch verbesserten Oxidation des Rußes kommt und das SO₂ dabei als Sauerstoffdonator dient.

Reichert [96] fand mit dem Katalysator α -Fe₂O₃ eine beschleunigte Rußoxidation. CO entsteht

dabei schon bei 160°C, das Maximum der Umsatzrate liegt bei 410°C. Ein Einfluss von SO₂ wird jedoch nicht betrachtet. Ein Hinweis findet sich bei Leion [97], der einen Einfluss des SO₂ bei der Kohlenstoffvergasung feststellte. Mit bis zu 5 Vol.-% SO₂ kann die Konversionsrate eines Petrolkokes bei 970°C fast verdoppelt werden. Das SO₂ oxidiert den Kohlenstoff, wobei CO, CO₂ und S entstehen. Der Schwefel reagiert dann mit einem Eisenoxid, wodurch wieder SO₂ entsteht.

Die Untersuchungen zur Minderung der Rußemissionen in der Entschwefelungsanlage waren im Rahmen des Forschungsprojektes nicht vorgesehen und konnten daher nicht mit der erforderlichen Intensität bearbeitet werden. Es bleibt zukünftigen Forschungsarbeiten vorbehalten, dieses für den praktischen Einsatz äußerst interessante Phänomen weitergehend zu klären.

11. Zusammenfassung und Fazit

In dieser Arbeit wurde im Rahmen des ZIM-Forschungsprojektes „Abgasnachbehandlung auf Schiffen zur Minderung der SO_x -Emissionen“ ein Verfahren zur trockenen Abgasentschwefelung auf Schiffen untersucht. Bei dem Verfahren werden dem Abgas die Schwefeloxide mit einem Granulat aus Calciumhydroxid entzogen. So ist es möglich, die IMO-Grenzwerte für den Schwefelgehalt in Kraftstoffen einzuhalten, ohne schwefelreduzierte Kraftstoffe verwenden zu müssen.

Zunächst wurden die Zustandsgrößen und Gaskonzentrationen typischer Schiffsabgase ermittelt. Durch eine Betrachtung der Reaktionen von Kalkgranulaten mit den sauren Abgasbestandteilen SO_2 , SO_3 und CO_2 wurden die zu erwartenden chemischen Abläufe dargestellt.

Das SO_2 reagiert bevorzugt mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aber auch CO_2 verbindet sich mit dem Hydroxid zu CaCO_3 . Mit dem CaCO_3 ist auch eine Entschwefelung möglich, die Affinität des SO_2 zum Calciumcarbonat ist jedoch geringer.

Basierend auf dem Konzept von Anlagen in Kaskadenbauweise, mit denen an Land das schwefeloxidhaltige Rauchgas von Ziegeleien gereinigt wird, wurde eine Versuchsanlage für den Bordeinsatz konstruiert. Die Anlage wurde auf dem Zellulosefrachter „Timbus“ installiert. Mit dieser Versuchsanlage konnte gezeigt werden, dass das Verfahren zur Entschwefelung funktioniert. Die hohen Temperaturen der Abgase von mittelschnelllaufenden Viertaktmotoren führen zu hohen Umsatzgeschwindigkeiten des Schwefeloxids mit dem Granulat.

Da die Abgastemperatur und die SO_x -Konzentration in der Versuchsanlage kaum zu variieren waren, wurde zusätzlich eine Prüfstandanlage an der TU Hamburg-Harburg errichtet und dort das Verfahren grundlegend untersucht. Dazu wurden die wichtigsten Abgasbestandteile SO_2 , CO_2 , H_2O und NO_2 in heiße Luft dosiert. Das Gasgemisch wurde dann durch granulatgefüllte Absorber geleitet und die Entschwefelungsleistung gemessen. Neben den Einflüssen der Zustandsgrößen und der Gaskonzentrationen konnten so auch Granulate verschiedener Struktur und Zusammensetzung untersucht werden.

Die Reaktion mit SO_2 ist eine Reaktion erster Ordnung, d.h. die Umsatzgeschwindigkeit ist proportional zur Gaskonzentration. Die Diffusion durch die Produktschicht aus CaSO_4 ist geschwindigkeitsbestimmend für die Absorption, so dass sich eine exponentielle Temperaturabhängigkeit einstellt. Der Wasserdampfgehalt hat im Temperaturbereich der Schiffsabgase keinen Einfluss auf die Entschwefelung.

Ähnlich wie SO_2 wird auch CO_2 vom Granulat absorbiert. Die Produktschicht aus dem entste-

henden CaCO_3 hemmt die SO_2 -Einbindung. Ein positiver Effekt auf die Entschwefelung zeigt sich in Anwesenheit von NO_2 in der Luft.

Durch den experimentellen Vergleich verschiedener Kalkgranulate wurden die wichtigen Eigenschaften für den Einsatz in einer Entschwefelungsanlage bestimmt. Kalkhydratgranulate mit mehr als 65 % Ca(OH)_2 zeigen stets höhere Umsatzgeschwindigkeiten und Umsatzgrade als Dolomitmalkhydrate oder Kalksteingranulate. Ein hoher Gehalt des reaktiven Calciumhydroxids bewirkt schnelle Reaktionen mit SO_2 , aber auch mit CO_2 . Ein großes inneres Porenvolumen begünstigt zudem die Umsatzgeschwindigkeit stärker als eine große innere Oberfläche. Durch den Aufbau der Produktschicht kommt es zu einer Verengung der Poren. Die Reduzierung der Porenquerschnitte ist jedoch nicht geschwindigkeitsbestimmend.

Als bestes der untersuchten Granulate erwies sich das KHG G. Es zeigt in Bezug auf das Schüttungsvolumen ähnlich gute Leistungen wie die Granulate KHG A, KHG B und KHG C. Die geringere Schüttdichte führt aber zur höchsten Umsatzgeschwindigkeit, bezogen auf die Granulatmasse. Die Betriebskosten sind mit dem Granulat KHG G am geringsten, zumal auch die Herstellung durch eine Extrusion einfacher ist als die Granulierung der Kugelgranulate. Durch eine gezielte Verbesserung der wichtigsten Granulateigenschaften kann die Umsatzgeschwindigkeit mit zukünftigen Granulaten weiter gesteigert werden.

Mit einem Simulationsmodell wurden die aus den Versuchsergebnissen gewonnenen Zusammenhänge mathematisch nachgebildet. Ein Porenmodell wurde entwickelt, das die Struktur der Granulate bezüglich des inneren Volumens abbildet. Dabei ist es erforderlich, die Porengrößenverteilung anhand von Porenklassen zu berücksichtigen. Das Simulationsmodell wurde durch die Anpassung der Koeffizienten der Produktschichtdiffusion kalibriert. Damit ist eine Berechnung der Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Zustandsgrößen des Abgases möglich.

Ein CFD-Strömungsmodell wurde erstellt, um die Strömungsgeschwindigkeit und die reagierende Granulatmenge in einem Kaskadenabsorber bestimmen zu können. Durch eine einfache Einteilung der Kaskadengeometrie in eindimensionale Einzelabsorber wird die Berechnung der SO_2 -Absorption in den Kaskadenabsorbern möglich. Auch ein Austrag des Granulats wurde in das Modell implementiert, um den Granulatbedarf zu bestimmen.

Es konnte nachgewiesen werden, dass ein hoher Schwefelgehalt im Kraftstoff zu einem sehr hohen Granulatverbrauch führt. Der Grenzwert von max. 0,1 % Schwefel im Kraftstoff erfordert Abscheidegrade von bis zu 97 %. Um diese zu erreichen, muss das Granulat sehr schnell durch die Anlage bewegt werden.

Das Kaskadenprinzip bewirkt eine parallele Durchströmung der Schüttung. Der Umsatzgrad des Granulats steigt von oben nach unten und damit quer zur Gasströmung. Somit ist die Entschwe-

felungsleistung im unteren, gesättigten Bereich der Anlage entscheidend für den Abscheidegrad. Das Granulat muss auch dort eine hohe Umsatzgeschwindigkeit aufweisen und entsprechend schnell ausgetauscht werden. Mit einer mehrstufigen Anlage ist eine Gasströmung im Gegenstrom zum Granulat erreichbar, wodurch das Problem verringert werden kann. Eine spezifisch große Anlage führt zu längeren Verweilzeiten von Abgas und Granulat und mindert den Granulatbedarf deutlich.

Das Granulat wirkt auch als Partikelfilter und verringert die Rußkonzentration im Abgas um mehr als 90 %. Versuche zeigten, dass es mit SO₂ im Abgas zu einem Abbrand der Rußpartikel bei geringeren Zündtemperaturen kommt. Das Filter regeneriert sich damit kontinuierlich und der Ruß behindert die Entschwefelung nicht.

11.1. Fazit

Grundsätzlich ist das trockene Verfahren zur Entschwefelung von Schiffsabgasen geeignet. Das Prinzip einer durchströmten Schütttschicht in einem Kaskadenabsorber ist einfach und robust, bietet aber ausreichend Flexibilität bei der Erneuerung des Granulats. Die Schadgase werden am Granulat fest gebunden.

Auch die Nutzung eines nachgeschalteten SCR-Katalysators ist mit dem trockenen Verfahren sehr gut möglich. Die SO_x-Konzentrationen, die den Katalysator schädigen, werden reduziert, die Abgastemperaturen aber nicht wesentlich abgesenkt.

Die Anforderungen an die Entschwefelung sind durch die notwendigen Abscheidegrade sehr hoch. In vergleichbaren Stationäranlagen sind die Abscheidegrade für SO₂ deutlich geringer. Damit muss an Bord eine große Granulatmenge bereitgestellt werden und der erzielte Umsatzgrad des Granulats ist relativ gering.

Bei der Auslegung einer Anlage für die trockene Abgasentschwefelung auf Schiffen sind aber die Anlagengröße und der spezifische Granulatbedarf entscheidende Kriterien. In einer räumlich großen Anlage nimmt eine große Menge Granulat an der Entschwefelung teil. In einer kleinen Anlage ist bei gleicher Motorleistung die spezifische Belastung des Granulats deutlich höher, die Absorptionsleistung jedes Einzelpartikels muss entsprechend gesteigert werden.

Mit zunehmender Sättigung des Granulats nimmt die spezifische Umsatzgeschwindigkeit, also die je Granulatmenge und Zeit aufgenommene Schwefelmenge, stetig ab. Somit muss das Granulat in einer kleinen Anlage schneller ausgetauscht werden und der Granulatverbrauch steigt. Die Anlagengröße ist demnach aus ökonomischen Betrachtungen abzuleiten. Eine große Anlage bedeutet eine hohe Investition und ggf. Verlust an Laderaum. Die Betriebskosten für das Granulat werden jedoch reduziert.

Entscheidend ist dabei die Preisdifferenz zwischen Destillatkraftstoffen und schwefelhaltigem Schweröl. Da ein Schweröl mit einem Schwefelgehalt von 3 % keine wesentliche Einsparung gegenüber dem im Jahr 2013 angebotenen Schweröl mit ca. 1 % Schwefel bietet, sollte ein Schweröl mit einem möglichst geringen Schwefelgehalt verwendet werden. Grundsätzlich gilt es, den erforderlichen Abscheidegrad so weit wie möglich zu senken.

Literaturverzeichnis

- [1] INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION: *Amendments to the Annex of the Protocol of 1997 to Amend the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships: Resolution MEPC.176(58): Revised MARPOL Annex VI*. 10. Oktober 2008
- [2] PETROMEDIA LTD.: *Bunkerworld Prices - Latest Prices*. <http://www.bunkerworld.com/prices/>. Version: 03.05.2012
- [3] MEHLMANN, Michael: *Untersuchung der Effektivität von Kalkprodukten für die trockene Rauchgasreinigung*. Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität, Diss., 1988
- [4] GÄNG, Peter: *Die kombinierte Abscheidung von Stäuben und Gasen mit Abreinigungsfiltern bei hohen Temperaturen*, Universität Karlsruhe, Diss., 1990
- [5] KOHLER, Rudolf: *Kinetische und reaktionstechnische Untersuchungen an Modellreaktionen zur trockenen Entschwefelung von Rauchgasen mittels Kalk und Kalkstein bei hohen Temperaturen*, Universität Karlsruhe, Diss., 1982
- [6] SCHUCH, Paul G.: *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Fachgruppe Umwelt/Verkehr*. Bd. 2907: *Trockensorption von Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Schwefeldioxid aus Rauchgasen in einer halbtechnischen Versuchsanlage*. Opladen : Westdt. Verl, 1980. – ISBN 353102907X
- [7] BAUSACH, Marta: *Reactivity of Acid Gas Pollutants with Ca(OH)₂ at low Temperature in the Presence of Water Vapor*. Barcelona, Universitat, Diss., 2005
- [8] NAFFIN, Burkhard: *Einflüsse von Gaszusammensetzung und Temperatur auf das Durchströmungsverhalten von Kalkfilterschichten und die Schwefeldioxidabscheidung*. Dortmund, Universität, Diss., 1998
- [9] VIETMEIER, Jörg: *Zur Abscheidung saurer Schadgase in Schlauchfilteranlagen*. Dortmund, Universität, Diss., 2005
- [10] BALEKDJIAN, Ohannes: *Abscheidung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid an calciumhaltigen Absorbentien*. Karlsruhe, Technische Hochschule, Diss., 1987
- [11] HÜNLICH, Thomas: *Sorptionskinetik von SO₂ aus Verbrennungsabgasen bei niedrigen Temperaturen*. Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität, Diss., 1986

- [12] SCHMITT, Ralf L.: *Simultane trockene Schwefeldioxidsorption und katalytische Stickoxid-Reduktion in einem Wirbelschicht-Reaktor*. Karlsruhe, Technische Hochschule, Diss., 1990
- [13] GOLDSCHMIDT, Klaus: Versuche zur Entschwefelung von Rauchgasen mit Weißkalkhydrat und Dolomitmalkhydrat bei Öl- und Kohlenstaub-Feuerung. In: *Fortschritt-Berichte VDI-Zeitschrift* 6 (1968), Nr. 21
- [14] DOGU, G. ; DOGU, T.: Kinetics of Capture of Sulfur Dioxide and Applications to Flue Gas Desulfurization. In: *Chemical Reactor technology for environmentally safe reactors and products* (1993), S. 467–498
- [15] IRABIEN, Angel ; CORTABITARTE, Fernando ; ORTIZ, Inmaculada: Kinetics of flue gas desulfurization at low temperatures: non-ideal surface adsorption model. In: *Chemical Engineering Science* (1992), Nr. 47, S. 1533–1543
- [16] KARATEPE, Nilgün ; ERSOY-MERICBOYU, Aysegül ; YAVUZ, Reha ; KÜCÜKBAYRAK, Sadriye: Kinetic model for desulphurization at low temperatures using hydrated sorbent. In: *Thermochimica Acta* (1999), Nr. 335, S. 127–134
- [17] RUIZ-ALSOP, Rosa ; ROCHELLE, Gary T. ; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Hrsg.): *Effect of Relative Humidity and Additives on the Reaction of Sulfur Dioxide with Calcium Hydroxide*. 11.1988
- [18] FERNANDEZ, Ignacio ; GAREA, Aurora ; IRABIEN, Angel: SO₂ reaction with Ca(OH)₂ at medium temperatures (300–425 °C): Kinetic behaviour. In: *Chemical Engineering Science* (1998), Nr. 10, S. 1869–1881
- [19] HARTMANN, Miloslav ; TRNKA, Otakar: Reactions between calcium oxide and flue gas containing sulfur dioxide at lower temperatures. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* 39 (1993), Nr. 4, S. 615–624
- [20] MURZIN, D. Y.: Modeling of adsorption and kinetics in catalysis over induced non-uniform surfaces. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1995), Nr. 34, S. 1208–1218
- [21] RODE, H. ; ORLICKI, D. ; HLAVACEK, V.: Reactivity, experimental strategy and reaction rate data evaluation in noncatalytic gas-solid systems. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1994), Nr. 49, S. 4103–4120

- [22] SZEKELY, Julian: *Gas-solid reactions*. New York : Acad. Pr., 1976. – ISBN 0126808503
- [23] RAMACHANDRAN, P. A. ; SMITH, J. M.: Effect of sintering and porosity changes on rates of gas—solid reactions. In: *The Chemical Engineering Journal* (1977), Nr. 14, S. 137–146
- [24] BHATIA, S. K. ; PERLMUTTER, D. D.: The effect of pore structure on fluid-solid reactions: Application to the SO₂-lime reaction. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1981), Nr. 27, S. 226–234
- [25] CHRISTMAN, P.G. ; EDGAR, T.F.: Distributed Pore-Size Model for Sulfation of Limestone. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1983), Nr. 29, S. 388–395
- [26] WHEELER, A.: Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores. In: *Advances in Catalysis* (1951), Nr. 3, S. 249–327
- [27] RIECKMANN, Christina ; DÜREN, Tina ; KEIL, Frerich J.: Interaction of Kinetics and Geometric Structure of Pore Networks in Catalyst Supports - A Percolation Theoretical Approach to Hydrodemetallation. In: *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 25 (1997), S. 137–145
- [28] GAREA, A. ; HERRERA, J. L. ; MARQUES, J. A. ; IRABIEN, A.: Kinetics of dry flue gas desulfurization at low temperatures using Ca(OH)₂: competitive reactions of sulfation and carbonation. In: *Chemical Engineering Science* (2001), Nr. 56, S. 1387–1393
- [29] BHATIA, S. K. ; PERLMUTTER, D. D.: A random pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transport effects. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1981), Nr. 27, S. 247–254
- [30] BORGWARDT, Robert H.: Kinetics of the reaction of sulfur dioxide with calcined limestone. In: *Environmental Science and Technology* (1970), Nr. 4, S. 59–63
- [31] CH'UN-SUNG HO, Shin-Min Shih Chiung-Fang Liu Heng-Mo C. ; LEE, Chung-Da: Kinetics of the Sulfation of Ca(OH)₂ at Low Temperatures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), Nr. 14, S. 3357–3364
- [32] KRAMMER, G. ; BRUNNER, Ch. ; KHINAST, J. ; STAUDINGER, G.: Reaction of Ca(OH)₂ with SO₂ at Low Temperature. In: *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* (1997), Nr. 36, S. 1410–1418

- [33] HSIA, C. ; ST. PIERRE, G. R. ; RAGHUNATHAN, K. ; FAN, L.-S.: Diffusion through CaSO_4 , Formed during the Reaction of CaO with SO_2 and O_2 . In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1993), Nr. 39, S. 698–700
- [34] IZQUIERDO, J. F. ; FITE, C. ; CUNILL, F. ; IBORRA, M. ; TEJERO, J.: Kinetic study of the reaction between sulfur dioxide and calcium hydroxide at low temperature in a fixed-bed reactor. In: *Journal of Hazardous Materials* (2000), Nr. B76, S. 113–123
- [35] KLINGSPOR, Jonas ; KARLSSON, Hans T. ; BJERLE, Ingemar: A kinetic study of the dry SO_2 -limestone reaction at low temperature. In: *Chemical Engineering Communications* (1983), Nr. 22, S. 81–103
- [36] KOCH, Michael: *Reaktionsmechanismen von sauren Gasen mit Kalziumhydroxid: Diplomarbeit*. Technische Universität Graz, 2004
- [37] OGUZ, Hüseyin ; SCHMITT, Ralf L. ; WEISWEILER, Werner: Modellbetrachtungen zur Sorption von SO_2 an CaO unter Verwendung eines CO_2 , NO_x und H_2O enthaltenden Rauchgases. In: *Chemie Ingenieur Technik* (1991), Nr. 63, S. 373–376
- [38] RAMACHANDRAN, P. A. ; DORAISWAMY, L. K.: Modeling of Noncatalytic Gas-Solid Reactions. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1982), Nr. 28, S. 881–900
- [39] SHAABAN, A. F.: Determination of the Kinetic Parameters of the Reaction between SO_2 and CaO using the Thermogravimetric Technique. In: *Thermochimica Acta* (1991), Nr. 180, S. 9–21
- [40] BARDAKCI, Tevfik: Diffusional study of the reaction of sulfur dioxide with reactive porous matrices. In: *Thermochimica Acta* 76 (1984), Nr. 3, S. 287–300
- [41] WEISWEILER, Werner ; ROY, Gopendra: Kinetics of lime-limestone sulfation: review of lime reactivity and sulfation kinetics in the dry limestone desulfurization processes. In: *High Temperatures - High Pressures* (1981), Nr. 13, S. 333–345
- [42] WEN, C. Y. ; ISHIDA, M.: Reaction Rate of Sulfur Dioxide with Particles Containing Calcium Oxide. In: *Environmental Science and Technology* (1973), Nr. 7, S. 703–708
- [43] CHANG, E. Y. ; THODOS, George: Complex Nature of the Sulfation Reaction of Limestones and Dolomites. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1984), Nr. 30, S. 450–457

- [44] CHRISTEN, Daniel S.: *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*. Berlin : Springer, 2005
- [45] KEIL, Frerich J.: Modellierung von heterogen-katalysierten Reaktionen in porösen Medien. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), Nr. 12, S. 2188–2210
- [46] MÖLLER-ERLWEIN, Erwin: *Chemische Reaktionstechnik*. 2. Aufl. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2007. – ISBN 9783835101876
- [47] KEIL, Frerich: *Chemische Reaktionstechnik - Skriptum zur Vorlesung: Teil II/3*. Technische Universität Hamburg-Harburg, 2010
- [48] KEIL, Frerich: *Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*. Berlin : Springer, 1999. – ISBN 3–540–66067–4
- [49] EMIG, Gerhard ; KLEMM, Elias: *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. Fünfte, aktualisierte und ergänzte Auflage. Berlin and Heidelberg : Springer-Verlag, 2005. – ISBN 3–540–23452–7
- [50] KNUDSEN, M.: Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. In: *Annalen der Physik (Leipzig)* 333 (1909), S. 75–130
- [51] BIRD, Robert B. ; STEWART, Warren E. ; LIGHTFOOT, Edwin N.: *Transport phenomena*. 2. New York : J. Wiley, 2007. – ISBN 0–470–11539–4
- [52] BAERNS, Manfred ; RENKEN, Albert ; HOFMANN, Hanns: *Chemische Reaktionstechnik: 41 Tabellen*. 2. durchges. Aufl. Stuttgart and New York : Thieme, 1992. – ISBN 3–13–687502–8
- [53] TECHNISCHE CHEMIE II: *Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik: Teil 2: Stoffübertragung und Wärmeübertragung: Skriptum zur Vorlesung*. http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-18180/TC2_teil2_final.pdf.
Version: 05.11.2007
- [54] DO, Duong D.: *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*. London : Imperial College Press, 1998. – ISBN 1–86094–130–3
- [55] THIELE, E. W.: Relation between catalytic activity and size of particle. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1939), S. 916–920

- [56] HERTWIG, Klaus: *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. München : Oldenbourg, 2010. – ISBN 978-3-486-57798-3
- [57] HAGEN, Jens: *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005 // 2004. – ISBN 352730827X
- [58] RINCON PRATT, Sonia: *Zur Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle*. Kassel, Universität, Diss., 2005
- [59] SING, K. S. W. ; EVERETT, D. H. ; HAUL, R. A. ; MOSCOU, L. ; PIEROTTI, R. A.: International Union of Pure and Applied Sciences. In: *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985), Nr. 603
- [60] GESERICK, Jasmin: *Synthese mesoskopisch organisierter Nanopartikel*. Ulm, Universität, Diss., 2010
- [61] INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION: *2009 Guidelines for Exhaust Gas Cleaning Systems: Resolution MEPC.184(59)*. 17. Juli 2009
- [62] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN ISO 8178-1, Hubkolben-Verbrennungsmotoren Abgasmessung*. 1996
- [63] MAN DIESEL & TURBO: *L+V32/40 Project Guide Four-stroke Diesel Engines*. Augsburg, 2008
- [64] SCHLADÖR, Christoph: *Bericht über Messungen der Abgasemissionen an der DryEGCS-Versuchsanlage auf MS „Timbus“ vom 11. - 25. November 2009: Messbericht*. TU Hamburg-Harburg, 08.12.2009
- [65] ULLMANN, Fritz (Hrsg.) ; BOHNET, Matthias (Hrsg.): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [New York] : Wiley-Interscience, 2002. – ISBN 9783527306732
- [66] CHEN, Guoqing ; GAO, Jianmin ; DU, Quian ; FU, Xiaolin: Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x by Calcium Hydroxide at Low Temperature: Effect of SO₂ Absorption on NO₂ Removal. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 23 (2010), Nr. 49, S. 12140–12147
- [67] LEE, T. K. ; BHATIA, S. K. ; MOHAMED, A. R.: Removal of sulfur dioxide using absorbent synthesized from coal fly ash: Role of oxygen and nitrogen oxide in the desulfurization reaction. In: *Chemical Engineering Science* 12 (2005), Nr. 60, S. 3419–3423

- [68] LI, Y. ; LOH, B. C. ; MATSUSHIMA, N. ; NISHIOKA, M. ; SADAKATA, M.: Chain Reaction Mechanism by NO_x in SO_2 Removal Process. In: *Energy & Fuels* (2002), Nr. 16, S. 155–160
- [69] LIU, Chiung-Fang ; SHIH, Shin-Min: Effects of Flue Gas Components on the Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with SO_2 . In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26 (2006), Nr. 45, S. 8765–8769
- [70] NELLI, Christopher ; ROCHELLE, Gary T.: Nitrogen Dioxide Reaction with Alkaline Solids. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 4 (1996), Nr. 35, S. 999–1005
- [71] ZHANG, Hu ; TONG, Huiling: Simultaneous Removal of SO_2 and NO from Flue Gas with Calcium-Based Sorbent at Low Temperature. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 18 (2006), Nr. 45, S. 6099–6103
- [72] IFA INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: *Gestis-Stoffdatenbank: Calciumnitrat*. [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/c/003880.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/c/003880.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). Version: 17.01.2012
- [73] STEIN, Roman ; WEISWEILER, Werner: Modellversuche zur trockenen Rauchgas-Entschwefelung mit Dolomit und Dolomitkalk im Temperaturbereich von 350 bis 900 °C in einem Wirbelschichtreaktor. In: *Chemie Ingenieur Technik* 58 (2004), Nr. 1, S. 68–69
- [74] ERGUN, Sabri: Fluid Flow through Packed Columns. In: *Chemical Engineering Process* 48 (1952), Nr. 2, S. 89–94
- [75] RODE, H. ; ORLICKI, D. ; HLAVACEK, V.: Noncatalytic Gas-Solid Reactions and Mechanical Stress Generation. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* 41 (1995), Nr. 5, S. 1235–1250
- [76] RODE, H. ; ORLICKI, D. ; HLAVACEK, V.: Reaction Rate Modeling in Noncatalytic Gas-Solid Systems: Species Transport and Mechanical Stress. In: *American Institute of Chemical Engineers Journal* 12 (1995), Nr. 41, S. 2614–2624
- [77] IRABIEN, Angel ; VIGURI, Javier R. ; CORTABITARTE, Fernando ; ORTIZ, Inmaculada: Thermal Dehydration of Calcium Hydroxide. 2. Surface Area Evolution. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1990), Nr. 29, S. 1606–1611

- [78] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Hrsg.): *Proceedings 1st Joint Symposium On Dry SO₂ and Simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies: Fundamental studies of low-temperature sulphur capture by dry calcitic sorbent injection*. 1985
- [79] WANG, Wenlong ; HU, Mingqiang ; MA, Chunyuan: Study on the Effect of CO₂ on the Consumption of Desulfurizing Agent Ca(OH)₂ in Flue Gas Desulfurization. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010), Nr. 3, S. 1444–1449
- [80] LEE, Keat-Teong ; TAN, K. ; DAHLAN, I. ; MOHAMED, A. R.: Development of kinetic model for the reaction between SO₂/NO and coal fly ash/CaO/CaSO₄ sorbent. In: *Fuel* 87 (2008), Nr. 10-11, S. 2223–2228. – ISSN 00162361
- [81] HAUSSER, Frank ; LUCKO, Yuri: *Mathematische Modellierung mit MATLAB*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2011. – ISBN 978–3–8274–2398–6
- [82] PAPASTAVROU, Areti: *Adaptive Finite Element Methoden für Konvektions-Diffusionsprobleme*. Bochum, Universität, Diss., 1998
- [83] TSOTSAS, Evangelos ; SCHLÜNDER, Ernst-Ulrich: Strömungsungleichverteilung und axiale Dispersion in Festbetten. In: *Chemie Ingenieur Technik* 61 (1989), Nr. 3, S. 243–246
- [84] SCHLÜNDER, Ernst-Ulrich ; TSOTSAS, Evangelos: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten: 33 Tabellen*. Stuttgart : Thieme, 1988 (Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen/Verfahrenstechnik). – ISBN 3–13–713001–8
- [85] BRAUER, Heinz ; MEWES, Dieter: *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen*. Aarau : Sauerländer, 1971. – ISBN 3–7941–0008–5
- [86] KABELAC, Stephan: *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang*. 10., bearb. und erw. Aufl. Berlin : Springer, 2006. – ISBN 3540297162–
- [87] KAST, Werner: *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim : VCH, 1988. – ISBN 3–527–26719–0
- [88] DADVAR, Mitra ; SAHIMI, Muhammad: The effective diffusivities in porous media with and without nonlinear reactions. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), Nr. 5, S. 1466–1476. – ISSN 00092509

- [89] SINDRAM, Martin ; PETTIAU, Xavier ; BARTHE, Oliver ; RHEINKALK GMBH, Wülfrath (Hrsg.): *Flue gas treatment in the ceramic industry*. 19.02.2008
- [90] MERKER, Günter ; SCHWARZ, Christian ; STIESCH, Gunnar ; OTTO, Frank: *Verbrennungsmotoren: Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung ; mit 15 Tabellen*. Bd. 3., überarb. und aktualisierte Aufl. Wiesbaden : Teubner, 2006. – ISBN 3–8351–0080–7
- [91] NEEFT, John ; MAKKEE, Michiel ; MOULIJN, Jacob: Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot. In: *The Chemical Engineering Journal* (1996), Nr. 64, S. 295–302
- [92] WINKLER, Bernd: *Granulatproben TUHH*. 19.10.2010
- [93] MOLLENHAUER, Klaus ; TSCHÖKE, Helmut: *Handbuch Dieselmotoren*. 3., neubearbeitete Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – ISBN 978–3–540–72164–2
- [94] FUNK, Alexander: *Untersuchung des SNR-Verfahrens am Dieselmotor*. Hannover, Universität, Diss., 28.01.2001
- [95] GERMANISCHER LLOYD SE: *Partikelmessungen auf MS Timbus*. 2012
- [96] REICHERT, Dirk: *Untersuchungen zur Reaktion von Stickstoffoxiden und Sauerstoff mit Ruß am Katalysator α -Fe₂O₃*. Karlsruhe, Universität, Diss., 04.04.2008
- [97] LEION, Henrik: *Capture of CO₂ from Solid Fuels using Chemical-Looping Combustion and Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling*. Göteborg, Chalmers University of Technology, Diss., 22.10.2008
- [98] MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION: *Mercury Intrusion Porosimetry Theory*. http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Mercury_Porosemitry_Theory_poster_.pdf. Version: 05.07.2012
- [99] BOLWIN, H.: *Untersuchungen zu thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften des quasitermären Systems Cd₃In₂-2k-2lGa₂kTe₃*. Münster, Universität, Diss., 2003
- [100] GIESCHE, Herbert: Mercury Porosimetry: a General (Practical) Overview. In: *Particle & Particle Systems Characterization* (2006), Nr. 23, S. 1–11

Abbildungsverzeichnis

1.1. Chronologischer Verlauf der IMO-Grenzwerte für den Schwefelgehalt im Schiffskraftstoff nach [1]	1
1.2. Kalkhydratgranulat für die Abgasentschwefelung	3
1.3. Kaskadenbauweise eines Absorbers	4
1.4. Schematische Darstellung des Schwindkernmodells nach [9] am Beispiel der Reaktion von SO_2 und CO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$	7
1.5. Kornmodell für die Reaktion eines porösen Feststoffs mit einem Gas nach [22] am Beispiel der Reaktion von SO_2 und CO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$	7
1.6. Einzelporenmodell für die Reaktion von SO_2 und CO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (a) unreaktives Partikel, (b) teilweise verschlossene Pore, (c) verschlossene Pore	8
2.1. Transport des gasförmigen SO_2 zum Partikel und Bildung einer Produktschicht durch chemische Reaktion	12
2.2. Konzentrationsverlauf und Grenzschicht bei einem konvektiven Stofftransport an eine Phasengrenzfläche mit geringerer Oberflächenkonzentration nach [44]	14
2.3. Mechanismen der Diffusion gasförmiger Stoffe in den Poren eines Feststoffs	17
2.4. Konzentrationsverlauf in der Pore eines Feststoffs mit Diffusion und Reaktion	19
2.5. Porennutzungsgrad (hier η_p) in Abhängigkeit von der Partikelgröße [56]	20
2.6. Typischer Verlauf der Konzentration c im Reingas hinter einem Festbettreaktor in Form einer Durchbruchkurve	22
2.7. Verlauf der Konzentration in einem Festbettreaktor, links bei einer schnellen Reaktion, rechts bei überwiegendem Einfluss des Stofftransports nach [58]	22
3.1. Fotografien des KHG A (links, Mitte) und KHG G mit einem Auflichtmikroskop	27
3.2. Bettporosität im Wandbereich eines Festbetts	28
3.3. Verlauf einer BET-Isotherme zur Bestimmung einer monomolekularen Schicht [47]	29
3.4. Kumulativer Verlauf des Porenvolumens einiger Kalkhydratgranulate (links) und einiger Dolomit- und Kalksteingranulate aus der Quecksilber-Druckporosimetrie	30
3.5. Verteilung der Porengröße einiger Kalkhydratgranulate (links) und einiger Dolomit- und Kalksteingranulate in der differentiellen Darstellung	30
3.6. Stickstoffsorption bis zur Sättigung zur Bestimmung des Porenvolumens [47]	31

3.7.	Stickstoffisotherme zur Bestimmung der Gesamtoberfläche für das Hydratgranulat A, rechts der Bereich $p/p_0 > 0,85$ im Detail	31
3.8.	Einteilung von Sorptionsisothermen nach IUPAC [59]	31
3.9.	Ableitung der Porenform aus der Form der Hystereseschleife der Isothermen [60]	32
4.1.	Gleichgewichtsbetrachtung von Calciumcarbonat in einer Atmosphäre aus Abgas mit CO_2 und H_2O bei steigender Temperatur	38
4.2.	Anteil von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Luft mit 6 % H_2O bei steigender Temperatur (links) und Dehydratisierung als Gleichgewichtsreaktion in Luft, abhängig von der Temperatur für verschiedene Wasserdampfgehalte	39
4.3.	Dehydratisierung von Calciumhydroxid und Kalzinierung von Calciumcarbonat als Gleichgewichtsreaktion in Abgas mit CO_2 und H_2O bei steigender Temperatur	40
4.4.	Gleichgewichtsdigramm für die Reaktion von SO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in einer Atmosphäre aus Abgas mit 6 % H_2O bei einer Temperatur von 350°C und steigendem Sauerstoffgehalt (links) sowie für die Reaktion von SO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei steigendem Schwefeldioxid-Gehalt	42
4.5.	Gleichgewichtsdigramm für die Reaktion von SO_2 , SO_3 , CO und CO_2 mit steigendem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt (links) und für die Reaktion von SO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 in einer Atmosphäre aus Abgas mit 6 % CO_2 und 6 % H_2O bei steigender Temperatur	43
4.6.	Gleichgewichtsdigramm für die Reaktion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 mit SO_2 und NO_2 in einer Atmosphäre aus Abgas mit 6 % CO_2 und 6 % H_2O bei steigender Temperatur (links) und für die Reaktion von NO , NO_2 , SO_2 und SO_3 in einer Atmosphäre aus Abgas mit 6 % CO_2 und 6 % H_2O	44
5.1.	Der Zellulosefrachter MS „Timbus“ im Nord-Ostsee-Kanal	49
5.2.	Installierte Abgasentschwefelungsanlage in 20ft-Containern auf MS „Timbus“	50
5.3.	Prinzipskizze des zweistufigen Absorbers auf MS „Timbus“	51
5.4.	SO_2 -Konzentration (links) und CO_2 -Konzentration im Roh- und Reingas der Versuchsanlage	52
5.5.	CO -Konzentration (links) und NO_x -Konzentration im Roh- und Reingas der Versuchsanlage	52
5.6.	O_2 -Konzentration (links) und Verlauf der Temperaturen im Roh- und Reingas der Versuchsanlage	53
5.7.	SO_2 -Konzentrationen im Rohgas und im Reingas bei einer Steigerung des SO_2 -Dosierdrucks (links) sowie absolute und relative SO_2 -Reduzierung über der Rohgaskonzentration	53

5.8. Abgastemperaturen im Roh- und Reingas sowie in der Umlenkhaube	55
5.9. Verlauf des Schwefelgehalts im Kraftstoff und des äquivalenten Schwefelgehalts im Reingas als Durchbruchskurve des zweistufigen Absorbers	55
5.10. Vergleich der Strömung durch die zwei- (links) und einstufige Versuchsanlage .	57
5.11. Verlauf der SO ₂ -Konzentration im einstufigen Betrieb	57
5.12. Verlauf der CO ₂ -Konzentration im einstufigen Betrieb (links) und über der mittleren Temperatur	58
5.13. Verlauf der NO-Konzentration und der mittleren Temperatur im einstufigen Betrieb	59
5.14. SO ₂ - und CO ₂ -Konzentration über der Netto-Betriebszeit im einstufigen Betrieb	59
6.1. Prinzipskizze des Prüfstandaufbaus an der TUHH	62
6.2. Kaskadenabsorber für den Prüfstand	63
6.3. Zylinderabsorber für den Prüfstand als Zeichnung (links) und im eingebauten Zustand	64
6.4. EDEM-Modell des Zylinderabsorbers gefüllt mit Granulat (links) und das Resultat der CFD-Simulation	65
6.5. Verlauf der SO ₂ -Konzentration in einem Versuch mit KHG A bei 350 °C	66
6.6. Messunsicherheit bei der Messung der SO ₂ -Konzentration (links) und bei der Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit	68
7.1. Ausschnitt aus einem Kaskadensystem als Geometrie eines CFD-Modells	71
7.2. Ausschnitt aus dem vernetzten Modell	72
7.3. Verlauf der Strömung in den Eintrittskaskaden und in der Schüttung	73
7.4. Verlauf der Strömung in der Schüttung und Detail der Strömung an der Eintrittskante der Austrittskaskade	74
7.5. Granulatschicht mit Schüttwinkel unter der Austrittskaskade vor (links) und nach einer Durchströmung oberhalb der Lockerungsgeschwindigkeit	74
7.6. Verlauf der Strömungsgeschwindigkeiten zwischen den oberhalb und unterhalb angeordneten Eintrittskaskaden und der Austrittskaskade in der Schüttung	75
7.7. Durchströmte Breite zwischen den oberhalb und unterhalb angeordneten Eintrittskaskaden und der Austrittskaskade in der Schüttung	75
8.1. Temperaturabhängigkeit der Stofftransportschritte	79
8.2. Verlauf der gemessenen SO ₂ -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen .	79
8.3. Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit bei 350 °C	80

8.4. Umsatzgeschwindigkeit bei einem Umsatzgrad von 10 % (links) und absorbierte SO ₂ -Menge bis zum Unterschreiten der Mindestumsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen	80
8.5. Verlauf der Temperatur und der SO ₂ -Konzentration bei einem Versuch zur Temperatursteigerung (links) und Verlauf der SO ₂ -Konzentration bei steigender Temperatur für verschiedene H ₂ O-Konzentrationen	81
8.6. Verlauf der SO ₂ -Konzentration bei steigender Temperatur für verschiedene Hydratgranulate (links) und Carbonatgranulate	82
8.7. Maximale Umsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen (links) und Umsatzgeschwindigkeit bei einem Umsatzgrad von 4 % in der Arrhenius-Darstellung	83
8.8. Die Umsatzgeschwindigkeiten bei verschiedenen Umsatzgraden, normiert auf u bei 200 °C	84
8.9. Gemessene und fortgeführte Summenkurven für SO ₂ bei verschiedenen Temperaturen	84
8.10. Relative Masse von Granulatproben nach 60 Minuten im stickstoffgespülten Muffelofen bei verschiedenen Temperaturen (links) und relative Masse von Granulatproben bei einer Dehydratisierung bei 400 °C	86
8.11. Porenvolumen über der Porenweite für das KHG A als Frischmaterial und nach einer Dehydratisierung bei 580 °C	87
8.12. SO ₂ -Konzentration im Reingas bei einer Granulattemperatur von 320 °C mit verschiedenen Wasserdampfgehalten	89
8.13. Verlauf der SO ₂ -Konzentration beim Versuch mit Kalkhydratgranulat A mit verschiedenen Füllmengen im Zylinderabsorber	90
8.14. Bestimmung der Reaktionsordnung für verschiedene Umsatzgrade (links) und Vergleich der Umsatzgeschwindigkeit mit verschiedenen SO ₂ -Konzentrationen	91
8.15. Verlauf der CO ₂ -Konzentration bei einem Versuch mit KHG A (links) und der Umsatzgeschwindigkeit für CO ₂ über dem Umsatzgrad bzgl. CO ₂	93
8.16. Bildung einer Produktschicht aus CaSO ₄ und CaCO ₃ bei der Reaktion mit SO ₂ und CO ₂	93
8.17. Verlauf der SO ₂ -Konzentration ohne zusätzliches CO ₂ und mit 1,3 % CO ₂ (links) und Verlauf der CO ₂ -Konzentration ohne SO ₂ und mit 780 ppm SO ₂	94
8.18. Einfluss der CO ₂ -Konzentration auf die gebundene SO ₂ -Menge	94
8.19. Verlauf der Konzentrationen von SO ₂ und NO _x bei einer Zudosierung von NO ₂ (links) und bei einem Versuch zur NO _x -Abscheidung	96
8.20. Vergleich der SO ₂ -Konzentration mit 300 ppm NO _x und ohne NO _x im Gas	97

8.21. Gemessene SO ₂ -Konzentrationen am Versuchsbeginn für alle Hydratgranulate	99
8.22. Gemessene SO ₂ -Konzentrationen am Versuchsbeginn für alle Dolomitmalk- und Kalksteingranulate	100
8.23. Umsatzgeschwindigkeit über dem Umsatzgrad der Kalkhydratgranulate	100
8.24. Umsatzgeschwindigkeit mit Bezug auf die Granulatmasse bei 240°C für die Kalkhydratgranulate A, B und G	101
8.25. CO ₂ -Konzentration für die Kalkhydratgranulate während der ersten Minuten der Versuche mit CO ₂ -Eindüsung	104
8.26. Verlauf der Umsatzgeschwindigkeiten für SO ₂ über dem Umsatzgrad aus Ver- suchsreihe 3 für einige Granulate	104
8.27. SO ₂ -Menge und Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Hydratgranulate bei 350°C über dem Hydratgehalt	105
8.28. SO ₂ -Menge und Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Hydratgranulate bei 350°C über der inneren Oberfläche (links) und bei 240°C über der inneren Oberfläche	106
8.29. SO ₂ -Menge und Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Hydratgranulate bei 350°C über dem Porenvolumen (links) und über der Kornporosität	106
8.30. SO ₂ -Menge und Umsatzgeschwindigkeit für verschiedene Hydratgranulate bei 350°C über der mittleren Porenweite (links) und über dem Porenweitenbereich, in dem 80 % des Porenvolumens liegen	107
8.31. Abhängigkeit der inneren Oberfläche und des Porenvolumens von der mittleren Porenweite der Hydratgranulate	107
8.32. Verlauf der SO ₂ -Konzentration bei den Versuchen zur Änderung des Porensys- tems	109
8.33. Porenvolumen über der Porenweite für Granulate (KHG A) aus verschiedenen Versuchen im Zylinderabsorber (links) und aus Versuchen im Rundabsorber so- wie in der Versuchsanlage	109
8.34. Innere Oberfläche und Porenvolumen über dem Umsatzgrad für Granulate (KHG A) aus verschiedenen Versuchen	110
9.1. Modell eines Schüttschichtabsorbers	114
9.2. Stoffströme über die Grenzen eines Volumenelementes und adsorbierter Stoff- strom	115
9.3. Einteilung der Strömungskanäle zwischen den Partikeln in Kernzone und Rand- zone	117
9.4. Stoffübergang zum Partikel und Diffusion in das Porensystem	123
9.5. Diffusion im Porensystem, in der Produktschicht und Reaktion am reaktiven Kern	125

9.6. Aufbau der Produktschicht aus CaSO_4 und CaCO_3 in einer Pore bei der Reaktion von SO_2 und CO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$	127
9.7. Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten für eine Produktschicht aus CaSO_4 und CaCO_3	128
9.8. Struktur des Simulationsmodells zur Berechnung der Absorption von SO_2 und CO_2 an Kalkgranulat in einem Schüttschichtabsorber	130
9.9. Einige Porenklassen für das Granulat KHG A in einer differentiellen (links) und kumulativen Darstellung des Porenvolumens	131
9.10. Vergleich von Messung und Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C	133
9.11. 3D-Darstellung der SO_2 -Konzentration im Zylinderabsorber	134
9.12. Verlauf des Umsatzgrades im Eintritt ($n=1$) und Austritt ($n=N$) des Absorbers sowie als Mittelwert (links) und Änderung der Porendurchmesser im ersten Volumenelement aus der Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C	134
9.13. Änderung des gesamten Porenvolumens aus der Simulationsrechnung für KHG A und aus Prüfstandmessungen	135
9.14. Vergleich von Messung und Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei verschiedenen Temperaturen (links) und und verschiedenen CO_2 -Konzentrationen	135
9.15. Vergleich von Messung und Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 330°C und verschiedenen CO_2 -Konzentrationen	136
9.16. Wege des Abgases und des Granulats durch den Kaskadenabsorber und eindimensionale Ersatzmodelle	137
9.17. Berechnung des Granulataustrags durch Verschiebung des Umsatzgrades in übereinander angeordneten Volumenelementen	138
9.18. Vergleich der SO_2 -Konzentrationen aus Messung und Rechnung für den einstufigen Kaskadenabsorber	139
9.19. Vergleich der CO_2 -Konzentrationen aus Messung und Rechnung für den einstufigen Kaskadenabsorber	139
9.20. Vergleich der SO_2 -Konzentrationen aus Rechnung und Messung in der Umlenkhaube zwischen den Stufen	140
9.21. Verlauf der SO_2 -Konzentration hinter einem Kaskadenabsorber ohne Granulataustrag, bei einem Granulataustrag von $0,9\text{ kg/h}$ sowie der Umsatzgrad am Austritt aus dem Kaskadensystem mit Granulataustrag	141

9.22. Granulataustrag und Umsatzgrad für verschiedene Abscheidegrade bei 350°C und einem Schwefelgehalt von 1 %	142
9.23. Granulataustrag und Umsatzgrad für verschiedene Abscheidegrade bei 350°C und einem Schwefelgehalt von 3 %	142
9.24. Notwendiger Granulataustrag zum Erreichen des IMO-Grenzwerts von 0,1 % Schwefel mit verschiedenen Schwefelgehalten im Kraftstoff	143
9.25. Vergleich der Austragsmenge der Versuchsanlage mit einer um 50 % größeren Anlage	144
9.26. Nummerierung der Einzelabsorber in dem Kaskadensystem	144
9.27. Verlauf der SO ₂ -Konzentrationen aus fünf Einzelabsorbern im Kaskadensystem und der Gesamtkonzentration hinter der Anlage	145
10.1. Rußgehalt im Abgas bei etwa 75 % der Nennleistung (23 Messungen)	151
10.2. Granulatprobe aus der Versuchsanlage auf MS „Timbus“ nach der Aufzeichnung der Durchbruchskurve	151
10.3. CO-Konzentration vor und hinter der Versuchsanlage nach 200 Stunden Betriebszeit	152
10.4. Fließbild der Prüfstandanlage mit Dieselmotor „Hatz 4L40“	153
10.5. Verlauf der Filter Smoke Number hinter dem Absorber	153
10.6. Verlauf der SO ₂ - und CO ₂ -Konzentration mit Motorabgas	154
10.7. Verlauf der NO _x -Konzentrationen mit Motorabgas	154
10.8. Verlauf der CO-Konzentrationen mit Motorabgas	154
10.9. Verlauf der CO-Konzentrationen mit wechselnder SO ₂ -Konzentration	155
A.1. Verlauf der SO ₂ -Konzentration aus der Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C mit Variation des Diffusionskoeffizienten in der Produktschicht (links) und ohne Anpassung des Diffusionskoeffizienten	183
A.2. Verlauf der SO ₂ -Konzentration aus der Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C mit Variation der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (links) und mit Variation des Porenvolumens	184
A.3. Verlauf der SO ₂ -Konzentration aus der Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C mit Variation des Verhältnisses von Porenlänge zu -durchmesser (links) und mit Variation der Zeitschrittweite	185
B.1. Prinzipskizze und Probenhalter des Penetrometer zur Quecksilberdruckporosimetrie [98]	187

B.2. Vergleich des Porenvolumens aus der Stickstoffsorption und Quecksilber- Druckporosimetrie für Kalkhydratgranulat A	188
B.3. Schematischer Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers [99]	188
B.4. Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für das Kalkhydratgranulat A	190
B.5. Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für das Kalkhydratgranulat B	191
B.6. Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für das Dolomitkalkhydrat H	192
B.7. Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für das Kalksteingranulat L	193

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m^2
A	Affinität einer Reaktion	-
Bo	Bodenstein-Zahl	-
C	Konstante	
Co	Courant-Kriterium	-
D	Diffusionskoeffizient, Dispersionskoeffizient	m/s
E	Aktivierungsenergie	J/mol
G	Gibbs-Enthalpie	J/mol
H	Aktivierungsenergie Adsorption	J/mol
H	Enthalpie	J/mol
H	Höhe	m
J	Stoffstromdichte	$mol/(m^2 s)$
K	Konstante	-
K_p	Gleichgewichtskonstante	-
Kn	Knudsen-Zahl	-
L	Länge	m
L	Luftbedarf	-
M	Molare Masse	g/mol
N	Anzahl Elemente	-
N_A	Avogadro-Konstante	$1/mol$
Ne	Neumann-Kriterium	-
Pe	Péclet-Zahl	-
R	Gaskonstante	$J/(mol K)$
Re	Reynolds-Zahl	-
S	Entropie	J/K
Sc	Schmidt-Zahl	-
Sh	Sherwood-Zahl	-
T	Temperatur	$K, °C$

Symbol	Bedeutung	Einheit
U	Umsatzgrad	-
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
c	Konzentration	ppm, Vol.-%, mg/m^3
c	Kohlenstoffgehalt	Gew.-%
d	Durchmesser	m
f	Funktion	div.
h	Wasserstoffgehalt	Gew.-%
h	Dicke	m
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	l/s
k	Faktor	-
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol
n	Laufzahl Elemente	-
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol/s
o	Sauerstoffgehalt	Gew.-%
p	Druck	N/m^2 , bar
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$mol/(m^3 s)$
s	Schwefelgehalt	Gew.-%
t	Zeit	s
u	Umsatzgeschwindigkeit	$mol/(m^3 h ppm)$
w	Geschwindigkeit	m/s
x	Koordinatenrichtung entlang Pore	m
x	Fehler	div.
y	Fehler	div.
y	Koeffizient	-
z	Lauflänge entlang Absorber	m

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
Φ	Thiele-Modul	-
Λ	freie Weglänge	m

Symbol	Bedeutung	Einheit
Ω	Kollisionsintegral	-
α	Volumenverhältnis	-
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
ε	Porosität	-
ε	Kraftkonstante	-
φ	Exponent	-
η	Nutzungsgrad	-
λ	Luftverhältnis	-
ν	Viskosität	m ² /s
ν	Abscheidegrad	-
ν	molares Volumen	m ³ /mol
π	Kreiszahl	
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Kraftkonstante	
τ	Tortuosität	-
ψ	Permeabilität	-
ξ	Durchmesser Verhältnis	

Indizes

Symbol	Bedeutung
0	Basiswert, Leerrohr, Rohgas
1	Kernzone, Reingas
1, 2	Stoffe
2	Randzone
A, B, C	Stoffe
Abgas	Abgas
A	Aktivierung
ad	adsorbiert
ax	axial
B	Bildung
C	Kapillar
c	konzentrationsabhängig

Symbol	Bedeutung
D	Durchbruch
Diff	Diffusion
Disp	Dispersion
E	Edukt
eff	effektiv
Fest	Feststoff
Festbett	Festbett
G	Gas
Gesamt	Gesamt
GS	Grenzschicht
h	halb, hydraulisch
<i>i</i>	Zählvariable
K	Kern
Konv	Konvektion
Kugel	Kugel
Leer	Leervolumen
lam	laminar
n,m	Reaktionsordnungen
m	massenbezogen
max	maximal
min	mindest
M	molar
m	Molekül
P	Partikel, Produkt
Par	Partikel
Pore	Pore
PS	Produktschicht
q	Querschnitt
R	Reaktion
r	reagiert, Rohr
S	Sättigung
turb	turbulent
v	volumenbezogen
∞	effektiv

A. Sensitivitätsanalyse zum Simulationsmodell

Die Bestimmung der Parameter für die Simulationsrechnung erfolgte durch eine Anpassung der Rechenergebnisse an Messwerte. Da die Messwerte mit Unsicherheiten behaftet sind, werden die Einflüsse der Parameter in einer Sensitivitätsanalyse aufgezeigt.

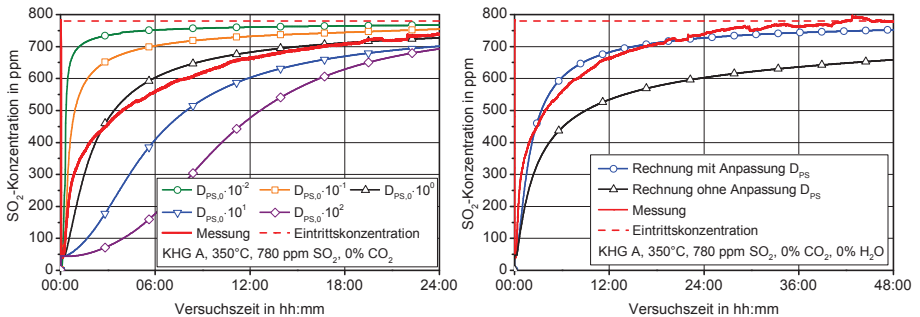


Abbildung A.1. – Verlauf der SO_2 -Konzentration aus der Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C mit Variation des Diffusionskoeffizienten in der Produktschicht (links) und ohne Anpassung des Diffusionskoeffizienten

Abbildung A.1 (links) zeigt den Verlauf der berechneten SO_2 -Konzentration mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten in der Produktschicht. Der Koeffizient wurde dazu um Zehnerpotenzen variiert. Es ist zu erkennen, dass die Größe des Diffusionskoeffizienten in der Anfangsphase der Absorption eine große Rolle spielt. Ein hoher Koeffizient bewirkt einen großen Stoffstrom und damit eine geringere SO_2 -Konzentration. Zum Ende des betrachteten Zeitraums relativiert sich der Unterschied, da die Reduzierung der SO_2 -Konzentration gering ist.

Durch die Anpassung des Diffusionskoeffizienten mit der Schichtdicke wird die gebundene Stoffmenge bei höheren Umsatzgraden reduziert. In Abbildung A.1 (rechts) erfolgt ein Vergleich der berechneten Verläufe mit Anpassung und ohne den exponentiellen Term mit einem Faktor P_{CaSO_4} . Ohne die Anpassung, durch die der Diffusionskoeffizient deutlich verringert wird, fällt die Umsatzgeschwindigkeit höher aus. Die berechneten SO_2 -Konzentrationen sind stets deutlich geringer als die Ergebnisse der Messung. In Abbildung A.2 (links) sind die SO_2 -Konzentrationsverläufe mit verschiedenen Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit auf der reaktiven Oberfläche dargestellt. Eine kleine Reaktionsgeschwindigkeit führt zu sehr schnellen Anstiegen der Konzentration. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit hoch, wird die Umsatzgeschwindigkeit zunächst überschätzt.

Es wird deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur in der Anfangsphase der Versuche eine Rolle spielt. Recht schnell wird die Umsatzgeschwindigkeit von der Diffusion durch die Produktschicht bestimmt. Außerdem führt die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit nur so lange zu einer hohen Umsatzgeschwindigkeit, bis die Stoffmenge durch den Stoffübergang zum Partikel begrenzt wird. Bei dem gezeigten Verlauf mit $k_r \cdot 10^1$ ist dies bereits der Fall.

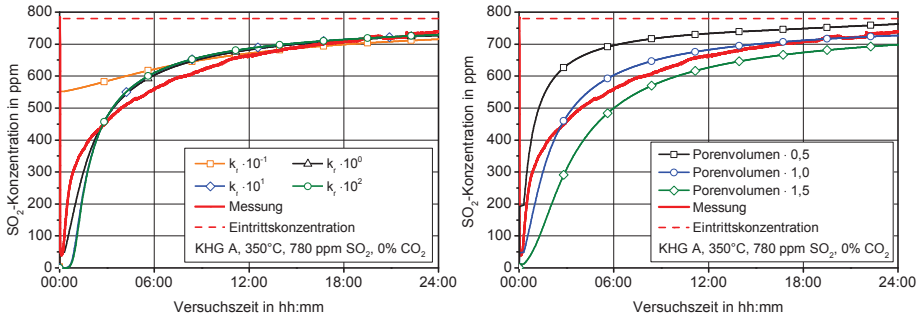


Abbildung A.2. – Verlauf der SO₂-Konzentration aus der Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C mit Variation der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (links) und mit Variation des Porenvolumens

Das Porenvolumen wurde mit der Quecksilber-Druckporosimetrie bestimmt und in Porenklassen aufgeteilt. Bei der Simulationsrechnung wird davon ausgegangen, dass das gesamte Porenvolumen für die SO₂-Absorption verfügbar ist. Der Einfluss des Porenvolumens wird in Abbildung A.2 (rechts) durch eine Variation dargestellt.

Ein um 50 % größeres Porenvolumen führt zu einem deutlich langsameren Anstieg der SO₂-Konzentration. Das Volumen bestimmt direkt die Anzahl der Poren jeder Klasse. Somit wird bei gleichen Porenabmessungen insgesamt eine proportional größere Stoffmenge absorbiert. Mit einem kleineren Porenvolumen erfolgt die Sättigung entsprechend schneller. Es wurde gezeigt, dass das Verhältnis von Porenlänge zu -durchmesser nach [47] für die hier untersuchten sehr großen Partikel zu sehr langen Poren führt. In Abbildung A.3 (links) ist zu sehen, dass die SO₂-Konzentration bei langen Poren sehr schnell ansteigt. Ein großes Verhältnis von Porenlänge zu -durchmesser führt zu einem geringen Porennutzungsgrad und damit einer geringen Umsatzgeschwindigkeit.

Die Umsatzgeschwindigkeit kann allerdings nicht durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit oder einen großen Diffusionskoeffizienten in der Produktschicht verbessert werden. Der Thiele-Modul wird bei einem großen Stoffstrom an der Porenwand lediglich noch größer und der Porennutzungsgrad entsprechend kleiner. Mit der Wahl eines Verhältnisses von Porenlänge zu

-durchmesser von 10% des Wertes aus Gleichung 9.22 wird die Umsatzgeschwindigkeit zu Anfang gut abgebildet. Im späteren Verlauf der Absorption gleichen sich die Verläufe an.

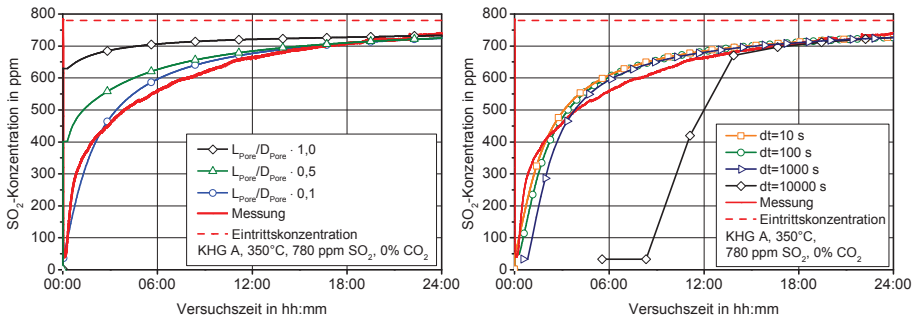


Abbildung A.3. – Verlauf der SO_2 -Konzentration aus der Simulationsrechnung für KHG A im Zylinderabsorber bei 350°C mit Variation des Verhältnisses von Porenlänge zu -durchmesser (links) und mit Variation der Zeitschrittweite

Eine wichtige Größe bei der Simulationsrechnung ist die Zeitschrittweite dt . Die Zeitschrittweite soll groß sein, um den Rechenaufwand gering zu halten. Die numerische Lösung darf jedoch durch die Wahl einer zu großen Zeitschrittweite nicht verfälscht werden. In Abbildung A.3 (rechts) sind Ergebnisse bei verschiedenen Zeitschrittweiten dargestellt. Bis zu einer Schrittweite von 100 s zeigt sich kein Einfluss auf die Ergebnisse der Simulationsrechnung, die Stabilitätskriterien nach Gleichung 9.6 werden jedoch bei großen Weiten nicht eingehalten.

B. Beschreibung der Laboranalysen

B.1. Beschreibung der Quecksilber-Druckporosimetrie

Mit Hilfe der Quecksilber-Druckporosimetrie können Porenvolumen und innere Oberfläche von porösen Feststoffen bestimmt werden. Das Quecksilber als nicht-benetzende Flüssigkeit dringt nur unter Druck in ein poröses System ein. Je höher der Druck ist, desto feinere Poren werden vom Quecksilber gefüllt.

Mit der Methode können neben der Porenweitenverteilung auch das Porenvolumen, die Porosität und die innere Oberfläche bestimmt werden. Auch Aussagen über die Partikeldichte und die Skelettdichte, also die Dichte des festen Materials, sind möglich. Messbar ist der Porenweitenbereich von etwa 3,5 nm bis 500 μm , abhängig vom verfügbaren Druckspektrum [100].

Zu beachten ist aber, dass die Porenform bei dieser Methode nicht bestimmt wird. Gemessen wird nur der Eintrittsquerschnitt einer Pore, nicht jedoch eine innere Querschnittserweiterung. Auch verzweigte Poren, verschlossene Poren oder durchgängige Poren werden nicht erfasst. Damit ist das mit der Quecksilber-Druckporosimetrie bestimmte Porenvolumen stets kleiner als das mit optischen Verfahren ermittelte Volumen.

Abbildung B.1 zeigt das Prinzip der Quecksilber-Druckporosimetrie und den Probenhalter. Die Granulatproben wurden vor der Messung bei 105 °C getrocknet. In Abbildung B.2 ist ein Vergleich des Porenvolumens für das KHG A aus der Quecksilber-Druckporosimetrie und einer BET-Messung mit Stickstoff dargestellt.

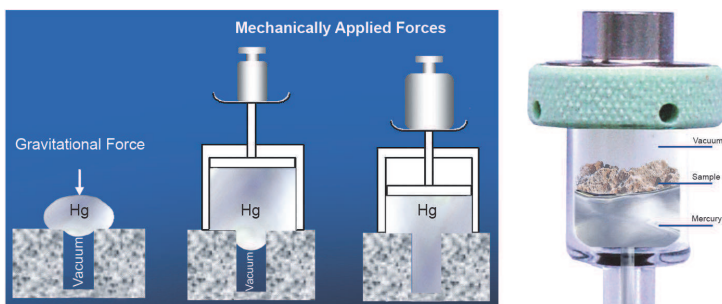


Abbildung B.1. – Prinzipskizze und Probenhalter des Penetrometer zur Quecksilberdruckporosimetrie [98]

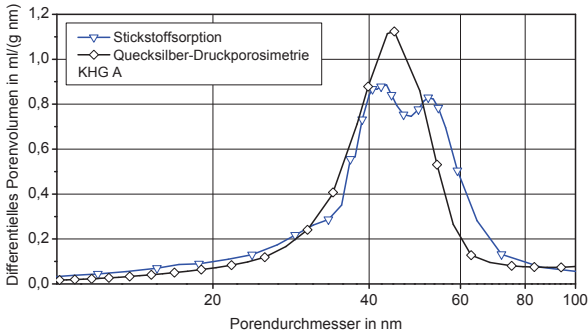


Abbildung B.2. – Vergleich des Porenvolumens aus der Stickstoffsorption und Quecksilber-Druckporosimetrie für Kalkhydratgranulat A

B.2. Beschreibung der Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie kann über eine Phasenanalyse Auskünfte über die Struktur von kristallinen Werkstoffen liefern und wird daher zur Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung eines Granulates eingesetzt [99]. Je nach Aufgabenstellung bzw. zu untersuchenden Materialien werden Co- und Cu-Strahlung in der Bragg-Brentano-Geometrie eingesetzt. Die Probe wird dabei in einem flachen Probenkörper mit Röntgenstrahlung bestrahlt und beugt diese nach dem in Abbildung B.3 gezeigten Aufbau.

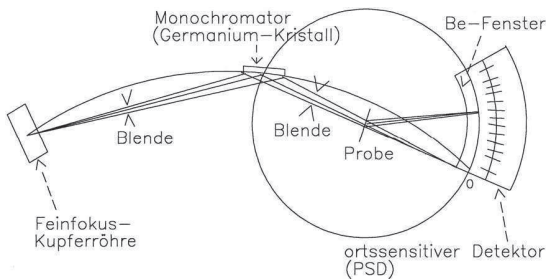


Abbildung B.3. – Schematischer Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers [99]

Die Strahlung wird zur Messung entweder vor oder hinter dem Probenkörper über einen Monochromator (z.B. Germanium-Kristall) in monochromatische Strahlung umgewandelt. Jedes Element hat dabei eine spezifische Beugungscharakteristik, daher lassen sich bei bestimmten Beugungswinkeln deutlich erhöhte Strahlungsintensitäten ausmachen. Über eine Datenbank verschiedener Beugungscharakteristiken lassen sich Elemente einer Probe eindeutig identifizieren. Je höher dabei die Ausschläge an den für dieses Element charakteristischen Beugungs-

winkeln, desto höher ist der Gehalt dieses Elementes. Da einzelne Ausschläge durch destruktive Interferenzen geschwächt bzw. durch Überlagerung zweier charakteristischer Beugungswinkel verstärkt werden können, ist es vorteilhaft, möglichst viele charakteristische Beugungswinkel zu betrachten.

Die einfache Röntgenpulverdiffraktometrie liefert dabei lediglich eine qualitative Analyse, durch die die quantitativen Zusammensetzungen lediglich grob abgeschätzt werden können. Die Ergebnisse der Analysen zeigen die Abbildungen B.4, B.5, B.6 und B.7. Es ist zu erkennen, dass die deutlichen „Peaks“ auf einen hohen Hydratanteil bei den Kalkhydratgranulaten A und B hindeuten. Beim Dolomitkalkhydrat sind neben den Calciumverbindungen auch Magnesiumoxid und -hydroxid vorhanden. Das Kalksteingranulat L besteht dagegen fast vollständig aus CaCO_3 , weist aber auch geringe Mengen von Dolomitverbindungen und Calciumoxid und -hydroxid auf.

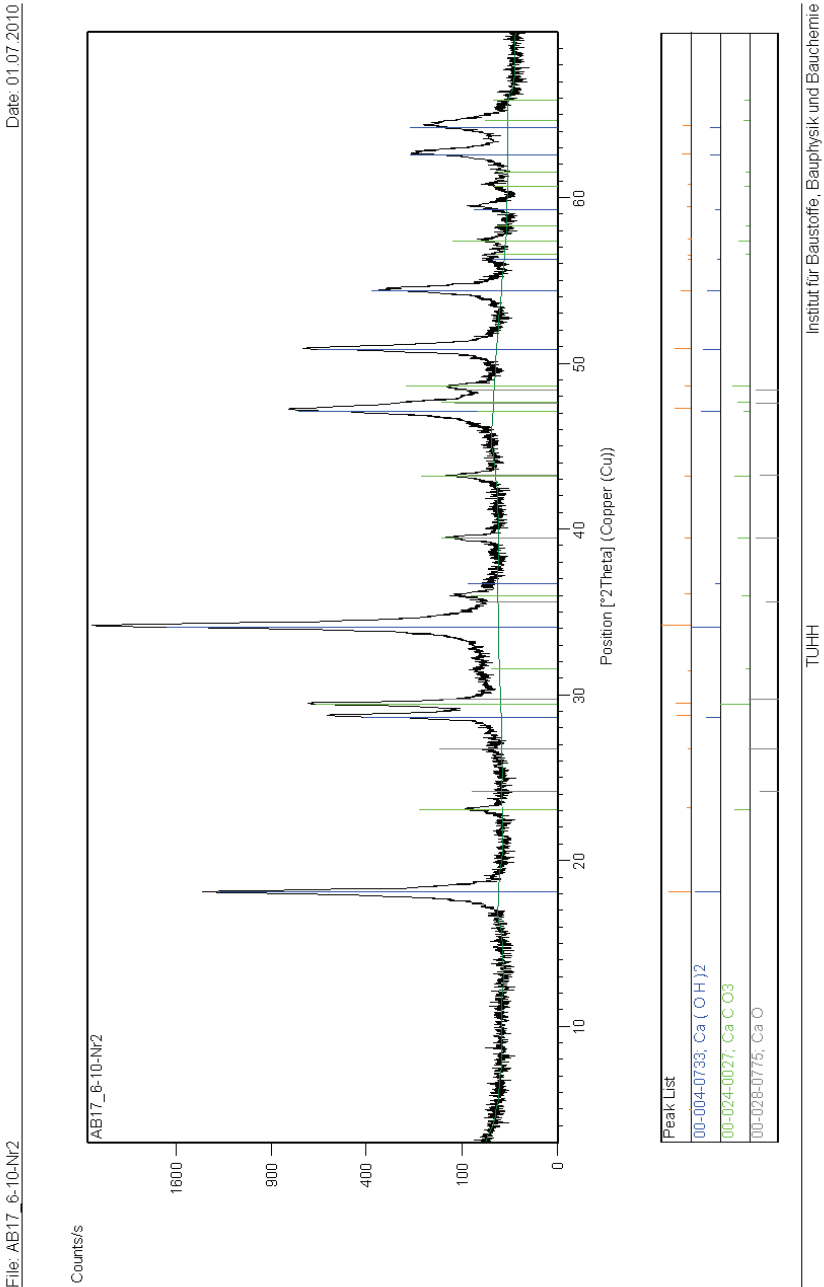


Abbildung B.4. – Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für das Kalkhydratgranulat A

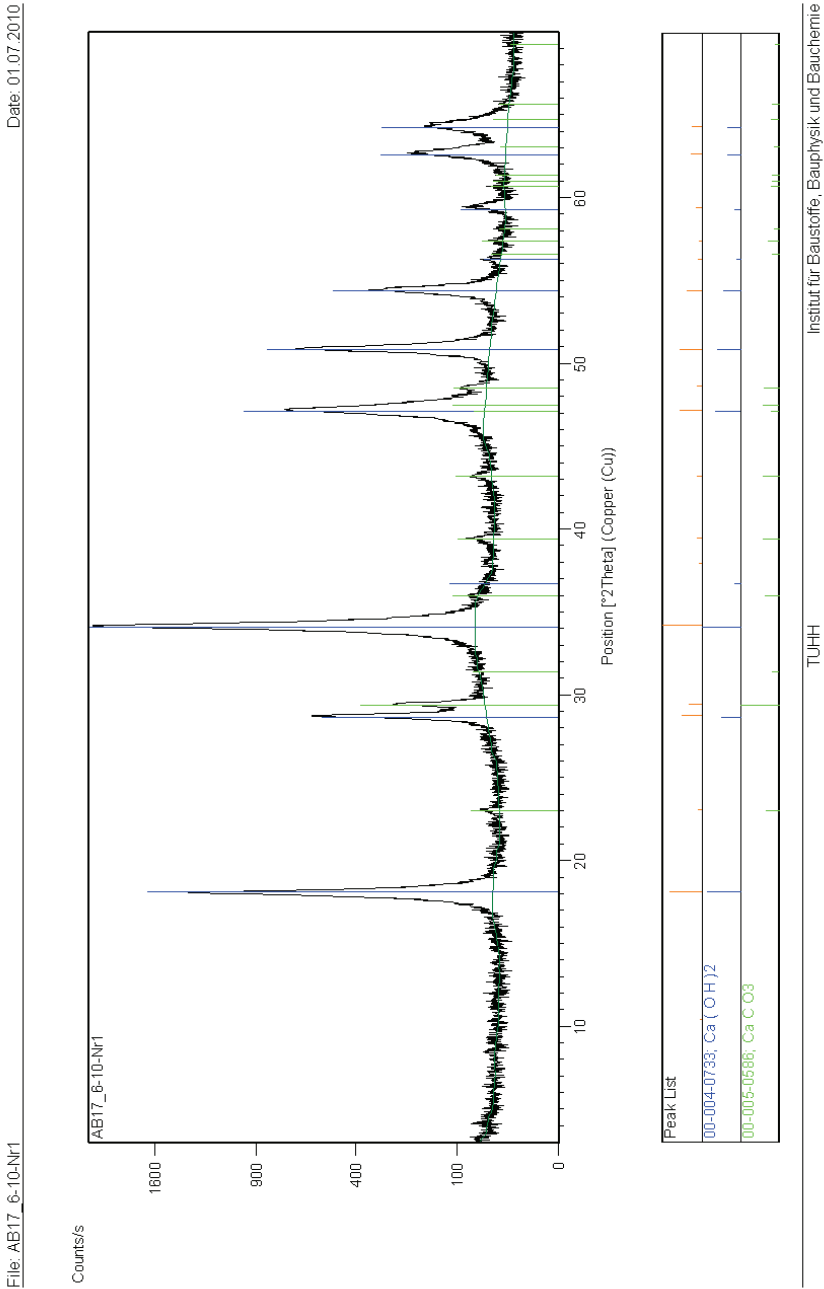


Abbildung B.5. – Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für das Kalkhydratgranulat B

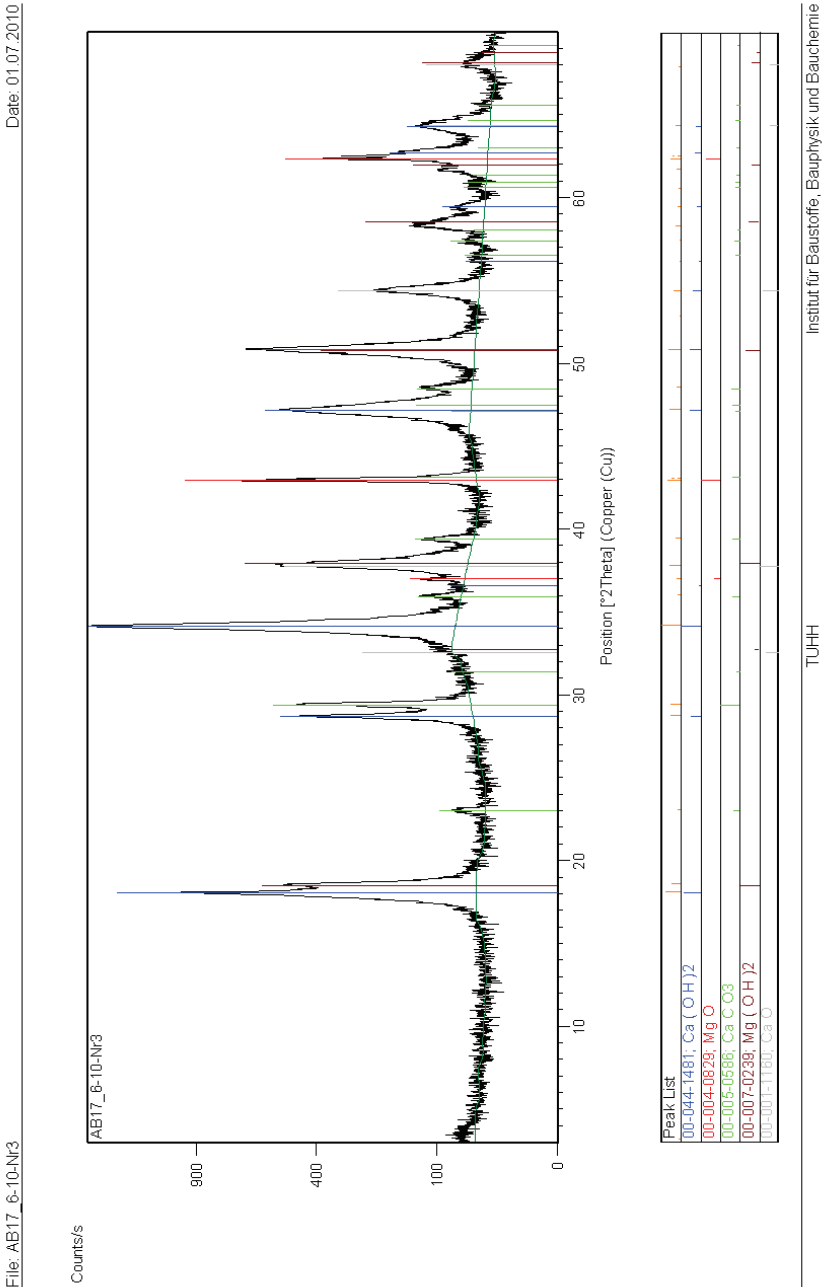


Abbildung B.6. – Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für das Dolomitkalkhydrat H

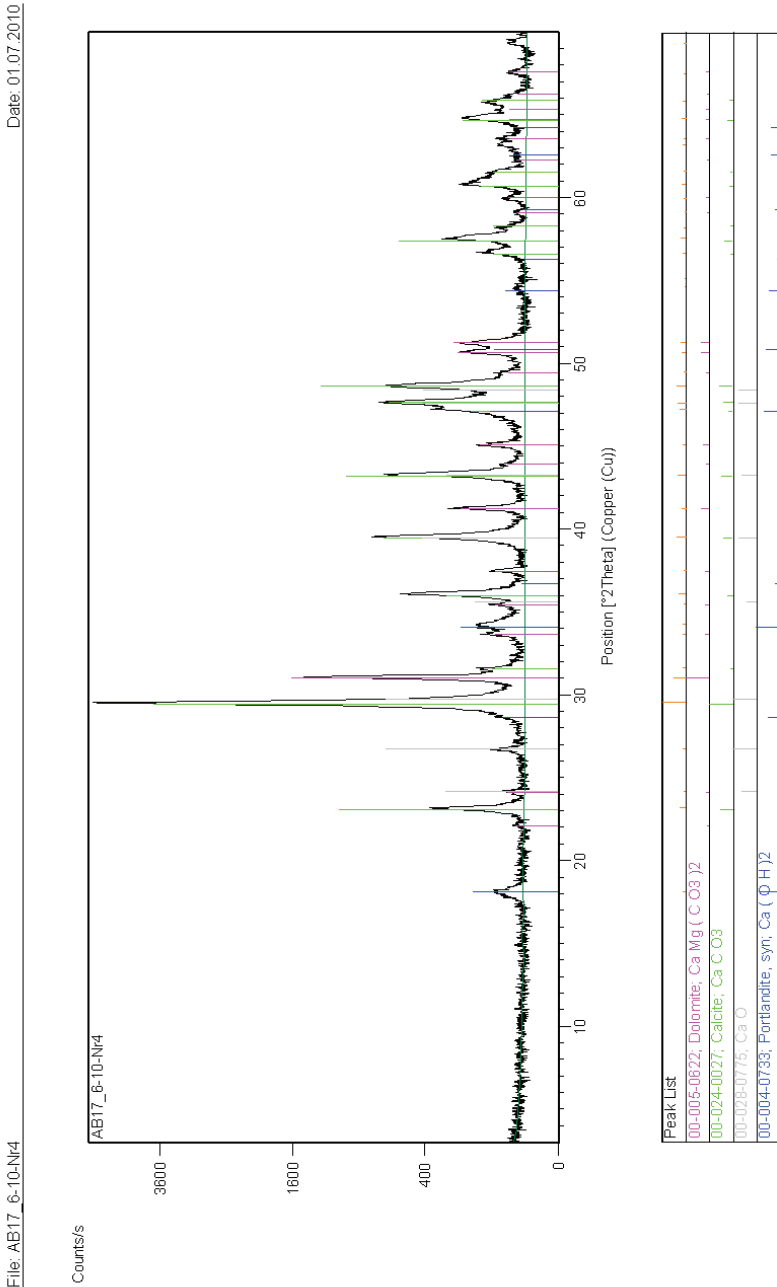


Abbildung B.7. – Ergebnis der Röntgendiffraktometrie für das Kalksteingranulat L