

Dipl.-Chem. Karl-Heinz Kleifges, Frankfurt

**Entwicklung und Untersuchung
verschiedener Konzepte zur
elektrochemischen No_x -Entfer-
nung aus Rauchgasen**

Reihe **15**: Umwelttechnik

Nr. **153**

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	IX
1. Einleitung	1
2. Ziel der Arbeit	1
3. Schadstoffwirkungen der Stickoxide	3
3.1 Atmosphärische Vorgänge	3
3.2 Emissionsentwicklung der Stickoxide in der Bundesrepublik Deutschland	5
3.2.1 Reaktionswege der NO_x - Entstehung	8
3.2.2 NO/NO_2 - Verhältnis in Abgasen	10
3.3 Gesetzliche Grundlagen der Luftreinhaltung	12
4. Technische Möglichkeiten der Reduzierung anthropogener Stickoxidemissionen	16
4.1 Trockenverfahren	17
4.2 Naßverfahren	19
4.3 Neue Konzepte der elektrochemischen Abgasreinigung	20
4.3.1 Anforderungen an ein neues Redoxmediatorsystem	23
4.3.2 Thermodynamik des Systems $\text{NO} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	24
5. Theoretische Grundlagen der Absorption von Gasen	26
5.1 Die Zweifilmtheorie	26
6. Grundlagen der elektrochemischen Dithionitbildung	30
6.1 Stand des Wissens	31
6.2 Mikrokinetik	34
6.2.1 Mikrokinetik an der rotierenden Scheibenelektrode	34
7. Analytische Methoden	38
7.1 Analytik der Gasphase	38
7.2 Analytik der flüssigen Phase	39
7.2.1 Methoden zur Bestimmung von Dithionit	40
7.2.2 Entwicklung eines ionenchromatographischen Verfahrens zur Bestimmung von $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ und weiterer Anionen	41

8.	Untersuchung der NO - Umwandlung in einer Laboranlage	46
8.1	Versuchsaufbau	46
8.2	Reaktion von NO mit Dithionit	47
	8.2.1 Reaktion in Gegenwart von O ₂	51
	8.2.2 Diskussion der Ergebnisse der NO-Umwandlung	55
8.3	Steigerung der NO-Absorption durch Zusatz verschiedener Komponenten	56
8.4	Literaturübersicht zum Verhalten des Fe ^{II} (EDTA)NO - Komplexes	58
8.5	Absorption von NO in Fe ^{II} (EDTA) - haltiger Lösung	60
	8.5.1 Modellierung der NO-Absorption in Fe ^{II} (EDTA)-haltiger Lösung	61
	8.5.1.1 Stoffbilanzen bei reversibler Reaktion	63
	8.5.1.2 Programm zur Parameterschätzung aus DGL-Systemen	67
	8.5.1.3 Ergebnisse der Parameteranpassung	68
8.6	Reaktion von NO in Gegenwart von Fe ^{II} (EDTA) und Dithionit	71
	8.6.1 Der Einfluß von Sauerstoff	74
8.7	Parameterstudie	79
	8.7.1 Einfluß der Fe ^{II} (EDTA) - Konzentration	79
	8.7.2 Einfluß des NO - Partialdruckes	80
	8.7.3 Einfluß des Gasdurchsatzes	81
	8.7.4 Temperaturabhängigkeit	82
8.8	Modellierung der NO-Absorption in Fe ^{II} (EDTA)/S ₂ O ₄ ²⁻ -haltiger Lösung	83
	8.8.1 Programm zur Parameterschätzung aus algebraischen Gleichungen	88
	8.8.2 Ergebnisse der Parameterschätzung	89
8.9	Diskussion der Ergebnisse zur NO - Umwandlung	93
9.	Elektrochemische Untersuchungen zur Dithionitregenerierung	95
9.1	Versuchsaufbau für die mikrokinetischen Messungen	95
	9.1.1 Sulfitreduktion an Blei	96
	9.1.2 Sulfitreduktion an Edelstahl	102
9.2	Auswertung der Sulfitreduktion an der rotierenden Blei-Scheibenelektrode	105
	9.2.1 Ergebnisse der Parameterschätzung	107
	9.2.2 Zusammenfassende Diskussion der mikrokinetischen Untersuchungen	109
9.3	Stromausbeute der Dithionitbildung in geteilter Zelle	111
	9.3.1 Versuchsaufbau	111
	9.3.2 Stromausbeute an Bleikathoden	112
	9.3.3 Stromausbeute an der Edelstahlkathode	116
9.4	Diskussion der elektrochemischen Untersuchungen	119
10.	Kombination von NO - Umwandlung und elektrochemischer S₂O₄²⁻ - Regenerierung	120
10.1	Aufbau der Kreislaufapparatur	120
10.2	Verhalten in Abwesenheit von O ₂	122
10.3	Verhalten in Anwesenheit von O ₂	125
10.4	Diskussion der Kreislaufexperimente	128

	Seite
11. Technische und wirtschaftliche Aspekte des Verfahrens	129
12. Schlußbetrachtung	131
13. Symbolverzeichnis	133
14. Anhänge	136
A1 Herleitung eines Modelles zur Beschreibung des Stoffüberganges durch die Grenzschicht bei Vorliegen einer chemischen Momentanreaktion	136
A2 Lösung der linearen DGL 2. Ordnung	139
A3 Temperaturabhängigkeit des Umsatzgrades	142
15. Literaturverzeichnis	144