

**„Experimentelle Untersuchungen und Modellierung der S(IV)-Spezies bei der  
Absorption von SO<sub>2</sub> in meerwasserähnlichen Elektrolytlösungen“**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau  
und Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

genehmigte Dissertation

zum Erwerb des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

von

Christoph Cox  
aus  
Kamp-Lintfort

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2016

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen  
Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch

## **I. Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Anstellung als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen.

An allererster Stelle möchte ich mich beim Lehrstuhlinhaber Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen für die Möglichkeit bedanken, an seinem Lehrstuhl promovieren zu dürfen. Das entgegengebrachte Vertrauen und die eingeräumten Freiheiten bei der Bearbeitung des Promotionsthemas waren für mich immer sehr motivierend und haben den Erfolg der Arbeit maßgeblich positiv beeinflusst.

Den beiden Oberräten des Lehrstuhls, PD Dr.-Ing. Michael Luckas und Dr. rer.nat. Christoph Pasel gilt ein besonderer Dank. Durch die vielen fachlichen Diskussionen und Ratschläge wurde die Güte der Arbeit deutlich gesteigert. Für Ihre außergewöhnliche Hilfsbereitschaft möchte ich Ihnen meinen rechtherzlichen Dank aussprechen.

Auch den beiden technischen Angestellten am Lehrstuhl, Anja Elsner und Guido Schraven möchte ich für die Hilfestellung beim Aufbau und der Durchführung von verschiedenen Laborversuchen danken. Diese Unterstützung erleichterte die Bearbeitung des Themengebietes deutlich. Frau Di Nisio möchte ich unter anderem dafür danken, dass Sie mir mit der Bearbeitung von organisatorischen Angelegenheiten den Rücken freigehalten hat.

Ein großer Dank gilt auch meinen Bachelor- bzw. Masterarbeitern, die meine Promotion durch ihre Arbeiten deutlich vorangebracht haben. Namentlich erwähnt sind das Stephan Kröller, Christian Ebert, Dennis Rose, Christopher Eidens und Frederik Berg.

Bei den Arbeitskollegen, die mich im Laufe meiner Promotion begleitet haben, möchte ich mich ebenfalls bedanken. Der Erfahrungsaustausch mit den älteren Kollegen zu Beginn sowie die fachliche Diskussion mit den jüngeren Kollegen zum Ende meiner Arbeit brachten immer wieder neue Ideen zur Lösung verschiedener Problemstellungen zu Tage und ermöglichten einen guten Fortschritt meiner Promotion. Aber nicht nur die fachliche Zusammenarbeit war hervorragend, die Arbeitsatmosphäre mit euch war immer sehr angenehm und zu großen Teilen wirklich herausragend. Vielen Dank an: Bastian Steuten, Tatjana Hein, Martin Helmich, Julian Treese, Monika Vogt, Bernd Burrichter, Roman Ortmann, Volkmar Chownietz, Christian Bläker, Florian Birkmann und Dirk Bucher.

Der größte Dank gilt meiner Familie und meiner Verlobten Kirsten, die mich während der gesamten Zeit in allen möglichen Belangen unterstützt, aufgebaut und motiviert haben, sodass ich diese Arbeit erfolgreich abschließen konnte. Ohne euch hätte ich diese Aufgabe nicht in der Art und Weise bewältigen können.

Christoph Cox

Issum, im Juli 2016

## II. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung .....	II
II.	Inhaltsverzeichnis .....	IV
III.	Formelzeichen .....	VII
IV.	Abbildungsverzeichnis .....	IX
V.	Tabellenverzeichnis .....	XVI
1.	Einleitung .....	1
1.1	Rauchgasentschwefelung in Kraftwerken .....	1
1.2	Meerwasserentsalzung .....	6
1.3	Stand des Wissen der Rauchgasentschwefelung mit Meerwasser und Sole .....	7
1.4	Motivation und Zielstellung der Arbeit .....	10
2.	Theorie .....	13
2.1	SO <sub>2</sub> -Absorption in elektrolythaltigen Lösungsmitteln .....	13
2.2	UV-Spektroskopie .....	15
2.3	Thermodynamische Modellierung .....	19
2.3.1	Entwicklung des chemischen Potentials .....	20
2.3.2	Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer .....	22
2.3.3	Aktivitätskoeffizientenansatz nach Sechenov .....	26
2.3.4	K-Wert-Methode .....	27
2.3.5	Algorithmus zur Anpassung der Modellparameter .....	28
2.3.6	Durchführung der Modellierung .....	30
3.	Experimentelles Vorgehen .....	31
3.1	Versuchsaufbau Absorption .....	31
3.2	Analytik .....	33
3.2.1	pH-Wert Bestimmung .....	33
3.2.2	Temperatur- und Drucküberwachung .....	33
3.2.3	Dichtebestimmung .....	34

3.2.4	Aufbau und Methodik der spektroskopischen Untersuchungen .....	34
3.3	Kalibration der SO <sub>2</sub> -Messung in der Gasphase.....	35
3.4	Versuchsdurchführung .....	36
3.5	Versuchsauswertung .....	40
3.6	Fehlerdiskussion .....	42
4.	Absorption von SO <sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen.....	46
4.1	SO <sub>2</sub> -Absorption in binären Elektrolytlösungen bei 25 °C .....	46
4.1.1	SO <sub>2</sub> -Absorption in Wasser bei 25 °C .....	47
4.1.2	SO <sub>2</sub> -Absorption in H <sub>2</sub> O+NaCl und H <sub>2</sub> O+KCl bei 25 °C.....	49
4.1.3	SO <sub>2</sub> -Absorption in H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> bei 25 °C.....	55
4.1.4	SO <sub>2</sub> -Absorption in H <sub>2</sub> O+NaHCO <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 25 °C .....	58
4.2	Zusammenfassung der SO <sub>2</sub> -Absorptionsuntersuchungen in den binären Elektrolytsystemen bei 25 °C .....	64
4.3	SO <sub>2</sub> -Absorption in künstlichem Meerwasser und künstlicher Meerwassersole bei 25°C .....	65
4.3.1	SO <sub>2</sub> -Absorption in den Systemen „Künstliches Meerwasser und „Künstliche Meerwassersole“ bei 25 °C.....	65
4.3.2	Modellvalidierung mit Literaturdaten .....	69
4.4	SO <sub>2</sub> -Absorption in binären Elektrolytlösungen bei 50°C.....	73
4.5	SO <sub>2</sub> -Absorption in künstlichen Meerwasser- und Solesystemen bei 50°C .....	78
5.	Spektrenanalyse gelöster Schwefelspezies .....	84
5.1	Spektroskopische Bestimmung verschiedener Schwefelspezies .....	84
5.1.1	Versuchsaufbau und Durchführung .....	86
5.1.2	Ergebnisse der Kalibrationsmessungen .....	87
5.1.3	Validierung der ermittelten Extinktionskoeffizienten.....	95
5.2	Spektroskopische Konzentrationsbestimmung gelöster Schwefelspezies.....	97
6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	108
6.1	Zusammenfassung .....	108
6.2	Kritische Diskussion .....	109
6.3	Ausblick.....	111

---

7.	Anhang.....	113
7.1	Messwerttabellen Absorption.....	113
7.2	Extinktionskoeffizienten verschiedener Schwefelspezies.....	122
8.	Literatur.....	128

### III. Formelzeichen

Zeichen	Bedeutung	Einheit
$a$	Aktivität	-
$A_m$	Debye/Hückel Konstante	$\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{1/2}$
$a_{pH}$	Parameter zur Bestimmung des pH-Werts	
$A_\phi$	Debye/Hückel Konstante für den osmotischen Koeff.	$\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{1/2}$
$b$	Parameter des Pitzer-Modells	-
$B_{ij}$	Pitzer-Parameter	-
$b_G$	Steigung der ermittelten Regressionsgerade	-
$b_{pH}$	Parameter zur Bestimmung des pH-Werts	-
$c$	Molarität	$\text{mol L}^{-1}$
$C$	Anzahl der Komponenten	
$C_{ij}$	Ternäre Wechselwirkungen zwischen Kation-Anion	-
$c_L$	Lichtgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$C_p$	Wärmekapazität	$\text{J K}^{-1}$
$c_{\text{SO}_2,1}$	Konzentration an $\text{SO}_2$ bei abgekoppeltem Reaktionsgefäß	$\text{mol L}^{-1}$
$c_{\text{SO}_2, \text{kor}}r$	Konzentration an $\text{SO}_2$ bei zugeschaltetem Reaktionsgefäß	$\text{mol L}^{-1}$
$c_{\text{SO}_2,2}$	Konzentration an $\text{SO}_2$ im Gleichgewichtszustand	$\text{mol L}^{-1}$
$d$	Optische Schichtdicke	cm
$E$	Extinktion	-
$G$	Freie Enthalpie	J
$G_{ex}$	Freie Exzessenthalpie	J
$H$	Enthalpie	J
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	J s
$h_G$	Sechenov-Konstante des gelösten Gases	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
$h_i$	Sechenov-Konstante der gelösten Stoffe	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
$H_{i, LM}^m$	Molaler Henry-Koeffizient der Komp. i im Lösungsmittel	$\text{kPa kg mol}^{-1}$
$h_T$	Sechenov-Konstante zur Temperaturanpassung	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{K}$
$I$	Zurückkommende Lichtintensität	W
$I_m$	Ionenstärke	$\text{mol kg}^{-1}$
$I_0$	Ausgesendete Lichtintensität	W
$K$	Gleichgewichtskonstante	-
$m_{\text{H}_2\text{O}, \text{verd}}$	Masse an verdampften Wasser	kg
$m_i$	Molalität der Komponente i	$\text{mol kg}^{-1}$
$M_j$	Molare Masse der Komponente j	$\text{kg mol}^{-1}$
$\tilde{m}_{LM}$	Masse des Lösungsmittels	kg

### III - Formelzeichen

$m_{SO_2,tot}$	Gesamt absorbierte Menge an $SO_2$ in der Flüssigphase	$mol\ kg^{-1}$
$n_j$	Stoffmenge der Komponente j	mol
$p$	Gesamtdruck des Systems	kPa
$pH$	pH-Wert	-
$p_{SO_2,2}$	Gleichgewichtspartialdruck nach der Absorption	kPa
$R$	Universelle Gaskonstante	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$S$	Entropie	$J\ K^{-1}$
$T$	Temperatur	K
$U$	Standartfehler der Schätzung	-
$U_{pH}$	Elektrische Spannung	V
$V$	Volumen	$m^3$
$V_{Liq}$	Volumen der Flüssigphase	$m^3$
$v_{0i}$	Spezifisches Volumen	$m^3\ kg^{-1}$
$V_{RB}$	Volumen des Reaktionsbehälters	$m^3$
$\omega_{H_2O}$	Massenbruch des Wassers	$kg\ kg^{-1}$
$\bar{x}$	das arithmetische Mittel aller x-Werte	-
$x_i$	Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase	$mol\ mol^{-1}$
$Y$	Gemessener Y-Wert	-
$Y'$	Berechneter Y-Wert	-
$y_i$	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase	$mol\ mol^{-1}$
$z_i$	Ladungszahl der Komponente i	-
$\alpha_1$	Parameter des Pitzer-Modells	-
$\alpha_2$	Parameter des Pitzer-Modells	-
$\beta$	Geradensteigung	-
$\gamma_i^{*m}$	Rationeller Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient	$L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante	-
$\xi$	Reaktionslaufzahl	mol
$\theta_{ij}$	Pitzer-Parameter	-
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\lambda_{ij}$	Pitzer-Parameter	-
$\mu$	Chemisches Potential	$J\ mol^{-1}$
$\mu_{ijk}$	Pitzer-Parameter	-
$v$	Stöchiometrischer Koeffizient	-
$\rho_{LM}$	Dichte des Lösungsmittels	$kg\ m^{-3}$
$\phi_i$	Fugazitätskoeffizient der Komponente i	-
$\phi$	Verdünnungsfaktor von 1%	$mol\ mol^{-1}$
$\psi_{ijk}$	Pitzer-Parameter	-



## IV. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensfließbild einer trockenen Rauchgasentschwefelungsanlage [1] .....	2
Abbildung 2: Verfahrensschema eines Sprühabsorbers zur Reinigung von schwefeldioxidhaltigen Abgasen [1].....	3
Abbildung 3: Verfahrensfließbild einer Absorption mit Wiederaufarbeitung des Lösungsmittels [1].....	5
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage [9] .....	7
Abbildung 5: Einsatz der Meerwassersole als Lösungsmittel in der Rauchgasreinigung. [Google Earth Shuaibah Power Plant] .....	11
Abbildung 6: pH-Wert Abhängigkeit der Speziesverteilung im System $\text{SO}_2$ -Wasser bei 25°C und unendlicher Verdünnung [30].....	14
Abbildung 7: Beispielhaftes Extinktionsspektrum von $\text{SO}_2$ in der Gasphase .....	18
Abbildung 8: Beispielhaftes Extinktionsspektrum der gelösten $\text{SO}_2$ Spezies in wässriger Lösung bei geringen pH-Werten .....	19
Abbildung 9: Blockschema des Algorithmus zur Anpassung von Parametern und anschließender Berechnung des Gleichgewichtes [39] .....	29
Abbildung 10: Schematischer Aufbau der Gleichgewichtsanlage .....	31
Abbildung 11: Foto der Gleichgewichtsanlage .....	32
Abbildung 12: Absolute Standardabweichung der Extinktion über den untersuchten Extinktionsbereich bei 280 nm.....	35
Abbildung 13: Konzentrationsabhängige Extinktion von $\text{SO}_2(\text{g})$ bei 25 °C und 280 nm.....	36
Abbildung 14: Extinktionsverlauf der $\text{SO}_2$ -Absorption in der Flüssigphase bei verschiedenen Wellenlängen über die Versuchszeit .....	38
Abbildung 15: Beispielhafte Temperatur- und Druckverläufe während eines Absorptionsversuches .....	39
Abbildung 16: $\text{SO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu Literaturdaten von Zimmermann [39] sowie Krissmann [35] und dem Modell „Literaturdaten“ .....	47

Abbildung 17: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den Literaturdaten von Zimmermann [38] und dem Modell „Literaturdaten“ .....	48
Abbildung 18: pH-Wert im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu Literaturdaten von Zimmermann [38] und dem thermodynamischen Modell.....	49
Abbildung 19: $\text{SO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den Messwerten von Zimmermann [39], den thermodynamischen Modellen „Literaturdaten“ und „Binäre Systeme“ sowie dem Modell „Literaturdaten“ für das System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	50
Abbildung 20: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den Messwerten von Zimmermann [39] und den thermodynamischen Modellen.....	51
Abbildung 21: pH-Wert im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den Messwerten von Zimmermann [38] und verschiedenen thermodynamischen Modellen .....	52
Abbildung 22: $\text{SO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen.....	53
Abbildung 23: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen.....	53
Abbildung 24: pH-Wert im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen.....	54
Abbildung 25: Vergleich der Flüssigphasenspektren der Systeme $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ bei 25 °C und 1,013kPa nach der Absorption von 7,7 mmol/kg $\text{SO}_2$ . ....	54
Abbildung 26: $\text{SO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen.....	55
Abbildung 27: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen.....	56

Abbildung 28: pH-Wert im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen	56
Abbildung 29: $\text{SO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen.....	57
Abbildung 30: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen.....	57
Abbildung 31: pH-Wert im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen	58
Abbildung 32: pH-Wert Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung im System $\text{CO}_2$ -Wasser bei 25 °C und unendlicher Verdünnung [30] .....	59
Abbildung 33: pH-Wert im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell.....	59
Abbildung 34: $\text{SO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell.....	60
Abbildung 35: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell.....	61
Abbildung 36: pH-Wert Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung im System $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C und unendlicher Verdünnung [30] .....	62
Abbildung 37: pH-Wert im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell und den Messwerten des Systems $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	62
Abbildung 38: $\text{SO}_2$ -Partialdruck in der Gasphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell und dem System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ . ....	63
Abbildung 39: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes $\text{SO}_2$ -Menge im Vergleich zur thermodynamischen Modellierung.....	63

Abbildung 40: SO <sub>2</sub> -Partialdruck in der Gasphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliches Meerwasser bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen.....	66
Abbildung 41: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliches Meerwasser bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen .....	66
Abbildung 42: pH-Wert im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliches Meerwasser bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen .....	67
Abbildung 43: SO <sub>2</sub> -Partialdruck in der Gasphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliche Meerwassersole bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen .....	68
Abbildung 44: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliche Meerwassersole bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen .....	68
Abbildung 45: pH-Wert im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliche Meerwassersole bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen .....	69
Abbildung 46: Vergleich des Gleichgewichtspartialdrucks dieser Arbeit mit den Literaturmodellen von Abdulsattar [10] und Rodriguez-Sevilla [18] sowie dem Modell „Komplexe Systeme“ im System „Künstliches Meerwasser“ .....	70
Abbildung 47: Vergleich des pH-Werts dieser Arbeit mit dem Literaturmodell von Rodriguez-Sevilla [18] sowie dem Modell „Komplexe Systeme“ im System „Künstliches Meerwasser“ .....	71
Abbildung 48: Vergleich der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase dieser Arbeit mit dem Literaturmodell von Rodriguez-Sevilla [18] sowie dem Modell „Komplexe Systeme“ im System „Künstliches Meerwasser“ .....	72
Abbildung 49: Beschreibung der Messwerte für den SO <sub>2</sub> -Gleichgewichtspartialdruck von Zimmermann [39] und Rodriguez-Sevilla [18] mit dem Modell „Komplexe Systeme“ ...	73
Abbildung 50: SO <sub>2</sub> -Partialdruck in der Gasphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu den verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	75

Abbildung 51: SO <sub>2</sub> -Partialdruck in der Gasphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	75
Abbildung 52: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	76
Abbildung 53: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	76
Abbildung 54: pH-Wert der Waschlösung im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	77
Abbildung 55: pH-Wert der Waschlösung im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	77
Abbildung 56: SO <sub>2</sub> -Partialdruck in der Gasphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliches Meerwasser bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	78
Abbildung 57: SO <sub>2</sub> -Partialdruck in der Gasphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstlicher Meerwassersole bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen .....	79
Abbildung 58: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliches Meerwasser bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen .....	79
Abbildung 59: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstlicher Meerwassersole bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen .....	80
Abbildung 60: pH-Wert der Waschlösung im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstliches Meerwasser bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	80
Abbildung 61: pH-Wert der Waschlösung im System SO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -künstlicher Meerwassersole bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO <sub>2</sub> -Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen.....	81

Abbildung 62: Vergleich der $\text{SO}_2$ -Absorptionskapazitäten von Meerwasser und Sole im Vergleich zum reinen Wasser bei 50°C und 101,3 kPa .....	82
Abbildung 63: Vergleich der $\text{SO}_2$ -Absorptionskapazitäten von Meerwasser und Sole im Vergleich zum reinen Wasser nach Verbrauch der Alkalinität bei 50°C und 101,3 kPa83	
Abbildung 64: Extinktionsspektrum im Gleichgewichtszustand nach der Absorption von 10 mmol/kg $\text{SO}_2$ in reinem Wasser und in 1 molaler NaCl-Lösung bei 25 °C und pH 2,5 .85	
Abbildung 65: Experimenteller Aufbau der Kalibrationsmessungen .....	87
Abbildung 66: Gemessene Extinktionsspektren von $\text{HSO}_3^-$ bei unterschiedlichen Konzentrationen, einem pH-Wert von 4,5 und 25 °C .....	88
Abbildung 67: Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden sowie die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten für $\text{HSO}_3^-$ bei 25 °C.....	89
Abbildung 68: Extinktionsspektren der Spezies $\text{SO}_2(\text{aq})$ nach Abzug der Extinktion von $\text{HSO}_3^-$ bei unterschiedlichen Konzentrationen im System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C .....	90
Abbildung 69: Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden sowie die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten für $\text{SO}_2(\text{aq})$ bei 25 °C.....	91
Abbildung 70: Extinktionsspektren der Spezies $\text{SO}_2\text{Cl}^-$ nach Abzug der Extinktion von $\text{HSO}_3^-$ und $\text{SO}_2(\text{aq})$ bei unterschiedlichen Konzentrationen im System $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ bei 25 °C.....	92
Abbildung 71: Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden sowie die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten für $\text{SO}_2\text{Cl}^-$ bei 25 °C .....	93
Abbildung 72: Extinktionsspektren der Spezies $\text{SO}_3^{2-}$ bei unterschiedlichen Konzentrationen und 25 °C sowie pH-Wert 10 .....	94
Abbildung 73: Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden sowie die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten für $\text{SO}_3^{2-}$ bei 25 °C .....	94
Abbildung 74: Ermittelte Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Schwefel-(IV)-Spezies im untersuchten Wellenlängenbereich bei 25 °C .....	95
Abbildung 75: Vergleich zwischen gemessener Extinktion und den kalkulierten Extinktionsspektren der gelösten Schwefelspezies im System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$ bei 25 °C und pH-Wert 2,4 .....	96
Abbildung 76: Vergleich des kalkulierten Gesamtspektrums mit dem gemessenen Extinktionsspektrum über dem untersuchten Wellenlängenbereich im System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ bei 25 °C und pH-Wert 2,4 .....	96

Abbildung 77: Vergleich des kalkulierten Extinktionsspektrums mit dem gemessenen Extinktionsspektrum über den untersuchten Wellenlängenbereich im System SO <sub>2</sub> -Sole bei 298.15 K und pH 2,8.....	97
Abbildung 78: Vergleich zwischen gemessenem und iterativ berechnetem Extinktionsspektrum im System N <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C und pH 2,16 .....	98
Abbildung 79: Vergleich zwischen gemessenem und iterativ berechnetem Extinktionsspektrum im System N <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -NaCl-H <sub>2</sub> O bei 25 °C und pH 1,87 .....	99
Abbildung 80: Vergleich zwischen gemessenem und iterativ berechnetem Extinktionsspektrum im System N <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Sole bei 25 °C und pH 2,8.....	100
Abbildung 81: Vergleich zwischen gemessenem und iterativ berechnetem Extinktionsspektrum im System N <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -Sole bei 25 °C und pH 7,5.....	102
Abbildung 82: Auswertebereiche zur Bestimmung der Schwefelspezieskonzentrationen in alkalischen Lösungen und geringer Schwefelbeladung bei 25 °C .....	104
Abbildung 83: Optische Darstellung der Auswertemethode zur Bestimmung der Schwefelspezieskonzentrationen in alkalischen Lösungen und geringer Schwefelbeladung bei 25 °C im bei einem pH-Wert von 3,66 und einer eingewogenen Schwefelmenge von 3,95 mmol/kg .....	105
Abbildung 84: Optische Darstellung der Auswertemethode zur Bestimmung der Schwefelspezieskonzentrationen in alkalischen Lösungen und geringer Schwefelbeladung bei 25 °C im bei einem pH-Wert von 6,07 und einer eingewogenen Schwefelmenge von 2,98 mmol/kg .....	106

## V. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Spektroskopische Eigenschaften der untersuchten Schwefelspezies bei 25 °C ...	18
Tabelle 2: Parameter des Pitzer-Modells .....	25
Tabelle 3: Molalitäten der verschiedenen Salze in den binären Systemen bei 25 und 50 °C	37
Tabelle 4: Molalitäten der verschiedenen Ionen in den Systemen künstliches Meerwasser und künstliche Sole bei 25 und 50 °C .....	37
Tabelle 5: Exemplarische Fehlerabschätzung der statistischen Messgrößen .....	44
Tabelle 6: Angepasste binäre Wechselwirkungsparameter des Pitzer-Modells .....	64
Tabelle 7: Angepasste ternäre Wechselwirkungsparameter des Pitzer-Modells .....	69
Tabelle 8: Temperaturabhängigkeit der Pitzer-Parameter nach [45] .....	74
Tabelle 9: Weitere angepasste Parameter des Modells "Komplexe Systeme" .....	78
Tabelle 10: Vergleich der iterativ berechneten Konzentrationen des Extinktionsspektrums "Iterativ berechnete Extinktion" mit den im Modell berechneten Konzentrationen sowie deren prozentuale Abweichung im System $N_2$ - $SO_2$ - $H_2O$ bei 25 °C und pH 2,16 .....	98
Tabelle 11: Vergleich der iterativ berechneten Konzentrationen des Extinktionsspektrums "Iterativ berechnete Extinktion" mit den im Modell berechneten Konzentrationen sowie deren prozentuale Abweichung im System $N_2$ - $SO_2$ - $NaCl$ - $H_2O$ bei 25 °C und pH 1,87	99
Tabelle 12: Vergleich der iterativ berechneten Konzentrationen des Extinktionsspektrums "Iterative berechnete Extinktion" mit den im Modell berechneten Konzentrationen sowie deren prozentuale Abweichung im System $N_2$ - $SO_2$ -Sole bei 25 °C und pH 2,8 .....	100
Tabelle 13: Vergleich der iterativ berechneten Konzentrationen des Extinktionsspektrums "Iterative berechnete Extinktion" mit den im Modell berechneten Konzentrationen sowie deren prozentuale Abweichung im System $N_2$ - $SO_2$ -Sole bei 25 °C und pH 7,5 .....	102
Tabelle 14: Vergleich zwischen eingewogener und ermittelter Schwefelmenge mit der Auswertemethode der Auswertebereiche .....	106
Tabelle 15: System $N_2$ - $SO_2$ - $H_2O$ bei 25 °C und 1,013 bar .....	113
Tabelle 16: System $N_2$ - $SO_2$ - $H_2O$ - $NaCl$ (1M) bei 25 °C und 1,013 bar .....	113
Tabelle 17: System $N_2$ - $SO_2$ - $H_2O$ - $KCl$ (1M) bei 25 °C und 1,013 bar .....	114
Tabelle 18: System $N_2$ - $SO_2$ - $H_2O$ - $CaCl_2$ (0,5M) bei 25 °C und 1,013 bar .....	114



Tabelle 19: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ (0,5M) bei 25 °C und 1,013 bar.....	115
Tabelle 20: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$ (0,01M) bei 25 °C und 1,013 bar .....	115
Tabelle 21: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ (0,1M) bei 25 °C und 1,013 bar .....	116
Tabelle 22: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-künstliches Meerwasser}$ bei 25 °C und 1,013 bar .....	116
Tabelle 23: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-künstliche Meerwassersole}$ bei 25 °C und 1,013 bar.....	117
Tabelle 24: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 50 °C und 1,013 bar .....	117
Tabelle 25: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ (1M) bei 50 °C und 1,013 bar .....	118
Tabelle 26: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$ (0,05M) bei 50 °C und 1,013 bar .....	118
Tabelle 27: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ (0,05M) bei 50 °C und 1,013 bar .....	119
Tabelle 28: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$ (0,12M) bei 50 °C und 1,013 bar.....	119
Tabelle 29: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$ (0,01M) bei 50 °C und 1,013 bar .....	120
Tabelle 30: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_3\text{SO}_4$ (0,1M) bei 50 °C und 1,013 bar .....	120
Tabelle 31: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-künstliches Meerwasser}$ bei 50 °C und 1,013 bar .....	121
Tabelle 32: System $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-künstliche Meerwassersole}$ bei 50 °C und 1,013 bar.....	121
Tabelle 33: Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Schwefel(IV) Spezies zwischen 322 und 200 nm bei 25 °C.....	122

## 1. Einleitung

Zur Energiegewinnung werden heutzutage größtenteils fossile Energieträger wie Erdöl, Erdgas oder Kohle in Kraftwerken verbrannt. Bei diesen Verbrennungsprozessen liegt neben  $\text{CO}_2$  auch  $\text{SO}_2$  in höheren Konzentrationen im Rauchgas vor, da zumeist schwefelhaltige Energieträger eingesetzt werden.  $\text{SO}_2$  ist ein giftiges und umweltschädigendes Gas, welches die in den achtziger Jahren stark diskutierte Problematik des „Sauren Regens“ mitbewirkt. Aus diesem Grund wurden Reinigungsverfahren entwickelt, mit denen  $\text{SO}_2$  aus dem Rauchgas entfernt werden kann. Für großindustrielle Verbrennungsanlagen hat sich das Verfahren der Kalksteinwäsche durchgesetzt, bei der  $\text{SO}_2$  in einer wässrigen Kalksteinsuspension absorbiert und mit nachgeschalteten Oxidationsprozessen zu industriell verwertbarem Gips umgewandelt wird.

In ariden und semi-ariden Klimagebieten wie dem arabischen Raum wird aufgrund des Frischwassermangels anstatt einer wässrigen Kalksteinsuspension immer häufiger Meerwasser als Lösungsmittel in der Rauchgasreinigung bei Kraftwerken in Küstennähe verwendet. Die Alkalinität des Meerwassers verbessert dabei die Absorption von  $\text{SO}_2$ . Im Anschluss an eine oxidative Nachbehandlung wird das Lösungsmittel wieder ins Meer zurückgeleitet.

Meerwasserentsalzungsanlagen werden häufig in der Nähe küstennaher Kraftwerke installiert, um die Abwärme der Kraftwerke zu nutzen. Beim Entsalzungsprozess entsteht als Abfallprodukt Meerwassersole, welche je nach Entsalzungsverfahren im Vergleich zum eingeleiteten Meerwasser eine 1,6 – 1,8 fache Salzkonzentration aufweist. Diese Sole kann bei direkter Einleitung ins Meer zu osmotischen Schäden bei Meeresorganismen führen. Deshalb wird die Sole mit dem Abwasser des Kraftwerkes vermischt und dadurch verdünnt ins Meer zurückgeleitet.

Durch die räumliche Nähe zwischen Kraftwerk und Entsalzungsanlage wird nun der Einsatz dieser Meerwassersole als Waschmedium in der Rauchgasentschwefelung diskutiert. Vorteile dieses Verfahrens wären der geringere Gesamtwasserverbrauch der kombinierten Anlage und die möglicherweise höhere Absorptionskapazität aufgrund der höheren Alkalinität der Meerwassersole.

### 1.1 Rauchgasentschwefelung in Kraftwerken

Bei der Verbrennung fossiler Energieträger in Kraftwerken wird neben anderen Schadstoffen  $\text{SO}_2$  freigesetzt. Die Emissionsminderung kann direkt im Brennraum oder in nachgeschalte-

ten Verfahren erfolgen, wobei zwischen trockenen, halbtrockenen und nassen Verfahren unterschieden wird. [1]

Bei der trockenen Rauchgasreinigung (Trockenadditivverfahren) werden zumeist basische Additive wie Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) oder Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) in den Brennraum eingedüst, um das Schwefeldioxid direkt nach seiner Entstehung abzuscheiden. Die basischen Adsorbentien reagieren mit dem sauren  $\text{SO}_2$  in mehreren Reaktionsschritten. In einem ersten Schritt calcinieren (Abgabe von  $\text{CO}_2$ ) oder dehydratisieren (Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$ ) die Adsorbentien aufgrund der hohen Temperaturen im Brennraum. Diese Calcinierung bzw. Dehydratisierung führt zu freien Oberflächen im Adsorbenspartikel, an denen  $\text{SO}_2$  adsorbieren kann. Das bei der Calcinierung entstandene Calciumoxid reagiert mit Luftsauerstoff und  $\text{SO}_2$  zu Calciumsulfat (Gips). Dieses wird in nachgeschalteten Elektro- oder Gewebefiltern vom Abgasstrom getrennt, siehe Abbildung 1.

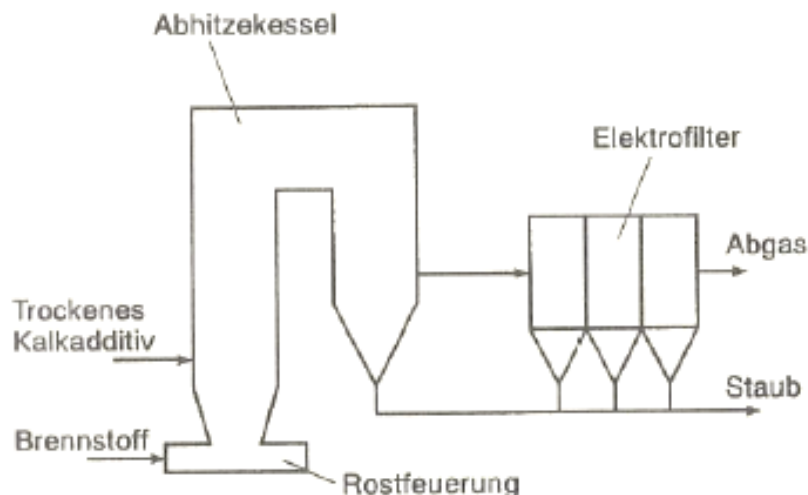


Abbildung 1: Verfahrensfließbild einer trockenen Rauchgasentschwefelungsanlage [1]

Mit der trockenen Rauchgasreinigung werden in Anlagen mit zirkulierender Wirbelschicht Entschwefelungsgrade von 95% erreicht. Die Vorteile dieser Verfahren liegen in der einfachen Verfahrenstechnik und der simultanen Abscheidung von Schwermetallen wie Quecksilber und Blei. Zudem können die Rückstandprodukte je nach chemischer Zusammensetzung in der Baustoffindustrie eingesetzt werden. [1, 2]

Bei der halbtrockenen Abgasentschwefelung wird der Reaktant als Suspension (z.B. Kalkmilch) in den überhitzten Abgasstrom eingedüst. Aufgrund der hohen Temperaturen im Abgasstrom verdampft das Wasser nahezu vollständig, und das Schwefeldioxid reagiert mit dem Reaktanten zu Calciumsulfat (Gips). Da der Abgasstrom durch die Wasserverdampfung abgekühlt wird, können im Vergleich zum trockenen Verfahren höhere Stoffumsätze erzielt

werden. Die Abscheidung des halbtrockenen Reaktionsprodukts kann durch Elektro- oder Gewebefilter gewährleistet werden (Abbildung 2). Mit diesem Verfahren können höhere Entschwefelungsgrade und geringere Reaktantüberschüsse als beim Trockenadditivverfahren erreicht werden.

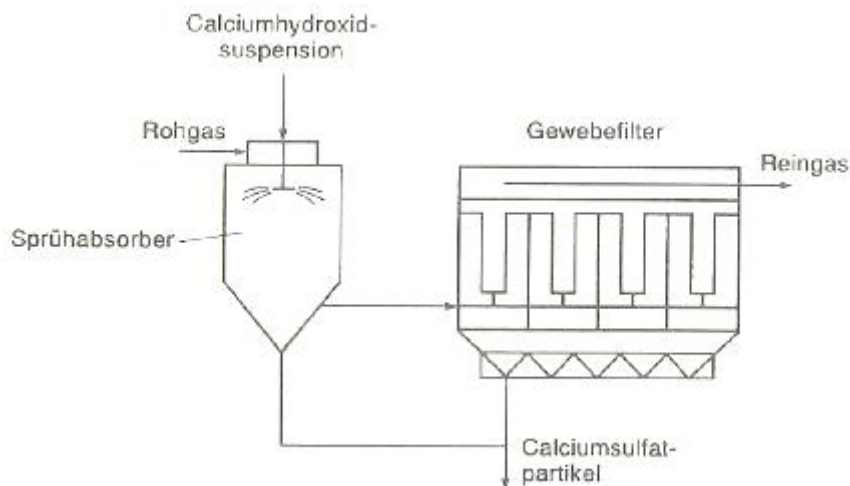


Abbildung 2: Verfahrensschema eines Sprühabsorbers zur Reinigung von schwefeldioxidhaltigen Abgasen [1]

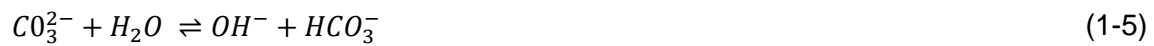
Als Nachteil ist der deutlich höhere apparative Aufwand zu nennen. Die Endprodukte bestehen neben Gips zu einem großen Anteil aus Calciumsulfit und Calciumoxid. In thermischen Nachbehandlungen wird der Anteil des Gipses erhöht, um die Rückstände für die Bauindustrie nutzbar zu machen.[1–3]

In nassen Entschwefelungsverfahren wird zumeist Kalkstein aufgrund der geringen Kosten und der hohen Abscheideleistung als basischer Reaktant in wässrigen Suspensionen zur Absorption von  $\text{SO}_2$  verwendet (Kalkstein-REA). Die Rauchgasreinigung in industriellen Absorptionsanlagen wird oftmals in Sprühltürmen im Gegenstrom realisiert. Dabei wird das Rauchgas zuvor zur Staubabscheidung durch einen Elektrofilter geführt und dann in den Absorber eingeleitet. Dort wird das Rauchgas mit der über mehrere Sprühebenen eingedüsten Waschlösung in Kontakt gebracht. Im Wäschersumpf wird die beladene Waschlösung gesammelt und zur Oxidation der gelösten Schwefelspezies belüftet. Das Reingas wird am Kopf des Absorbers hinter einem Tropfenabscheider abgezogen. Die Kalkstein-REA zeichnet sich durch sehr hohe Abscheidegrade (bis zu 99%) und die gute Verwertung der Abscheidungsprodukte zu industriell verwendbarem Gips aus. Die Reaktionsgleichungen einer einstufigen Kalksteinwäsche können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Absorption und Säurebildung:



- Neutralisation



- Oxidation durch Lufteindüsung:



- Ausfällung von Gips:



Bei der Reinigung von Abgasen aus Kraftwerken wird aufgrund der hohen Abscheideleistung und des geringen Kalksteinverbrauchs hauptsächlich das Verfahren der nassen Rauchgasentschwefelung mit Kalkstein eingesetzt. [1–3]

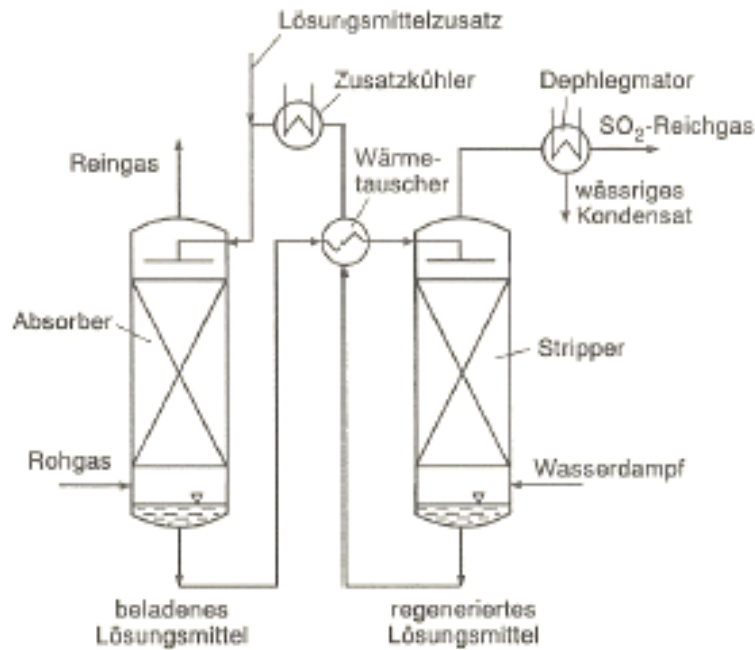


Abbildung 3: Verfahrensfließbild einer Absorption mit Wiederaufarbeitung des Lösungsmittels [1]

Bei diesem Verfahren (Abbildung 3) werden neben  $\text{SO}_2$  noch andere im Rauchgas enthaltene saure Komponenten wie beispielsweise  $\text{HCl}$  absorbiert. Durch die Kreislaufrichtung reichert sich Chlorid in der Waschlösung (30 g/l) [4] an und führt zu erhöhten Werkstoffanforderungen sowie einer schlechteren Gipsqualität. [1, 2]

Weitere Nasswaschverfahren zur Abscheidung von  $\text{SO}_2$  sind unter anderem das Walther-Verfahren mit Ammoniak als Lösungsmittel sowie die regenerativen Verfahren nach Wellmann-Lord oder das Citratverfahren. Diese werden jedoch nur vereinzelt in industriellen Anwendungen eingesetzt. [1–3]

Ein spezielles nasses Entschwefelungsverfahren ist die Reinigung der Rauchgase mit Meerwasser. Dieses Verfahren wird in Kraftwerken in Küstenregionen verwendet, da sich Meerwasser aufgrund seiner natürlichen Alkalinität zur Absorption von sauren Gasen wie  $\text{SO}_2$  eignet. Im Absorber puffert die im Meerwasser vorhandene alkalische Komponente Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) den pH-Wert-Abfall bei der Absorption von  $\text{SO}_2$  (Gleichung (1-9)), so dass Abscheidewerte von bis zu 98 % erreicht werden können.



Das Verfahrensprinzip der Meerwasser-Rauchgasreinigung ist dem Kalkwaschverfahren ähnlich. Das Meerwasser, welches vorher als Kühlmedium im Kraftwerk verwendet wird, wird in den Waschturm eingedüst und mit dem Rauchgas in Kontakt gebracht. Nach der Absorption von  $\text{SO}_2$  wird das beladene Meerwasser im Wäschersumpf belüftet, um die sauerstoffzehrenden Komponenten Sulfid und Hydrogensulfid zu Sulfat zu oxidieren. Sulfat kommt in

großen Mengen im Meer vor und ist umweltverträglicher als die bei der  $\text{SO}_2$ -Absorption entstehenden  $\text{S(IV)}$ -Spezies. Die oxidierte Waschlösung wird mit frischem Meerwasser verdünnt und anschließend zurück ins Meer geleitet. Wegen des geringen Calciumgehaltes des Meerwassers entstehen keine festen Calciumsalze. Daher ist bei diesem Verfahren keine kostenintensive Behandlung oder Entsorgung fester Nebenprodukte notwendig. Das Meerwasser wird nach der Absorption ohne Kreislaufbetrieb zurück ins Meer geleitet. Aus diesem Grund sind die Investitions- und Betriebskosten dieser Anlagen etwa 20% geringer als bei vergleichbaren Anlagen mit dem Kalkwaschverfahren.

Nachteile dieses Prozesses erkennt man bei der ökologischen Betrachtung des Verfahrens. Es erfolgt eine Belastung der Küstengebiete mit Schadstoffen, da Schwermetalle wie Blei und Quecksilber ohne Vorwäscher und Abwasserbehandlung in die maritime Umwelt einge-  
leitet werden. [5, 6]

### 1.2 Meerwasserentsalzung

Die wirtschaftlich bedeutenden Verfahren zur Meerwasserentsalzung sind die mehrstufige Entspannungsverdampfung (MSF: multi-stage flash distillation) und die Umkehrosmose (RO: reverse osmosis). Weitere Verfahren sind die Mehrfachverdampfung (MED: multiple-effect distillation), die mechanische Brüdenverdichtung (VC: vapor compression), das Gefrierverfahren, die solare Verdampfung und die Elektrodialyse.[7]

Die thermischen Entsalzungsverfahren basieren auf dem Prinzip der Wasserverdampfung aus Meerwasser. Da die im Meerwasser enthaltenen Salze keinen nennenswerten Dampfdruck besitzen, verbleiben sie in der flüssigen Phase und werden dort aufkonzentriert. Bei der mehrstufigen Entspannungsverdampfung wird das Meerwasser in mehreren aufeinanderfolgenden Flash-Stufen verdampft. Im oberen Teil jeder Stufe wird der Dampf an einem Wärmetauscher kondensiert und das Destillat abgezogen, sodass dort ein Teil der für die Verdampfung aufgebrachten Energie zurückgewonnen wird, siehe Abbildung 4. Damit die Ausbeute an Frischwasser steigt, wird die Salzsole in aufeinanderfolgenden Stufen bei fallenden Drücken und Temperaturen wiederholt zum Sieden gebracht. In modernen Anlagen werden zwischen 20 und 40 Stufen in Reihe geschaltet. Die Salzsole, die nach der letzten Verdampfungsstufe anfällt, hat eine Salinität von etwa 50g/L und damit eine 1,4-fach höhere Salzkonzentration als typisches Meerwasser.[8]

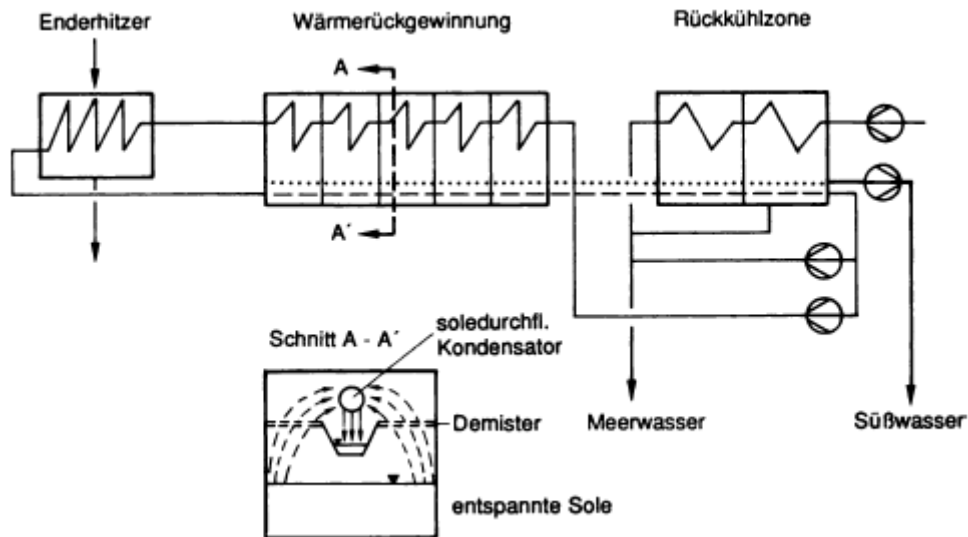


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage [9]

Das zweite großtechnisch genutzte Verfahren zur Meerwasserentsalzung ist die Umkehrosmose. Dabei wird das Meerwasser mit einem Druck, der um ein vielfaches höher ist als der osmotische Druck, durch eine semipermeable Membran gepresst. Infolgedessen dringen die Wassermoleküle teilweise durch die Membran, die Salze verbleiben zum großen Teil auf der Seite des Meerwassers und dieses wird zu Sole aufkonzentriert. In der Praxis wird die Umkehrosmose mit Drücken von ca. 80 bar betrieben. Das gewonnene Trinkwasser, welches einen höheren Restsalzgehalt als im MSF-Verfahren besitzt, wird abgezogen. Die Sole wird mit einer Salinität von ca. 80g/L zurück ins Meer geleitet. [8, 9]

### 1.3 Stand des Wissen der Rauchgasentschwefelung mit Meerwasser und Sole

Die Rauchgasreinigung mit Meerwasser wurde von mehreren Arbeitsgruppen untersucht und modelliert.

Abdulsattar [10] hat die  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit in Meerwasser in einem Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-5}$  und 1 mol/kg und einem Temperaturbereich von  $10^\circ\text{C}$  bis  $25^\circ\text{C}$  modelliert. Als Grundlage dieser Modellierung dienten die von Bromley und Read [11] veröffentlichten Messdaten zur Absorption von  $\text{SO}_2$  in Meerwasser. Das verwendete Modell berechnet die Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit einem erweiterten Debye-Hückel Term nach Bromley [12] und die Aktivitätskoeffizienten der molekular gelösten Komponenten auf Basis der Koeffizienten von Rabe und Harris [13]. Ein Vergleich der modellierten  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit in Meerwasser im Vergleich zur Löslichkeit in reinem Wasser zeigt eine zwei- bis dreifach höhere



Absorptionskapazität in Meerwasser. Die höhere Löslichkeit wird durch die im Meerwasser gelösten alkalische Komponente  $\text{HCO}_3^-$  erklärt.

Douabul und Riley [14] haben die  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit in destilliertem und decarbonisiertem Meerwasser untersucht. Während dieser Untersuchungen wurde der  $\text{SO}_2$ -Partialdruck konstant bei 101,3 kPa gehalten, wobei die Temperatur zwischen 5 und 30 °C und der Salzgehalt des Lösungsmittels zwischen 0 und 40 g/kg variiert wurden. Die Messungen zeigten einen leichten Abfall der  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit bei zunehmendem Salzgehalt im Lösungsmittel.

Al-Enezi [15] untersuchte die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in Meerwasserlösungen bei Salzgehalten von 0 bis 65 g/kg, Temperaturen zwischen 10 und 40 °C und konstantem  $\text{SO}_2$  Partialdruck von 22,4 Pa. Das angewendete Modell basiert auf dem Ansatz von Abdulsattar [10] und beinhaltet einen erweiterten Debye-Hückel-Term zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten. Als Ergebnis wurde eine quadratische Gleichung der  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit als Funktion der Temperatur und des Salzgehaltes angepasst, die jedoch keine Extrapolationen zu anderen  $\text{SO}_2$ -Partialdrücken zulässt und daher in ihrer Anwendbarkeit beschränkt ist. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Douabul und Riley [14] steigt die  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit in den Versuchen von Al-Enezi mit zunehmender Salzkonzentration im Lösungsmittel. Da Douabul und Riley [14] decarbonisiertes Meerwasser, also Meerwasser ohne die alkalische Komponente  $\text{HCO}_3^-$  verwendet haben, ist die bei Al-Enezi beobachtete vermehrte  $\text{SO}_2$  Absorption bei hoch konzentrierten Meerwässern auf die Anwesenheit der Komponente  $\text{HCO}_3^-$  in der Waschlösung zurückzuführen.

Die  $\text{SO}_2$ -Absorption aus Schiffsmotorabgasen mit Meerwasser wurde von Andreasen [16] bei Temperaturen bis 80°C untersucht. Das verwendete Modell basiert auf einer an das erweiterte Debye-Hückel Gesetz angelehnten Gleichung von Davies [17]. Diese Gleichung ist nur für Elektrolytlösungen mit Ionenstärken unterhalb von 0,5 mol/kg anwendbar. Daher ist die Übertragbarkeit des Modells auf höher konzentrierte Elektrolytlösungen wie der Sole aus Meerwasserentsalzungsanlagen ( $I > 1$  mol/kg) nicht gegeben.

Rodriguez-Sevilla [18] analysierte die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in Meerwasser bis 50 °C bei Variation des Partialdrucks (0,05 bis 1,5 kPa). Das Modell zur Beschreibung der Löslichkeit wurde auf der Basis des Modells von Abdulsattar [10] erstellt und mit dem Aktivitätskoeffizientenmodell von Pitzer [19–24] für Ionen und dem Sechenov-Modell [25] für molekular gelöste Komponenten erweitert. Als Ergebnis wurden Korrelationsgleichungen für die  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit und den pH-Wert als Funktion der Temperatur und des  $\text{SO}_2$ -Partialdruckes erstellt.

Die erwähnten Arbeitsgruppen erzielen vergleichbare Ergebnisse bei der theoretischen Beschreibung des Gleichgewichtszustandes in der Gasphase. Die Übertragbarkeit dieser Mo-

delle auf Prozesse mit Sole ist aufgrund der wesentlich höheren Elektrolytkonzentration jedoch nicht gesichert. Die Verteilung der gelösten Schwefelspezies in der Flüssigphase wurde von keiner der aufgeführten Arbeitsgruppen untersucht und daher auch nicht in die thermodynamischen Modelle implementiert. Aus diesem Grund sind die erstellten Modelle nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragbar.

Eine verbesserte Beschreibung der Gleichgewichtslage wird durch eine exaktere Beschreibung der gelösten Schwefelspezies ermöglicht. Diese Verteilung der Schwefelspezies kann mit Hilfe der UV-Spektroskopie bestimmt werden.

Die UV-Spektroskopie bietet sich als geeignete Analysemethode zur Detektion der gelösten Schwefelspezies an, da die Schwefel (IV)-Spezies ( $\text{SO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  und  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) im UV-Bereich zwischen 320 – 190 nm ein Extinktionsspektrum im wässrigen Medium zeigen.

Die Extinktionsspektren der gelösten Schwefelspezies wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht, wobei sich abweichende Ergebnisse in der Beschreibung der spektroskopischen Eigenschaften zeigten.

Golding [26] untersuchte die Extinktionsspektren der in reinem Wasser gelösten Schwefelsalze bei unterschiedlichen pH-Werten und 25 °C. Die pH-Wert Einstellung erfolgte mit HCl. Dabei ermittelte er einen Extinktionspeak für die Spezies  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  bei 255 nm. Diese Komponente zeigt allerdings unterhalb von 80 mmol/kg eine sehr geringe Extinktion. Sie kann in dieser Arbeit vernachlässigt werden, da in der Flüssigphase deutlich geringere Konzentrationen von insgesamt gelösten  $\text{SO}_2$  vorliegen (zwischen 2- 15 mmol). Des Weiteren wurden von Golding im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 240 nm je nach pH-Wert der Lösung unterschiedliche Extinktionsmaxima gemessen. Dabei wurde das Extinktionsmaximum für pH-Werte > 8 bei 220 nm, für pH-Werte zwischen 3,5 und 5,5 bei 205 nm und für pH-Werte < 2 bei 210 nm detektiert. Damit wurde erstmalig der Einfluss des pH-Wertes und somit der Einfluss der verschiedenen Schwefelspezies auf das Extinktionsspektrum qualitativ bestimmt.

Huss und Eckert [27] untersuchten Schwefelspezies in der Flüssigphase nach der Absorption von  $\text{SO}_2$  in reinem Wasser bei 25 °C und schreiben in ihrer Arbeit den Extinktionspeak um 205 nm vollständig dem  $\text{HSO}_3^-$  zu. Die Extinktion bei 276 nm wurde auf das molekular gelöste  $\text{SO}_2$  zurückgeführt. Des Weiteren wurden Extinktionskoeffizienten für die Spezies  $\text{SO}_2(\text{aq})$  mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes ermittelt.

Hayon, Treinin et al. [28] untersuchten UV-Spektren gelöster Schwefelsalze in Wasser. Die unterschiedlichen pH-Werte wurden mit Phosphat- und Acetatpuffer eingestellt. Dabei wurde mit zunehmendem pH-Wert eine stetige Zunahme der Extinktion unterhalb von 250 nm gefunden. Mithilfe von Gleichgewichtsrechnungen konnten den Spezies  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  Extinktionspeaks zugeordnet werden. Der Spezies  $\text{SO}_3^{2-}$  wurde ein Peak zwischen 190 - 255 nm zugeschrieben. Für das Ion  $\text{HSO}_3^-$  wurde ein Peak zwischen 190 – 225 nm gefunden. Kürzere Wellenlängen unterhalb von 190 nm konnten messtechnisch nicht erfasst werden. Messungen in niedrigen pH-Wert Bereichen, in denen eine Kombination der Schwefelspezies von  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_2(\text{aq})$  im Wasser vorliegt, wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

In chloridhaltigen Systemen wurde von Zimmermann [29] während systematischer spektroskopischer Messungen in wässrigen Medien der Komplex  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  detektiert, der einen Einfluss auf die Gleichgewichtslage bei der  $\text{SO}_2$ -Absorption und das Extinktionsspektrum im UV-Bereich hat. Im Vergleich zu Messungen in reinem Wasser zeigte sich in chloridhaltigen Lösungsmitteln eine deutlich höhere Extinktion im Bereich von 280 nm bei gleicher gelöster Menge an  $\text{SO}_2$ . Des Weiteren ist eine bathochrome Verschiebung des Peakmaximums von 277 nm im reinen Wasser zu 280 nm in chloridhaltigen Systemen zu beobachten. Zimmermann implementierte diesen Komplex in die theoretische Gleichgewichtsbeschreibung der durchgeführten Absorptionsmessungen und passte geeignete Pitzer-Parameter und den Extinktionskoeffizient für den Komplex  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  bei 280 nm an. Hierdurch wurde eine verbesserte Beschreibung des  $\text{SO}_2$ -Partialdrucks und der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase erzielt. Weitere Extinktionskoeffizienten des Komplexes für andere Wellenlängen existieren in der Literatur bisher nicht.

### 1.4 Motivation und Zielstellung der Arbeit

Die Rauschgasentschwefelung mit Meerwasser in ariden und semi-ariden Klimagebieten gewinnt in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung. Mehrere Veröffentlichungen befassen sich mit der thermodynamischen Modellierung solcher Absorptionsprozesse, die als Grundlage für die Auslegung von industriellen Absorptionsanlagen dienen. Durch die Installation von Meerwasserentsalzungsanlagen in die Nähe von Kraftwerken wird die Verwendung der als Abfall anfallenden Meerwassersole in der Rauchgasentschwefelung vermehrt diskutiert.

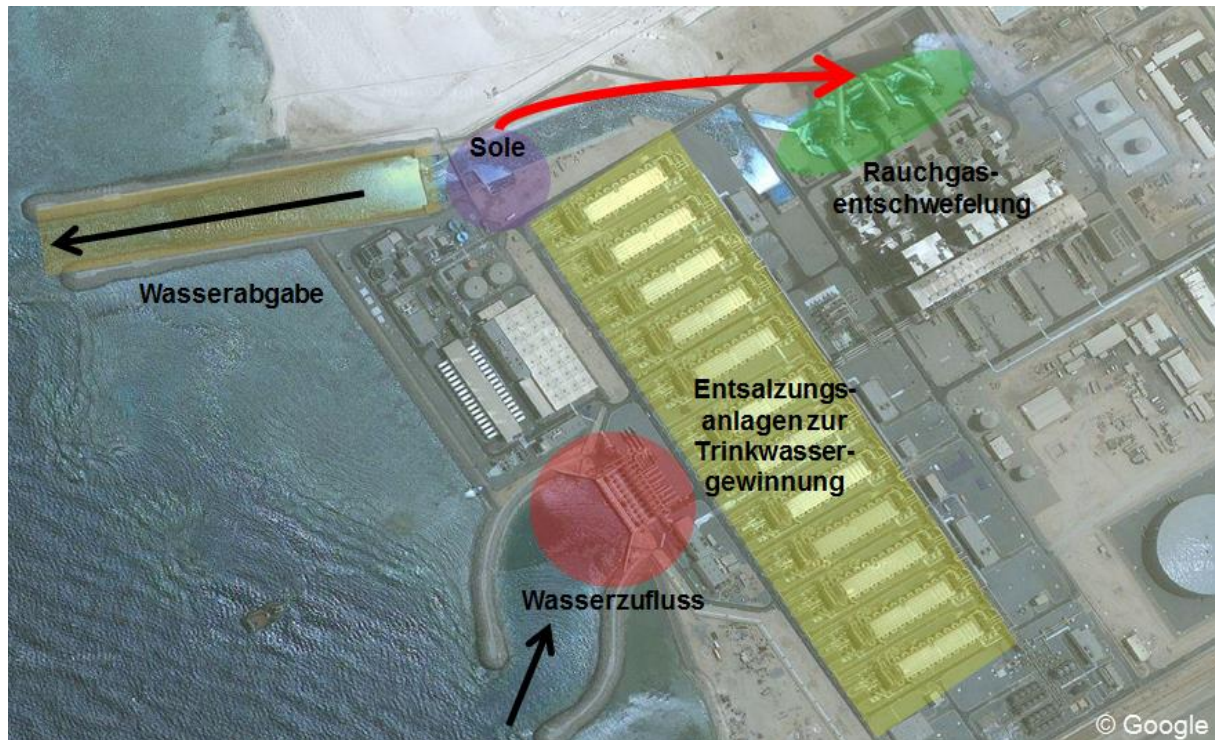


Abbildung 5: Einsatz der Meerwassersole als Lösungsmittel in der Rauchgasreinigung. [Google Earth Shuaibah Power Plant]

In Abbildung 5 ist die räumliche Nähe zwischen Meerwasserentsalzungsanlage und Kraftwerk zu erkennen. Der gelb markierte Teil stellt dabei die Meerwasserentsalzungsanlage, grün die Rauchgasentschwefelung des Kraftwerks dar. Der Zu- und Abfluss des Meerwassers in die Anlage ist jeweils mit Pfeilen gekennzeichnet. Des Weiteren ist der Soleausfluss aus der Entsalzungsanlage in lila dargestellt, die bisher ungenutzt ins Meer zurückgeleitet wird. Diese Sole soll wie beschrieben als Lösungsmittel in der Rauchgasentschwefelung des Kraftwerks eingesetzt werden.

Zur Auslegung solcher Sole-Wäscher fehlen in der Literatur jedoch systematische Messungen der Absorptionskapazität, im speziellen ist die thermodynamische Beschreibung der Absorptionsprozesse nicht ausreichend genau untersucht. In der Literatur werden verschiedene Modelle diskutiert, die sich jedoch allesamt nur auf die Absorptionskapazität des Meerwassers beziehen (siehe Kapitel 1.3). Deshalb ist die Übertragbarkeit der erstellten Modelle auf die Rauchgasentschwefelung mit Meerwassersole nicht gesichert.

Diese Wissenslücke soll in dieser Arbeit geschlossen werden. Dazu soll ein Modell zur Beschreibung der  $\text{SO}_2$ -Absorption in Meerwassersole erstellt werden, welches ebenfalls die Absorption in anderen elektrolythaltigen Lösungsmitteln wie Meerwasser genau beschreibt.

Zur Verbesserung der bisher bestehenden Modelle werden im Rahmen dieser Arbeit zuerst systematische Absorptionsmessungen von  $\text{SO}_2$  in binären Systemen ( $\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ Salz}$ ) durch-

geführt. An diese Messungen werden anschließend spezifische Wechselwirkungsparameter angepasst und deren Einfluss auf die Gleichgewichtsbeschreibung evaluiert. Eine direkte Anpassung dieser Parameter an Absorptionsmessungen in komplexen Systemen wie Meerwasser oder Sole ist nicht erfolgversprechend, da in diesen Systemen der Einfluss der einzelnen Salze auf das Gleichgewicht nicht eindeutig identifiziert werden kann. Falls die Anpassung ohne eine Untersuchung der binären Systeme erfolgte, wäre das entstandene Modell vermutlich nur bedingt auf anders konzentrierte Elektrolytsysteme übertragbar und zur Beschreibung eines je nach Entsalzungsverfahren in der Konzentration schwankenden Mediums wie der Meerwassersole nicht geeignet. Anschließend werden die in binären Systemen angepassten Parameter zu einem Gesamtmodell zusammengefasst und damit die komplexen Systeme Meerwasser und Meerwassersole thermodynamisch beschrieben. Gegebenenfalls müssen weitere Wechselwirkungsparameter an diese Messungen angepasst werden, um eine umfassende Beschreibung aller untersuchten Systeme zu erzielen. Der Einfluss der Temperatur auf die Wiedergabe der Experimente durch das Modell wird mit Messungen bei höheren Temperaturen untersucht.

Zur Untersuchung des Absorptionsgleichgewichtes werden in dieser Arbeit vor allem folgende Größen verwendet, um das thermodynamische Modell anzupassen: der Gleichgewichtspartialdruck des  $\text{SO}_2$  nach der Absorption, der pH-Wert der Waschlösung und die Extinktion in der flüssigen Phase bei 280 nm. Speziell die spektroskopische in-situ Extinktionsmessung in der Flüssigphase verspricht dabei eine verbesserte Beschreibung des Gleichgewichtszustandes im Vergleich zu anderen Arbeiten. [15,18]

Die Validierung des entstandenen Modells wird mit Hilfe der UV-Spektroskopie durchgeführt. Dabei werden zunächst die spektroskopischen Einflüsse der verschiedenen Schwefelspezies in der Flüssigphase detailliert herausgearbeitet. Als Resultat erhält man Extinktionskoeffizienten, die den spektroskopischen Einfluss der jeweiligen gelösten Schwefelspezies wellenlängenabhängig beschreiben. Durch den Vergleich zwischen Modell- und Messwerten kann eine Aussage über die Qualität des verwendeten Modells getroffen werden.

## 2. Theorie

Die industriell angewendeten nassen Rauchgasreinigungsverfahren zur Absorption von  $\text{SO}_2$  basieren auf den im folgenden Kapitel beschriebenen Grundlagen der Elektrolytthermodynamik.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Absorptionsversuche von  $\text{SO}_2$  in binären und meerwasserähnlichen Elektrolytlösungen werden mit der UV-Spektroskopie ausgewertet und durch thermodynamische Modelle beschrieben. Aus diesem Grund wird ebenfalls auf die Theorie der UV-Spektroskopie sowie auf die angewendeten thermodynamischen Modelle eingegangen.

### 2.1 $\text{SO}_2$ -Absorption in elektrolythaltigen Lösungsmitteln

Die Absorption von  $\text{SO}_2$  in elektrolythaltigen Lösungsmitteln basiert auf physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen den Absorptiv- und Lösemittelmolekülen. Wird das polare  $\text{SO}_2$ -Molekül in wässrigen Medien gelöst, bilden Wassermoleküle, hauptsächlich aufgrund von Coulomb-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, eine Hydrathülle um das absorbierte Molekül. Dieser Mechanismus ist die Grundlage der guten physikalischen Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in wässrigen Lösungen ((2-1)).



Die physikalische Absorption von gasförmigem  $\text{SO}_2$  in Wasser kann mit Hilfe des erweiterten Henry'schen Gesetzes beschrieben werden (Gl. (2-2)).

$$y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i^{*m} \cdot H_{i,LM}^m(T) \quad (2-2)$$

Aus Gleichung (2-2) wird deutlich, dass die Absorptionskapazität der Flüssigphase mit sinkender Temperatur und höherem Partialdruck steigt. Die Abweichung zwischen Ideal- und Realverhalten der Flüssigphase wird durch den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^{*m}$  erfasst. Aufgrund der Tendenz von  $\text{SO}_2$ , Hydrolyse- (Gl. (2-3)) und Dissoziationsreaktionen (Gl. (2-4)) einzugehen, kann die Absorptionskapazität in wässrigen Lösungen deutlich gesteigert werden (Chemisorption). Dabei hydrolysiert das molekular gelöste Schwefeldioxid zunächst zu schwefliger Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). (Gl. 2.3)



Anschließend dissoziiert  $\text{H}_2\text{SO}_3$  unter Abspaltung eines Hydronium-Ions ( $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw.  $\text{H}^+$ ) zu Hydrogensulfit ( $\text{HSO}_3^-$ ) nach Gleichung (2-4). Die Dissoziation verläuft aufgrund der Instabilität der schwefligen Säure sehr schnell, sodass im weiteren Verlauf der Arbeit auf Gleichung (2-3) verzichtet wird. Bei hohen pH-Werten dissoziiert Hydrogensulfit unter Abspaltung eines weiteren Hydronium-Ions zu Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) (Gleichung (2-5)).



Während der Hydrolyse- und Dissoziationsreaktionen sinkt die Konzentration an molekular gelöstem  $\text{SO}_2$ , sodass nach dem Henry'schen Gesetz weiteres Schwefeldioxid aus der Gasphase absorbiert werden kann. Sobald sich ein kombiniertes Phasen – und Reaktionsgleichgewicht eingestellt hat, ist die Absorptionskapazität des Lösungsmittels erschöpft und der Absorptionsprozess endet. Die Gleichgewichtslage der aufgeführten Reaktionen kann mit der Gleichgewichtskonstante  $K$  ermittelt werden, die in Abschnitt 2.6 näher erläutert wird.

Bei höheren Konzentrationen an Hydrogensulfit tritt eine weitere Reaktion zu Disulfit ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) auf, die jedoch bei den in dieser Arbeit betrachteten Konzentrationsbereichen keine Rolle spielt (Gl. (2-6)).



Gleichungen (2-4) und (2-5) zeigen, dass die Absorption von Schwefeldioxid in wässrigen Lösungsmitteln außer von den intensiven Zustandsgrößen Druck und Temperatur auch maßgeblich vom pH-Wert abhängt. Je nach pH-Wert der Waschlösung reagiert das absorbierte  $\text{SO}_2$  zu unterschiedlichen Schwefelspezies (Abbildung 6).

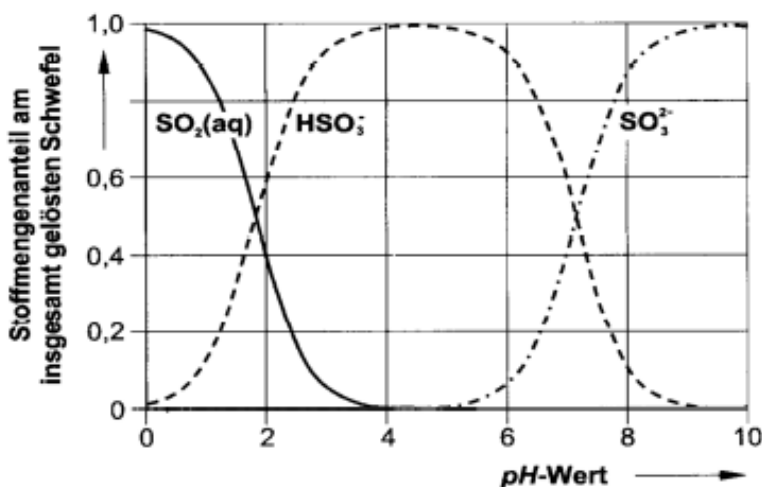


Abbildung 6: pH-Wert Abhängigkeit der Speziesverteilung im System  $\text{SO}_2$ -Wasser bei 25°C und unendlicher Verdünnung [30]

Im stark sauren Milieu dominiert das molekular gelöste  $\text{SO}_2$ . Bei höheren pH-Werten reagiert absorbiertes  $\text{SO}_2$  weiter zu Hydrogensulfit bzw. Sulfit und die Absorptionskapazität des Lösungsmittels steigt deutlich an.

In dieser Arbeit wurde die  $\text{SO}_2$ -Absorption in meerwasserähnlichen Elektrolytlösungen untersucht. Diese Systeme besitzen eine hohe Chloridkonzentration, sodass die in Kapitel 1.3 er-

wähnte Komplexbildung von  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  mit in das betrachtete Reaktionsschema aufgenommen wurde (Gleichung (2-7)).



Bei pH-Werten größer 4 kann die Komplexbildung aufgrund sehr geringer Konzentrationen vernachlässigt werden.

Die Absorptionskapazität des Lösungsmittels in Bezug auf  $\text{SO}_2$  lässt sich durch Zugabe von basischen Reaktanten maßgeblich verbessern. Der pH-Wert wird während der  $\text{SO}_2$  Absorption stabilisiert, da die entstehenden Hydronium-Ionen durch Hydroxidionen gebunden werden.

## 2.2 UV-Spektroskopie

Die Konzentrationsbestimmung von  $\text{SO}_2$  kann über verschiedene analytische Verfahren untersucht werden. Dabei werden in der Literatur meistens chemische Verfahren zur Bestimmung der absorbierten Menge an  $\text{SO}_2$  verwendet.

Ein bekanntes Verfahren ist die iodometrische Bestimmung der S(IV)-Menge in der Flüssigphase. Die Iodometrie ist eine titrimetrische Analysenmethode, die zur quantitativen Analyse von Iod mit Thiosulfat genutzt wird. Durch die Zugabe einer definierten Menge an Iod- oder Iodid-Maßlösung im Überschuss in eine repräsentative Probe des Waschmittels aus der Rauchgasentschwefelung werden die gelösten S(IV)- zu S(VI)-Spezies umgewandelt. Über eine Rücktitration des verbleibenden Iods und dem damit verbundenen Farbumschlag ist der Äquivalenzpunkt sehr gut zu erkennen und eine Quantifizierung der S(IV)-Menge möglich. Ein Nachteil dieses Messverfahrens ist jedoch die dafür benötigte repräsentative Probenahme, da Verfälschungen des Analyseergebnisses durch den Eingriff in das System auftreten können. Ebenfalls ist bei kinetischen Untersuchungen der Zeitverzug zwischen Probenahme und Analyse zu berücksichtigen, welcher ebenfalls zu verfälschten Analyseergebnissen führen kann. Des Weiteren eignet sich dieses Verfahren nicht zur Bestimmung der unterschiedlichen Konzentrationen der gelösten S(IV)-Spezies. Es kann über diese Methode nur ein Wert für die gesamt absorbierte Schwefelmenge ermittelt werden, da alle vorliegenden S(IV)-Spezies zu Sulfat umgewandelt werden.

Ein anderes Verfahren zur Konzentrationsbestimmung gelöster Schwefelspezies ist die Chromatographie. Dabei werden Proben der Waschlösung in eine Chromatographiesäule gegeben und aufgetrennt. Die innere Oberfläche dieser Säulen ist mit Adsorbens ausgekleidet, welches mit den verschiedenen Inhaltsstoffen der Probe wechselwirkt. Diese Wechsel-



wirkungen sind je nach Molekül unterschiedlich stark, sodass die Inhaltsstoffe der eingegebenen Probe zu verschiedenen Zeiten am Detektor ankommen (Retentionszeit). Dieser Detektor kann je nach Verfahren als Fluoreszenz oder Wärmeleitdetektor ausgeführt sein. Über die Höhe und die Breite des aufgenommenen Peaks kann mit Hilfe von Kalibrationen auf die Menge zurückgeschlossen werden. Dieses Verfahren lässt sich zur Analyse vieler flüssiger Gemische einsetzen, ist jedoch für die S(IV)-Bestimmung in meerwasserähnlichen Elektrolytlösungen unbrauchbar. Die große Menge an Chlorid im Meerwasser überlagert in kommerziellen Chromatographiesäulen die im Vergleich sehr kleine Menge an gelösten Schwefelspezies, sodass eine Auswertung der Schwefelmenge nicht möglich ist. Des Weiteren ist eine repräsentative Probenahme wiederum nur bedingt machbar.

Da die zur Schwefelbestimmung gebräuchlichen chemischen Verfahren immer nur durch eine Probenahme mit den beschriebenen Nachteilen durchgeführt werden können, wurden optische Verfahren in dieser Arbeit bevorzugt. Die optischen Verfahren bieten den Vorteil, dass Gas- und Flüssigphase mit dem gleichen Messverfahren sowie je nach Aufbau auch ohne Probenahme untersucht werden können.  $\text{SO}_2$  besitzt sowohl im UV- als auch im IR-Spektrum Absorptionsbanden, anhand derer die Konzentration gemessen werden kann. Problematisch sind dabei jedoch die spektroskopischen Eigenschaften des Wassers, da es im unteren UV-Bereich sowie im nahezu gesamten IR-Bereich starke Absorptionsbanden besitzt. Daher eignen sich infrarotspektroskopische Untersuchungsmethoden nicht für die Bestimmung verschiedener Schwefelspezies in wässrigen Lösungsmitteln. Auch in der Gasphase können diese Verfahren nicht angewendet werden, da die Gasphase bei Absorptionsverfahren nahezu vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist und somit die Absorptionsbanden die deutlich kleineren Banden der Schwefelspezies überlagern. Die Ramanspektroskopie bildet bei diesen Verfahren eine Ausnahme, da der Ramaneffekt auch in wässrigen Systemen gemessen werden kann. In der Literatur wird dieses Verfahren jedoch nur sehr selten zur Bestimmung von  $\text{SO}_2$  verwendet, sodass in dieser Arbeit das Verfahren der UV-Spektroskopie angewendet wurde.

Die UV-Spektroskopie bietet sich als Analysemethode an, da die S(IV)-Spezies im ultravioletten Bereich Licht absorbieren. Im Gegensatz zur Infrarot-Spektroskopie ist die UV-Spektroskopie auch in wasserdampfgesättigten Gasen und wässrigen Lösungen anwendbar, da die Lichtabsorption der Wassermoleküle bei diesen Wellenlängen sehr gering ist. [31]

Die Grundlage der Spektroskopie ist die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Moleküle bei bestimmten Wellenlängen. Dabei nimmt die Energie der elektromagnetischen Strahlung bei kleineren Wellenlängen zu (Gleichung (2-8)). [32]

$$E = h * \frac{c}{\lambda} \quad (2-8)$$

Wird ein Molekül von elektromagnetischer Strahlung getroffen, absorbieren die Moleküle die eingestrahlte Energie und werden auf einen höheren Energiezustand überführt. Dabei können je nach Energie der Strahlung und Beschaffenheit des Moleküls Rotation, Schwingung oder Elektronen angeregt werden. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht dabei der Energie des absorbierten Photons. [33]

Im Falle der Wechselwirkung von Schwefeldioxid mit UV-Licht im Wellenlängenbereich von 200 - 380 nm wird ein Elektronenübergang angeregt, der von Schwingungsübergängen überlagert wird. Durch die Überlagerung gibt es mehrere Möglichkeiten für Übergänge mit sehr ähnlicher Energiedifferenz und es entsteht eine breite Absorptionsbande, die sich über einen Wellenlängenbereich von mehreren Nanometern erstrecken kann. [34]

Da Atome bzw. Moleküle unterschiedliche Energiedifferenzen zwischen den Zuständen aufweisen, benötigen sie unterschiedliche Energie für den Übergang vom niedrigeren zum höheren Zustand. Aus diesem Grund können verschiedene Moleküle durch die Lage ihrer Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Wellenlänge unterschieden werden. [33]

Aufgrund der Breite der Absorptionsbanden kann es zu einer Überlagerung der Signale verschiedener Spezies kommen, da die jeweiligen Peaks sich über einen weiten Wellenlängenbereich erstrecken. Ausgeprägte Schwingungsbanden sind in der Gasphase zu erkennen (Abbildung 7), während in der Flüssigphase durch die starken Wechselwirkungen mit der Waschlösung ersichtliche Schwingungsübergänge selten auftreten (Abbildung 8).

Die Energie der elektromagnetischen Strahlung, die pro Zeiteinheit und Fläche abgestrahlt wird, wird Intensität genannt. Bei der Spektroskopie wird eine bestimmte Intensität des Lichtes  $I_0$  mit einer Wellenlänge  $\lambda$  ausgesandt und trifft in der Messküvette auf eine verdünnte Lösung. Dort wird je nach Wellenlänge und untersuchtem Stoff ein Teil des ausgesendeten Lichtes absorbiert. Der nicht absorbierte Teil durchquert die Messstrecke und wird im Spektrometer detektiert. Der Quotient aus nicht absorbierter und ausgesendeter Lichtintensität wird Transmissionsgrad genannt. Der negativ dekadische Logarithmus der Transmission ist proportional der Konzentration und der Schichtdicke sowie einem stoff- und wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten (Gleichung (2-9)).[36]

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda, T) * c * d = E \quad (2-9)$$

Der Ausdruck  $-\log(I/I_0)$  ist gleichzusetzen mit der Extinktion  $E$ , die bei der Spektroskopie als dimensionslose Größe verwendet wird. Somit kann die gemessene Extinktion bei Kenntnis

des Extinktionskoeffizienten und der Weglänge in eine Konzentration umgerechnet werden (Lambert-Beersches Gesetz). [36]

Für die in dieser Arbeit untersuchten Schwefelspezies sind die in der Literatur angegebenen Wellenlängen der jeweiligen Extinktionsmaxima in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Spektroskopische Eigenschaften der untersuchten Schwefelspezies bei 25 °C

Molekül	$\lambda_{max}[nm]$	$\epsilon_{280\ nm} [L\ mol^{-1}\ cm^{-1}]$	Literaturquelle
SO <sub>2</sub> (aq)	277	487	[29]
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<230	0	[28]
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	190	0	[28]
S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	255	1360	[28]
SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	-	3112	[35]

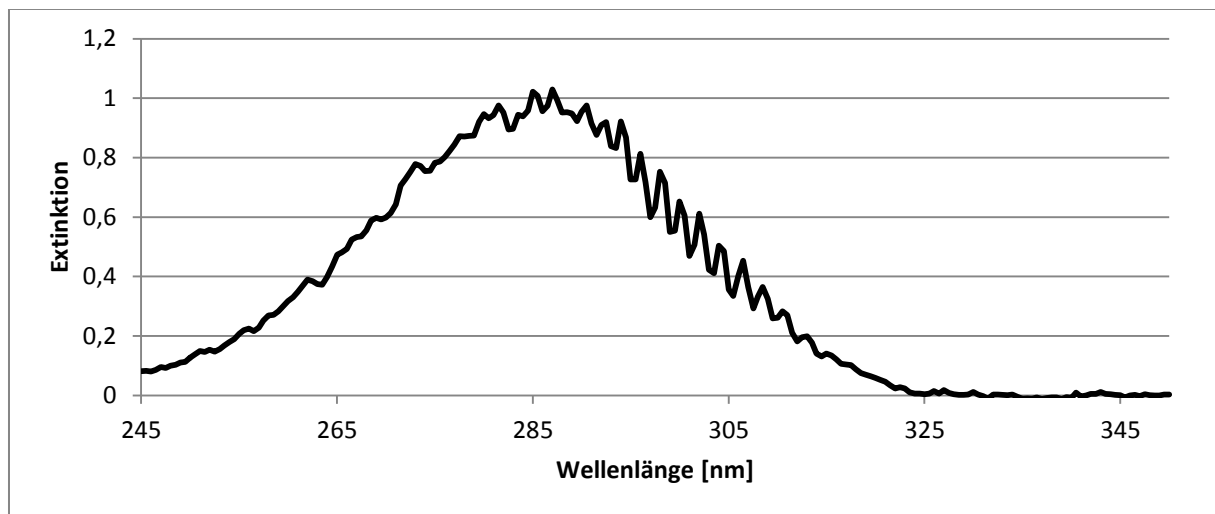


Abbildung 7: Beispielhaftes Extinktionsspektrum von SO<sub>2</sub> in der Gasphase

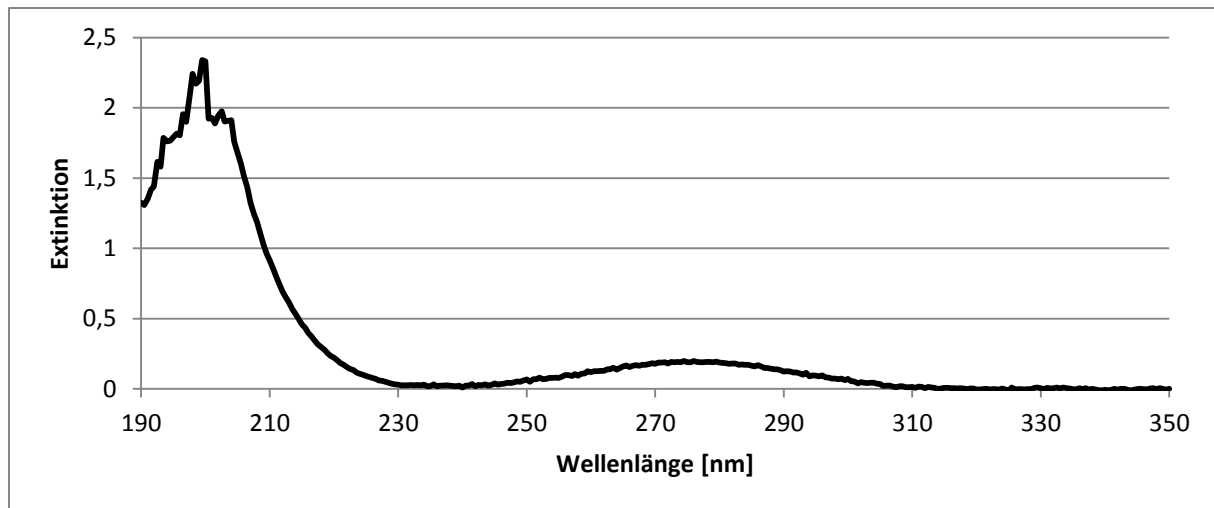


Abbildung 8: Beispielhaftes Extinktionsspektrum der gelösten  $\text{SO}_2$  Spezies in wässriger Lösung bei geringen pH-Werten

Ein weiterer Effekt bei der UV-Spektroskopie in verdünnten Lösungen ist die durch das Lösungsmittel bedingte Wellenlängenverschiebung des Extinktionsspektrums. Wird ein Elektron in einen höheren energetischen Zustand überführt, so erhöht sich in der Regel die Polarisität des Moleküls. Aus diesem Grund wird die Energie des angeregten Zustandes durch etwaige Solvatationseffekte mehr beeinflusst als die Energie des weniger polaren Grundzustandes. Durch den unterschiedlichen Einfluss auf die jeweiligen Zustände kann es vor allem in Anwesenheit von polaren Lösungsmitteln durch Solvatation zur Verschiebung von Absorptionsbanden kommen. Da in dieser Arbeit die Absorptionsspektren ausschließlich in wässrigen Lösungen aufgenommen wurden, ist dieser Effekt bei der Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander zu vernachlässigen. Die Übertragbarkeit der im Laufe der Arbeit ermittelten Extinktionskoeffizienten auf andere Lösungsmittel ist jedoch dadurch eingeschränkt. [33]

### 2.3 Thermodynamische Modellierung

Die thermodynamische Modellierung von Absorptionsprozessen bildet die Grundlage bei der späteren Auslegung von Rauchgaswäschern. Zur Verbesserung der theoretischen Beschreibung solcher Prozesse müssen Modellparameter an experimentell gewonnene Daten angepasst werden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die untersuchten Gleichgewichtsmessungen mit einem thermodynamischen Modell beschrieben und verschiedene Modellgrößen angefitet.

Bestandteil der Modellierung ist die Beschreibung der chemischen Reaktions- und Phasengleichgewichte durch die K-Wert-Methode, die in dem folgenden Kapitel näher erläutert wird. Für die Gleichgewichtsberechnung werden die chemischen Potenziale der einzelnen Zu-

stände benötigt, deren Berechnung ebenfalls dargestellt ist. Des Weiteren werden Aktivitätskoeffizientenmodelle zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Lösung vorgestellt.

### 2.3.1 Entwicklung des chemischen Potentials

Die innere Energie in einem System ist nach der Gibbs'schen Fundamentalgleichung eine Funktion des Volumens, der Entropie und der Stoffmenge. Mit mathematischen Umformungen erhält man einen Ausdruck für die freie Enthalpie, welche von den Variablen Druck, Temperatur und Stoffmenge abhängt (Gleichung(2-10)).

$$G = f(T, p, \{n_j\}) \quad (2-10)$$

Nach Einführung der Zustandsgrößen Entropie, Volumen und chemisches Potenzial erhält man für das totale Differential die Beziehung:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (2-11)$$

Die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie bei der Beschreibung der Zustandsänderung reiner Stoffe und konstanten Temperaturen lautet:

$$G(T, p) = G(T, p^0) + \int_{p^0}^p V dp \quad (2-12)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie wird über die Integration der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck ausgedrückt:

$$H(T, p) = H(T^0, p) + \int_{T^0}^T C_p(T) dT \quad (2-13)$$

Entsprechend folgt für die Entropie:

$$S(T, p) = S(T^0, p) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (2-14)$$

Mit den Gleichungen (2-11), (2-12), (2-13) und (2-14) kann die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie aus thermodynamischen Standarddaten in molarer Schreibweise berechnet werden:

$$g_{oi}(T, p) = \frac{g_{oi}(T^0, p^0)T}{T_0} + h_{oi}(T^0, p^0) \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \int_{T^0}^T c_{p0i}(T) dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{p0i}(T)}{T} dT + \int_{p^0}^p v_{0i} dp \quad (2-15)$$

Bei der Betrachtung von Zustandsänderungen mit veränderlichen Stoffmengen folgt bei konstanten Werten für Druck ( $dp = 0$ ) und Temperatur ( $dT = 0$ ) für das Gleichgewicht ( $dG = 0$ ) der Ausdruck:

$$\sum_{i=1}^c \mu_i dn_i = 0 \quad (2-16)$$

Für die Berechnung der Stoffmengen müssen die chemischen Potentiale als Funktion der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung formuliert werden. Dabei wird das chemische Potenzial für die verschiedenen Gleichgewichtszustände jeweils ausgehend von Standardzuständen entwickelt. [30]

Bei der Betrachtung des Gleichgewichtszustandes in der Gasphase kann der Standardzustand des idealen Gasgemisches herangezogen werden. Das Stoffmodell des idealen Gases enthält die Annahme, dass zwischen den im System befindlichen Molekülen keinerlei Wechselwirkungen auftreten. Unter Berücksichtigung des Fugazitätskoeffizienten, der die Abweichung zwischen Realzustand und Standardzustand beschreibt, ergibt sich Gleichung (2-17).

$$\mu_i(T, p, \{y_i\}) = g_{oi}^{iG}(T, p) + RT \ln y_i + RT \ln \phi_i(T, p, \{y_i\}) \quad (2-17)$$

Dabei ist  $g_{oi}^{iG}$  die molare freie Enthalpie der Komponente  $i$  im idealen Gas und  $R$  die allgemeine Gaskonstante. Der Fugazitätskoeffizient weist eine starke Druckabhängigkeit auf und wird bei den in dieser Arbeit relevanten Drücken um 1 bar für alle Komponenten zu 1.

Durch Einführung des Partialdrucks folgt der Ausdruck für das chemische Potenzial der Komponente  $i$  in der Gasphase.

$$\mu_i^{iG}(T, p, \{y_i\}) = g_{oi}^{iG}(T, p) + RT \ln \frac{p_i}{p} \quad (2-18)$$

Bei der Beschreibung des Gleichgewichtszustandes im Lösungsmittel Wasser wird aufgrund der geringen Konzentration gelöster Stoffe der Standardzustand der idealen Lösung gewählt, in der die intermolekularen Wechselwirkungen die gleichen wie im reinen Lösungsmittel sind. [30]

Nach Einführung des Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_i^0$ ) ergibt sich das chemische Potenzial des Lösungsmittels  $i$  in der Flüssigphase:

$$\mu_i(T, p, \{x_j\}) = g_{0,i}^L(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^0(T, p, \{x_j\}) \quad (2-19)$$

Die ersten beiden Summanden auf der rechten Seite der Gleichung beschreiben die ideale Lösung. Der dritte Summand stellt mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten die Abweichung der Wechselwirkungen von der idealen Lösung dar.

Für die gelösten Komponenten in der Elektrolytlösung wird das Modell der ideal verdünnten Lösung herangezogen, in der das gelöste Teilchen ausschließlich Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen erfährt.

$$\mu_i(T, p, \{x_j\}) = \mu_i^{ivL}(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^{ivL}(T, p, \{x_j\}) \quad (2-20)$$

In der Praxis hat sich bei verdünnten wässrigen Lösungen die Einführung der Molalität als Maßzahl für die Konzentration durchgesetzt. Für das chemische Potenzial der gelösten Komponenten ergibt sich der Standardzustand der ideal verdünnten einmolalen Lösung. [30]

$$\mu_i(T, p, \{m_j\}) = \mu_i^{ivmL}(T, p) + RT \ln \frac{m_i}{m^{ivmL}} + RT \ln \gamma_i^{ivmL}(T, p, \{m_j\}) \quad (2-21)$$

Dieser Zustand wird durch eine Extrapolation des realen Zustandes bei unendlicher Verdünnung auf die Molalität  $m^{ivmL} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$  erreicht.

Zur später beschriebenen Gleichgewichtsberechnung nach der K-Wert-Methode müssen die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe in der Flüssigphase berechnet werden. Im Folgenden wird auf den Ansatz nach Pitzer [19–24] für die Aktivitätskoeffizienten der Ionen eingegangen. Die Aktivitätskoeffizienten der molekular gelösten Komponenten werden mit dem Sechenov-Ansatz [25] beschrieben.

### 2.3.2 Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer

Das Pitzer-Modell [19–24] wird in der Literatur sehr häufig zur Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten in wässrigen Medien verwendet. Den Ausgangspunkt des Modells bildet die Virialentwicklung der freien Exzessenthalpie (Gleichung (2-23)). [30]

$$\frac{G_{ex}}{\tilde{m}_{LM}RT} = f(I_m) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I_m) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (2-22)$$

Der erste Summand beinhaltet die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen nach der Debye-Hückel Theorie [37, 38]. Mit diesem Aktivitätskoeffizientenansatz können Abweichungen vom idealen Lösungsverhalten der Anionen und Kationen aufgrund von Coulombkräften in unendlich verdünnten Lösungen beschrieben werden. Dabei gilt für die Aktivitätskoeffizienten der Ionen [30]:

$$\log_{10} \gamma_i^{*,m} = -A_m * z_i^2 * \sqrt{I_m} \quad (2-23)$$

mit dem Debye-Hückel Parameter:

$$A_m(T) \approx 1,8246 * 10^6 * \frac{\sqrt{\rho_{LM}}}{(T\varepsilon)^{\frac{3}{2}}} \quad (2-24)$$

und der Ionenstärke:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i * z_i^2 \quad (2-25)$$

Pitzer verglich verschiedene Korrelationen des ersten Summanden zur Beschreibung experimenteller Gleichgewichtsdaten. In Anlehnung an Debye-Hückel ergab folgende Korrelation die besten Resultate [30]:

$$f(I_m) = -\frac{A_\phi(T) * 4 * I_m}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \quad (2-26)$$

Die Umrechnung von  $A_m$  in  $A_\phi$  erfolgt mit Gleichung (2-27).

$$A_m = A_\phi * \frac{3}{\ln 10} \quad (2-27)$$

Die weiteren Terme beschreiben die kurzreichweitigen binären ( $\lambda_{ij}(I_m)$ ) und ternären ( $\mu_{ijk}$ ) Wechselwirkungen von Paaren und Triplets gelöster Ionen.

Dabei werden die binären Wechselwirkungen zwischen ungleichgeladenen Ionen als Funktion der Ionenstärke und die Wechselwirkungen zwischen gleichgeladenen Ionen mit einem konstanten Faktor wiedergegeben [39].

$$\lambda_{ij}(I_m) \begin{cases} B_{ij}(I_m) & \text{für } z_i z_j \neq |z_i z_j| (\text{Kation} - \text{Anion}) \\ \theta_{ij} & \text{Kation} - \text{Kation}, \text{Anion} - \text{Anion} \end{cases}$$

Die ternären Wechselwirkungsparameter werden mit dem Koeffizienten  $\mu_{ijk}$  beschrieben. Dabei wird wiederum eine Fallunterscheidung getroffen:

$$\mu_{ijk} \begin{cases} C_{ij} \sum_k m_k |z_k| & \text{für } z_i z_j \neq |z_i z_j| \\ \psi_{ijk} & \text{sonstige} \end{cases}$$

Im Gegensatz zu den Parametern der binären Wechselwirkungen sind die ternären Parameter unabhängig von der Ionenstärke. Der Parameter  $C_{ij}$  stellt ternäre Wechselwirkungen zwischen zwei Ionenarten (z.B. Calcium-Calcium-Chlorid),  $\psi_{ijk}$  ternäre Wechselwirkungen zwischen drei Ionenarten dar. Die ternären Parameter können bei der Modellierung von gering konzentrierten, binären Elektrolytsystemen zumeist vernachlässigt werden, sind jedoch bei der Beschreibung komplexer und höher konzentrierter Elektrolytsysteme wie Meerwasser oder Sole von Bedeutung. [30]



Der Aktivitätskoeffizient einer Komponente  $i$  kann nach partieller Differenzierung der Gleichung (2-27) folgendermaßen berechnet werden [30]:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} * \frac{\partial G_{ex}}{\partial n_i} = \left( \frac{z_i^2}{2} \right) * f'(I_m) + 2 \sum_j \lambda_{ij}(I_m) m_j + \sum_{jk} \left( \frac{z_i^2}{2} \lambda'_{jk}(I_m) + 3\mu_{ijk} \right) m_j m_k \quad (2-28)$$

Dabei lauten die Ableitungen von  $f'(I_m)$  und des binären Wechselwirkungsparameters  $\lambda_{jk}(I_m)$ :

$$f'(I_m) = \frac{df}{dI} = -2A_\phi \left( \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) + \frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} \right) \quad (2-29)$$

$$\lambda'_{jk}(I_m) = \frac{d\lambda_{jk}(I_m)}{dI_m} \quad (2-30)$$

Der Aktivitätskoeffizient eines Kations  $M$  des Elektrolyten  $MX$  kann nach Pitzer wie folgt berechnet werden [19–24]:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 f^\gamma + 2 \sum_a m_a [B_{Ma} + \left( \sum m_z \right) C_{Ma}] + 2 \sum_c m_c \theta_{Mc} \\ & + \sum_c \sum_a m_c m_a [z_M^2 B'_{ca} + z_M C_{ca} + \psi_{Mca}] \\ & + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} [z_M^2 \theta_{aa'} + \psi_{Maa'}] + z_M^2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \theta'_{cc'} \\ & + z_M \left( \sum_c \frac{m_c \lambda_{cc}}{z_c} - \sum_a \frac{m_a \lambda_{aa}}{|z_a|} + \frac{3}{2} \sum_c \sum_a m_c m_a \left( \frac{\mu_{cca}}{z_c} - \frac{\mu_{caa}}{|z_a|} \right) \right) \end{aligned} \quad (2-31)$$

In dieser Gleichung sind alle  $c$  und  $c'$  Indizes der Kationen, alle  $a$  und  $a'$  Indizes der Anionen.

Die einzelnen Funktionen in Gleichung (2-31) können durch folgende Definitionen ausgedrückt werden:

$$f^\gamma = \frac{f'}{2} \quad (2-32)$$

$$C_{Ma} = \frac{C_{Ma}^\phi}{2\sqrt{|z_M z_a|}} \quad (2-33)$$

$$\sum m_z = \sum_c m_c z_c = \sum_a m_a |z_a| \quad (2-34)$$

Pitzer definiert den Virialkoeffizienten  $B_{Ma}$  und dessen Ableitung  $B'_{Ma}$  folgendermaßen:

$$B_{Ma} = \beta_{Ma}^0 + \beta_{Ma}^1 g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{Ma}^2 g(12\sqrt{I}) \quad (2-35)$$

$$B'_{Ma} = \beta_{Ma}^1 \frac{g'(\alpha_1 \sqrt{I})}{I} + \beta_{Ma}^2 \frac{g'(12\sqrt{I})}{I} \quad (2-36)$$

mit:

$$g(x) = \frac{2[1 - (1 - x) \exp(-x)]}{x^2} \quad (2-37)$$

$$g'(x) = \frac{-2 \left[ 1 - \left( 1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \exp(-x) \right]}{x^2} \quad (2-38)$$

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten werden zusätzlich die in Tabelle 2 dargestellten Parameter  $b$  und  $\alpha$  benötigt, die Pitzer aus einer Anpassung an Messwerte des mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten verschiedener Elektrolyte ermittelt hat.

Tabelle 2: Parameter des Pitzer-Modells

<b>b</b>	<b><math>\alpha_1</math></b>	<b><math>\alpha_2</math></b>	<b>Anwendung</b>
<b>1,2</b>	2,0	-	Alle Elektrolyte außer 2-2
<b>1,2</b>	1,4	12,0	2-2 Elektrolyte

Analog zu Gleichung (2-31) ergibt sich die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für das Anion.

Der letzte Term der Gleichung (2-31) beinhaltet die Parameter  $\lambda_{cc}$ ,  $\lambda_{aa}$ ,  $\mu_{cca}$  und  $\mu_{caa}$ , die allesamt Wechselwirkungen von zwei gleichartig geladenen Ionen enthalten. Aufgrund der Elektroneutralität einer Elektrolytlösung können die Parameterpaare  $\lambda_{cc}/\mu_{cca}$  bzw.  $\lambda_{aa}/\mu_{caa}$  nicht unabhängig voneinander berechnet werden, da die Konzentrationen der An- und Kationen voneinander abhängen. Dieser Term kann ohne große Einbußen in der Modellgenauigkeit weggelassen werden.[39]

In dieser Arbeit wurden die binären Wechselwirkungsparameter  $\beta_{ca}^0$ ,  $\beta_{ca}^1$ ,  $C_{ca}^\Phi$  und ternären Parameter  $\psi_{cc'a}$  angepasst.

Eine weitere wichtige Größe bei der Beschreibung der Wechselwirkungen der gelösten Stoffe in der flüssigen Phase ist der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels. Dieser kann wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} \ln a_w &= -\frac{\sum m}{\Omega} + \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G_{ex}}{\partial n_w} \right) \\ &= -\frac{\sum m}{\Omega} - \frac{1}{\Omega} (I f'(I) - f(I)) \\ &\quad + \frac{1}{\Omega} \left( \sum_{ij} (\lambda_{ij}(I) + \lambda'_{ij}(I)) m_i m_j + 2 \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \right) \end{aligned} \quad (2-39)$$

Die Genauigkeitsgrenze für das von Pitzer entwickelte Modell liegt bei einer Maximalkonzentration von 6 mol/kg [30]. Der Aktivitätskoeffizient der molekular gelösten Komponente  $\text{SO}_2(\text{aq})$  wurde mit Hilfe des Sechenov-Ansatzes berechnet, da die Anzahl der aus experimentellen Arbeiten verfügbaren Wechselwirkungsparameter zwischen Ionen und molekular gelösten Stoffen für das Pitzer-Modell gering ist und damit keine verlässliche Berechnung des Aktivitätskoeffizienten für molekular gelöste Stoffe erwartet wurde.

### 2.3.3 Aktivitätskoeffizientenansatz nach Sechenov

Zur Beschreibung der Löslichkeit von Gasen in Elektrolytlösungen wurde in dieser Arbeit der Sechenov-Ansatz verwendet, der bis zu einer Salzkonzentration von ca.  $2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  anwendbar ist (Gleichung (2-40)). [39]

$$\log\left(\frac{C_{G,o}}{C_G}\right) = K c_s \quad (2-40)$$

Der Aktivitätskoeffizient des molekular gelösten Gases in gemischten Elektrolytlösungen kann mit einer Erweiterung von Weisenberger und Schumpe [25] berechnet werden.

$$\log\left(\frac{C_{G,o}}{C_G}\right) = \sum (h_i + h_G) c_i \quad (2-41)$$

Die Parameter  $h_G$  und  $h_i$  repräsentieren die Sechenov-Konstante der Gaskomponente und die Sechenov-Konstante der Ionen im Elektrolyt. Die Ionenkonzentration der Elektrolytlösung wird durch den Parameter  $c_i$  dargestellt. Bei der Absorption in reinem Wasser wird der Aktivitätskoeffizient der gelösten Komponente zu 1.

Der Aktivitätskoeffizient des molekular gelösten Schwefeldioxids ist nach Gleichung (2-41) maßgeblich von der Konzentration des Hintergrundelektrolyten und dessen Eigenschaften abhängig. [39]

Eine zusätzlich von Weisenberger und Schumpe [25] eingeführte Temperaturkorrelation des Sechenov-Parameters  $h_G$  ermöglicht eine verbesserte Beschreibung bei höheren Temperaturen (siehe Gleichung (2-42)).

$$h_G = h_{G,0} + h_T(T - 298,15K) \quad (2-42)$$

Aufgrund der geringen Datenlage im Pitzer-Modell werden die Wechselwirkungen der gelösten Ionen mit den molekular gelösten Stoffen in der Flüssigphase mit dem Ansatz von Sechenov berechnet. Dieser Ansatz wurde schon erfolgreich in anderen Arbeiten angewendet. [39]

### 2.3.4 K-Wert-Methode

Die Berechnung komplexer Phasen- und Reaktionsgleichgewichte kann mit dem stöchiometrischen Ansatz der K-Wert-Methode durchgeführt werden. Als Grundlage dient die Minimierung der Freien Energie  $G$  im Gleichgewicht nach Gleichung (2-43).

$$G(T, p, \{n_K\}) = \sum_p^P \sum_{i=1}^{K_p} n_i^{(p)} \mu_i^{(p)} \rightarrow \text{Min} \quad (2-43)$$

Dabei bezeichnet  $n_i^{(p)}$  die Stoffmenge der Komponente  $i$  in der Phase  $p$  und  $\mu_i^{(p)}$  beschreibt das zugehörige chemische Potential. Die Anzahl der Phasen wird mit  $P$  und die Anzahl der Komponenten in einer Phase mit  $K_p$  ausgedrückt.

Bei der K-Wert-Methode werden  $R$  linear unabhängige Reaktionsgleichungen, in sich elektrisch neutral und die Atomerhaltung erfüllend, formuliert. Die Änderung der Stoffmengen der Komponenten kann mithilfe der Reaktionslaufzahl  $\xi_r$  berechnet werden (Gleichung (2-44)).

$$dn_i = v_i d\xi \quad (2-44)$$

Die gesuchte Stoffmenge erhält man durch Integration von Gleichung (2-44).

$$n_i = n_i^{(0,r)} + \sum_r^R v_{ir} \xi_r \quad (2-45)$$

Dabei ist  $n_i^{(0,r)}$  die Ausgangskonzentration der Komponente  $i$  und  $r$  bezeichnet die jeweilige Reaktion.

Durch Einsetzen von Gleichung (2-45) in Gleichung (2-43) erhält man:

$$G = G(T, p, \xi) = \sum_p^P \sum_{i=1}^{K_p} (n_i^{(0,r)} + \sum_r^R v_{ir} \xi_r) \mu_i^{(p)} \quad (2-46)$$

Im chemischen Gleichgewicht wird  $G$  als Funktion der Reaktionslaufzahl minimal und entsprechend der Ableitung (2-47):

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{T, p, r \neq 1} = \sum_p^P \sum_{i=1}^{K_p} v_{ir} \mu_i^{(p)} = 0 \quad (2-47)$$

Zur Berechnung der chemischen Potentiale werden die in Abschnitt 2.3.1 vorgestellte Referenzzustände verwendet. Für den Fall der ideal verdünnten einmolalen Lösung (ivml) ergibt sich das chemische Potential zu entsprechend Gleichung (2-21) zu:

$$\mu_i^{(p)} = \mu_i^{(p),ivml} + RT \ln(a_i^{(p),ivml}) \quad (2-48)$$

mit

$$a_i^{ivml} = \frac{m_i}{m_i^*} \gamma_i^{*,m} \quad (2-49)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2-48) in Gleichung (2-47) folgt für das chemische Referenzpotential:

$$-\frac{\sum_p \sum_{i=1}^{K_p} v_{ir} \mu_i^{(p),ivml}}{RT} = \sum_p \sum_{i=1}^{K_p} v_{ir} \ln(a_i^{(p),ivml}) \quad (2-50)$$

Nach Einführung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante  $K_q(T)$  bleibt der Ausdruck:

$$K_q(T) = \exp\left(-\frac{\sum_p \sum_{i=1}^{K_p} v_{ir} \mu_i^{(p),ivml}}{RT}\right) = \prod_{p,i} (a_i^{(p),ivml})^{v_{ir}} \quad (2-51)$$

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante kann nach Gleichung (2-52) erfolgen:

$$K_q(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G(T, p^{(0)})}{RT}\right) \quad (2-52)$$

mit:

$$\Delta_r G(T, p^{(0)}) = \sum_p \sum_{i=1}^{K_p} v_{ir} \mu_i^{(p),ivml} \quad (2-53)$$

Die Werte der chemischen Potentiale bei Standardbedingungen sowie die weiteren benötigten kalorischen Daten können der Literatur entnommen werden.[40]

### 2.3.5 Algorithmus zur Anpassung der Modellparameter

Die chemischen Gleichgewichte wurden mit einem FORTRAN-95-Programm nach der K-Wert-Methode berechnet. Dieser Berechnungsalgorithmus kam schon in einer vorherigen Arbeit von Zimmermann [39] zur Anwendung. Dabei wurden die experimentell gewonnenen Daten mit den Reaktionsgleichungen und thermodynamischen Standarddaten über einen Input-File in das Programm eingelesen. Die Startwerte der Stoffmengen konnten mit K-Wert-Gleichungen für das ideale System berechnet werden. Der Algorithmus wurde in zwei Berechnungsschleifen aufgeteilt, um eine iterative Anpassung der Modellparameter an die Messdaten durchzuführen (siehe Abbildung 9).

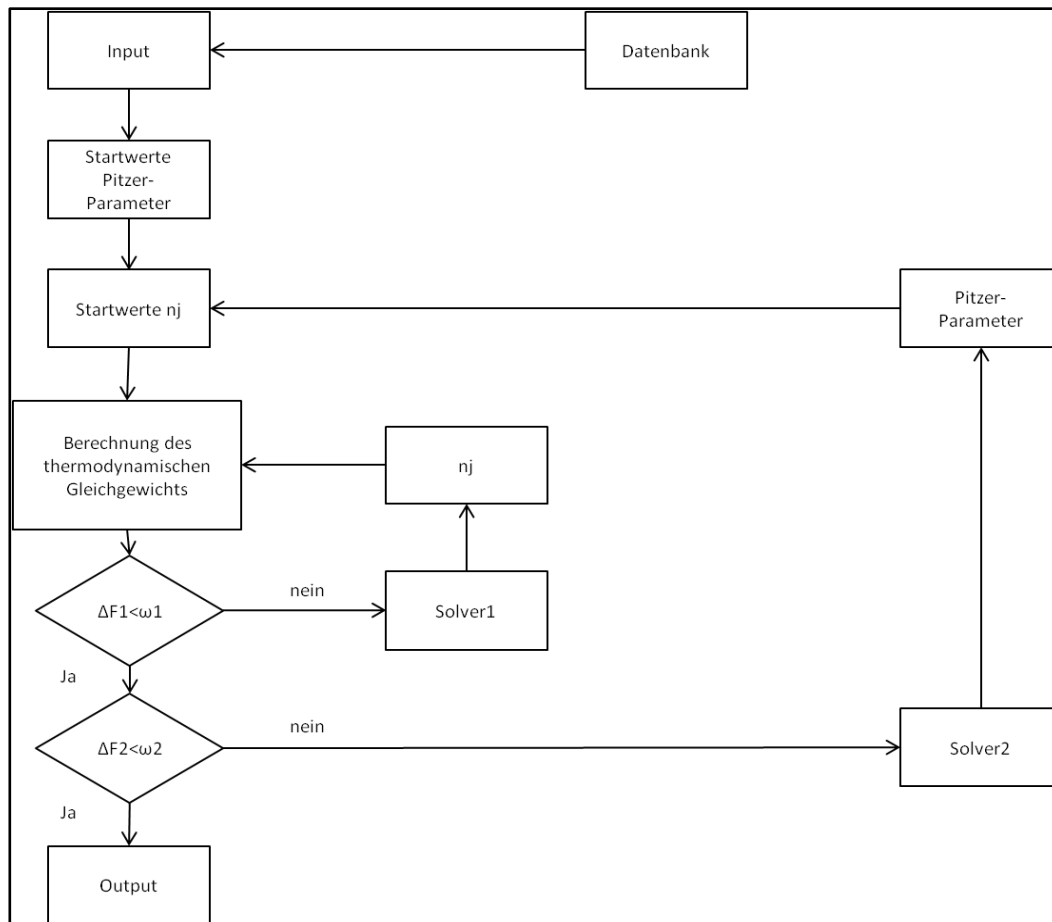


Abbildung 9: Blockschema des Algorithmus zur Anpassung von Parametern und anschließender Berechnung des Gleichgewichtes [39]

Die innere Schleife ermittelt das Gleichgewicht nach der K-Wert-Methode durch eine Minimierung der Zielfunktion  $\Delta F1$ . Diese Zielfunktion stellt die Summe aller Abweichungen zwischen den berechneten Stoffmengen vor und nach einem Iterationsschritt dar.

In der äußeren Programmschleife werden Modellparameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so angepasst, dass eine möglichst geringe Abweichung zwischen Modell und den experimentell gewonnenen Werten entsteht. Dazu wird ein modifiziertes Simplex Verfahren nach Nelder-Mead verwendet. [41]

Ein Beispiel für eine Zielfunktion, die die Summe der Abweichungen zwischen den kalkulierten und den gemessenen Größen berechnet, ist in Gleichung (2-54) dargestellt.

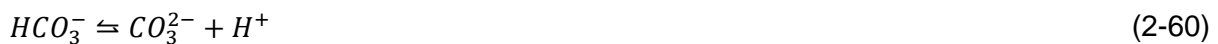
$$F_2 = \sum s * (E_{280ex} - E_{280cal})^2 + t * (P_{SO_2ex} - P_{SO_2cal})^2 + u * (pH_{ex} - pH_{cal})^2 \quad (2-54)$$

Dabei entsprechen  $E_{280}$  der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase,  $P_{SO_2}$  dem Partialdruck in der Gasphase im Gleichgewichtszustand sowie  $pH$  dem pH-Wert der beladenen Waschlösung jeweils als gemessene bzw. kalkulierte Größe.

Die Konstanten s, t und u können als Wichtungsfaktoren verwendet werden.

### 2.3.6 Durchführung der Modellierung

Zu den eingelesenen Daten zählen die Konzentrationen der untersuchten Elektrolyte in mol/kg, die durch eine Massenbilanz (siehe Kapitel 3.5) bestimmte Menge an absorbierten SO<sub>2</sub>, die Extinktion in der Flüssigphase bei 280 nm, der pH-Wert der beladenen Waschlösung sowie deren Dichte. Des Weiteren sind die kalorischen Daten der Spezies und die im Folgenden aufgelisteten Reaktionen hinterlegt.



Die Extinktionskoeffizienten der Spezies SO<sub>2</sub>(aq) bei 280 nm sind aus der Veröffentlichung von Zimmermann entnommen. [39]

Das Programm passt die Modellparameter so an, dass die Abweichungen zwischen den kalkulierten und den gemessenen Werten möglichst gering sind. Die approximierten binären und ternären Wechselwirkungsparameter sowie die angepassten Extinktionskoeffizienten können Tabelle 6 und 7 entnommen werden. Auf der Grundlage von Literaturdaten wurde das thermodynamische Modell „Binäre Systeme“ zur Modellierung der SO<sub>2</sub>-Absorption in binären Systemen der wichtigsten in meerwasserähnlichen Elektrolytsystemen auftretenden Ionen mit einer sukzessiven Anpassung und Implementierung mehrerer Wechselwirkungsparameter erstellt. Die angepassten Pitzer-Parameter sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 im Vergleich zu Literaturdaten aufgetragen. Der Extinktionskoeffizient des Komplexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> kann der Tabelle 1 entnommen werden.

### 3. Experimentelles Vorgehen

In dem folgenden Kapitel wird auf den Aufbau sowie die Durchführung der Absorptionsversuche eingegangen. Dabei werden die verwendeten analytischen Verfahren der UV-Spektroskopie, der Dichte- und pH-Wert Bestimmung sowie der Druck und Temperaturmessung vorgestellt. Des Weiteren werden die Versuchsauswertung mit der Berechnung von Kalibrationsgeraden und die Fehlerdiskussion der Messergebnisse präsentiert.

#### 3.1 Versuchsaufbau Absorption

In Abbildung 10 ist der schematische Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung von  $\text{SO}_2$ -Absorptionsmessungen dargestellt.

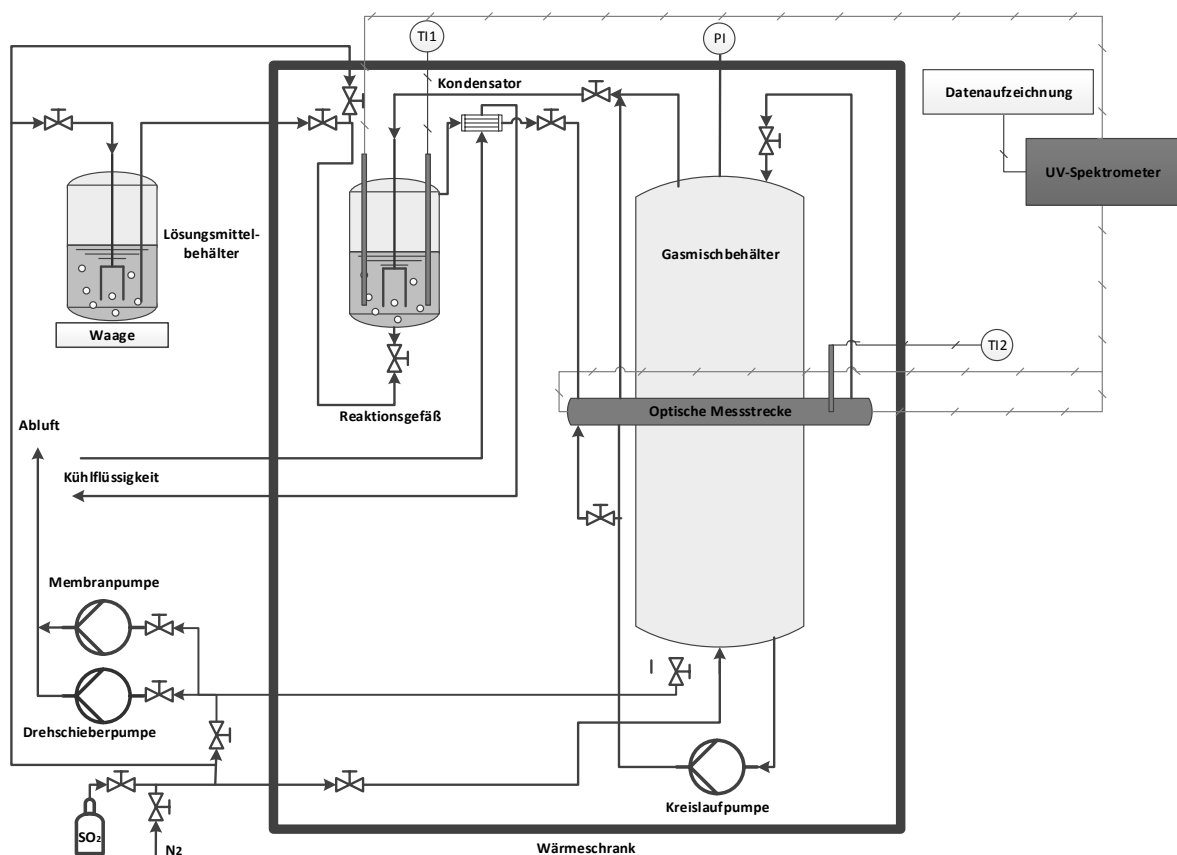


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der Gleichgewichtsanlage

Die Anlage ist in einem regelbaren Wärmeschrank installiert, in dem Temperaturen zwischen  $20$  und  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt werden können. Hauptbestandteil der Anlage ist der  $20$  Liter fassende Gasmischbehälter, in dem eine gewünschte  $\text{SO}_2$ -Konzentration über das Partialdruckverfahren eingestellt werden kann. Dazu stehen eine Prüfgasflasche mit  $10.000 \text{ ppm}_m \text{ SO}_2$  in  $\text{N}_2$  und eine  $\text{N}_2$ -Laborringleitung zur Verfügung.



Vor jedem Versuch wird die Waschlösung in einem Lösungsmittelbehälter zusammengebracht und entgast. Eine Membranpumpe fördert das Gasgemisch aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2$  im Kreis durch den Reaktionsbehälter. Dort tritt das Gas über eine Glasfritte mit der Absorptionslösung in Kontakt. Der mit Wasser gesättigte Gasstrom wird anschließend durch einen Kondensator geleitet, um eventuelle Kondensationseffekte in der Anlage zu vermeiden. Der Anlagenaufbau ermöglicht eine UV-spektroskopische in-situ-Messung der Gas- und Flüssigphase. Zur Durchführung der spektroskopischen Messungen in beiden Phasen wird ein UV-Vis-Spektrometer (Cary 60) der Firma Agilent Technologies verwendet. Die Flüssigphase wird mit einer optischen Eintauchsonde der Firma Hellma (2 mm optische Weglänge) untersucht, die über Lichtleiter mit dem Spektrometer verbunden ist. Für die spektroskopischen Messungen in der Gasphase ist eine in der Anlage installierte Messtrecke mit einer optischen Weglänge von 70 cm mit dem Spektrometer gekoppelt. Alle Anlagenteile sind aufgrund der inerten Eigenschaften gegenüber den verwendeten Medien aus Glas bzw. PTFE gefertigt worden. Die Temperaturen der Gas- und Flüssigphase sowie der Absolutdruck der Anlage werden kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet.



Abbildung 11: Foto der Gleichgewichtsanlage

### 3.2 Analytik

Zur analytischen Untersuchung der Absorptionsgleichgewichte werden pH-Wert, Druck, Temperatur und Dichte der Waschlösung gemessen. Des Weiteren wurden die Konzentrationen der Schwefelspezies mit der UV-Spektroskopie untersucht. Die verwendeten Analyseverfahren werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

#### 3.2.1 pH-Wert Bestimmung

Eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung von Absorptionsgleichgewichten ist der pH-Wert. Dieser ist definiert als negativ dekadischer Logarithmus der  $H^+$ -Ionen-Aktivität, siehe Gleichung (3-1).

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+}^{*,m}) \quad (3-1)$$

Die Messung erfolgte mit einer Glaselektrode der Fa. Schott. Die Elektrode, deren Elektroden spitze mit einer Glasmembran ummantelt ist, enthält eine 3-molare Kaliumchloridlösung als Innenelektrolyt. Beim Eintauchen der Glaselektrode in die zu messende Lösung stellt sich ein Gleichgewicht der Wasserstoffionenaktivität zwischen Innenelektrolyt und untersuchter Lösung ein. Die entstandene elektrische Potenzialdifferenz wird im pH-Meter als Differenzspannung gemessen. Diese bildet den in Gleichung (3-2) dargestellten linearen Zusammenhang mit dem pH-Wert.

$$U_{pH} = a_{pH} * pH + b_{pH} \quad (3-2)$$

Die beiden temperaturabhängigen Parameter  $a_{pH}$  und  $b_{pH}$  wurden mit einer Zweipunkt-Kalibration über Standardpufferlösungen bei pH-Werten von 4 und 7 und der jeweiligen Prozesstemperatur bestimmt. Nach jeder Versuchsreihe wurde die Messgenauigkeit der pH-Sonde in Standardpufferlösungen kontrolliert und die Sonde gegebenenfalls neu kalibriert.

#### 3.2.2 Temperatur- und Drucküberwachung

Die Temperaturmessung wurde sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase mit glasummantelten Pt-100-Widerstandsthermometern durchgeführt. Die Glasummantelung schützt die metallischen Sensoren vor Korrosion und gewährleistet eine reproduzierbare und genaue Temperaturmessung über einen langen Zeitraum. Das Messprinzip beruht auf dem temperaturveränderlichen elektrischen Widerstand des im Sensorkopf befindlichen Platins. Durch Umrechnung der Widerstandsänderung wird die aktuelle Temperatur ermittelt und mit der Messdatenverarbeitungssoftware LabVIEW kontinuierlich aufgezeichnet. Der Messfehler der PT-100 Thermoelemente wird in dem betrachteten Temperaturbereich vom Hersteller mit 0,2 % angegeben.

Zur Druckmessung dient der Drucktransmitter PAA-33X/1bar/80794 von der Firma Keller, der oberhalb des Gasmischbehälters eingebaut war. Das Messverfahren basiert auf einem schwimmend eingebauten piezoresistiven Druckaufnehmer und einem Mikroprozessor, der Temperaturabhängigkeiten und Nichtlinearitäten mathematisch kompensiert. Die Genauigkeit des Drucktransmitters wird mit 0,1 % vom Messwert angegeben. Mit Hilfe dieses Drucktransmitters wurde die Anlage nach dem Partialdruckverfahren mit dem SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch befüllt.

#### **3.2.3 Dichtebestimmung**

Zur Auswertung der Absorptionsversuche wurden die Konzentrationen als Molalität (mol/kg) berechnet. Im thermodynamischen Modell werden jedoch auch Parameter verwendet, die sich auf das Konzentrationsmaß der Molarität (mol/l) bezogen. Deshalb war die Bestimmung der Lösungsmitteldichte zur Umrechnung der Konzentrationsmaße notwendig.

Die Dichtemessung basiert auf dem Biegeschwingerprinzip und nutzt die Abhängigkeit der Schwingfrequenz eines durchströmten Rohres von der Dichte der durchströmenden Flüssigkeit. Die Probe wird in ein schwingfähiges, U-förmiges Glasrohr eingefüllt, dessen Schenkel die Federelemente eines Biegeschwingers bilden. Für die Messungen wurde das Dichtemessgerät DM40 der Fa. Mettler Toledo mit einer absoluten Genauigkeit von  $10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup> verwendet. Dabei wurden die Dichten der untersuchten Absorptionslösungen bei 25 und 50 °C vor den Versuchen gemessen. Die Dichteänderung durch das absorbierte SO<sub>2</sub> kann aufgrund der sehr geringen Konzentration (0- 15 mmol/kg) vernachlässigt werden.

#### **3.2.4 Aufbau und Methodik der spektroskopischen Untersuchungen**

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer (Cary 60) der Firma Agilent durchgeführt. Das Messprinzip des Spektrometers stützt sich auf die in Kapitel 2.2 beschriebenen theoretischen Grundlagen der Spektroskopie. Mit dem verwendeten Spektrometer sind Untersuchungen im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 1100 nm möglich. Ein Czerny-Turner-Monochromator zerlegt die von einer Xenon-Blitzlampe erzeugte elektromagnetische Strahlung in einzelne Wellenlängen. So kann die Lichtabsorptionsfähigkeit der Moleküle wellenlängenabhängig untersucht werden. Die Messung der Intensitätsschwächung des ausgesendeten Lichts wird durch eine simultane Proben- und Referenzmessung realisiert und mit zwei Si-Detektoren aufgenommen.

Zur Konzentrationsbestimmung der absorbierten SO<sub>2</sub>-Menge wurden Extinktionsspektren in beiden Phasen zwischen 190 – 350 nm aufgenommen und bei 280 nm aufgrund des dort ausgeprägten Extinktionspeaks ausgewertet. Die Extinktionskoeffizienten der gelösten Schwefelspezies bei 280 nm in der Flüssigphase waren aus vorherigen Veröffentlichungen

von Krissmann [35] und Zimmermann [39] bekannt. Zur Messung der Konzentration an  $\text{SO}_2$  in der Gasphase bei 280 nm wurde der Extinktionskoeffizient in der Gasphase bestimmt (Kapitel 3.3). Die Intensitätsverluste durch die optische Wegstrecke und das Messfluid wurden vor jedem Versuch durch Aufnahme von Basisspektren der schwefelfreien Gas- und Flüssigphase berücksichtigt und von den Messspektren subtrahiert. Im Kapitel 2.2 sind in den Abbildung 7 und Abbildung 8 solche basislinienkorrigierten Extinktionsspektren beispielhaft dargestellt.

Die Messunsicherheit der spektroskopischen Messung bei 280 nm wurde durch umfangreiche Wiederholungsmessungen in der Gasphase bei konstanter  $\text{SO}_2$ -Konzentration bestimmt.

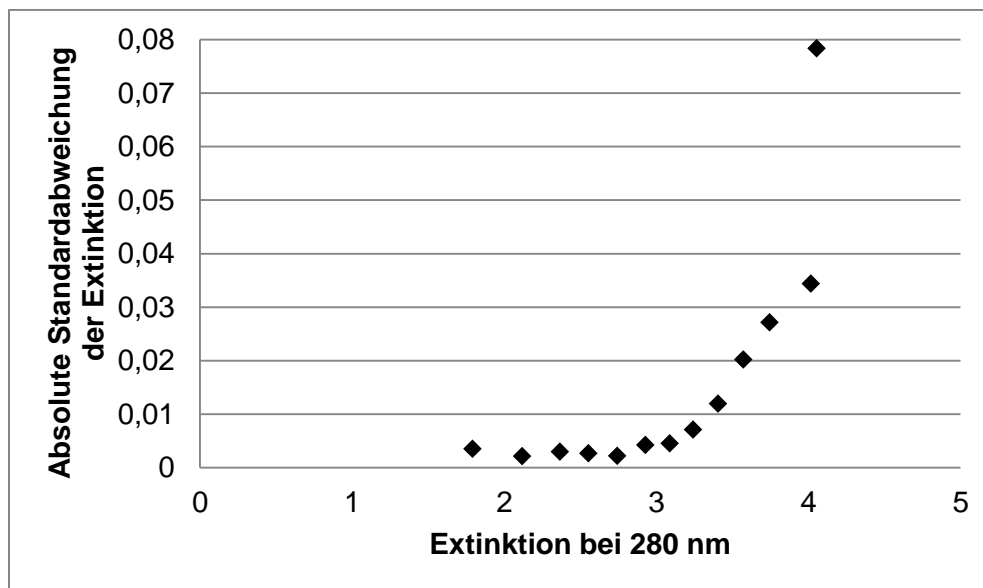


Abbildung 12: Absolute Standardabweichung der Extinktion über den untersuchten Extinktionsbereich bei 280 nm

Abbildung 12 zeigt, dass die Standardabweichung der spektroskopischen Messung bis zu Extinktionen von 3,4 sehr gering war. Oberhalb dieser Extinktion stieg der Messfehler aufgrund der hohen Lichtabsorption stark an und begrenzte den verlässlichen Messbereich des Spektrometers.

### 3.3 Kalibration der $\text{SO}_2$ -Messung in der Gasphase

Zur Bestimmung der  $\text{SO}_2$ -Konzentration in der Gasphase nach einem Absorptionsversuch wird der Extinktionskoeffizient benötigt, der sich entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz (2-9) aus der Auftragung der Extinktionen bei verschiedenen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen ergibt (siehe Abbildung 13).

Die Steigung der Kalibrationsgeraden ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz das Produkt aus optischer Weglänge durch die Probe und dem wellenlängenabhängigen Extinktionskoeff-

fizienten. Es zeigt sich eine geringe Temperaturabhängigkeit des Extinktionkoeffizienten im Bereich von 25 °C - 50 °C.

Zur Einstellung der verschiedenen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen wurde schrittweise SO<sub>2</sub> aus einer Prüfgasflasche mit bekannter Konzentration (10.000 ppm<sub>m</sub>) in die evakuierte Anlage gefüllt. Die Konzentration an SO<sub>2</sub> in der Gasphase wurde mit dem idealen Gasgesetz berechnet und mit der Höhe des gemessenen Extinktionspeaks bei 280 nm korreliert.[39] Die Kalibrationsmessungen zeigen über den gesamten Messbereich einen linearen Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration.

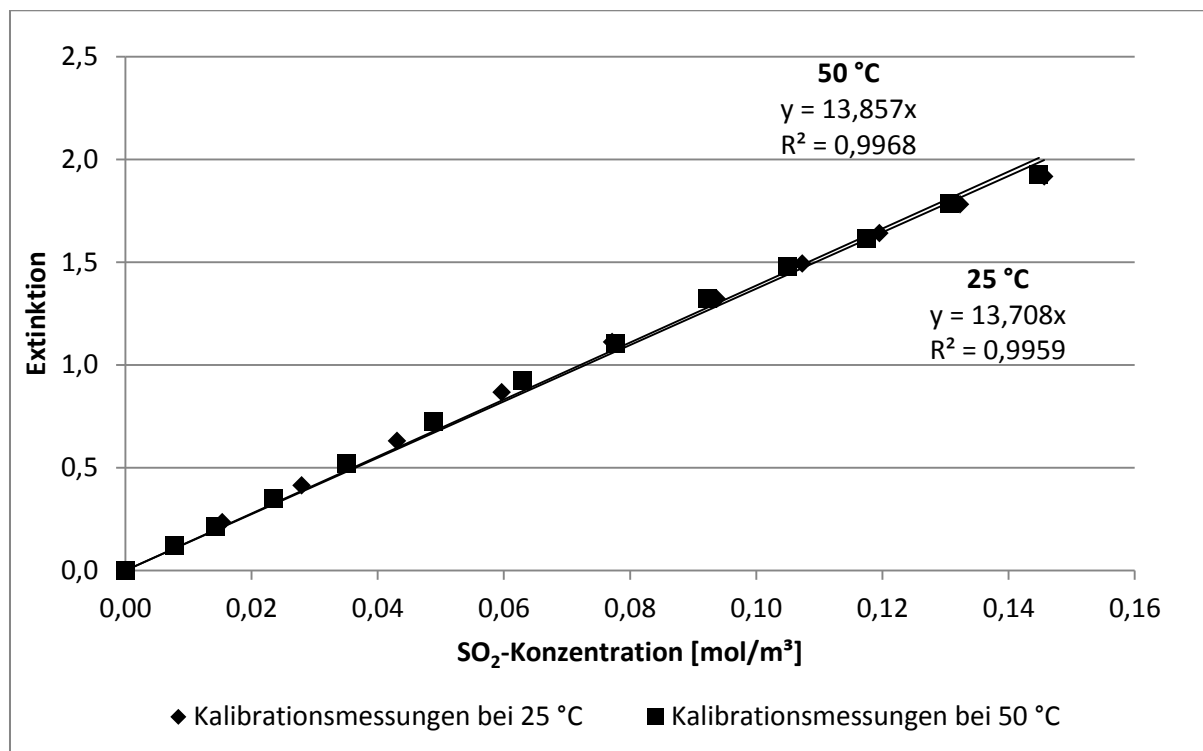


Abbildung 13: Konzentrationsabhängige Extinktion von SO<sub>2</sub>(g) bei 25 °C und 280 nm

### 3.4 Versuchsdurchführung

Zu Beginn jedes Absorptionsversuches wurde die Anlage zur Vermeidung von Verunreinigungen evakuiert und die Versuchstemperatur über den Wärmeschrank eingestellt. Die Mischung der Waschlösung wurde außerhalb der Anlage in einem Lösemittelbehälter durchgeführt. Dabei wurde Reinstwasser abgewogen und mit N<sub>2</sub> begast, um gelöste reaktive Gase wie CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zu entfernen. Die Einwaage der jeweiligen Salzkonzentration erfolgte in das entgaste Wasser und kann für die unterschiedlichen binären Systeme (Wasser + 1 Salz) der Tabelle 3 entnommen werden. Bei den Versuchen bei 25 °C wurden die Salzkonzentrationen

### 3 - Experimentelles Vorgehen

so gewählt, dass die Chloridkonzentration der jeweiligen Lösung in der Größenordnung der Meerwassersole lag.

Tabelle 3: Molalitäten der verschiedenen Salze in den binären Systemen bei 25 und 50 °C

Salzart	m <sub>25 °C</sub> [mol/kg]	m <sub>50 °C</sub> [mol/kg]
H <sub>2</sub> O	-	-
NaCl	1,00	1,00
KCl	1,00	0,05
MgCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O	0,50	0,12
CaCl <sub>2</sub> * 2H <sub>2</sub> O	0,50	0,05
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,10	0,10
NaHCO <sub>3</sub>	0,01	0,01

Die Ionenkonzentrationen der komplexen künstlichen Elektrolytsysteme Meerwasser und Sole sind in Tabelle 4 dargestellt. Sole aus Meerwasserentsalzungsanlagen hat je nach Verfahren eine um den Faktor 1,6-1,8 höher Salzkonzentrationen als Meerwasser. Um die thermodynamische Modellierung über einen großen Konzentrationsbereich anpassen zu können, wurden die Salze in der Sole doppelt so hoch konzentriert wie im Meerwasser.

Tabelle 4: Molalitäten der verschiedenen Ionen in den Systemen künstliches Meerwasser und künstliche Sole bei 25 und 50 °C

Salzart	M <sub>Meerwasser</sub> [mol/kg]	M <sub>Sole</sub> [mol/kg]
Cl <sup>-</sup>	0,554	1,115
Na <sup>+</sup>	0,476	0,951
K <sup>+</sup>	0,010	0,020
Mg <sup>2+</sup>	0,054	0,108
Ca <sup>2+</sup>	0,010	0,020
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,028	0,057
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,002	0,004

Anschließend wurden 500 g dieser präparierten Salzlösung mit Unterdruck in den Reaktionsbehälter gezogen. Nach der Anlagenbefüllung mit N<sub>2</sub> auf Umgebungsdruck erfolgte die Aufnahme der Basisextinktionsspektren in Gas- und Flüssigphase. Anschließend wurde der befüllte Reaktionsbehälter von der restlichen Anlage getrennt und diese evakuiert. Über das Partialdruckverfahren wurde in der Anlage dann die gewünschte SO<sub>2</sub>-Konzentration einge-

stellt. Um die Absorption zu starten, wurde der Reaktionsbehälter wieder mit dem übrigen Volumen verbunden und die Gasphase über eine Fritte durch die Flüssigphase gepumpt.

Der Fortschritt der Absorption wurde mit einer regelmäßigen Extinktionsmessung in der Flüssigphase überwacht (Abbildung 14).

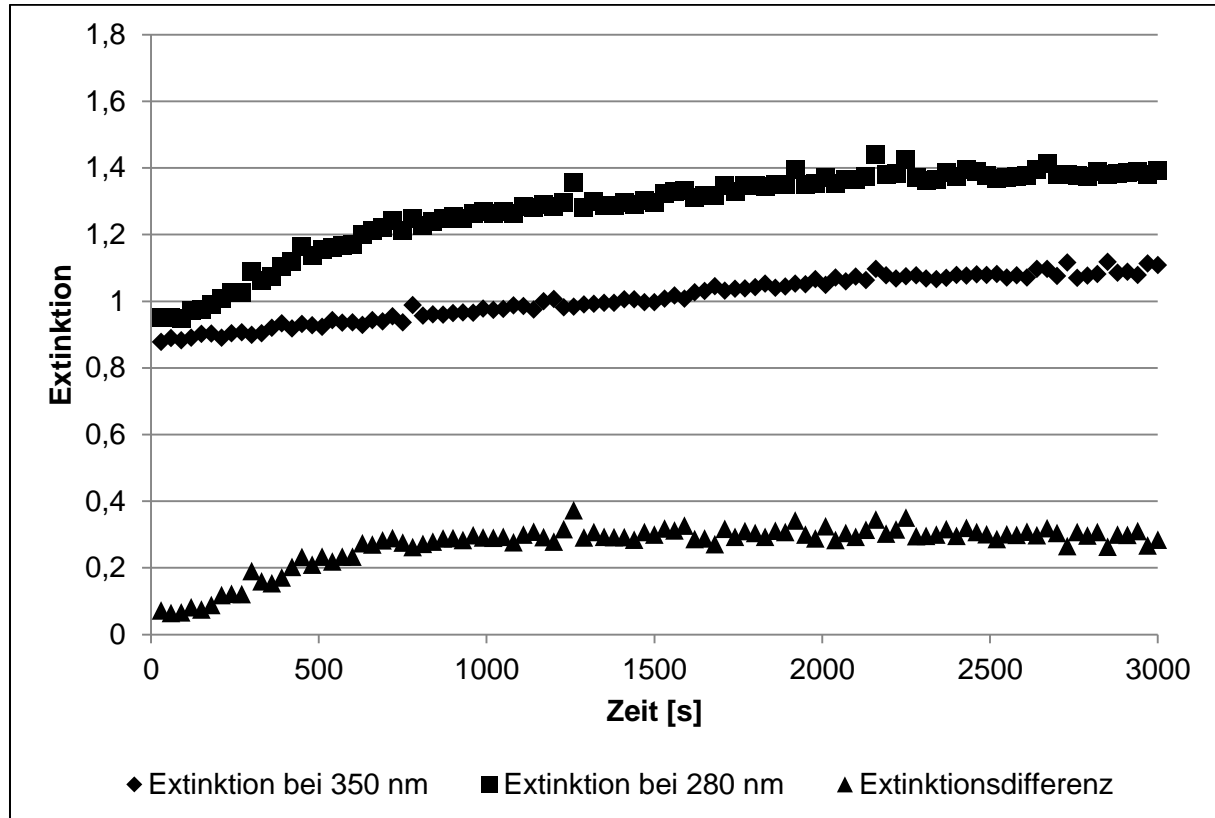


Abbildung 14: Extinktionsverlauf der  $\text{SO}_2$ -Absorption in der Flüssigphase bei verschiedenen Wellenlängen über die Versuchszeit

In Abbildung 14 ist der zeitliche Extinktionsverlauf während eines Absorptionsversuches bei 350 und 280 nm in der Flüssigphase dargestellt. Zusätzlich wurde die Differenz zwischen der Extinktion bei 280 und der Extinktion bei 350 nm eingefügt.

Die gemessene Extinktion bei einer Wellenlänge von 350 nm kann als Referenzextinktion verwendet werden, da bei dieser Wellenlänge keine der gelösten Schwefelspezies ein Extinktionsspektrum erzeugt. Im Gegensatz dazu zeigen das gelöste  $\text{SO}_2$  sowie der Komplex  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  Extinktionen bei 280 nm [29], sodass der Fortschritt der Absorption bei dieser Wellenlänge nachvollzogen werden konnte.

Die zusätzlich aufgetragene Extinktionsdifferenz verdeutlicht, dass die Extinktion bei 280 nm am Beginn der Absorption zunimmt und anschließend parallel zur Extinktion bei 350 nm verläuft. Das gleichmäßige Ansteigen der Extinktionswerte bei 280 und 350 nm nach Erreichen des Gleichgewichtes ist auf eine Blasenbildung während des Versuches im Lichtspalt der

Eintauchsonde zurückzuführen. Diese extinktionsbeeinflussenden Effekte konnten mit der verwendeten Auswertemethode der Differenzbildung herausgerechnet werden.

Die Extinktionsdifferenz ermöglicht demnach eine Abschätzung des Absorptionsfortschritts und ist ein Kriterium für die Bestimmung des thermodynamischen Absorptionsgleichgewichtes. Ändert sich diese im Rahmen der Messgenauigkeit innerhalb von 30 Minuten nicht mehr, wird Gleichgewicht angenommen. Zusätzliche Gleichgewichtskriterien stellen Druck- und Temperaturkonstanz dar.

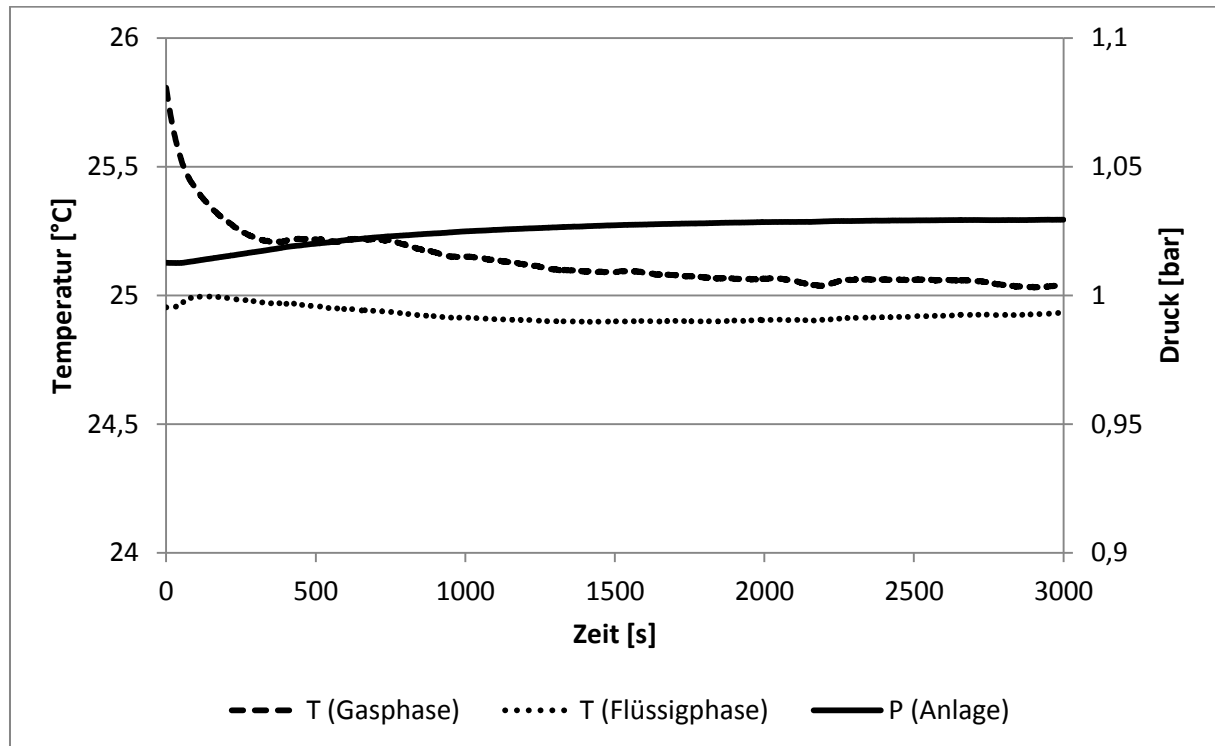


Abbildung 15: Beispielhafte Temperatur- und Druckverläufe während eines Absorptionsversuches

Im Absorptionsgleichgewicht entsprachen die Temperaturen der Gas- und Flüssigphase im Rahmen der Messgenauigkeit ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) der Versuchstemperatur. Des Weiteren lag ein konstanter Druck in der Anlage vor. Dieser stieg aufgrund der Wasserverdampfung in die zu Anfang trockene Gasphase an, die die Druckabnahme durch die  $\text{SO}_2$ -Absorption überlagerte (Abbildung 15).

Im Absorptionsgleichgewicht wurden Extinktionsspektren in der Gas- und Flüssigphase aufgenommen, die bei der Auswertung (Kapitel 3.5) zur Bestimmung der absorbierten  $\text{SO}_2$ -Menge herangezogen wurden. Anschließend wurde die Waschlösung aus der Anlage geleitet und deren pH-Wert gemessen. Nach einer Reinigung stand die Anlage wieder für neue Versuche zur Verfügung.



Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurde in System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C überprüft, indem alle zwei Wochen eine Vergleichsmessung durchgeführt wurde. Somit konnten eventuelle Anlagenfehler frühzeitig detektiert und korrigiert werden.

### 3.5 Versuchsauswertung

Bei der Versuchsauswertung wurden die für die thermodynamische Modellierung benötigten Eingabegrößen aus den gemessenen Werten berechnet.

Für die Berechnung der Gesamtmolalität des absorbierten  $\text{SO}_2$  wurde in einem ersten Schritt die Konzentration des dosierten  $\text{SO}_2$  berechnet. Bei diesem Schritt war das Reaktionsgefäß abgekoppelt (siehe Kapitel 3.4) und wurde daher nicht mit dem  $\text{SO}_2/\text{N}_2$ -Gemisch befüllt. Die Schwefeldioxidkonzentration berechnet sich aus folgendem Zusammenhang:

$$c_{\text{SO}_2,1} = \frac{p_{\text{SO}_2}}{R * T} * \Phi \quad (3-3)$$

$\Phi$  ist dabei ein Verdünnungsfaktor, da das  $\text{SO}_2$  in der Gasflasche in einer Stickstoffmischung vorlag. Vor Beginn des Absorptionsprozesses wurde der mit Waschlösung und  $\text{N}_2$  befüllte Reaktionsbehälter wieder zugeschaltet. Dabei kam es zu einer Verdünnung der Schwefeldioxidkonzentration innerhalb der Anlage. Um diese Verdünnung zu berücksichtigen, muss die Konzentration des eingefüllten  $\text{SO}_2$  um das Volumen der Gasphase des Reaktionsbehälters korrigiert werden. Das Gasphasenvolumen lässt sich aus einer Differenzbildung zwischen Flüssigphasen- und bekanntem Gesamtvolumen des Reaktionsbehälters berechnen. Das Volumen der Flüssigphase im Reaktionsgefäß kann über den in Gleichung 3.4 dargestellten Zusammenhang ermittelt werden.

$$V_{\text{liq}} = \frac{m_{\text{liq}}}{\rho_{\text{liq}}} \quad (3-4)$$

Mit dem Gasvolumen im Reaktionsbehälter und dem Volumen der Gesamtanlage wird die  $\text{SO}_2$ -Konzentration korrigiert.

$$n_{\text{SO}_2,\text{korr}} * \frac{V - V_{\text{liq}}}{V - V_{\text{liq}}} = n_{\text{SO}_2} * \frac{V - V_{\text{RB}}}{V - V_{\text{RB}}} \quad (3-5)$$

$$c_{\text{SO}_2,\text{korr}} = c_{\text{SO}_2,1} * \frac{V - V_{\text{RB}}}{V - V_{\text{liq}}} \quad (3-6)$$

Damit ist die Konzentration an  $\text{SO}_2$  in der Anlage vor der Absorption bekannt. Aus einer Massenbilanz zwischen der Konzentration vor und nach der Absorption lässt sich die absorbierte Schwefelmenge im Gleichgewicht berechnen. Dazu werden die im Gleichgewicht ge-

### 3 - Experimentelles Vorgehen

---

gemessene Extinktion mit Hilfe des bei der Kalibrierung bestimmten Extinktionskoeffizienten in eine Konzentration umgerechnet (siehe Gleichung 3.7).

$$c_{SO_2,2} = \frac{E_{280}}{\varepsilon_{SO_2(280)} * d} \quad (3-7)$$

Die absorbierte Schwefelmenge wird als Molalität in mol/kg Lösungsmittel angegeben. Um eine Vergleichbarkeit unter den verschiedenen Elektrolytlösungen zu gewährleisten, wird die Gesamtmolalität des gelösten SO<sub>2</sub> auf die Masse des reinen Lösungsmittels, in dieser Arbeit reines Wasser, bezogen.

Die Berechnung des Wassermassenbruchs erfolgt nach Gleichung (3-8).

$$\omega_{H_2O} = 1 - \frac{1}{\rho_{liq}} * \sum_{j \neq LM} c_j * \frac{M_j}{1000} \quad (3-8)$$

Die Masse des reinen Wassers im Lösungsmittel ergibt sich mit Hilfe des Massenbruchs und der bekannten Masse der Elektrolytlösung im Reaktionsgefäß nach Gleichung (3-9)

$$m_{H_2O} = \omega_{H_2O} * m_{liq} \quad (3-9)$$

Während des Absorptionsprozesses wurde der Gasstrom kontinuierlich durch das Lösungsmittel geführt, sodass der Gasstrom mit Wasser abgesättigt und dabei die Masse des Lösungsmittels reduziert wurde (Gleichung (3-10)).

$$m_{H_2O,verd} = M_{H_2O} * \frac{p_{H_2O,sat}}{R * T_2} * (V - V_{liq}) \quad (3-10)$$

Schließlich lässt sich die Gesamtmolalität des gelösten SO<sub>2</sub> in der Elektrolytlösung nach folgender Beziehung berechnen:

$$m_{SO_2,tot} = \frac{c_{SO_2,korr} - c_{SO_2,2}}{m_{H_2O} - m_{H_2O,verd}} * (V - V_{liq}) \quad (3-11)$$

Der im Gleichgewichtszustand verbleibende SO<sub>2</sub>-Partialdruck ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz:

$$p_{SO_2,2} = c_{SO_2,2} * R * T_2 \quad (3-12)$$

Nach der Auswertung sind alle benötigten Eingabegrößen (Elektrolytkonzentration, Dichte des Lösungsmittels, Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase, pH-Wert der Lösung, Partialdruck und absorbierte Menge an SO<sub>2</sub>) für die thermodynamische Modellierung (Kapitel 2.3) bekannt.

### 3.6 Fehlerdiskussion

In diesem Abschnitt werden die Fehler der eingesetzten Messgeräte und deren Auswirkungen auf die Versuchsergebnisse quantifiziert. Bei der Fehlerbetrachtung kann zwischen systematischen und statistischen Messfehlern unterschieden werden. Systematische Fehler führen zu einer regelmäßigen Abweichung des Messwertes vom wahren Wert. Zu den systematischen Fehlern zählt z.B. eine falsche Kalibrierung aufgrund fehlerhafter Konzentrationsangaben. Diese Fehler treten bei jedem Experiment in gleicher Weise auf und können daher durch eine Mittelung der Messwerte aus Wiederholungsmessungen nicht eliminiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden durch sorgfältige Versuchsdurchführung sowie regelmäßigen Vergleichsmessungen mit Literaturdaten systematische Fehler so weit wie möglich ausgeschlossen.

Zufällige Messabweichungen sind dadurch charakterisiert, dass die Messgrößen bei gleichen Versuchsbedingungen unregelmäßig schwanken. Die Abschätzung dieser zufälligen Fehler, die Messunsicherheit, kann mittels einer Fehlerrechnung durchgeführt werden. Die Messunsicherheit der Zielgröße lässt sich durch Fehlerfortpflanzungsberechnungen aus den Messunsicherheiten der Ausgangsgrößen bestimmen. In dieser Arbeit wird die Messunsicherheit der Zielgröße  $f$  mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung (Gleichung (3-13)) abgeschätzt. [42]

$$\Delta f = \pm \sqrt{\sum_{i=0}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (3-13)$$

Der Fehler des  $\text{SO}_2$ -Partialdrucks nach der Absorption kann nach folgender Gleichung (3-15) berechnet werden.

$$p_{\text{SO}_2,2} = R * T_2 * c_{\text{SO}_2,2} = f(c_{\text{SO}_2,2}, T_2) \quad (3-14)$$

$$\frac{\Delta p_{\text{SO}_2,2}}{p_{\text{SO}_2,2}} = \pm \sqrt{\left( \frac{\Delta c_{\text{SO}_2,2}}{c_{\text{SO}_2,2}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta T_2}{T_2} \right)^2} \quad (3-15)$$

Die Konzentrationsmessung erfolgt wie in Kapitel 3.5 dargestellt über das Lambert-Beersche-Gesetz und beinhaltet die Fehler der spektroskopischen Messung, welche in den Gleichungen (3-16) und (3-17) Berücksichtigung finden.

$$c_{\text{SO}_2,2} = \frac{E}{\varepsilon * d} = f(E, \varepsilon) \quad (3-16)$$

$$\frac{\Delta c_{\text{SO}_2,2}}{c_{\text{SO}_2,2}} = \pm \sqrt{\left( \frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2} \quad (3-17)$$

Der Fehler des aus der Kalibrierung ermittelten Extinktionskoeffizienten (3-18) kann mit Gleichung (3-19) berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{E}{c_{Kal} * d} = f(E, c_{Kal}) \quad (3-18)$$

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_{Kal}}{c_{Kal}}\right)^2} \quad (3-19)$$

Die SO<sub>2</sub>-Konzentration während der Kalibrationsversuche wird wie folgt in die Fehlerrechnung einbezogen:

$$c_{Kal} = \frac{p_{SO_2,k} * \phi}{R * T} = f(p_{SO_2,k}, \phi, T) \quad (3-20)$$

$$\frac{\Delta c_{Kal}}{c_{Kal}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta p_{SO_2,k}}{p_{SO_2,k}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \phi}{\phi}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2} \quad (3-21)$$

Der über diese Weise ermittelte Fehler des Extinktionskoeffizienten verändert sich je nach gemessenem Extinktionswert im Versuch, sodass keine einheitliche prozentuale Ungenauigkeit für den ermittelten Extinktionskoeffizienten angegeben werden kann. Im Allgemeinen kann der Fehler eines Wertes, der über lineare Regressionsgeraden ermittelt wird, wie beispielsweise in dieser Arbeit der Extinktionskoeffizient, über Konfidenzintervalle der Regressionsgerade berechnet werden. Auf dieses Verfahren wird am Ende dieses Kapitels eingegangen und der Fehler mit dem nach Gauß bestimmten Fehler verglichen. Im weiteren Verlauf der exemplarischen Fehlerrechnung wird der Gauß'sche Fehler verwendet.

Setzt man die hergeleiteten Beziehungen in Gleichung (3-15) ein, so erhält man für den Gesamtfehler der SO<sub>2</sub>-Partialdruckbestimmung folgenden Ausdruck:

$$\frac{\Delta p_{SO_2,2}}{p_{SO_2,2}} = \pm \sqrt{2 \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_2}{T_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_{SO_2,k}}{p_{SO_2,k}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \phi}{\phi}\right)^2} \quad (3-22)$$

Auf den relativen statistischen Fehler der spektroskopischen Extinktionsmessung  $\left(\frac{\Delta E}{E}\right)$  wird in Kapitel 3.2.4 genauer eingegangen.

Der Fehler der Gesamtmolalität des gelösten SO<sub>2</sub> lässt sich analog abschätzen, siehe Gleichung (3-23) und (3-24).

$$m_{SO_2,tot} = \frac{c_{SO_2,korr} - c_{SO_2,2}}{m_{H_2O} - m_{H_2O''}} * (V - V_{Liq}) = f(c_{SO_2,korr}, c_{SO_2,2}, m_{H_2O}, m_{H_2O''}, V, V_{Liq}) \quad (3-23)$$

### 3 - Experimentelles Vorgehen

$$\frac{\Delta m_{SO_2,tot}}{m_{SO_2,tot}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{SO_2,korr}}{c_{SO_2,korr} - c_{SO_2}}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta c_{SO_2,2}}{c_{SO_2,korr} - c_{SO_2,2}}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta m_{H_2O}}{m_{H_2O} - m_{H_2O''}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{H_2O''}}{m_{H_2O} - m_{H_2O''}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V - V_{Liq}}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta V_{Liq}}{V - V_{Liq}}\right)^2} \quad (3-24)$$

Dabei hängt der Fehler der Gesamtmolalität von der Konzentration vor und nach dem Absorptionsprozess sowie der ermittelten Masse des Lösungsmittels und den Volumina der Gas- und Flüssigphase ab.

Die Fehler der einzelnen Messgrößen sowie der Gesamtfehler der Zielgrößen ist exemplarisch für einen Versuch (SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Wasser bei 25 °C) in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Exemplarische Fehlerabschätzung der Messgrößen

Messgröße	Einheit	Messwert und Einzelfehler	Fehler in %
$p_{SO_2,1}^*$	Pa	690 ± 6,9	1,0
$T_2^*$	K	298 ± 0,2	0,1
$T^*$	K	299 ± 0,2	0,1
$E^\#$	-	1,118 ± 0,03	2,5
$\phi^*$	mol / mol	0,0101 ± 0,0001	2,0
$V^\#$	m <sup>3</sup>	0,02217 ± 0,00002	0,1
$V_{Liq}^\#$	m <sup>3</sup>	0,0005 ± 0,0001	0,2
$V_{RB}^\#$	m <sup>3</sup>	0,00101 ± 0,00001	1,5
$m_{Liq}^*$	kg	0,500 ± 0,001	0,2
$\rho_{Liq}^*$	kg / m <sup>3</sup>	997,0 ± 0,1	0,1
$\varepsilon^\#$	L / (mol*cm)	69,28 ± 3,54	5,1
$p_{SO_2,k}^*$	Pa	800 ± 8	1,0
$p_{SO_2,2}$	<b>Pa</b>	<b>202,23 ± 8,05</b>	<b>4,0</b>
$m_{SO_2,tot}$	<b>mol / kg</b>	<b>0,00854 ± 0,0004</b>	<b>4,2</b>

\* Angabe des Herstellers      # im Experiment ermittelt

Der Fehler der Kalibrationsgerade zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten kann auch über ein Prognosebereich der Regressionsgerade berechnet werden. Die in der Geradengleichung bestimmten Größen b und a<sub>0</sub> werden dabei als arithmetisches Mittel normalverteilter Parameter angesehen [43]. Das Vertrauensintervall der Steigung β kann nach Gleichung (3-25) berechnet werden:

$$b - t_{n-2} * \frac{U}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2}} < \beta < b + t_{n-2} * \frac{U}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2}} \quad (3-25)$$

Dabei kann t aus der Studentischen-t-Verteilung entnommen werden,  $\bar{x}$  ist das arithmetische Mittel aller x-Werte, b die Steigung der ermittelten Regressionsgerade und U, der Standardfehler der Schätzung, wird wie folgt definiert:

$$U = \sqrt{\frac{\sum(Y - Y')}{n - 2}} \quad (3-26)$$

(Y-Y') entspricht den Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem berechneten Y-Wert und n der Anzahl der Messungen. [43]

Mit dem Vertrauensintervall lässt sich ein Bereich ermitteln, der durch hyperförmige Kurven begrenzt wird. In diesem Bereich liegt die Regressionsgerade mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 %. Daraus lassen sich dann Abweichungen für den Extinktionskoeffizienten ermitteln. Diese Fehlerbetrachtung wird bei den in Kapitel 5 bestimmten Extinktionskoeffizienten verwendet.

## 4. Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

Bei den Untersuchungen der SO<sub>2</sub>-Absorption in elektrolythaltigen Lösungsmitteln wurden zuerst binäre Systeme (Wasser + 1 Salz) bei 25 °C untersucht und thermodynamisch modelliert. Bei Abweichungen zwischen den Versuchsergebnissen und der thermodynamischen Beschreibung wurden geeignete Modellparameter angepasst und zu einem Modell „Binäre Systeme“ zusammengeführt. Mit diesem Modell wurde anschließend die SO<sub>2</sub>-Absorption in komplexen Elektrolytsystemen wie künstlichem Meerwasser und künstlicher Meerwassersole theoretisch beschrieben. Die Abweichung der Modellrechnung zu Messergebnissen in den komplexen Systemen wurde durch eine weitere Parameteranpassung minimiert, als Ergebnis entstand das Modell „Komplexe Systeme“. Da industrielle Absorptionsprozesse zumeist bei Temperaturen zwischen 40 - 60 °C durchgeführt werden, wurde anschließend in Versuchen bei einer Temperatur von 50 °C die Möglichkeit untersucht, mit dem Modell die Temperaturabhängigkeit der SO<sub>2</sub>-Absorption bis zu dieser Temperatur zu beschreiben.

### 4.1 SO<sub>2</sub>-Absorption in binären Elektrolytlösungen bei 25 °C

Bei der Absorption von SO<sub>2</sub> in komplexen elektrolythaltigen Lösungsmitteln treten zahlreiche Wechselwirkungen der gelösten Stoffe untereinander auf. Für eine systematische physikalische Beschreibung dieser Wechselwirkungen ist es sinnvoll, zunächst einfache Systeme mit wenigen Wechselwirkungen zu untersuchen und die Ergebnisse anschließend so weit wie möglich auf die komplexen Systeme zu übertragen.

Deshalb wurde in dieser Arbeit zunächst die SO<sub>2</sub>-Absorption bei 25 °C in binären Elektrolytlösungen (Wasser + 1 Salz) untersucht. Die Salzkonzentrationen der Einzelsalzmessungen bei 25 °C wurden so gewählt, dass die Chlorid-Konzentrationen der binären Systeme in der Größenordnung der Chlorid-Konzentration der Sole lagen. Bei diesen Konzentrationen konnten die Wechselwirkungen zwischen dem SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup>-Komplex und den anderen Ionen gut angepasst werden. Die Salzkonzentrationen der binären Systeme bei 25 °C sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Die Versuchsergebnisse der SO<sub>2</sub>-Absorption in den binären Elektrolytsystemen werden im Folgenden mit zwei Modellen verglichen. Das Modell „Literaturdaten“ stellt die theoretische Beschreibung mit den bis zu dieser Arbeit veröffentlichten Parametern dar. Die Anpassung und Einführung ausgewählter Parameter auf Grundlage des Modells „Literaturdaten“ liefert das Modell „Binäre Systeme“.

#### 4.1.1 SO<sub>2</sub>-Absorption in Wasser bei 25 °C

Das System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O stellt das einfachste System einer SO<sub>2</sub>-Absorption in wässriger Lösung dar und bildet die Grundlage für die Zusammenstellung geeigneter Werte für die Modellparameter. Dieses System wurde in der Literatur schon mehrfach untersucht, sodass die Messwerte dieser Arbeit exemplarisch mit den Literaturdaten von Zimmermann [39] und Krissmann [35] verglichen werden konnten. In Abbildung 16 ist der SO<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdruck nach der Absorption über der absorbierten Menge an SO<sub>2</sub> aufgetragen. Dabei wird eine gute Übereinstimmung der Messwerte dieser Arbeit mit den publizierten Werten von Zimmermann [39] und Krissmann [35] deutlich.

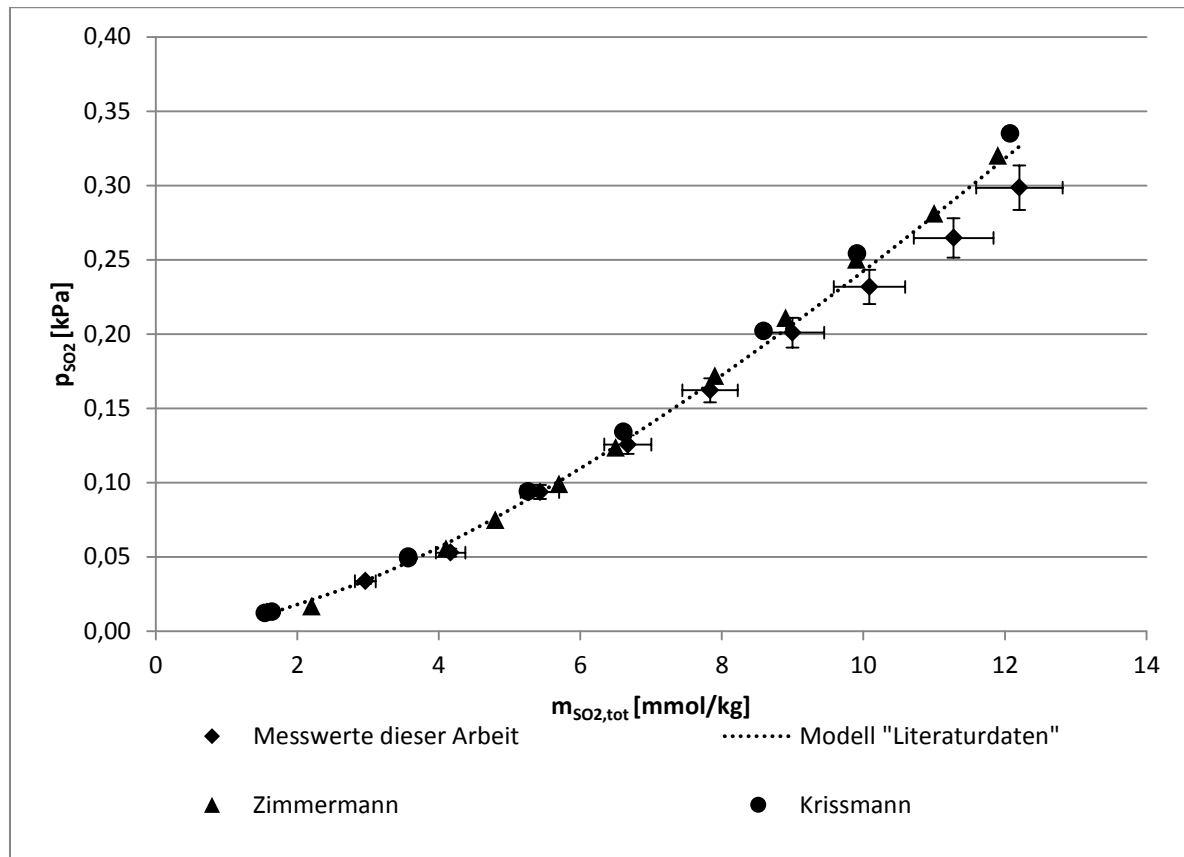


Abbildung 16: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierten SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu Literaturdaten von Zimmermann [39] sowie Krissmann [35] und dem Modell „Literaturdaten“

Eine weitere Übereinstimmung mit den Messdaten von Zimmermann [39] zeigt der Vergleich der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase (Abbildung 17). Die Daten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Werten dieser Arbeit überein.



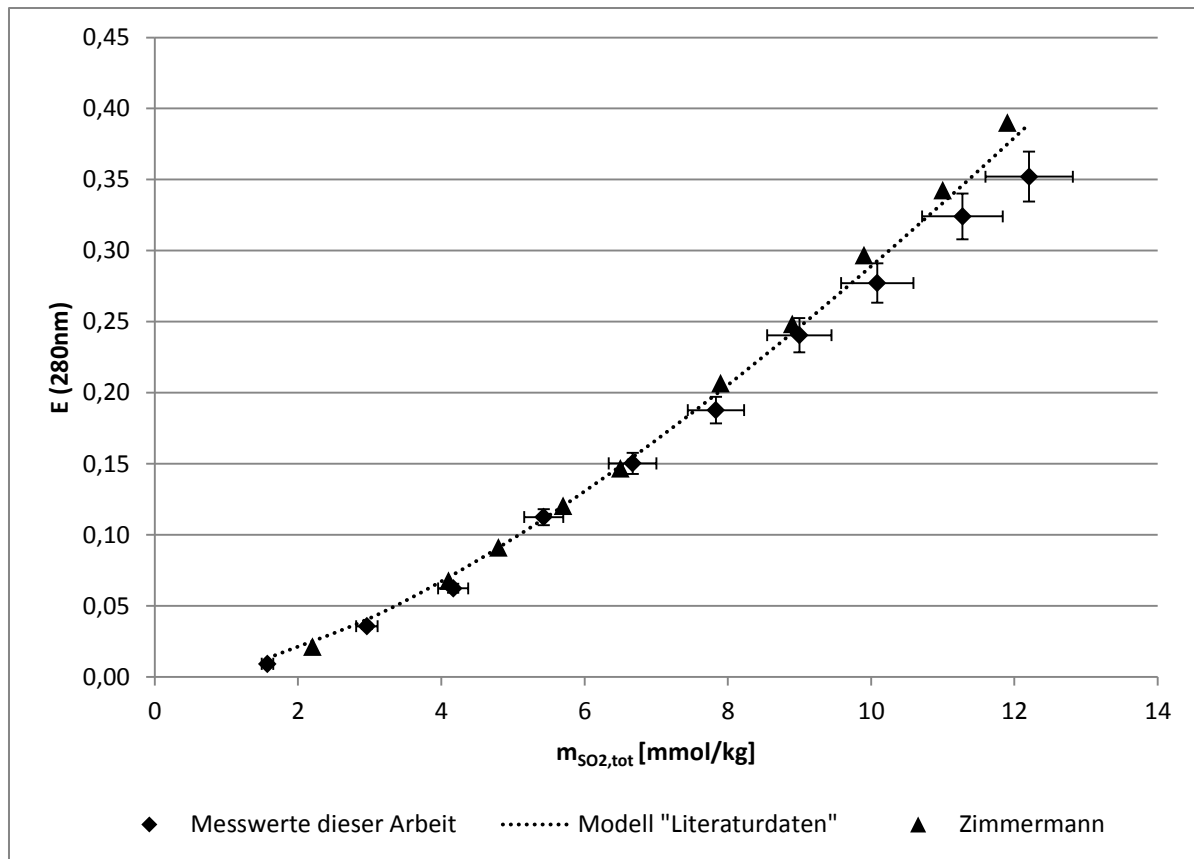


Abbildung 17: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den Literaturdaten von Zimmermann [38] und dem Modell „Literaturdaten“

Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 16 - Abbildung 18 im Vergleich zum thermodynamischen Modell „Literaturdaten“ aufgetragen. Dabei stimmen die Messergebnisse dieser Arbeit sehr gut mit der Modellbeschreibung überein und es können Rückschlüsse auf die Güte der verwendeten Modellparameter gezogen werden. In dem System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sind im Aktivitätskoeffizientenmodell von Pitzer (Kapitel 2.3.2) nur Wechselwirkungen zwischen den gelösten Schwefel-(IV)-Spezies und dem Hydronium-Ion von Bedeutung. Aufgrund der geringen Konzentration des Hydroxidions in sauren Systemen wurden dessen Wechselwirkungen mit anderen Ionen nicht beachtet. Zusätzlich zu den verwendeten Pitzer-Parametern kann der mit dem Sechenov-Ansatz berechnete Aktivitätskoeffizient des gelösten SO<sub>2</sub>(aq) im Modell überprüft werden. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen der Beschreibung des Modells „Literaturdaten“ und den Messergebnissen konnte geschlussfolgert werden, dass die verwendeten Parameter die Wechselwirkungen bei der Absorption von SO<sub>2</sub> in reinem Wasser sehr genau beschreiben. Somit musste keine Anpassung der in diesem System untersuchten Parameter erfolgen und es konnte auf Literaturdaten zurückgegriffen werden.

Eine Abweichung der Versuchsergebnisse im Vergleich zu den Daten von Zimmermann [39] wird bei der Auftragung des pH-Wertes über der gesamt absorbierten Menge an SO<sub>2</sub> deutlich (Abbildung 18).

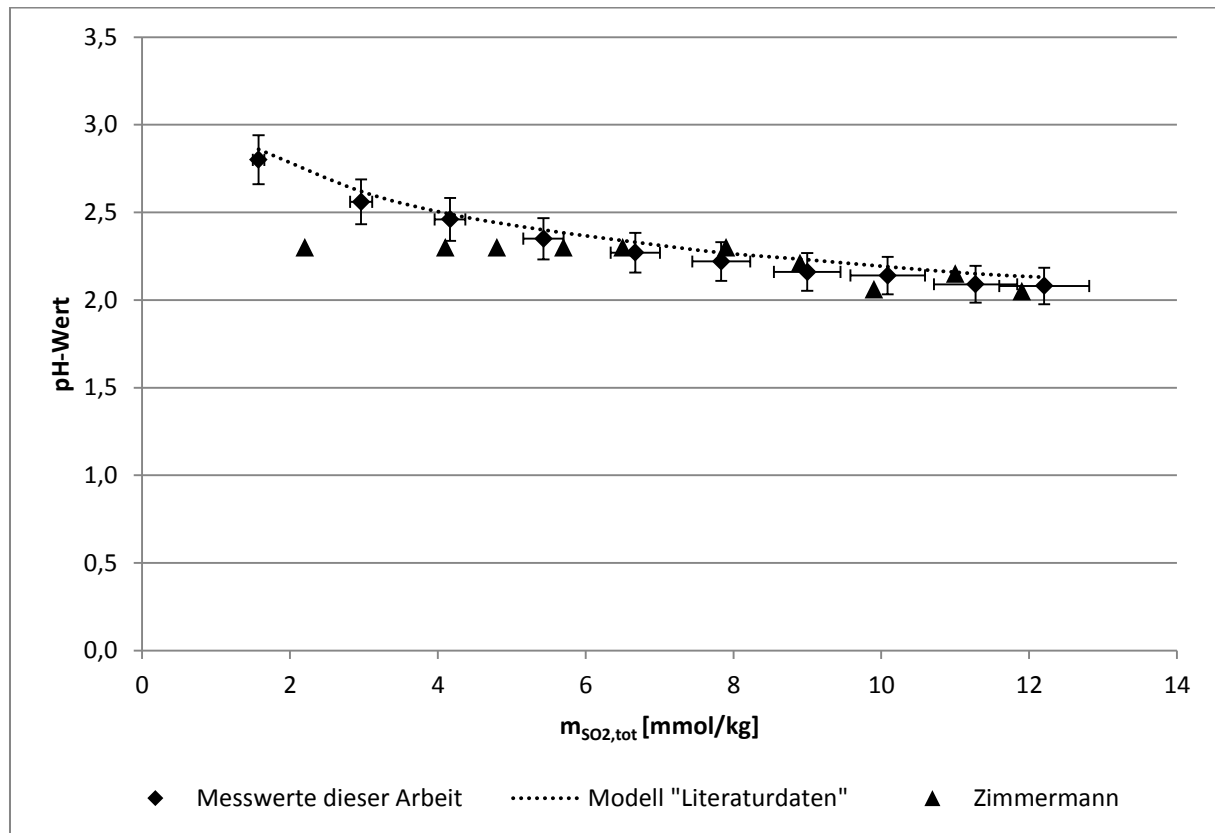


Abbildung 18: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu Literaturdaten von Zimmermann [38] und dem thermodynamischen Modell

Die Messdaten von Zimmermann weisen eine deutliche Abweichung von den Werten dieser Arbeit sowie der Beschreibung des thermodynamischen Modells „Literaturdaten“ auf. Dabei ist besonders auffällig, dass der von Zimmermann gemessene pH-Wert mit geringerer Schwefelbeladung und entsprechend geringerer Säurekonzentration nicht ansteigt. Die aufgenommenen pH-Werte dieser Arbeit erscheinen physikalisch sinnvoller und stimmen besser mit der theoretischen Beschreibung überein.

#### 4.1.2 SO<sub>2</sub>-Absorption in H<sub>2</sub>O+NaCl und H<sub>2</sub>O+KCl bei 25 °C

Meerwasser und Meerwassersole beinhalten eine Vielzahl verschiedener Ionen, die alle in Wechselwirkung mit den gelösten SO<sub>2</sub>-Spezies stehen. Bei der Beschreibung der Wechselwirkungen zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten werden im Pitzer-Modell die Wechselwirkungsparameter mit den jeweiligen Ionenkonzentrationen multipliziert (siehe Kapitel 2.3.2), sodass nur höher konzentrierte Ionen einen messbaren Einfluss auf die Absorptionskapazität der Elektrolytlösung haben. Aus diesem Grund wurden während der binären Absorptionsuntersuchungen nur die höherkonzentrierten Salze des Meerwassers berücksichtigt (siehe Ta-

belle 3 und Tabelle 4). Die im Meerwasser am höchsten konzentrierten Ionen sind Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>, die im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl untersucht wurden. Außerdem erfolgte die Betrachtung des anderen einwertigen Kations K<sup>+</sup> im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl.

Das System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl gestattet eine weitere Vergleichsmöglichkeit der Messwerte mit Literaturdaten. In Abbildung 19 ist der gemessene Partialdruck dieser Arbeit über der gesamt absorbierten Schwefelmenge im Vergleich zu den Messwerten von Zimmermann [39], den Rechnungen mit den Modellen „Literaturdaten“ und „Binäre Systeme“ sowie der Rechnung mit dem Modell „Literaturdaten“ für das System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O aufgetragen.

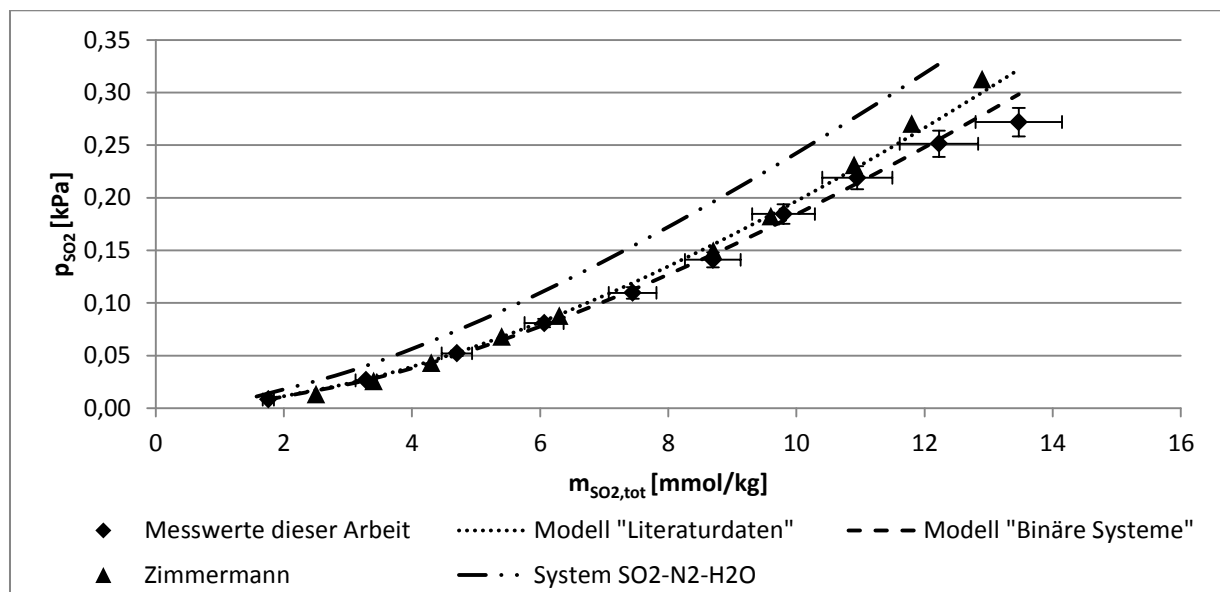


Abbildung 19: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O+NaCl bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den Messwerten von Zimmermann [39], den thermodynamischen Modellen „Literaturdaten“ und „Binäre Systeme“ sowie dem Modell „Literaturdaten“ für das System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Wie schon im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ist eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse mit den Messwerten von Zimmermann [39] zu erkennen. Der Vergleich der Messwerte mit der Gleichgewichtsbeschreibung des Systems SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Kapitel 4.1.1) zeigt eine höhere Absorptionskapazität der NaCl-Lösung. Zimmermann begründet die verbesserte Absorption mit starken Wechselwirkungen der Natrium-Ionen mit den gelösten HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen. Dabei nimmt der Wert des Aktivitätskoeffizienten von HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> geringere Werte als bei der Absorption in reinem Wasser an, sodass mehr SO<sub>2</sub> gelöst wird (Einsalzeffekt). Bei höheren Salzkonzentrationen kehrt sich dieser Schritt um und es kommt zu einem Aussalzeffekt [39]. Alle in dieser Arbeit untersuchten binären Systeme zeigten in den jeweiligen Konzentrationsbereichen einen Einsalzeffekt.

Des Weiteren werden in Abbildung 19 die Messwerte mit dem Modell „Literaturdaten“ verglichen. Dabei sind im Gegensatz zum SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-System kleine Abweichungen zwischen

den Messwerten und dem Modell zu erkennen. Diese Abweichungen werden bei der Auftragung der in der Flüssigphase gemessenen Extinktion bei 280 nm über der gelösten Menge an SO<sub>2</sub> deutlich (Abbildung 20).

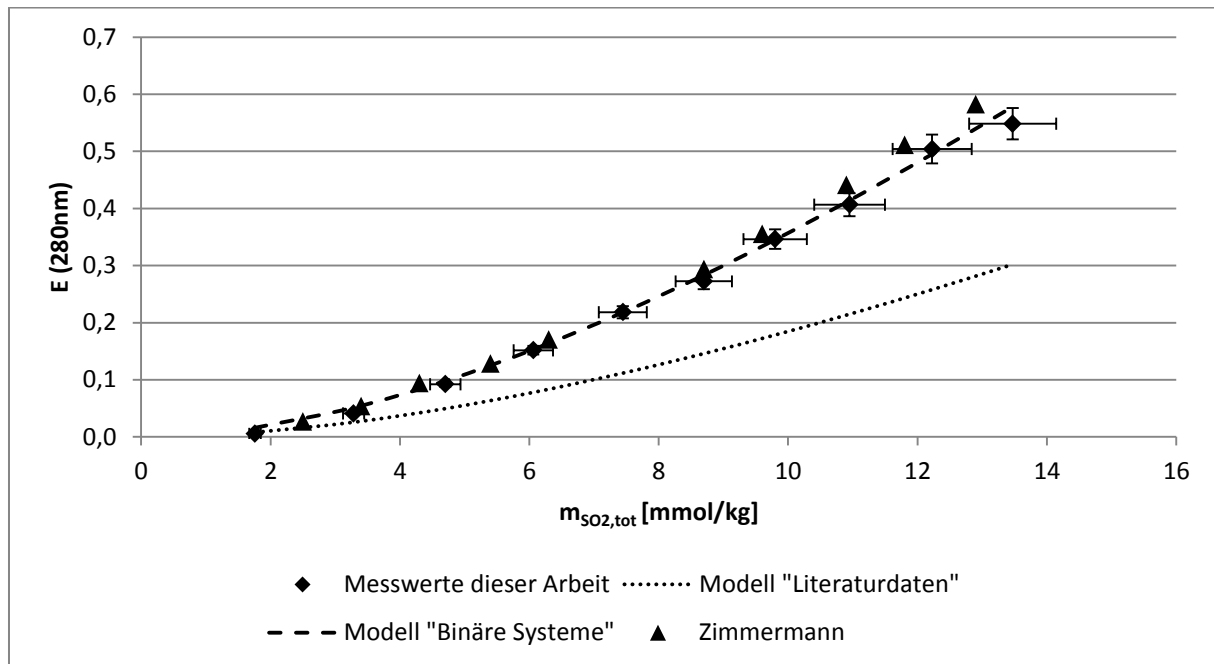


Abbildung 20: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den Messwerten von Zimmermann [39] und den thermodynamischen Modellen

Die Abweichungen zwischen dem Modell „Literaturdaten“ und den gemessenen Extinktionswerten bei 280 nm in der Flüssigphase lassen sich unter anderem auf den Komplex SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> zurückführen. Dieser Komplex wird bei der Absorption von SO<sub>2</sub> in chloridhaltigen Lösungsmitteln bei pH-Werten kleiner 4 gebildet (Vergleiche Kapitel 2.1) und ist im Modell „Literaturdaten“ nicht berücksichtigt.

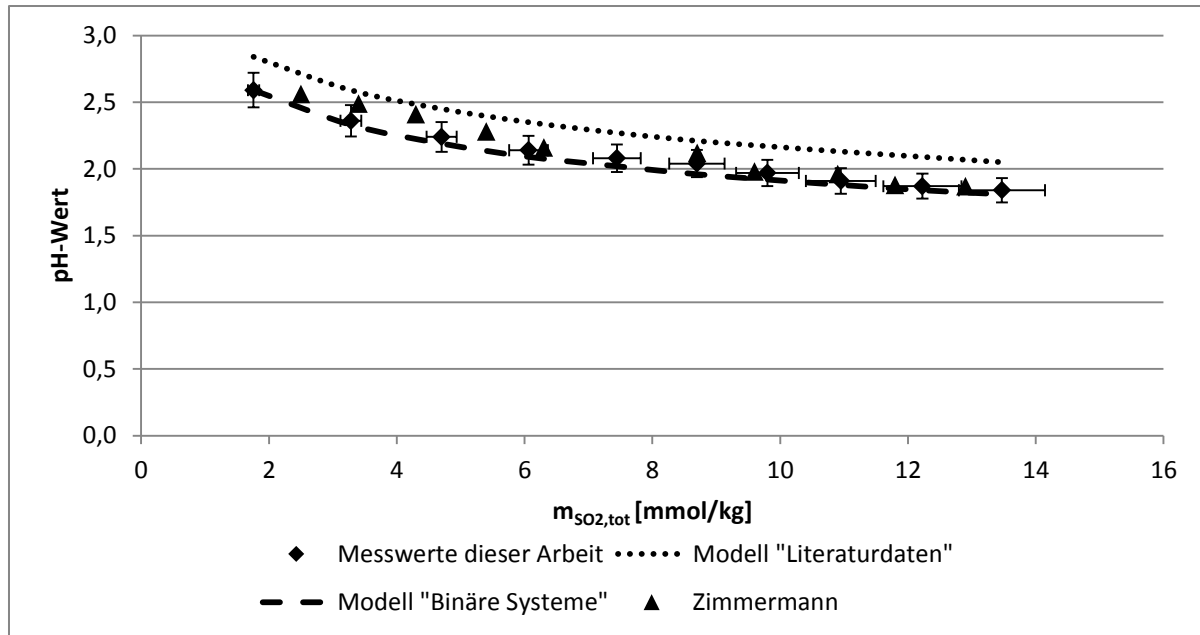


Abbildung 21: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den Messwerten von Zimmermann [38] und verschiedenen thermodynamischen Modellen

Die Unterschiede sind so deutlich, dass für das Modell „Literaturdaten“ von einer fehlerhaften Verteilung der den pH-Wert bestimmenden Spezies in der Flüssigphase ausgegangen wurde (vergleiche Abbildung 6). Daher wurde in den Systemen SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl und SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl zuerst die den pH-Wert beeinflussenden Pitzer-Parameter des Ionenpaares H<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> angepasst.

Die Wechselwirkungen des Ionenpaares H<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> sind in der Literatur in HCl-Lösungen über einen sehr großen Konzentrationsbereich zwischen 0,5 – 5 mol/kg untersucht worden [39] [35]. Dabei wurden Parameter angepasst, die eine zufriedenstellende Beschreibung über den gesamten Konzentrationsbereich erlauben. In Teilbereichen dieser Konzentrationsspanne können jedoch andere Parameterwerte die Wechselwirkungen genauer beschreiben. Des Weiteren lagen die Konzentrationen der H<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>-Ionen bei den in der Literatur durchgeführten Untersuchungen in der gleichen Größenordnung vor, was in dieser Arbeit wegen der hohen Chloridkonzentration in meerwasserähnlichen Lösungen nicht der Fall war. Deshalb wurde in dieser Arbeit eine Anpassung der Pitzer-Parameter durchgeführt.

Dabei wurde eine deutlich verbesserte theoretische Beschreibung des pH-Wertes erzielt (Abbildung 21), sodass diese Parameter in das Modell „Binäre Systeme“ übernommen wurden. Anschließend wurden die Wechselwirkungen für den Komplex SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> mit dem Natrium-, Kalium- und dem Hydronium-Ion sowie die Wechselwirkungen zwischen den Ionenpaaren Na<sup>+</sup>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> und K<sup>+</sup>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> neu angepasst. Die Wechselwirkungen zwischen dem Ionenpaar SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup>/H<sup>+</sup> haben aufgrund sehr geringer Komplexkonzentrationen kaum Auswirkungen auf die Beschreibung des pH-Wertes. Simultan wurde auch der Extinktionskoeffizient des Kom-

plexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> bei 280 nm gefittet. Der Wert unterscheidet sich kaum vom Literaturwert [35] [39].

Mit den angepassten Parametern wurde die Modellgenauigkeit deutlich verbessert, sodass sowohl der Partialdruck in der Gasphase als auch die Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase und der pH-Wert in den Systemen SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl und SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl deutlich exakter beschrieben wurde (Abbildung 19 - Abbildung 24).

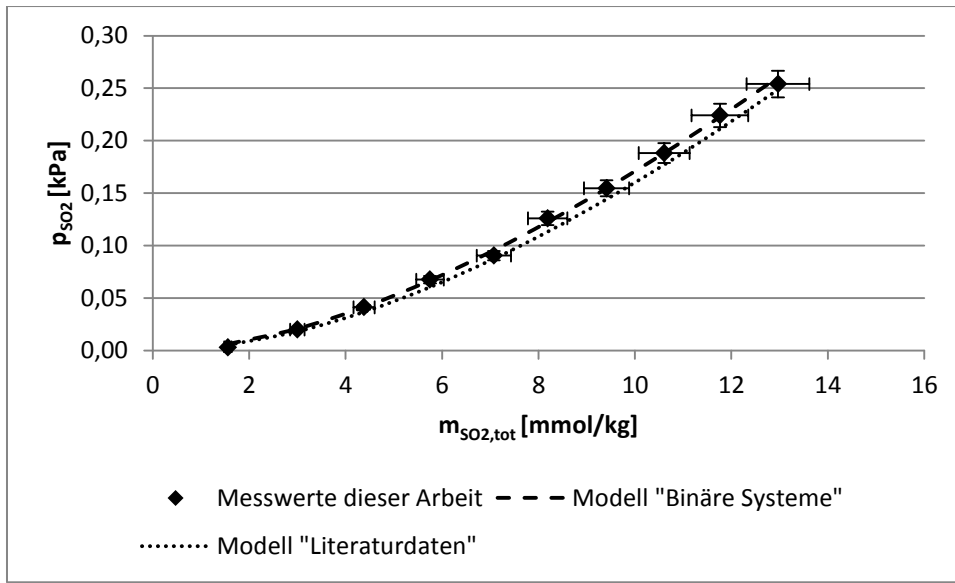


Abbildung 22: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

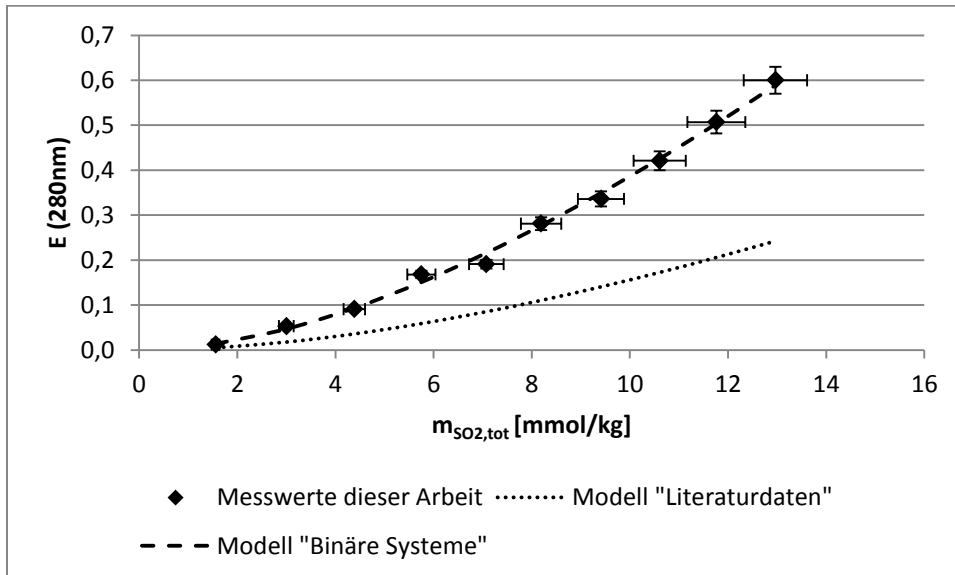


Abbildung 23: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

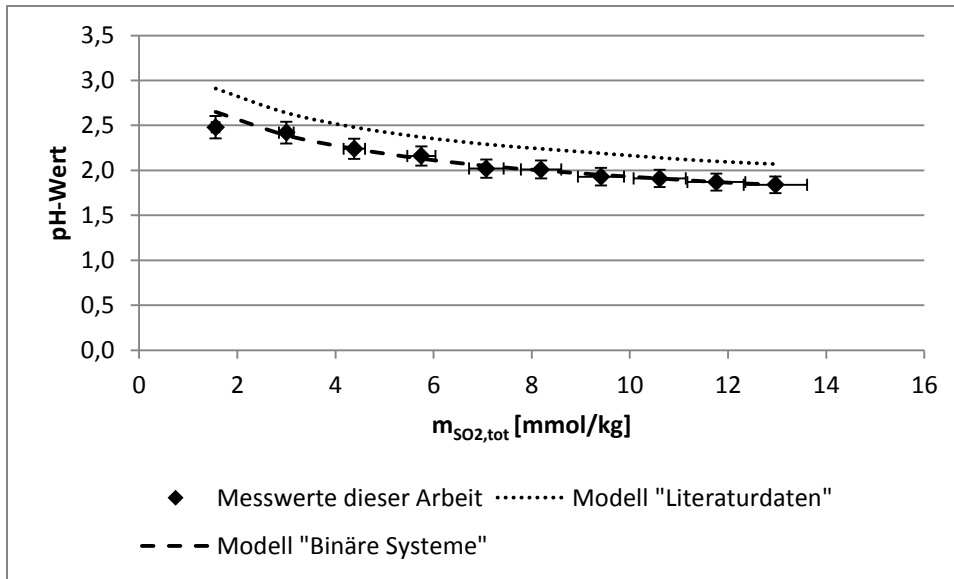


Abbildung 24: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

Der Einfluss des Komplexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> auf die spektroskopische Messung wird bei einem Vergleich der aufgenommenen Extinktionsspektren in der Flüssigphase zwischen dem System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und dem System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl deutlich (Abbildung 25).

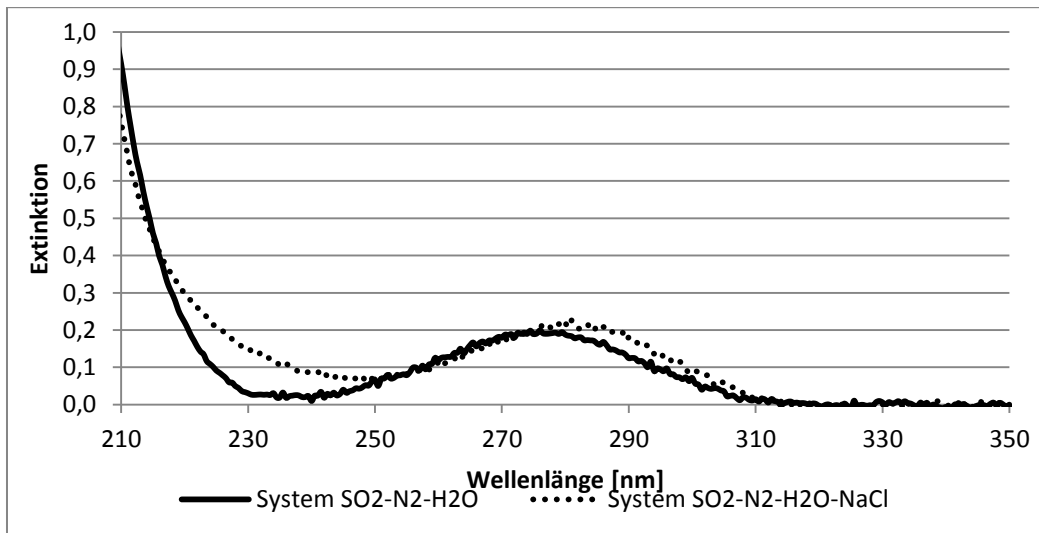


Abbildung 25: Vergleich der Flüssigphasenspektren der Systeme SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl bei 25 °C und 1,013kPa nach der Absorption von 7,7 mmol/kg SO<sub>2</sub>.

Im Extinktionsspektrum des Systems SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl erkennt man die von Zimmermann [29] beschriebene bathochrome Peakverschiebung bei 280 nm im Vergleich zum System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Diese Peakverschiebung wird den spektroskopischen Eigenschaften des Komplexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> zugeschrieben. Eine genauere Diskussion der spektroskopischen Einflüsse der gelösten Schwefelspezies wird in Kapitel 5 durchgeführt.

### 4.1.3 SO<sub>2</sub>-Absorption in H<sub>2</sub>O+CaCl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O+MgCl<sub>2</sub> bei 25 °C

Im Meerwasser sind neben den einwertigen Ionen auch zwei- und dreiwertige Ionen enthalten, die aufgrund ihrer höheren Ladungszahl stärkere Wechselwirkungen hervorrufen. Die Kenntnis dieser Wechselwirkungen ist für die Beschreibung der Absorptionskapazität der komplexen Meerwasser- und Solesysteme von großer Bedeutung, sodass die SO<sub>2</sub>-Absorption in CaCl<sub>2</sub>- und MgCl<sub>2</sub>-Lösungen untersucht wurde.

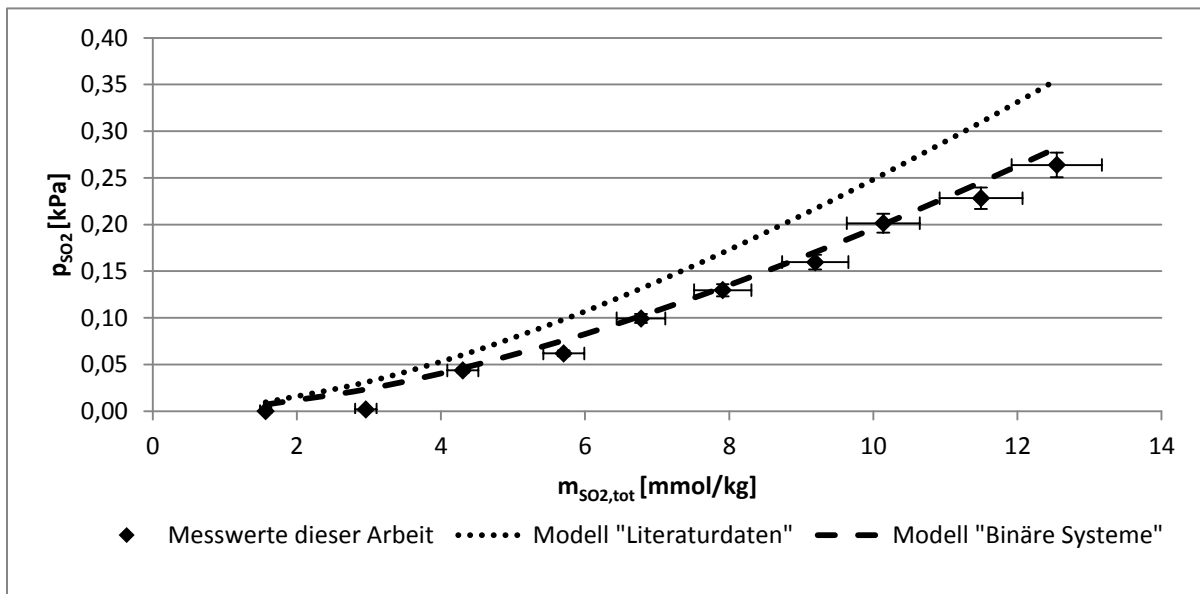


Abbildung 26: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

Abbildung 26 zeigt den Partialdruck von SO<sub>2</sub> über der absorbierten SO<sub>2</sub>-Menge im Gleichgewichtszustand im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> im Vergleich zu den verschiedenen thermodynamischen Modellen. Dabei wird deutlich, dass das Modell „Literaturdaten“ nun stärker von den Messwerten dieser Arbeit abweicht als in den Systemen mit einwertigen Ionen (Kapitel 0). Die Einführung der Pitzer-Parameter für das Ionenpaar Ca<sup>2+</sup>/SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> sowie die Anpassung der Parameter des Ionenpaars Ca<sup>2+</sup>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> verbessert die theoretische Beschreibung mit dem Modell „Binäre Systeme“ sowohl bei der Beschreibung des Partialdrucks in der Gasphase als auch der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase (Abbildung 27) deutlich.



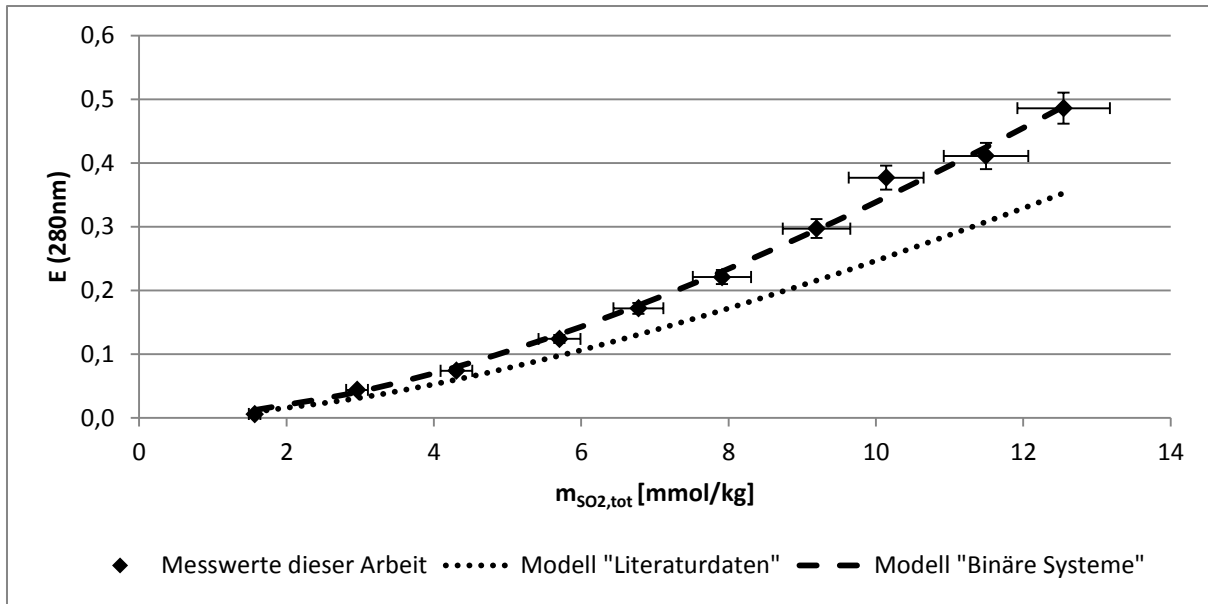


Abbildung 27: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

Auch die Beschreibung des pH-Wertes (Abbildung 28) weist eine offensichtliche Differenz zwischen den Messwerten und dem Modell „Literaturdaten“ auf. Mit der zuvor durchgeführten Anpassung der Pitzer-Parameter des Ionenpaares H<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> wird die Beschreibung des pH-Wertes deutlich verbessert (Modell „Binäre Systeme“).

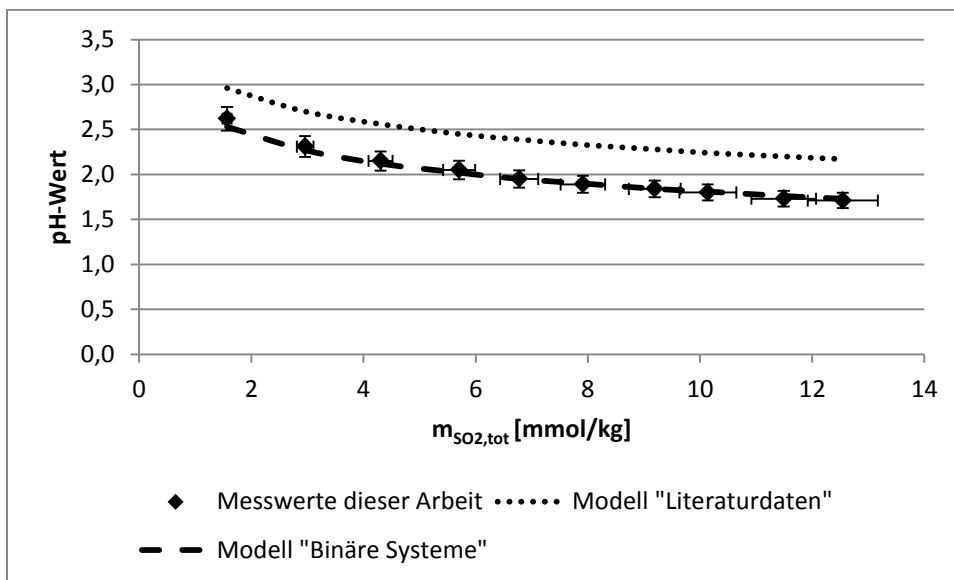


Abbildung 28: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

Eine ähnliche Verbesserung der Modellbeschreibung ist im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> durch die Einführung des Parameters Mg<sup>2+</sup>/SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> und die Anpassung des Pitzer-Parameters für das Ionenpaar Mg<sup>2+</sup>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu erkennen (Abbildung 29 -Abbildung 31).

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

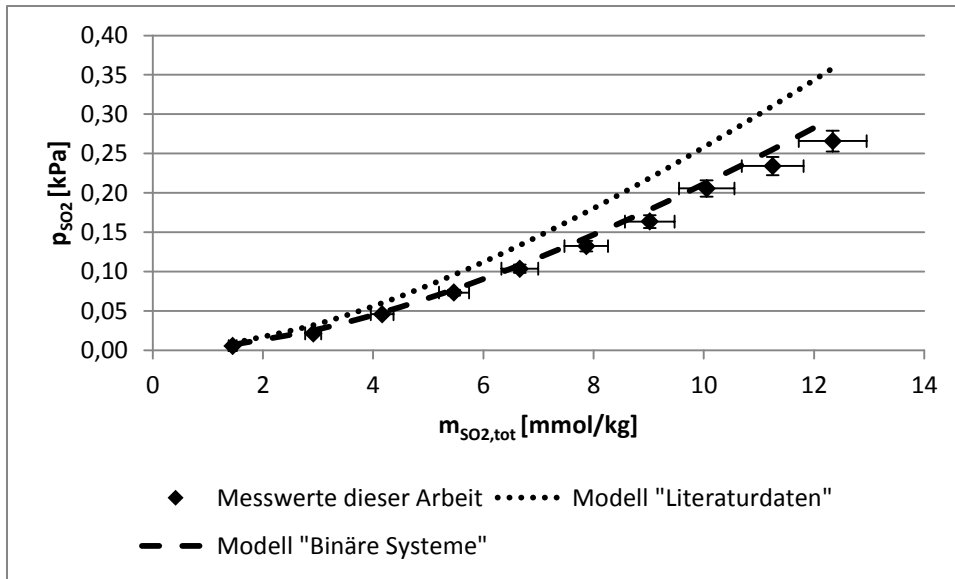


Abbildung 29: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

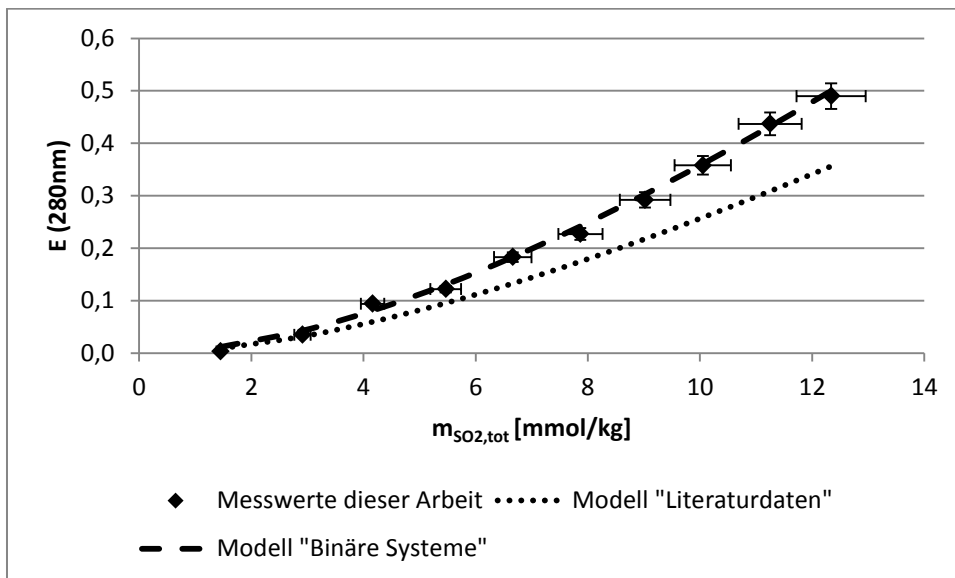


Abbildung 30: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

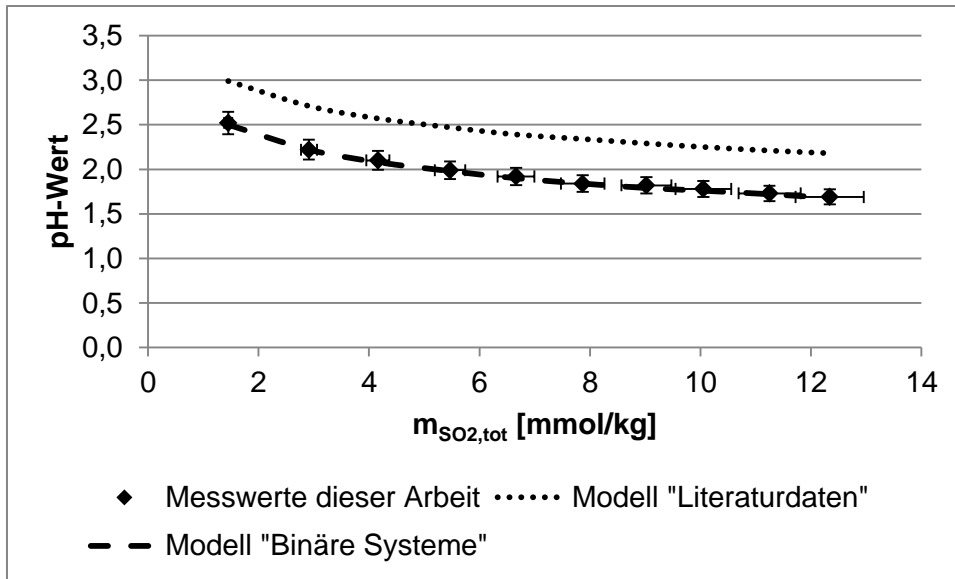


Abbildung 31: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

### 4.1.4 SO<sub>2</sub>-Absorption in H<sub>2</sub>O+NaHCO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C

Die Absorption von SO<sub>2</sub> in NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen unterscheidet sich deutlich von den bisher untersuchten Systemen, da diese Substanzen den pH-Wert-Abfall durch Dissoziationsreaktionen puffern.

Im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaHCO<sub>3</sub> werden die während der Absorption von SO<sub>2</sub> freiwerdenden H<sup>+</sup>-Ionen vom gelösten HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit folgender Reaktion gebunden:



Zu Beginn der Absorption liegt das gelöste HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> bei einem pH-Wert von 8 in der Flüssigphase vor (Abbildung 32).

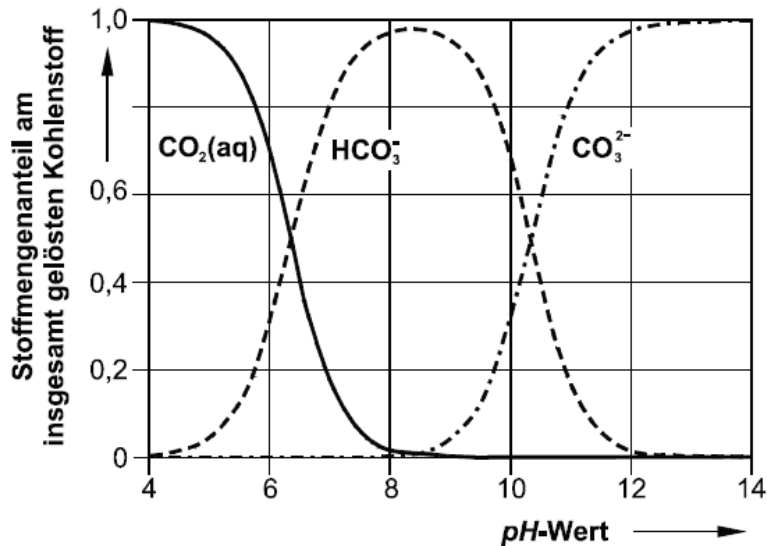


Abbildung 32: pH-Wert Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung im System CO<sub>2</sub>-Wasser bei 25 °C und unendlicher Verdünnung [30]

Bei der anschließenden Absorption von SO<sub>2</sub> fällt der pH-Wert der HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Lösung solange nicht deutlich ab, bis die gesamte Menge an gelöstem HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aufgebraucht ist (Abbildung 33).

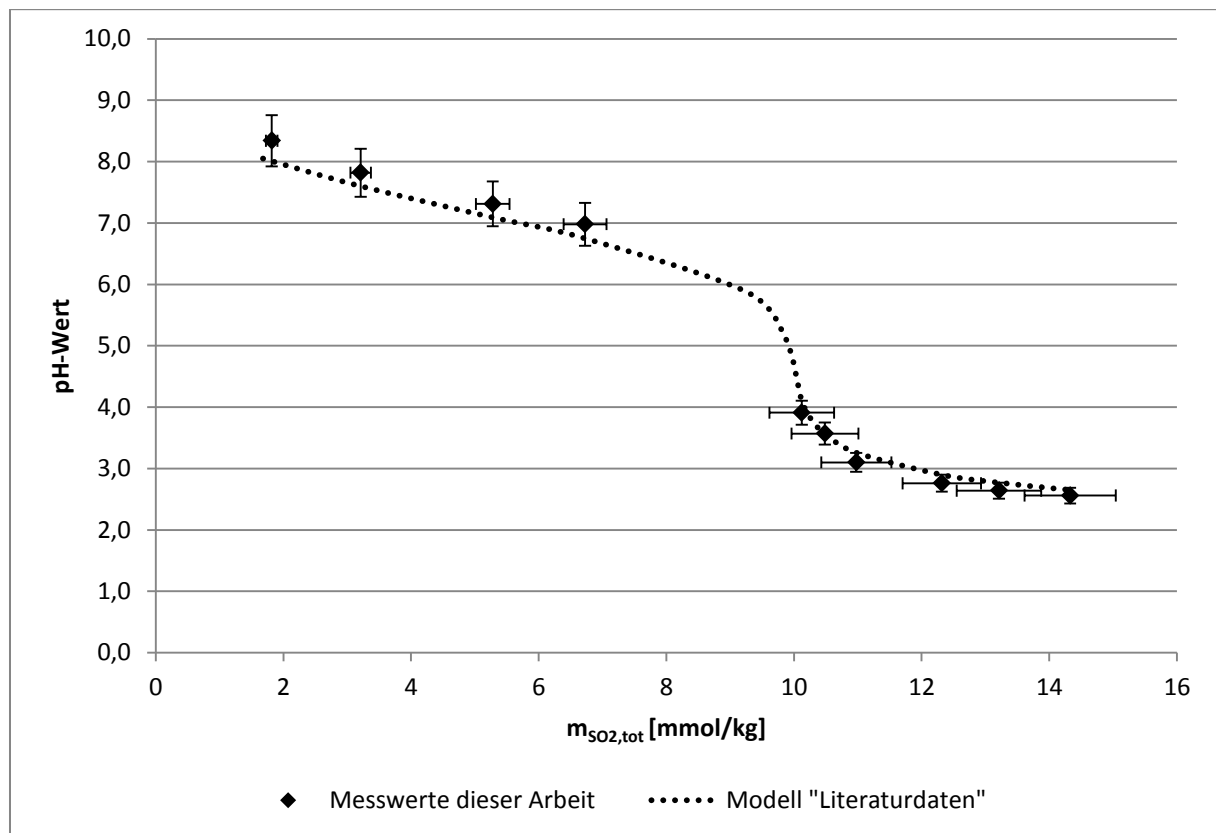


Abbildung 33: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaHCO<sub>3</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell

Bei weiterer SO<sub>2</sub>-Absorption stehen der Pufferungsreaktion keine HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen mehr zur Verfügung, sodass der pH-Wert in den sauren Bereich absinkt und sich ein Phasengleichgewicht zwischen gasförmigen und molekular gelöstem SO<sub>2</sub> einstellt.

Dieser Pufferungseffekt ist in Abbildung 34 deutlich zu erkennen. Bei Versuchen mit einer geringen SO<sub>2</sub>-Ausgangskonzentration im Gas wird die gesamte SO<sub>2</sub>-Menge vollständig absorbiert. Erst wenn die Schwefelkonzentration die Konzentration an HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> übersteigt (>10 mmol/kg), stellt sich ein Phasengleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase ein.

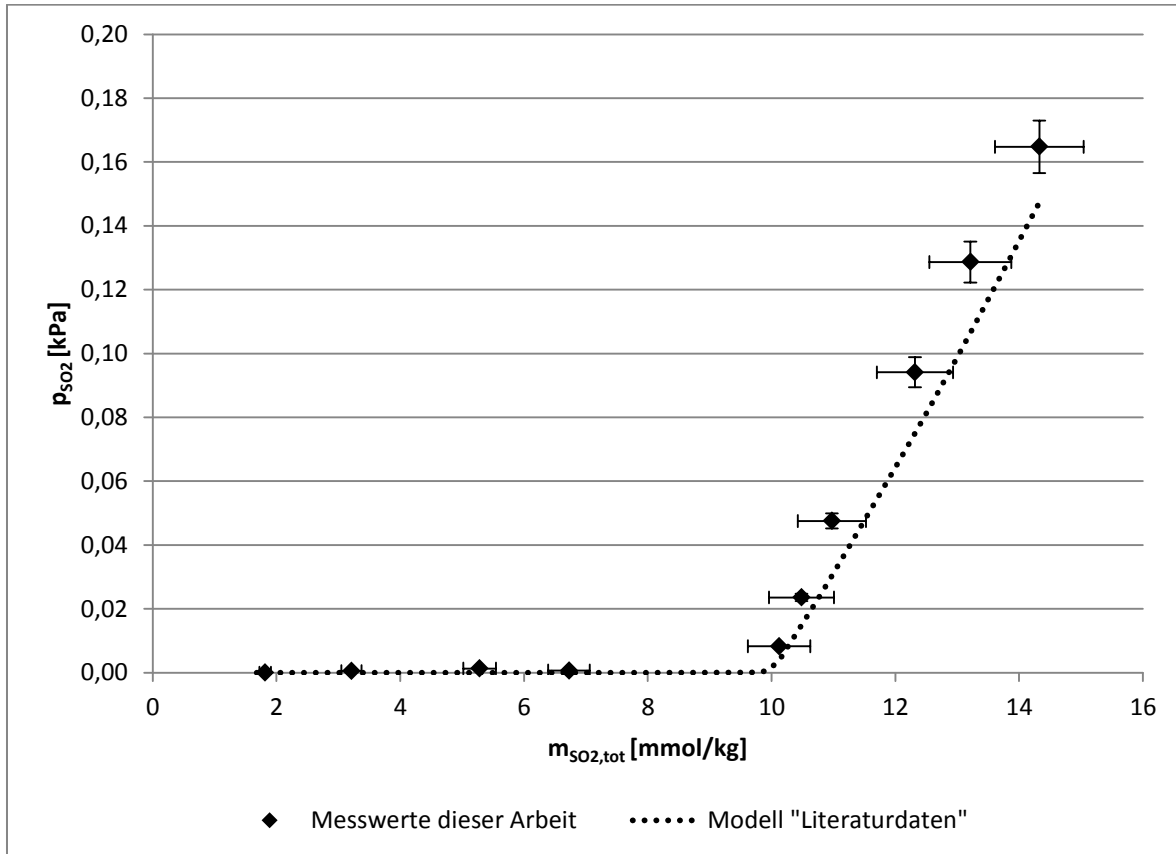


Abbildung 34: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaHCO<sub>3</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell

Auch die Messwerte der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase zeigen den Pufferungseffekt. Bei geringen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Flüssigphase und damit einhergehenden hohen pH-Werten reagiert das absorbierte SO<sub>2</sub> direkt weiter zu HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, sodass keine Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase zu erkennen ist. Erst wenn der pH-Wert durch vermehrte SO<sub>2</sub>-Absorption unterhalb von 4,5 fällt, werden Extinktionen bei 280 nm messbar (Abbildung 35).

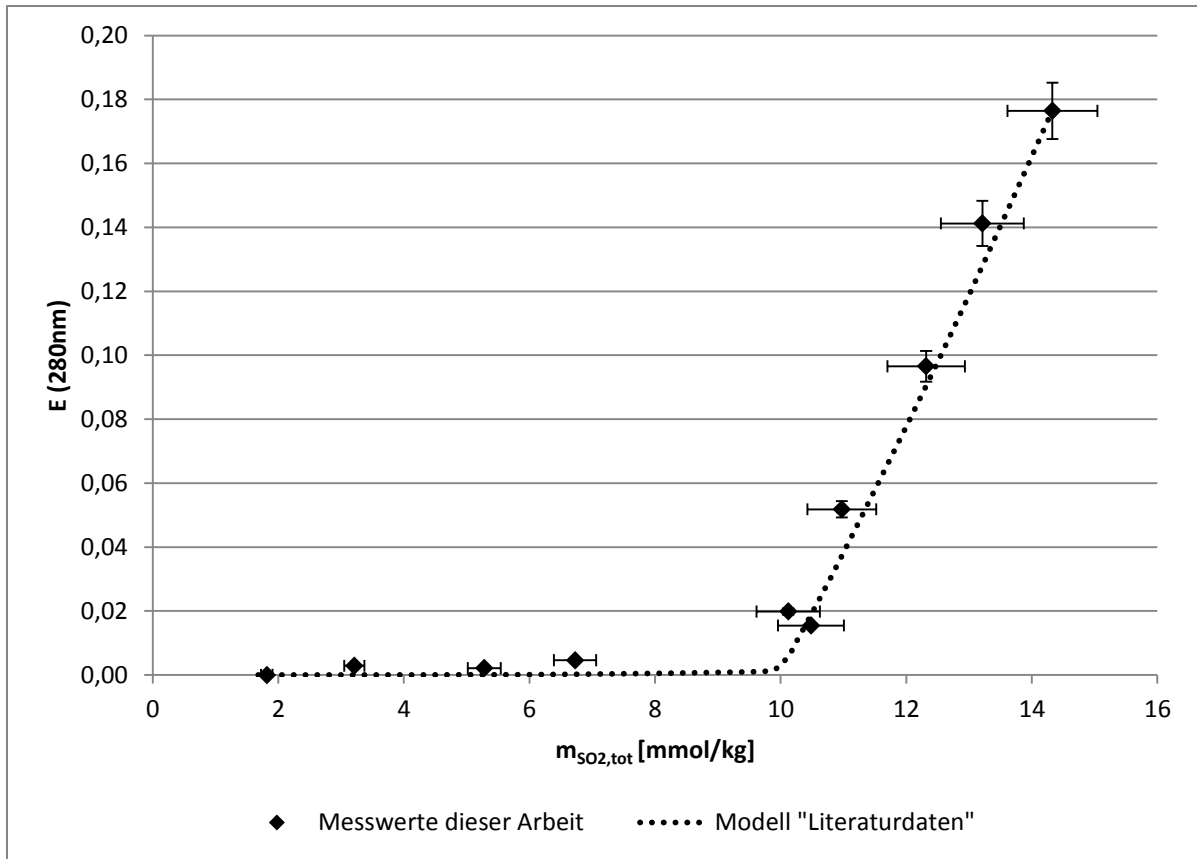


Abbildung 35: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaHCO<sub>3</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell

Durch die Pufferung des pH-Wertes wird die Absorptionskapazität der Waschlösung deutlich gesteigert. Das Modell „Binäre Systeme“ ist in diesem System deckungsgleich mit dem Modell „Literaturdaten“, da ein Großteil der bisher angepassten Wechselwirkungsparameter der Ionenpaare in diesem System nicht auftreten. Die Wechselwirkungen zwischen dem Na<sup>+</sup> und dem HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> Ion sind schon im SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl System angepasst worden und spielen hier aufgrund der geringen Na<sup>+</sup>-Konzentration nur eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der guten Beschreibung des Systems mussten keine zusätzlichen Parameter angepasst werden.

Eine weitere Komponente des Meerwassers ist SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, deren Einfluss in dem System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untersucht wurde. In diesem System sinkt der pH-Wert je nach absorbierter Menge an SO<sub>2</sub> auf Werte zwischen 4 und 2,5 ab. In diesem pH-Wert- Bereich reagiert das gelöste SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nach Gleichung (4-2) zu HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, sodass der pH-Wert-Abfall gepuffert wird (Abbildung 36).



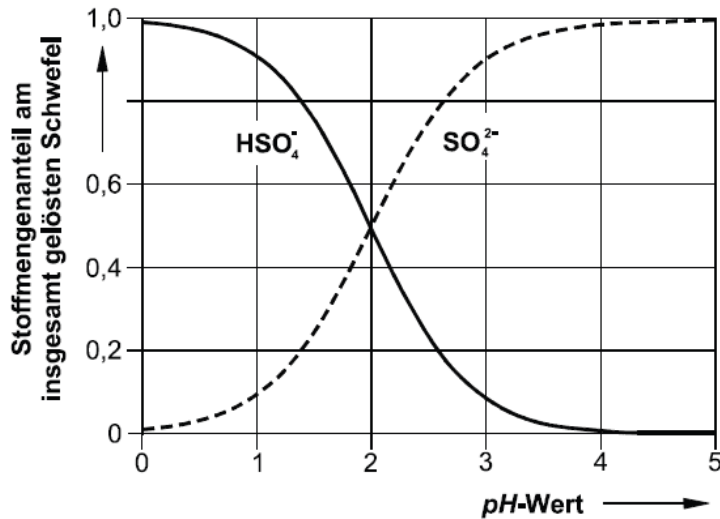


Abbildung 36: pH-Wert Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung im System SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C und unendlicher Verdünnung [30]

Daher ist der pH-Wert im Gleichgewichtszustand deutlich höher als beispielsweise im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Abbildung 37).

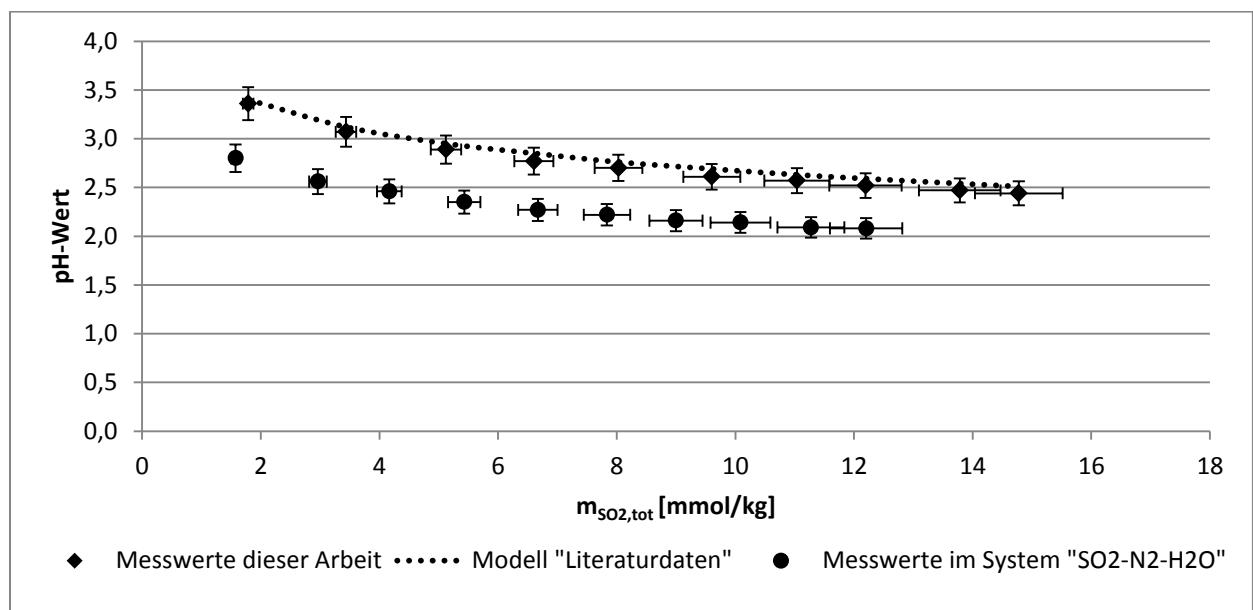


Abbildung 37: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell und den Messwerten des Systems SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Aufgrund des Pufferungseffekts ist auch die Absorptionskapazität der Waschlösung deutlich höher als im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Abbildung 38).

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

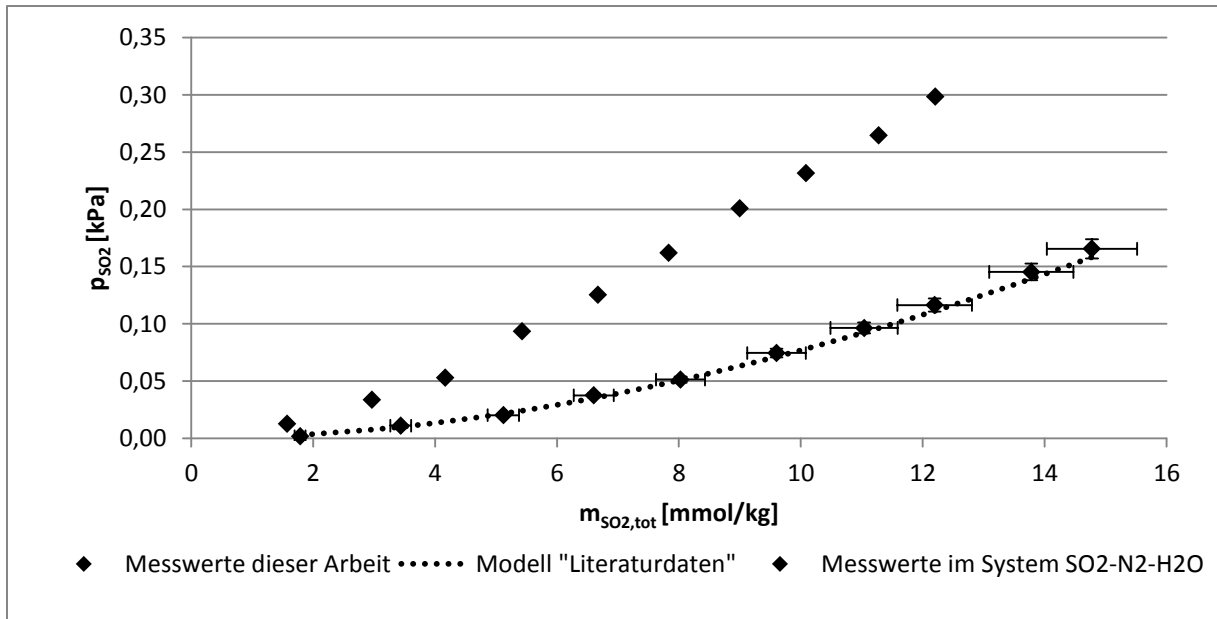


Abbildung 38: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zum thermodynamischen Modell und dem System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Im Gegensatz zum System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaHCO<sub>3</sub> wurde in der untersuchten Elektrolytlösung die Pufferkapazität bei den vorgegebenen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen nicht erreicht, da die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration die absorbierte Schwefelmenge deutlich überstieg. Trotzdem wird das SO<sub>2</sub> aufgrund des geringen pH-Wertes nicht vollständig absorbiert, sodass eine messbare Menge an SO<sub>2</sub> in der Gasphase verbleibt.

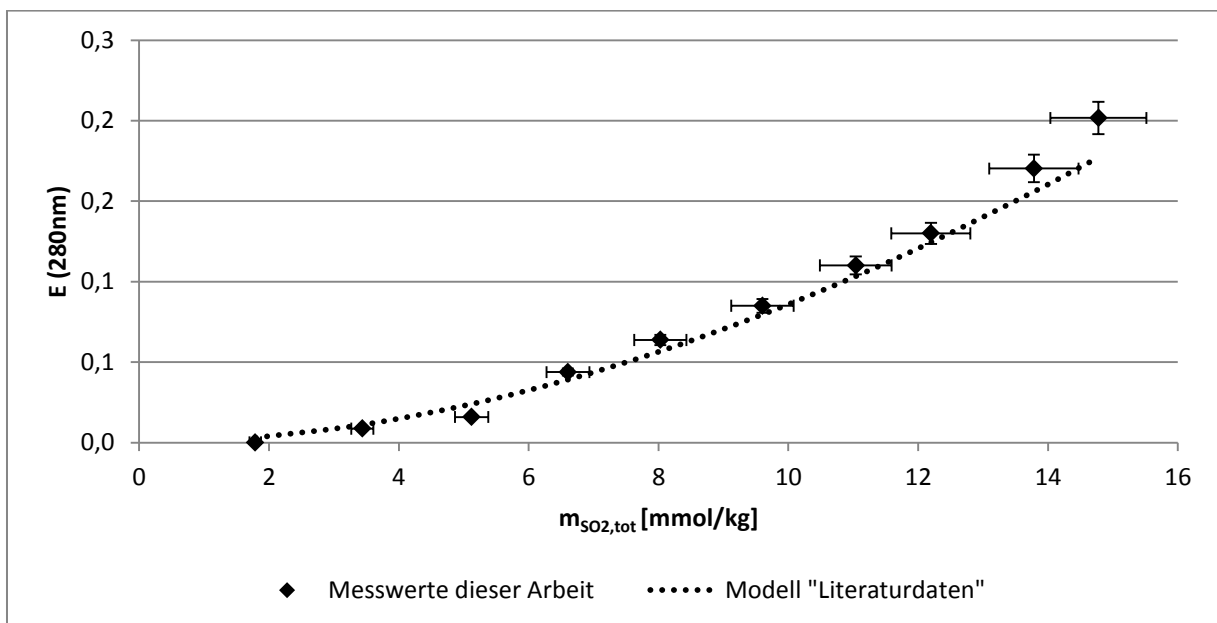


Abbildung 39: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zur thermodynamischen Modellierung

Die Messwerte des Systems SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden mit dem Modell „Literaturdaten“ gut beschrieben (vergleiche auch Abbildung 39), sodass keine Anpassung von Modellpara-



metern nötig wurde. Das Modell „Binäre Systeme“ liegt aufgrund der geringen Na<sup>+</sup> Konzentrationen und damit einhergehenden geringen Wechselwirkungen zwischen Na<sup>+</sup> und HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> wiederum deckungsgleich zum Modell „Literaturdaten“, sodass auf eine Darstellung in den Abbildungen verzichtet wurde.

## 4.2 Zusammenfassung der SO<sub>2</sub>-Absorptionsuntersuchungen in den binären Elektrolytsystemen bei 25 °C

Auf der Grundlage von Literaturdaten wurde das thermodynamische Modell „Binäre Systeme“ zur Modellierung der SO<sub>2</sub>-Absorption in binären Systemen der wichtigsten in meerwasserähnlichen Elektrolytsystemen auftretenden Ionen mit einer sukzessiven Anpassung und Implementierung mehrerer Wechselwirkungsparameter erstellt. Die angepassten Pitzer-Parameter sind in Tabelle 6 im Vergleich zu Literaturdaten aufgetragen. Der Extinktionskoeffizient des Komplexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> kann der Tabelle 33 entnommen werden.

Tabelle 6: Angepasste binäre Wechselwirkungsparameter des Pitzer-Modells

Kation C	Anion A	$\beta^0_{CA}$ neuer Wert $\beta^0_{CA}$ alter Wert (Quelle)	$\beta^1_{CA}$ neuer Wert $\beta^1_{CA}$ alter Wert (Quelle)	$C^{\phi}_{CA}$ neuer Wert $C^{\phi}_{CA}$ alter Wert (Quelle)
H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.0544 0.1775 [21]	1.7329 0.2945 [21]	-0.0045 0.0008 [21]
H <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	0.1433 0.1433 [29]	0.7929 0.7929 [29]	-
Na <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0819 0.0249 [44]	0.0495 0.2455 [44]	-0.6057 0.0004 [44]
Na <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	0.1631 0.0594 [29]	0.0480 0.5651 [29]	-
Ca <sup>2+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.8594 0.438 [44]	1.8059 1.76 [44]	-
Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	1.0037 -	0.0862 -	-
Mg <sup>2+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.0708 0.49 [44]	2.6178 1.804 [44]	-
Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	1.0593 -	0.3496 -	-
K <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.2113 -0.096 [44]	-0.0619 0.2481 [44]	-
K <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	-0.000007 -	0.0105 -	-

Beim Vergleich des Modells „Binäre Systeme“ mit dem Modell „Literaturdaten“ wird eine verbesserte thermodynamische Beschreibung der chloridhaltigen Elektrolytsysteme deutlich. Diese Verbesserung ist auf die Einführung des Komplexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> in das Modell sowie auf eine Anpassung der weiteren Wechselwirkungsparameter zurückzuführen. Das erstellte Modell beschreibt die untersuchten binären Systeme bei 25 °C sehr genau. Im Folgenden Ab-

schnitt wird die Übertragbarkeit dieses Modells auf die komplexen Elektrolytsysteme künstliches Meerwasser und Meerwassersole überprüft.

### **4.3 SO<sub>2</sub>-Absorption in künstlichem Meerwasser und künstlicher Meerwassersole bei 25°C**

Im vorherigen Kapitel wurde die Absorption von SO<sub>2</sub> in binären Elektrolytsystemen untersucht und es wurden verschiedene thermodynamische Modellparameter angepasst. Als Ergebnis entstand das Modell „Binäre Systeme“, welches die Gleichgewichtslage in den binären Systemen sehr genau beschreibt.

Die Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter des Aktivitätskoeffizientenmodells in den Einzelsalzsyste men bietet den Vorteil, dass die jeweiligen Ionenpaare getrennt voneinander untersucht werden können. Bei einer Anpassung der binären Parameter ausschließlich in den komplexen Systemen wäre diese differenzierte Betrachtung der einzelnen Einflüsse nicht möglich. Dadurch wäre die Übertragbarkeit des Modells auf andere Systeme eingeschränkt.

In komplexen Elektrolytsystemen wie Meerwasser oder Sole treten zusätzlich zu den binären Wechselwirkungen auch ternäre Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ionen auf, die in den binären Systemen nicht beobachtet werden konnten. Zur Abschätzung des Einflusses dieser Parameter wurden die in Meerwasser und Meerwassersole durchgeführten SO<sub>2</sub>-Absorptionsversuche zunächst mithilfe des thermodynamischen Modells „Binäre Systeme“ beschrieben. Anschließend wurden ausgewählte ternäre Pitzer-Parameter angepasst und mit dem Modell „Binäre Systeme“ zu einem Modell „Komplexe Systeme“ zusammengeführt. Die Salzkonzentrationen der untersuchten Systeme „Künstliches Meerwasser“ und „Künstliche Meerwassersole“ können der Tabelle 4 entnommen werden.

#### **4.3.1 SO<sub>2</sub>-Absorption in den Systemen „Künstliches Meerwasser und „Künstliche Meerwassersole“ bei 25 °C**

In den folgenden Abbildungen werden die Messergebnisse der SO<sub>2</sub>-Absorption in den Systemen „Künstliches Meerwasser“ und „Künstliche Meerwassersole“ im Vergleich zum Modell „Literaturdaten“ sowie zu den Modellen „Binäre Systeme“ und „Komplexe Systeme“ dargestellt.

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

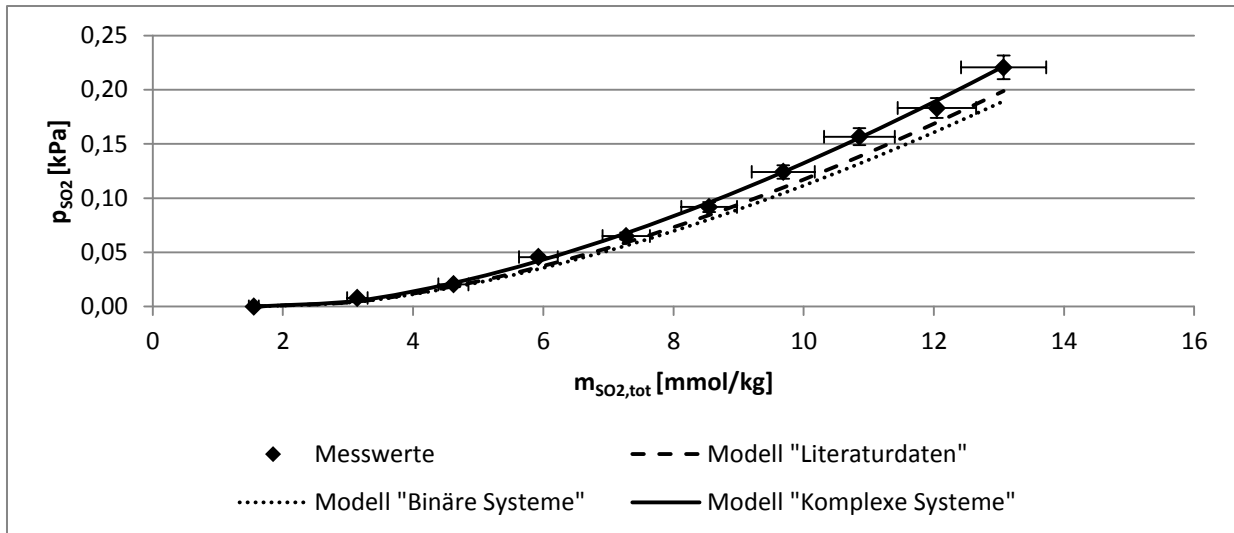


Abbildung 40: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliches Meerwasser bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

In Abbildung 40 ist der gemessene SO<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdruck über der gelösten Menge SO<sub>2</sub> im Vergleich zu den verschiedenen Modellen bei der Absorption von SO<sub>2</sub> in künstlichem Meerwasser aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass sowohl das Modell „Literaturdaten“ als auch das Modell „Binäre Systeme“ die Messwerte innerhalb ihrer Fehlerbereiche gut wiedergeben. Eine weitere Verbesserung der Beschreibungsgenauigkeit wird mit dem Modell „Komplexe Systeme“ erzielt.

Die theoretische Beschreibung der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im SO<sub>2</sub>-Meerwasser-System zeigt jedoch deutliche Abweichungen zwischen den verschiedenen Modellen (Abbildung 41).

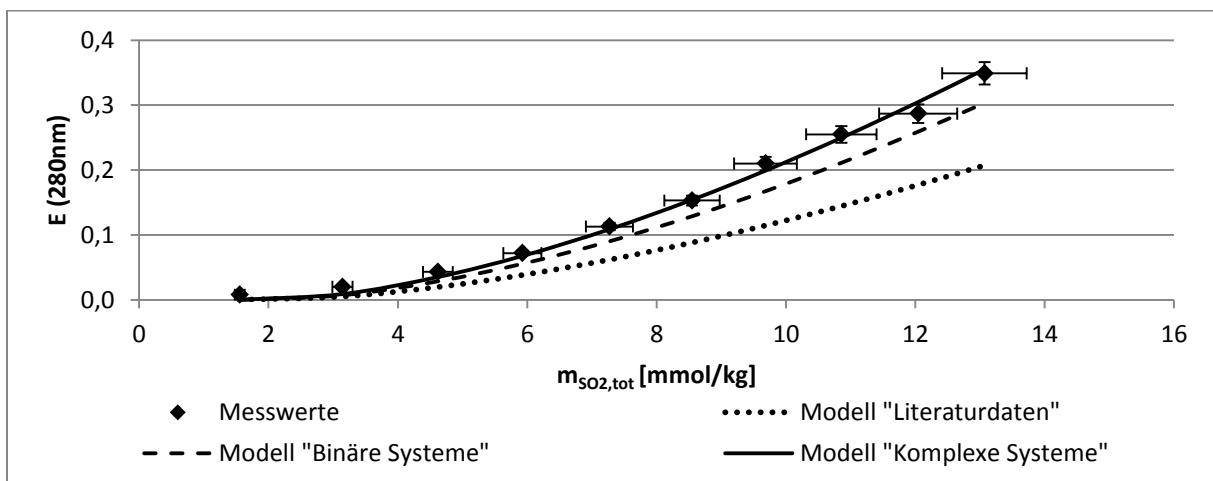


Abbildung 41: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliches Meerwasser bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

Besonders auffällig ist die unzureichende Beschreibung der Messwerte mit dem Modell „Binäre Systeme“. Diese Abweichungen lassen sich auf die ternären Wechselwirkungen zurückführen, die bei der Anpassung der binären Parameter nicht beachtet werden konnten. Mit einer simultanen Anpassung ternärer Wechselwirkungsparameter des Modells „Binäre Systeme“ sowie einer Erweiterung um einige ternäre Wechselwirkungsparameter wurde die Beschreibungsgenauigkeit der komplexen Systeme bei 25 °C deutlich verbessert.

Eine Abweichung zwischen dem Modell „Literaturdaten“ und den aufgenommenen Messwerten wird auch bei der Beschreibung des pH-Wertes deutlich (Abbildung 42). Die angepassten Modelle beschreiben diese Messgröße deutlich besser, sodass von einer genaueren Beschreibung der Speziesverteilung in der Flüssigphase ausgegangen werden kann.

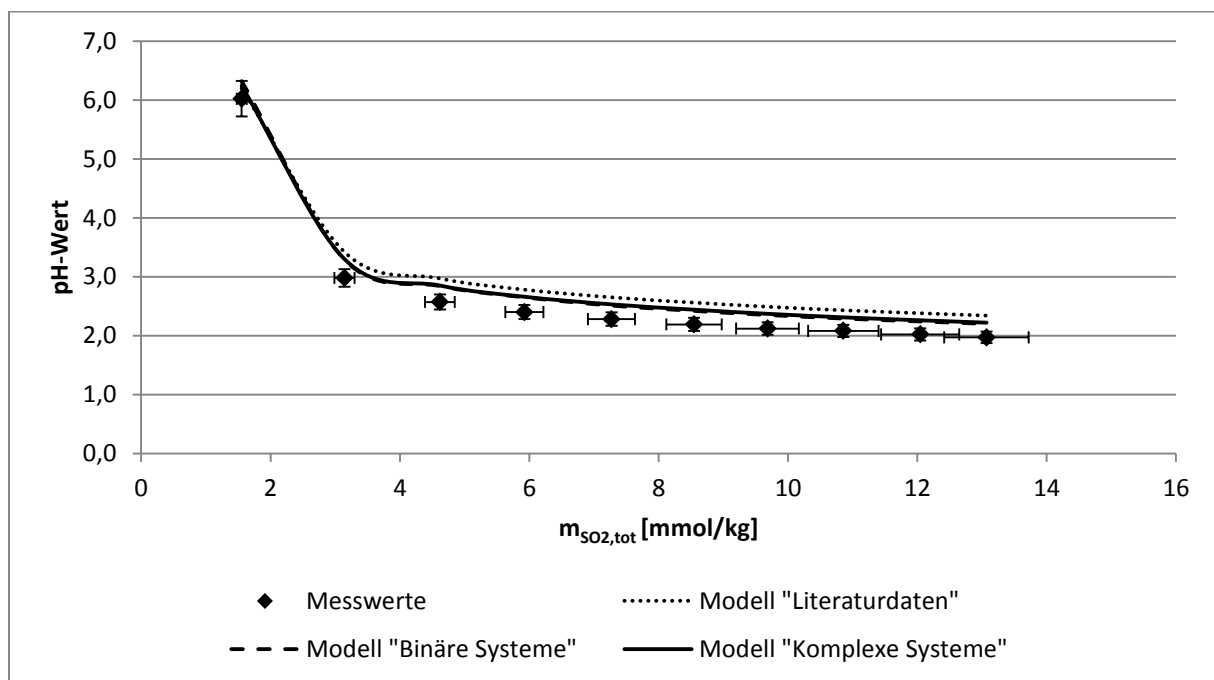


Abbildung 42: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliches Meerwasser bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

Deutlichere Abweichungen in der Modellbeschreibung erkennt man im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliche Meerwassersole. In diesem System weichen die Modelle „Literaturdaten“ sowie „Binäre Systeme“ deutlich von den Messwerten ab (Abbildung 43 Abbildung 45).

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

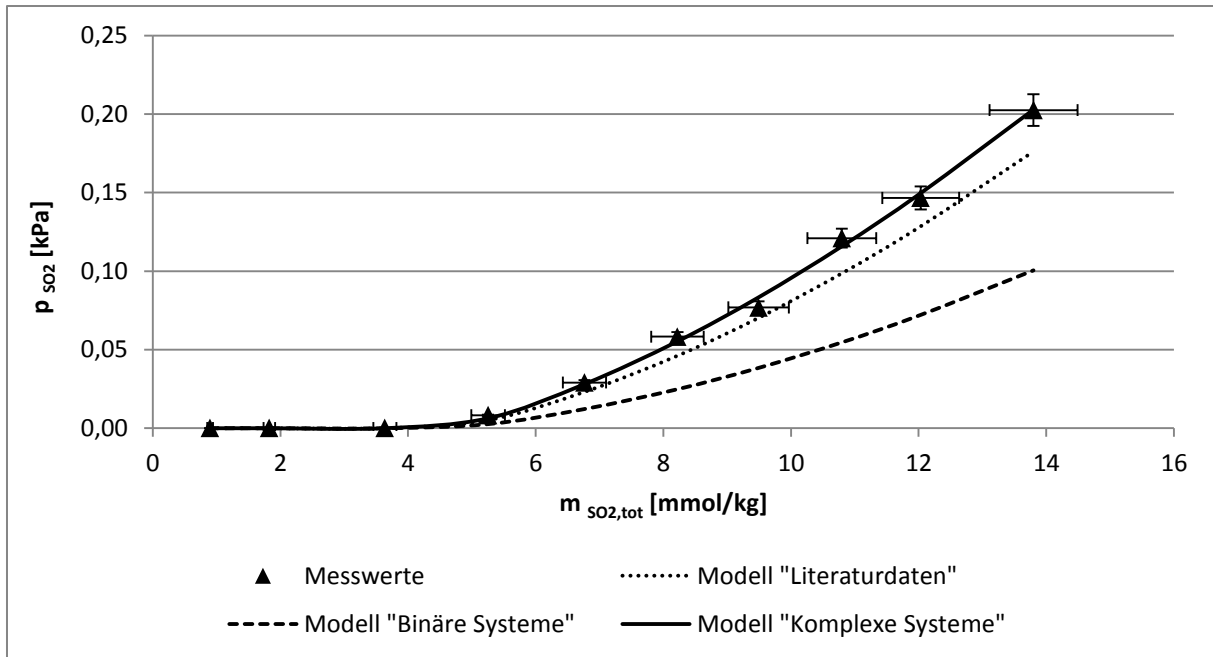


Abbildung 43: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliche Meerwassersole bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

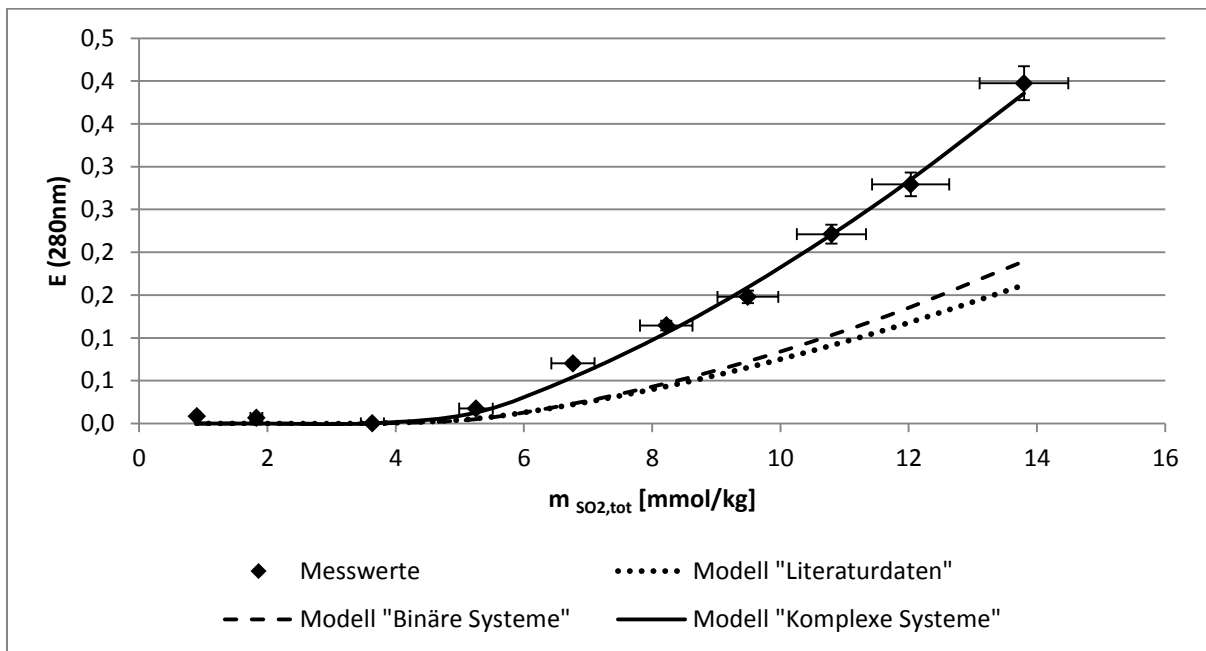


Abbildung 44: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliche Meerwassersole bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

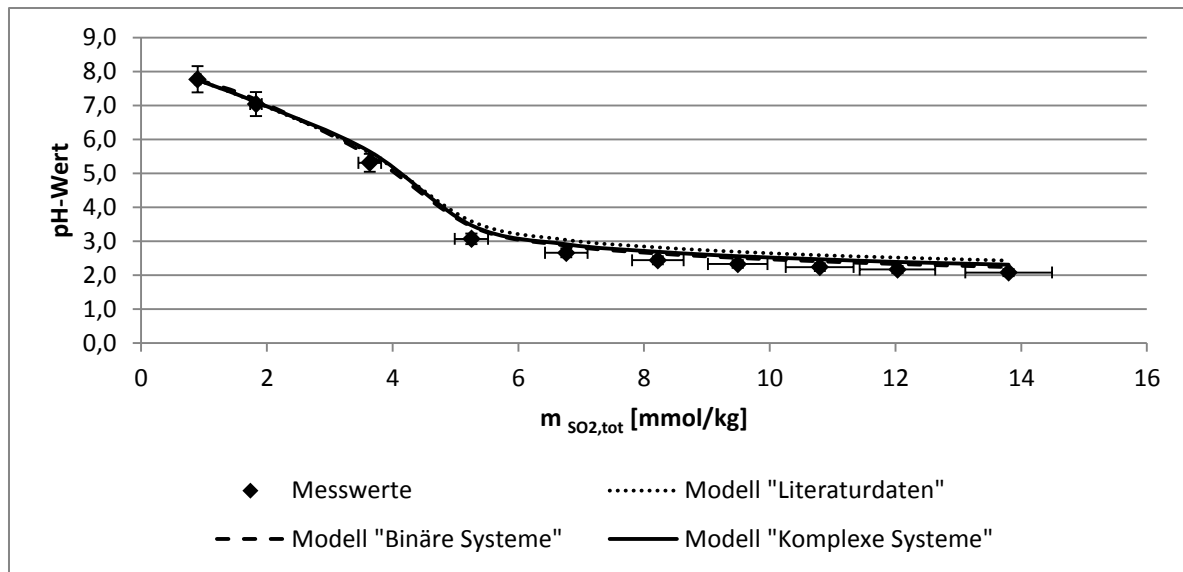


Abbildung 45: pH-Wert im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliche Meerwassersole bei 25 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den thermodynamischen Modellen

In der Sole wird eine Abweichung zwischen den Messungen und dem Modell „Literaturdaten“ bei geringen pH-Werten deutlich. Das Modell „Literaturdaten“ berechnet diese Werte zu hoch, sodass eine andere Speziesverteilung in der Flüssigphase vorhergesagt wird. Die angepassten ternären Wechselwirkungsparameter können Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7: Angepasste ternäre Wechselwirkungsparameter des Pitzer-Modells

Ion i	Ion j	Ion k	$\Psi_{ijk}$ neuer Wert $\Psi_{ijk}$ alter Wert (Quelle)
H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	1.0838 -0.015 [21]
H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	1.3668 -0.011 [21]
Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.8488 -
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.3220 -
Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.9318 -

#### 4.3.2 Modellvalidierung mit Literaturdaten

Das Modell „Komplexe Systeme“ erzielt eine sehr hohe Beschreibungsgenauigkeit in den untersuchten Elektrolytsystemen bei 25 °C. Eine Überprüfung des Modells kann mithilfe der Veröffentlichungen von Abdulsattar [10] und Rodriguez-Sevilla [18] durchgeführt werden. Beide geben Korrelationsgleichungen zur theoretischen Beschreibung der Absorptionsgleichgewichte an, sodass die Messpunkte dieser Arbeit mit den Ergebnissen der Korrelationsgleichungen verglichen werden konnten.

In Abbildung 46 wird eine Abweichung zwischen den Messergebnissen im System „Künstliches Meerwasser“ und der Korrelation von Abdulsattar deutlich. Die thermodynamische Beschreibung von Abdulsattar basiert auf einer erweiterten Debye-Hückel Theorie, deren Parameter in großen Konzentrationsbereichen angepasst wurden. Mit diesen Parametern können die in dieser Arbeit untersuchten Konzentrationsbereiche nicht gut abgebildet werden.

Die Korrelationsgleichung von Rodriguez-Sevilla liefert eine insgesamt befriedigende Beschreibung der Partialdrücke im System „Künstliches Meerwasser“. Es zeigt sich über den gesamten vermessenen Konzentrationsbereich eine geringfügige Überschätzung, weist jedoch bei geringen Konzentrationen Abweichungen auf.

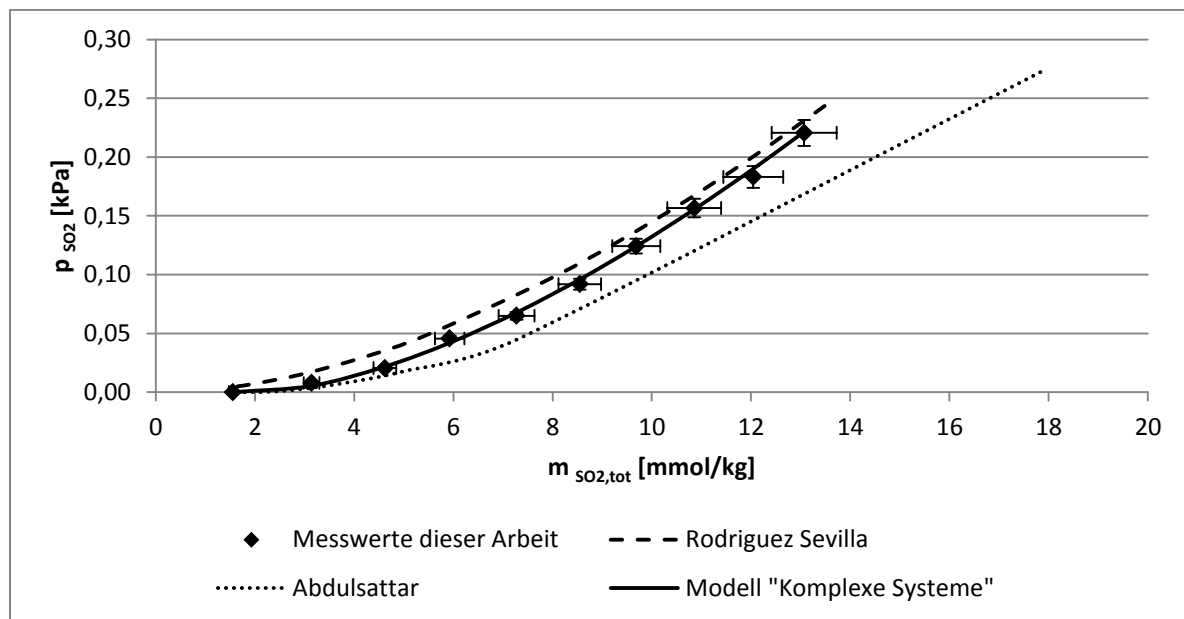


Abbildung 46: Vergleich des Gleichgewichtspartialdrucks dieser Arbeit mit den Literaturmodellen von Abdulsattar [10] und Rodriguez-Sevilla [18] sowie dem Modell „Komplexe Systeme“ im System „Künstliches Meerwasser“

Anhand der Korrelationen von Rodriguez-Sevilla konnten auch die pH-Werte im Absorptionsgleichgewicht theoretisch bestimmt werden. Bei einem Vergleich der gemessenen und berechneten Werte wird eine deutliche Abweichung im für die Auslegung von Absorptionsprozessen wichtigen pH-Wert Bereich zwischen pH-Wert 4,5 und 2,5 ersichtlich. Das Modell „Komplexe Systeme“ beschreibt diese pH-Wert Bereiche deutlich genauer (Abbildung 47).

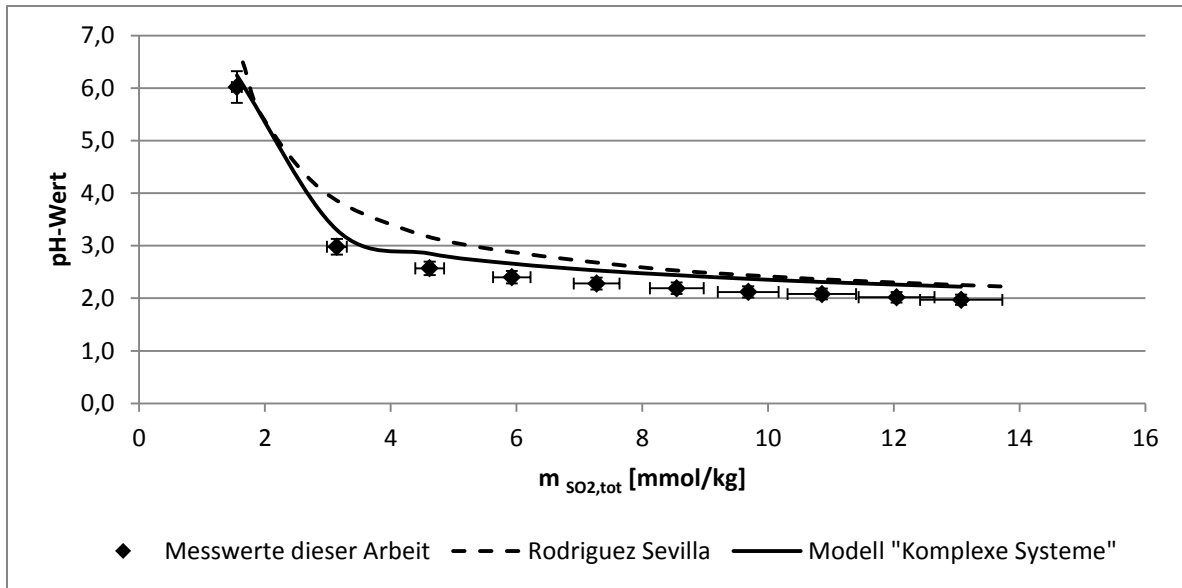


Abbildung 47: Vergleich des pH-Werts dieser Arbeit mit dem Literaturmodell von Rodriguez-Sevilla [18] sowie dem Modell „Komplexe Systeme“ im System „Künstliches Meerwasser“

Des Weiteren wurde mit den bei Rodriguez-Sevilla angegebenen Pitzer-Parametern und den thermodynamischen Standarddaten die Speziesverteilung in der Flüssigphase berechnet. Die von Rodriguez-Sevilla verwendeten Parameter wurden dazu in das Pitzer-Modell eingebunden und die Extinktion bei 280 nm berechnet. Dabei wird deutlich, dass die Extinktion und damit die Speziesverteilung in der Flüssigphase nicht gut beschrieben werden, da der Komplex  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  im Reaktionsschema nicht beachtet wurde. Mit dem Modell „Komplexe Systeme“ wird die Speziesverteilung in der Flüssigphase deutlich genauer vorhergesagt, wobei wiederum die Wichtigkeit der Einführung des Komplexes in das Reaktionsschema deutlich wird (Abbildung 48).



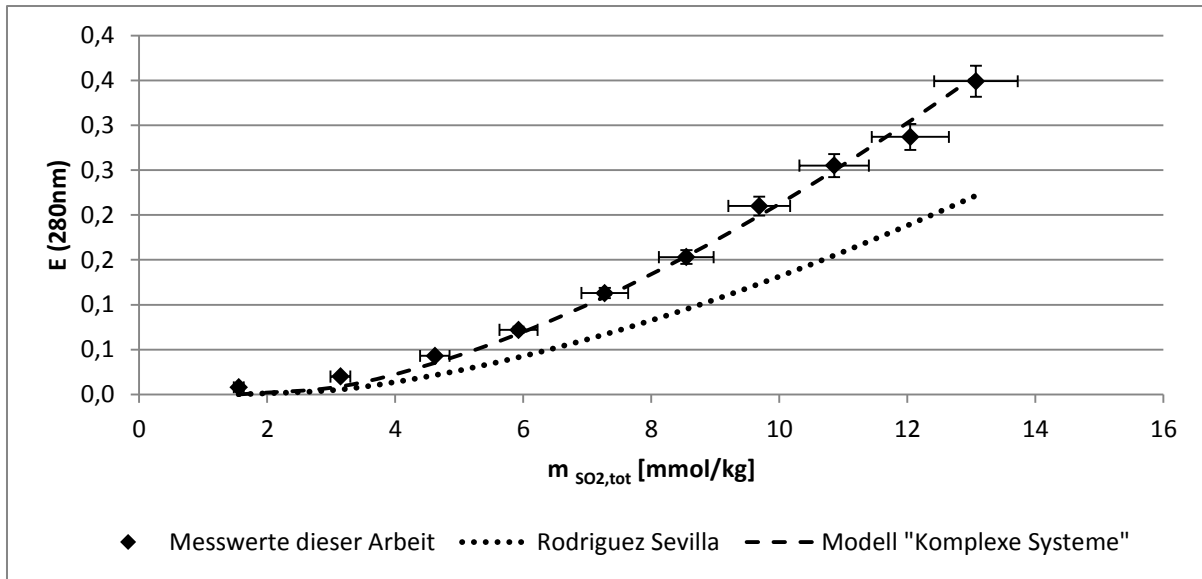


Abbildung 48: Vergleich der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase dieser Arbeit mit dem Literaturmodell von Rodriguez-Sevilla [18] sowie dem Modell „Komplexe Systeme“ im System „Künstliches Meerwasser“

Das Modell „Komplexe Systeme“ beschreibt die Messpunkte dieser Arbeit am besten. Da die Parameter des Modells an die Messpunkte dieser Arbeit angepasst wurden, reicht ein Vergleich mit anderen Korrelationsgleichungen nicht aus, um die Güte der Modellierung abschließend zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden weitere in der Literatur verfügbare Gleichgewichtsdaten binärer und komplexer Elektrolytsysteme mit dem Modell „Komplexe Systeme“ verglichen.

In Abbildung 49 ist eine sehr gute Beschreibung des SO<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdrucks nach der Absorption in verschiedenen Elektrolytlösungen zu erkennen.

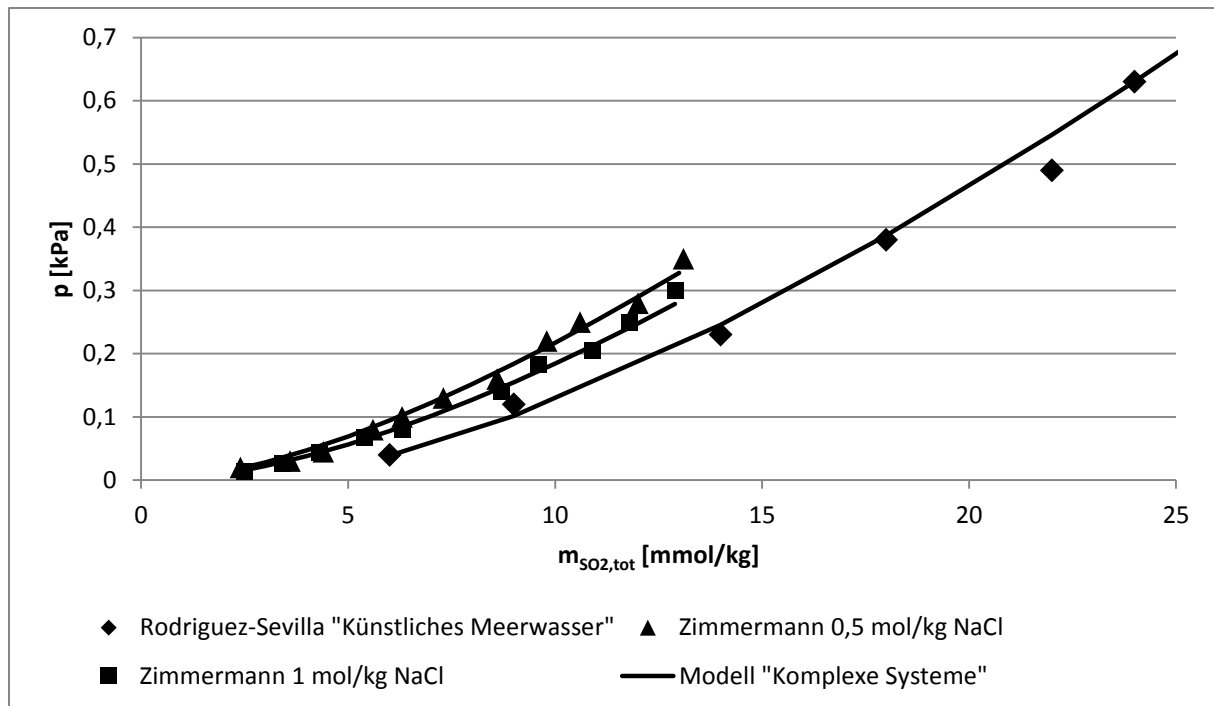


Abbildung 49: Beschreibung der Messwerte für den SO<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdruck von Zimmermann [39] und Rodriguez-Sevilla [18] mit dem Modell „Komplexe Systeme“

Sowohl die von Rodriguez-Sevilla veröffentlichten Daten bei der Absorption von SO<sub>2</sub> in Meerwasser als auch die von Zimmermann [39] bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführten SO<sub>2</sub>-Absorptionsmessungen in binären NaCl-Lösungen werden sehr genau beschrieben. Diese gute Übereinstimmung zeigt die Qualität des Modells „Komplexe Systeme“ und bestätigt die Anwendbarkeit des Modells zur Beschreibung unterschiedlicher Elektrolytlösungen wie Meerwasser oder Meerwassersole bei 25 °C.

### 4.4 SO<sub>2</sub>-Absorption in binären Elektrolytlösungen bei 50 °C

Die Anwendbarkeit des Modells „Komplexe Systeme“ wurde im vorherigen Kapitel in unterschiedlichen Elektrolytlösungen bei 25 °C gezeigt. In industriellen Absorptionsprozessen stellen sich jedoch je nach Betriebsweise Kühlgrenztemperaturen von 40 – 60 °C ein. Um die Anwendbarkeit des Modells auf Industrieprozesse sicherzustellen, musste die Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Absorption überprüft werden. Dazu wurde die SO<sub>2</sub>-Absorption in binären sowie komplexen Systemen auch bei 50 °C untersucht. Die Konzentrationen der Ionen in den binären Systemen wurden so gewählt, dass die Konzentrationen der Anionen denen der Sole entsprachen, um die zuvor bestimmten Wechselwirkungen in einem industriell interessanten Konzentrationsbereich zu überprüfen. Die Salzkonzentrationen der binären Systeme bei 50 °C können der Tabelle 3 entnommen werden.

Die zur Berechnung des Absorptionsgleichgewichts bei 50 °C benötigten Standardbildungsenthalpien und Wärmekapazitäten der untersuchten Spezies waren aus der Literatur bekannt und bereits im Modell „Literaturdaten“ hinterlegt. Einzig die Standardbildungsenthalpie bei 50 °C des neuen Komplexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> wurde im Modell „Komplexe Systeme“ neu angepasst. Des Weiteren wurden die Extinktionskoeffizienten der Spezies SO<sub>2</sub>(aq) sowie SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> bei 50 °C bestimmt. Zusätzlich wurde eine Temperaturkorrelation von Weisenberger und Schumpe [25] für die Sechenov-Konstante h<sub>G</sub> implementiert.

Eine Anpassung der bei 25 °C bestimmten Pitzer-Parameter auf höhere Temperaturen wurde nicht durchgeführt, da Temperaturkorrelationen für Pitzer-Parameter in der Literatur nur für wenige Parameter verfügbar sind [Zitat]. Im Bereich zwischen 25 und 50 °C unterscheiden sich die Zahlenwerte der Pitzer-Parameter nur geringfügig, sodass die Temperaturabhängigkeit der Pitzer-Parameter vernachlässigt wurde. Beispielsweise verändern sich die Werte der Pitzer-Parameter vom Ionenpaar Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> wie in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Temperaturabhängigkeit der Pitzer-Parameter nach [45]

Pitzer-Parameter	Werte bei 25 °C	Werte bei 50 °C
$\beta^{(0)} (\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-)$	0,3501	0,3518
$\beta^{(1)} (\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-)$	1,7149	1,8142
$C^\phi (\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-)$	0,0009	-0,0004

Beispielhaft für die Absorptionsuntersuchungen in den binären Systemen bei 50 °C werden nachfolgend die Systeme SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl und SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> vorgestellt. Die Ergebnisse der weiteren untersuchten Systeme können den Tabellen 24-30 entnommen werden.

Bei der Auftragung des SO<sub>2</sub>-Partialdrucks nach der Absorption über der absorbierten Menge an SO<sub>2</sub> wird im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl eine leicht verbesserte Beschreibung durch das Modell „Komplexe Systeme“ im Vergleich zum Modell „Literaturdaten“ deutlich (Abbildung 50).

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

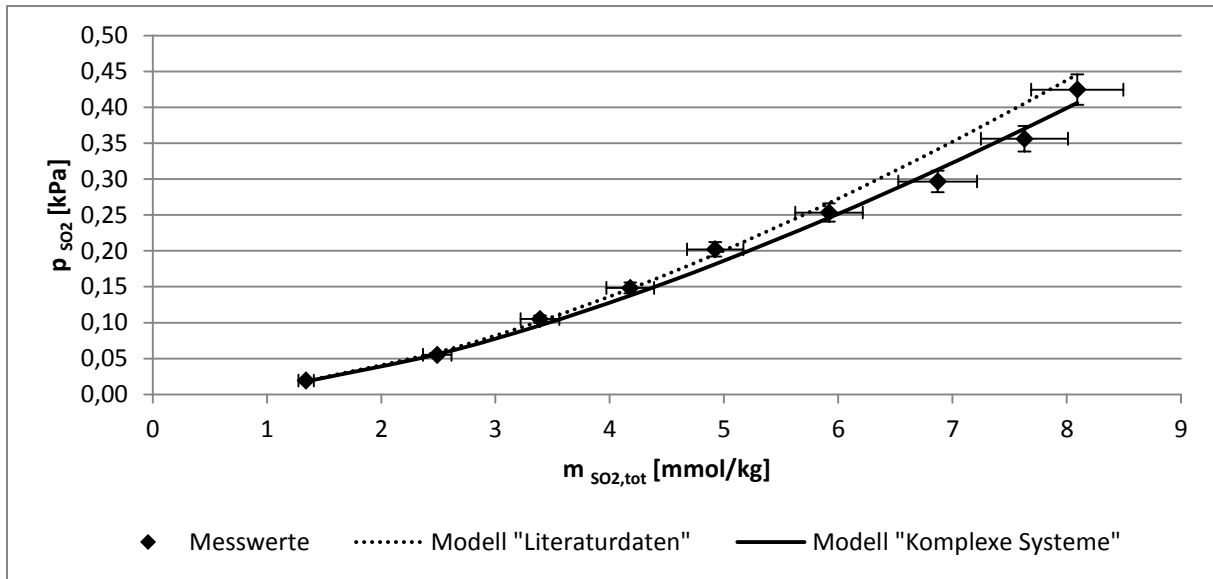


Abbildung 50: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu den verschiedenen thermodynamischen Modellen

Im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> sind die Modelle fast deckungsgleich, da die Konzentrationen an SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> aufgrund der geringeren Chloridkonzentration kleiner waren als in den 25 °C Systemen. Deshalb hat eine Vielzahl der angepassten Wechselwirkungsparameter keinen großen Einfluss auf die Beschreibung der Absorptionskapazität in diesem System (Abbildung 51).

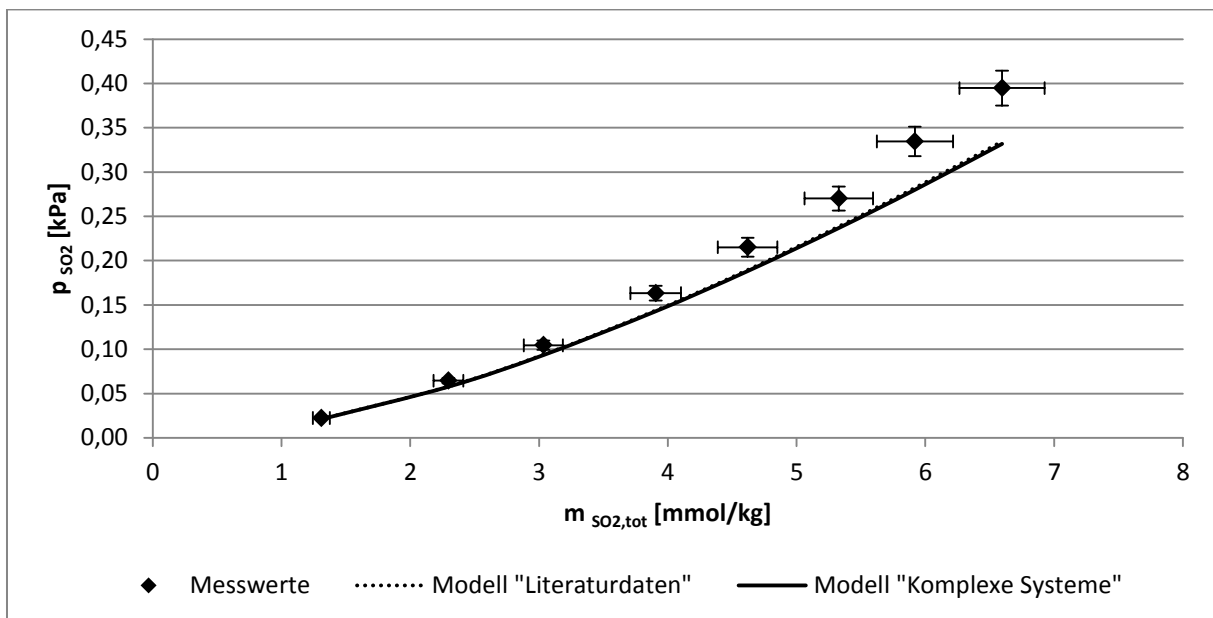


Abbildung 51: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

In Abbildung 52 und Abbildung 53 erkennt man eine deutlich verbesserte Beschreibung der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase mit dem Modell „Komplexe Systeme“ in beiden

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

dargestellten Systemen. Diese Verbesserung ist besonders auf die Einführung des Komplexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> mit dem zugehörigen Extinktionskoeffizienten zurückzuführen.

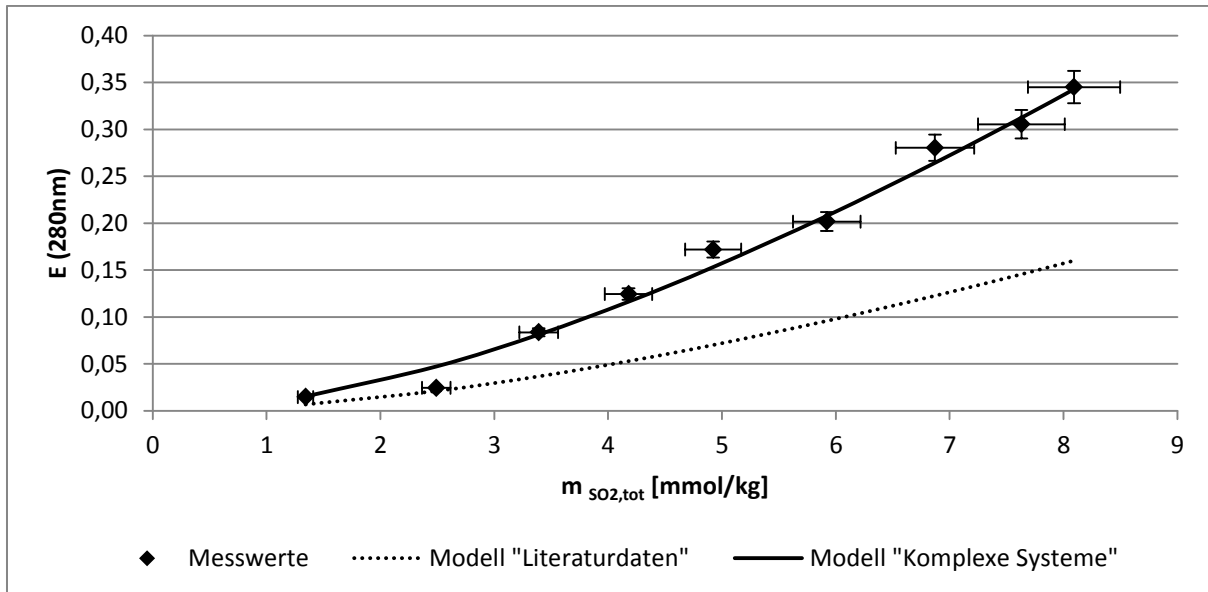


Abbildung 52: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

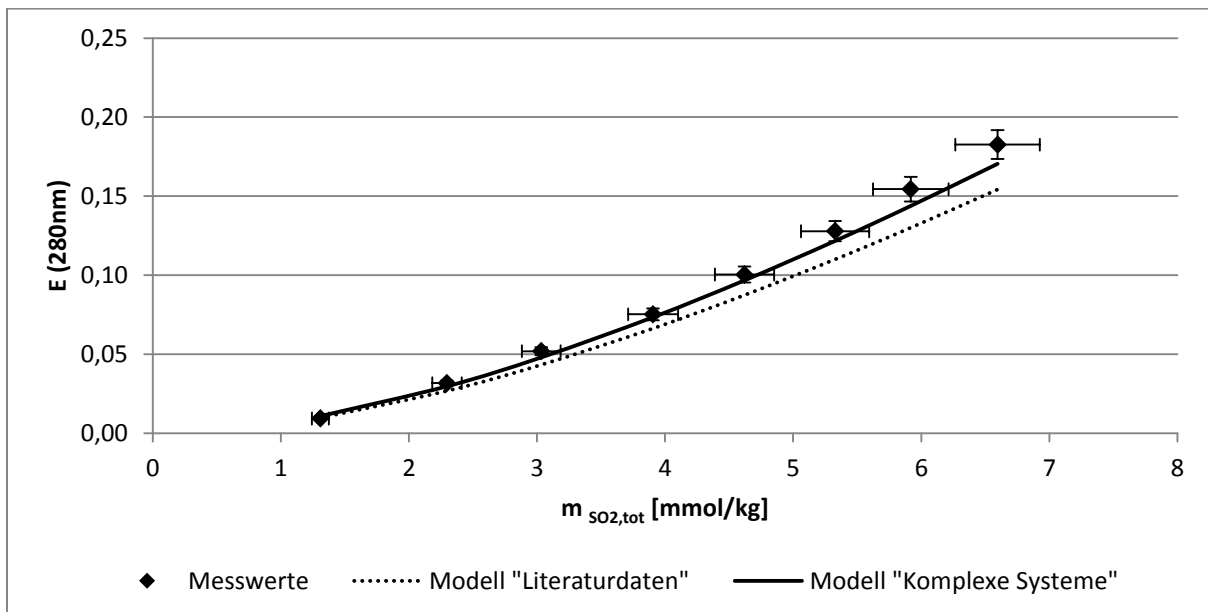


Abbildung 53: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertem SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

Die pH-Wert-Beschreibung wird ebenfalls durch das Modell „Komplexe Systeme“ verbessert. Deutlicher als in den Abbildung 54 und Abbildung 55 wird diese Verbesserung in den Meerwasser- und Solesystemen (Kapitel 4.5) sichtbar.

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

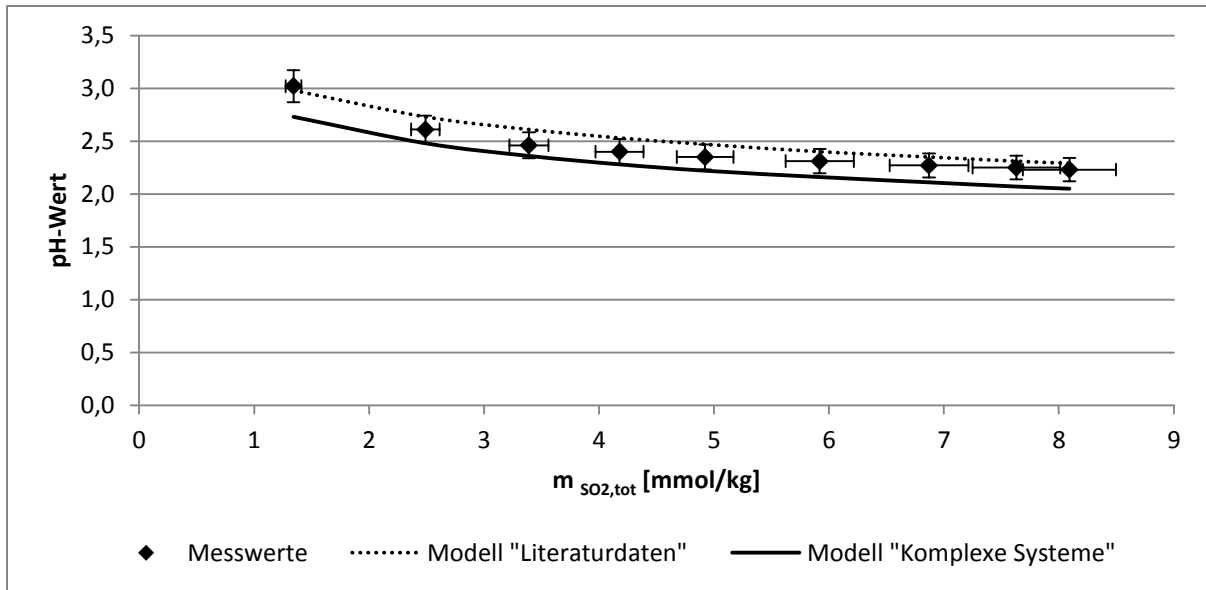


Abbildung 54: pH-Wert der Waschlösung im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbiertes SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

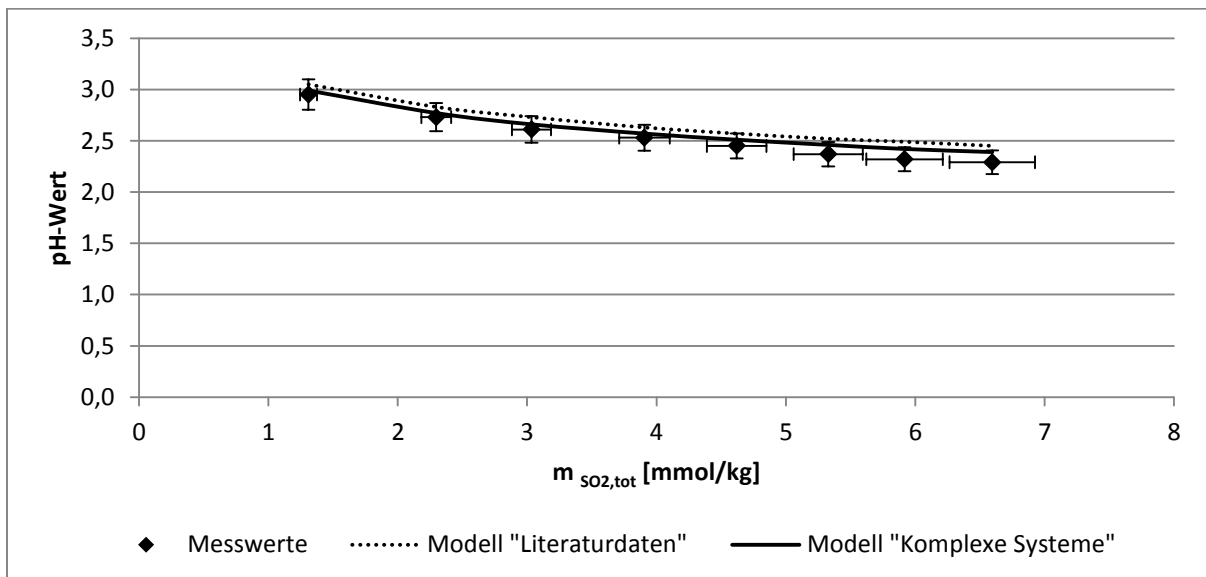


Abbildung 55: pH-Wert der Waschlösung im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamt absorbiertes SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

Die Werte der angepassten Parameter können der Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Weitere angepasste Parameter des Modells "Komplexe Systeme"

Parameter	Neuer Wert Alter Wert (Quelle)
$h_{\text{SO}_2, 298.15 \text{ K}}$	-0.022 [39] -0.0817 [25]
$h_{\text{SO}_2, 323.15 \text{ K}}$	-0.0152 -0.0748 [25]
$\Delta_f H^0_{(\text{aq}) \text{SO}_2\text{Cl}^-} [\text{kJ/mol}]$	-490.939 -
$\epsilon_{\text{SO}_2\text{Cl}^-, 323.15 \text{ K}} [\text{L}^3/(\text{mol cm})]$	3386 -

## 4.5 SO<sub>2</sub>-Absorption in künstlichen Meerwasser- und Solesystemen bei 50 °C

In den binären Systemen bei 50 °C wurden im Modell „Komplexe Systeme“ temperaturabhängige Parameter an höhere Temperaturen angepasst. In diesem Kapitel wird die Übertragbarkeit des Modells auf die komplexen Elektrolytsysteme Meerwasser und Meerwasser-sole bei 50 °C überprüft.

In Abbildung 56 und Abbildung 57 wird eine gute Beschreibung des Gleichgewichtspartialdrucks beider Systeme sowohl mit dem Modell „Literaturdaten“ als auch mit dem Modell „Komplexe Systeme“ deutlich.

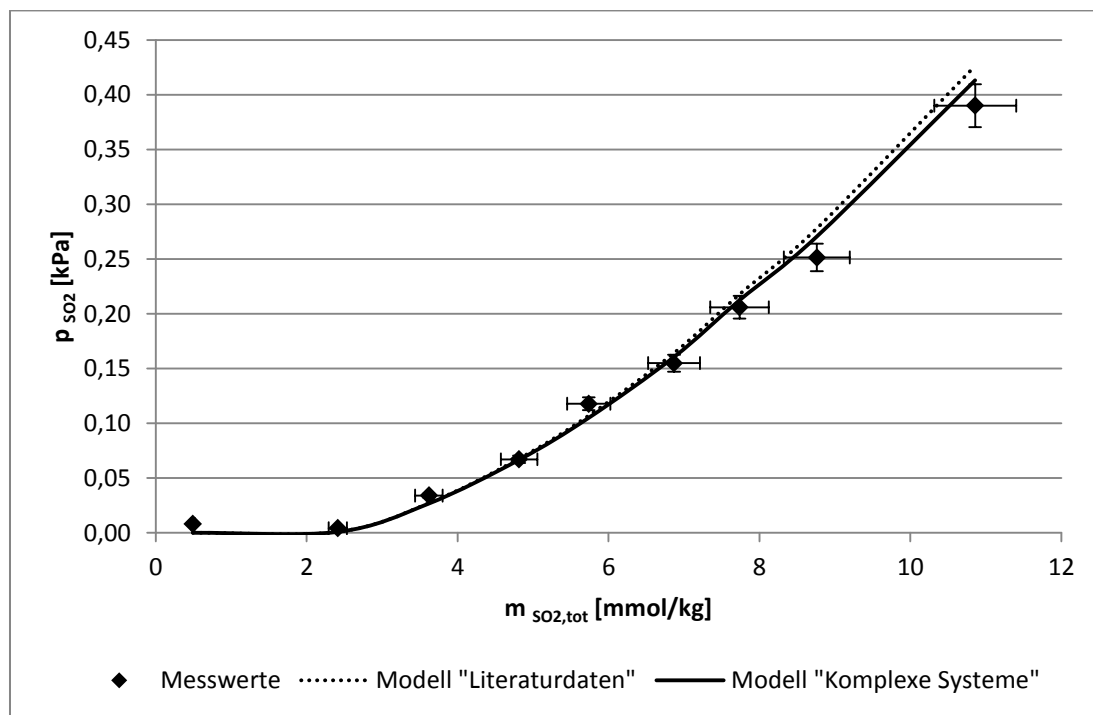


Abbildung 56: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliches Meerwasser bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

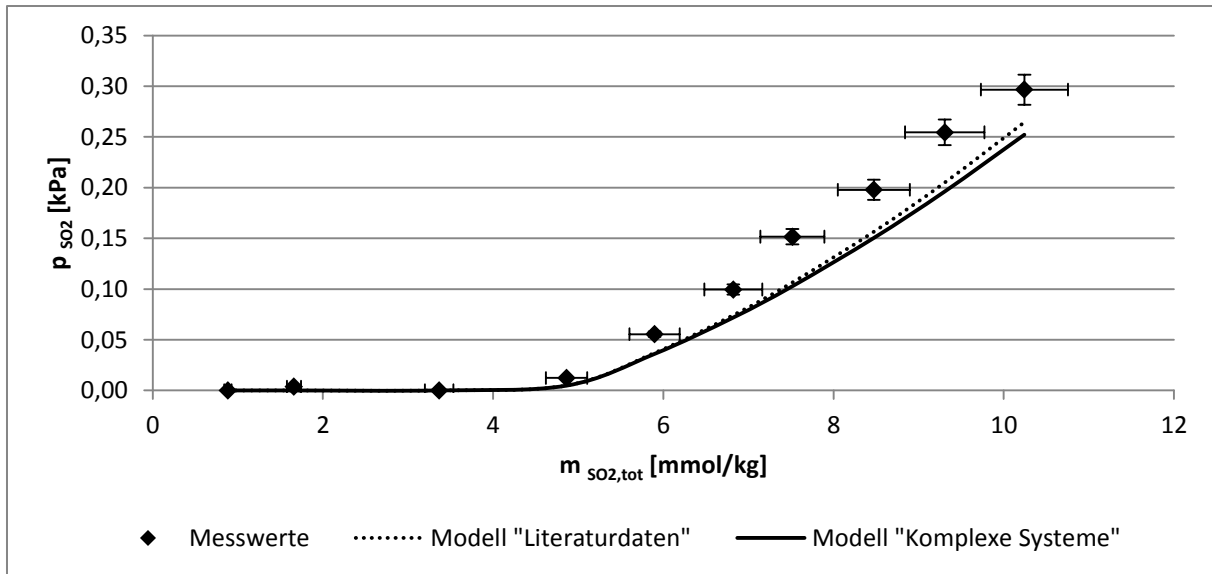


Abbildung 57: SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstlicher Meerwassersole bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

Erst bei der Betrachtung der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase wird die verbesserte Beschreibung mit dem Modell „Komplexe Systeme“ sichtbar (Abbildung 58 Abbildung 59).

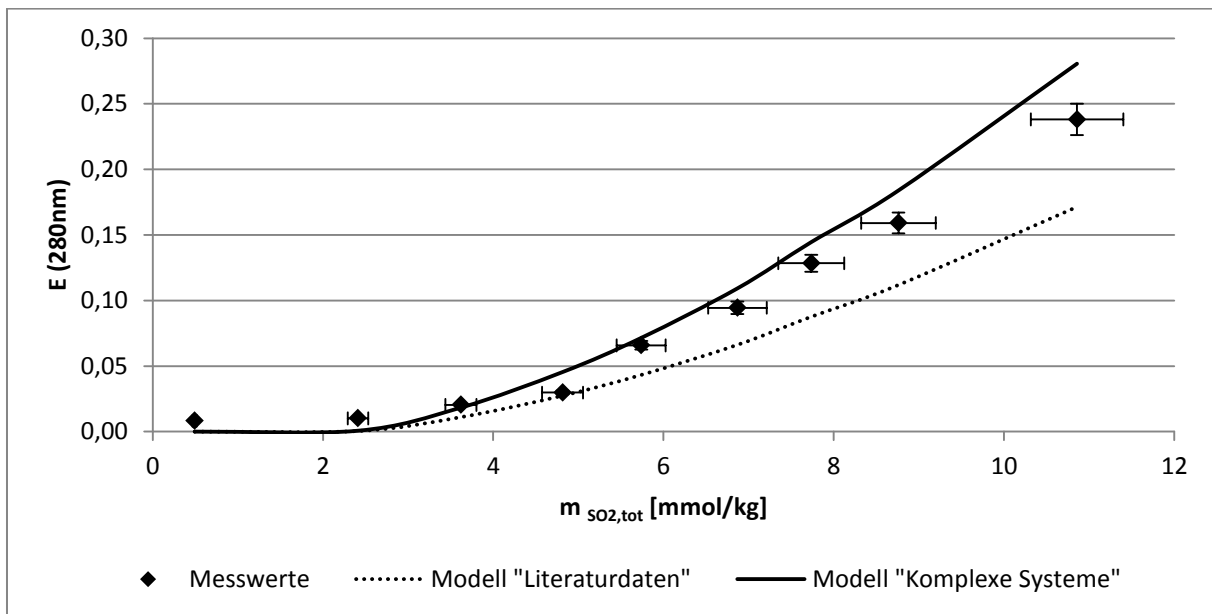


Abbildung 58: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliches Meerwasser bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen



#### 4 - Absorption von SO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolytlösungen

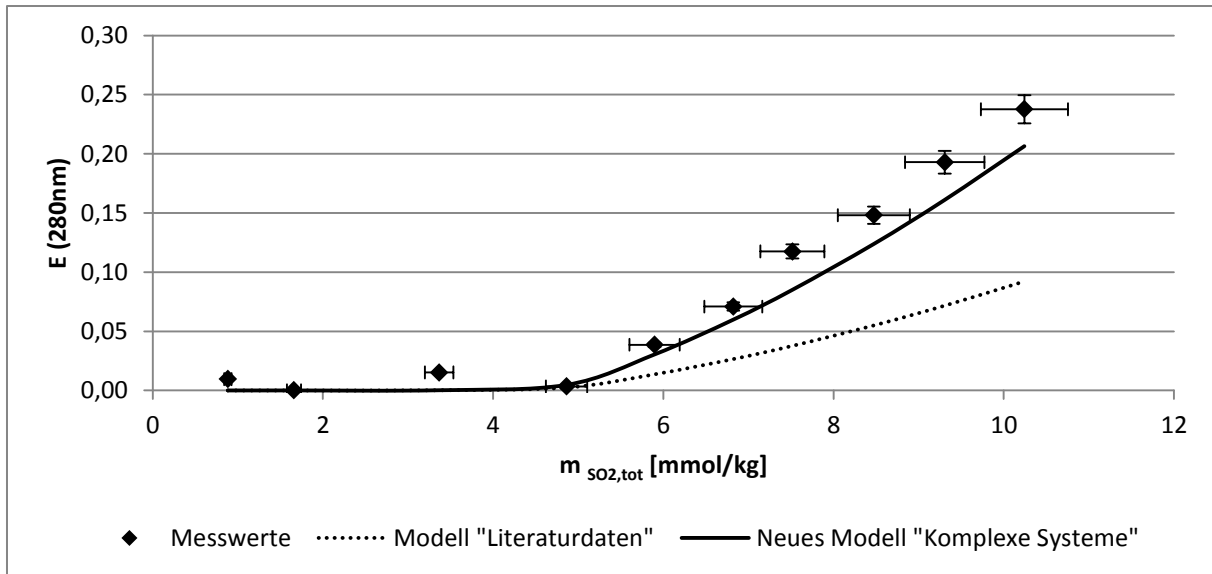


Abbildung 59: Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstlicher Meerwassersole bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

Sowohl im System Meerwasser als auch im System Meerwassersole wird die Extinktion wesentlich besser vorhergesagt. Besonders in dem System Meerwassersole ist eine deutlich genauere Beschreibung zu erkennen. Diese Verbesserung liegt zum einen an der Berücksichtigung des Komplexes SO<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> als auch in der verbesserten Beschreibung des pH-Wertes der Waschlösung und damit der im Gleichgewicht vorliegenden Speziesverteilung (Abbildung 60 und Abbildung 61).

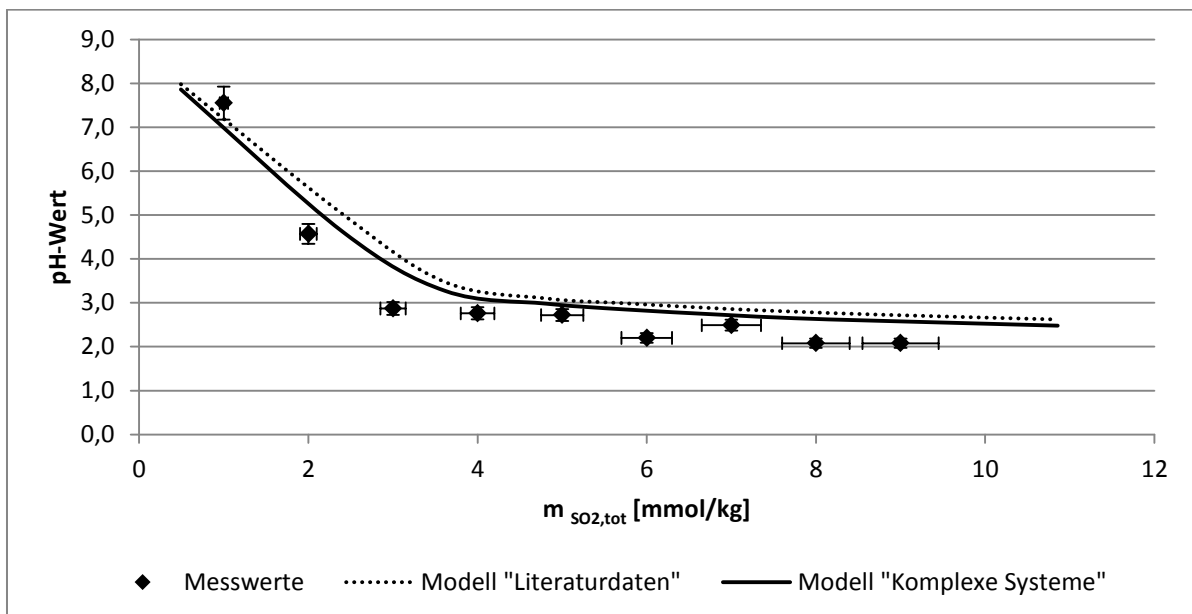


Abbildung 60: pH-Wert der Waschlösung im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstliches Meerwasser bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbierter SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

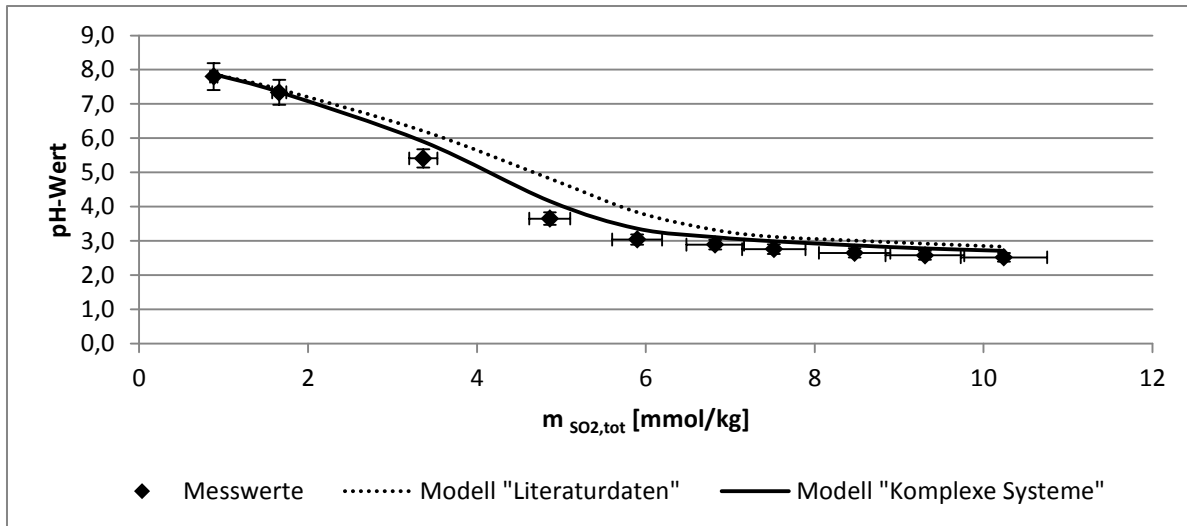


Abbildung 61: pH-Wert der Waschlösung im System SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-künstlicher Meerwassersole bei 50 °C und 101,3 kPa über gesamter absorbiertes SO<sub>2</sub>-Menge im Vergleich zu verschiedenen thermodynamischen Modellen

Speziell die Beschreibung des pH-Wertes in der Sole zeigt eine deutlich verbesserte theoretische Beschreibung im Vergleich zum Modell „Literaturdaten“. Besonders der für industrielle Absorptionsprozesse interessante Auslegungsbereich zwischen pH-Wert 3 und 6 wird mit dem Modell „Komplexe Systeme“ deutlich exakter vorhergesagt. Dabei unterscheiden sich die Modelle bis zu Werten von 1 in der pH-Wert-Beschreibung. Bei einer solchen Differenz ergibt sich eine vollkommen andere Speziesverteilung in der Flüssigphase (vergleiche Abbildung 6).

Aus den in diesem Kapitel durchgeführten Modellvergleichen lässt sich die wesentlich verbesserte Beschreibung durch das Modell „Komplexe Systeme“ erkennen. Mit diesem Modell lassen sich genauere Aussagen über das Absorptionsgleichgewicht in Meerwasser und Meerwassersole sowie binären Elektrolytsystemen treffen. Anhand der Absorptionsuntersuchungen lassen sich auch erste Erkenntnisse über die Möglichkeit eines Einsatzes der Meerwassersole als Waschlösung in der Rauchgasreinigung gewinnen. In Abbildung 62 wird die Absorptionskapazität der Sole mit der von Meerwasser und reinem Wasser bei 50 °C verglichen.

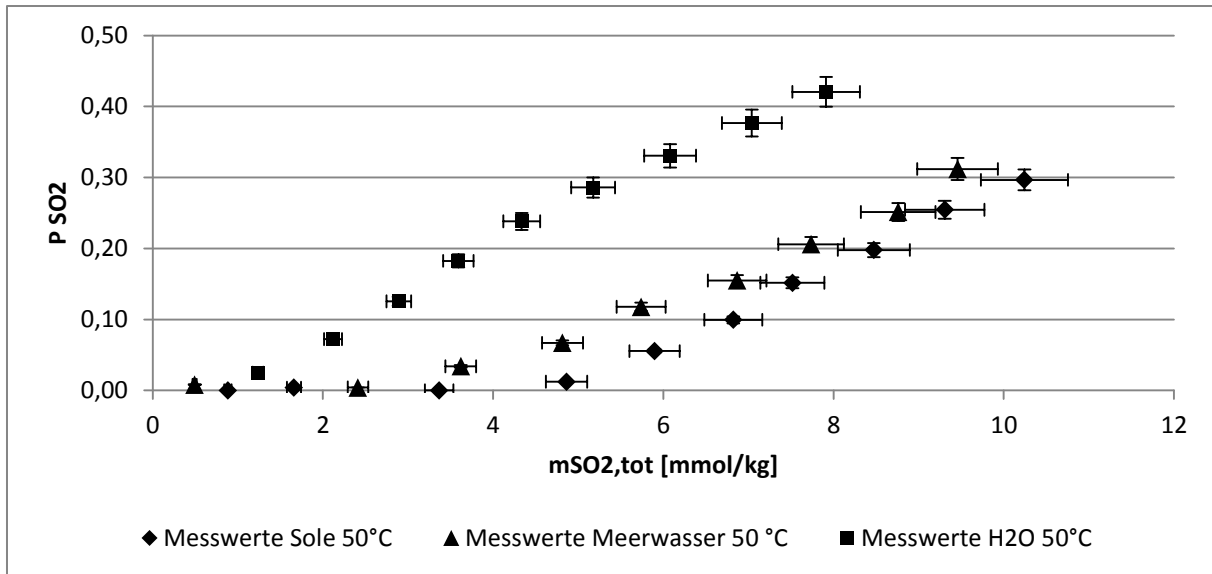


Abbildung 62: Vergleich der SO<sub>2</sub>-Absorptionskapazitäten von Meerwasser und Sole im Vergleich zum reinen Wasser bei 50°C und 101,3 kPa

Dabei wird eine deutlich höhere Absorptionskapazität des Meerwassers und der Meerwassersole gegenüber dem reinen Wasser beobachtet. Dieser Effekt ist hauptsächlich auf die gelöste alkalische Komponente HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> im Meerwasser zurückzuführen. Der Vergleich der SO<sub>2</sub>-Absorptionskapazitäten zwischen dem Meerwasser und der Meerwassersole zeigt in dem für Industrieprozesse interessanten Bereich geringer SO<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdrücke eine doppelt so hohe Kapazität der Sole. Entscheidend dafür ist die höhere Konzentration an alkalischen Komponenten in der Sole im Vergleich zum Meerwasser. Der Einfluss der anderen gelösten Salze auf die Absorption von SO<sub>2</sub> im Meerwasser – und Solesystem zeigt sich in den Messdaten erst nach Verbrauch der Pufferkapazität. Zur Verdeutlichung dieses Effektes wurden in Abbildung 63 die Messpunkte aus den in Abbildung 62 betrachteten Systemen entfernt, bei denen noch kein SO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase vorlag. Der Beginn der verbliebenen Messkurven wurde anschließend in den Ursprung verschoben.

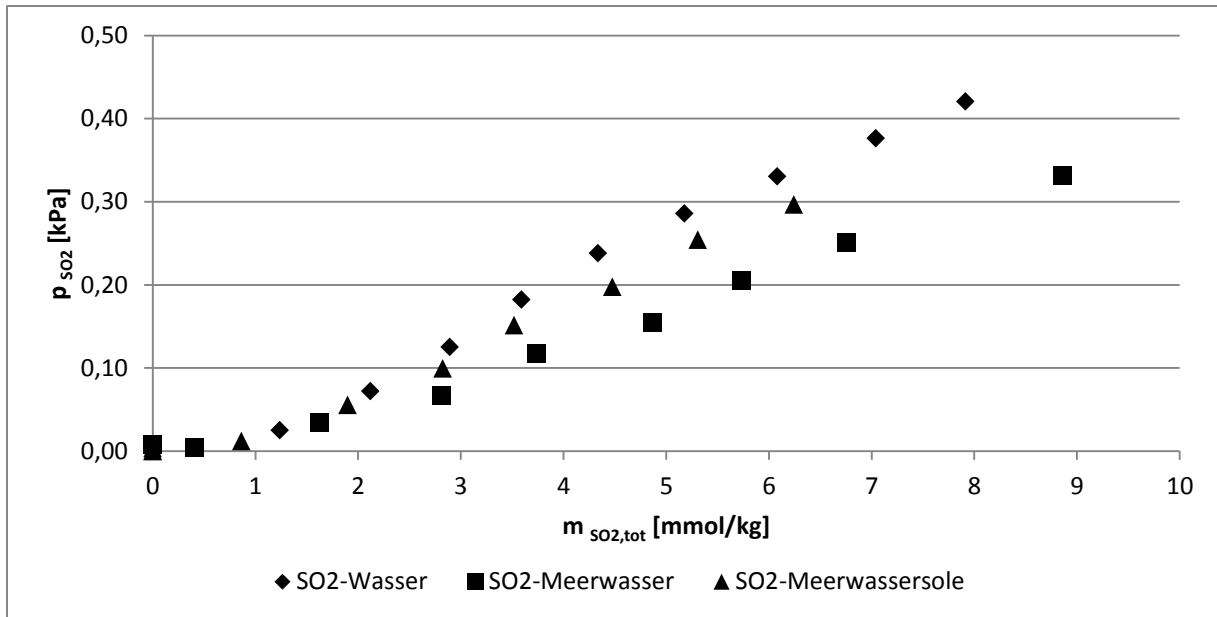


Abbildung 63: Vergleich der SO<sub>2</sub>-Absorptionskapazitäten von Meerwasser und Sole im Vergleich zum reinen Wasser nach Verbrauch der Alkalinität bei 50°C und 101,3 kPa

Dabei wird deutlich, dass Meerwasser auch nach dem Verbrauch der Alkalinität eine höhere Absorptionskapazität besitzt als reines Wasser. Das ist auf den in Kapitel 4.1.2 diskutierten Einsalzeffekt zurückzuführen. Die Sole besitzt eine geringere Absorptionskapazität im Vergleich zum Meerwasser, da der Einsalzeffekt in Elektrolytlösungen bei höheren Konzentrationen wieder zurückgeht. Dieser Vorgang ist auch schon von Zimmermann in NaCl-Lösungen beobachtet worden. [39]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Sole mit Blick auf die Absorptionskapazität sehr gut für den Einsatz in Rauchgasreinigungsanlagen geeignet ist. Die Gleichgewichtslage dieser Absorptionsprozesse kann mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell „Komplexe Systeme“ sehr genau berechnet werden. Zu einer abschließenden Beurteilung fehlen jedoch noch Kinetikuntersuchungen sowie Analysen bezüglich Korrosionsverhalten, Feststoffausfall, Benetzungsgrad der Füllkörper und anderer auslegungsrelevanter Prozessparameter.

## 5. Spektrenanalyse gelöster Schwefelspezies

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurde die Absorption von  $\text{SO}_2$  in unterschiedlichen Elektrolytlösungen untersucht und mit einem Modell thermodynamisch beschrieben. Dazu wurde unter anderem die Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase gemessen und als Anpassungsgröße im Modell verwendet. Im folgenden Kapitel wurde der untersuchte Wellenlängenbereich deutlich ausgeweitet (200 – 350 nm), sodass spektroskopische Einflüsse aller gelösten Schwefel (IV)-Spezies untersucht werden konnten. Die Kenntnis der spektroskopischen Eigenschaften der gelösten Schwefelspezies ermöglicht deren messtechnische Konzentrationsbestimmung, die in diesem Kapitel ebenfalls behandelt wird.

### 5.1 Spektroskopische Bestimmung verschiedener Schwefelspezies

Die Grundlage der spektroskopischen Bestimmung gelöster Schwefelspezies in der Flüssigphase bildeten die nach der Absorption von  $\text{SO}_2$  aufgenommenen Extinktionsspektren in den unterschiedlichen Elektrolytlösungen (siehe Kapitel 4). Nach jedem Absorptionsversuch wurden Extinktionsspektren in der Flüssigphase im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 350 nm aufgenommen.

In Abbildung 64 sind beispielhaft zwei Spektren nach der Absorption von 10 mmol/kg  $\text{SO}_2$  in reinem Wasser und in 1 molaler NaCl-Lösung dargestellt. Aufgrund zu hoher Extinktionen unterhalb einer Wellenlänge von 205 nm konnten diese Systeme nur im Bereich oberhalb von 205 nm verglichen werden.

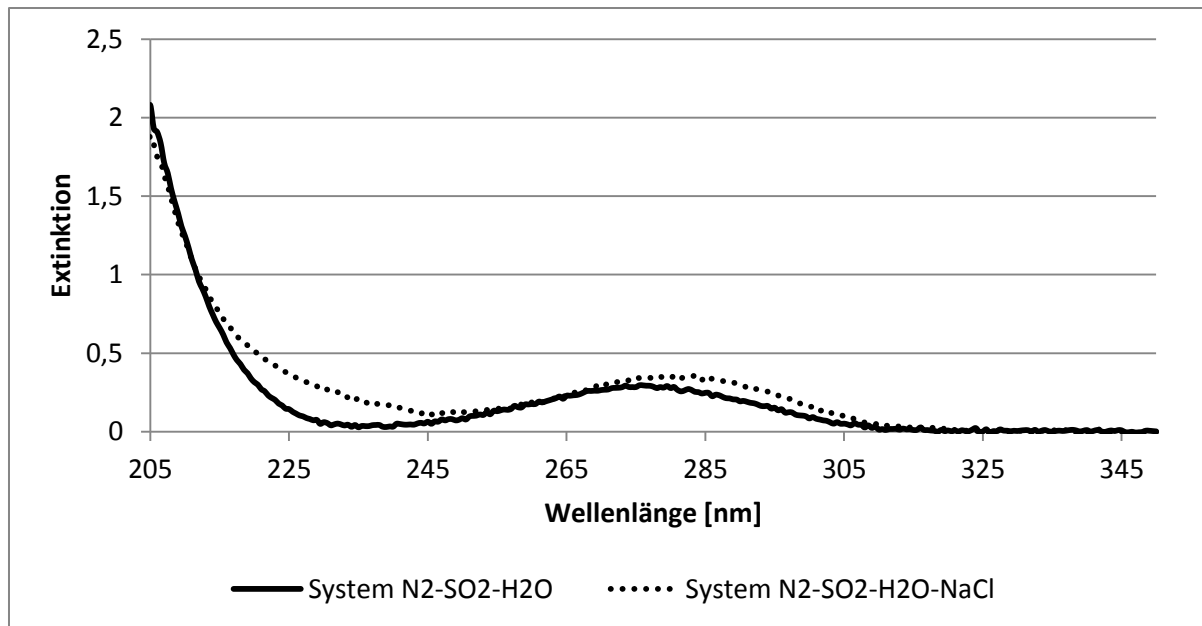


Abbildung 64: Extinktionsspektrum im Gleichgewichtszustand nach der Absorption von 10 mmol/kg  $\text{SO}_2$  in reinem Wasser und in 1 molaler NaCl-Lösung bei 25 °C und pH 2,5

Im System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  sind deutlich zwei voneinander getrennte Extinktionspeaks zu erkennen. Der Extinktionspeak bei größeren Wellenlängen erstreckt sich über einen weiten Bereich zwischen 310 und 240 nm. In dem System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  liegen bei den geringen pH-Werten nur die Schwefelspezies  $\text{SO}_2(\text{aq})$  und  $\text{HSO}_3^-$  in der Flüssigphase vor (vergleiche Abbildung 6). Dieser Peak mit einem Maximum bei 277 nm wird in der Literatur dem molekular gelösten  $\text{SO}_2(\text{aq})$  zugeschrieben. [35] [39]

Bei kleineren Wellenlängen unterhalb von 230 nm wird ein Teil eines zweiten Extinktionspeaks aufgenommen, dessen Maximum aufgrund der Messbereichsgrenze nicht zu erkennen ist. Dieser Peak wird in der Literatur dem  $\text{HSO}_3^-$  zugeschrieben. [28]

Diese Angaben werden in den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen überprüft.

Die Extinktionsspektren bei der Absorption von  $\text{SO}_2$  in chloridhaltigen Lösungen unterscheiden sich deutlich von den Spektren im System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Beispielhaft ist das Extinktionsspektrum nach der Absorption im System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  bei 25 °C dargestellt. Die gelöste Schwefelmenge ist bei beiden Messungen nahezu identisch, sodass der Extinktionsunterschied auf die unterschiedliche Speziesverteilung zurückgeführt werden kann. Bei der Betrachtung des Peaks rund um 277 nm zeigt sich eine Verschiebung des Extinktionsmaximums zu höheren Wellenlängen. Diese bathochrome Verschiebung wurde schon von Zimmermann [39] detektiert und lässt sich auf die Anwesenheit des Komplexes  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  in den chloridhaltigen Lösungsmitteln zurückführen. Des Weiteren ist der Wert des Extinktionsmaximums höher als im System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ , was auf die vielfach höheren Extinktionskoeffi-

zienten des Komplexes  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  im Vergleich zu  $\text{SO}_2(\text{aq})$  zurückgeführt werden kann (vergleiche Anhang 0).

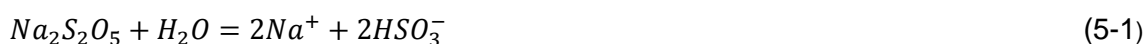
Im Wellenlängenbereich zwischen 240 - 230 nm wird eine weitere Abweichung des Extinktionsspektrums im chloridhaltigen System im Vergleich zum System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  deutlich. Während das System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei diesen Wellenlängen nahezu kein Licht absorbiert, zeigt das chloridhaltige System eine ausgeprägte Extinktion, die sich ebenfalls auf die spektroskopischen Eigenschaften des  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  Komplexes zurückführen lässt.

Zur exakten Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der gelösten Schwefelspezies müssen die Spezies getrennt voneinander detektiert und kalibriert werden.

### 5.1.1 Versuchsaufbau und Durchführung

In der vorliegenden Arbeit wurden die UV-Spektren der Flüssigphase bei der  $\text{SO}_2$ -Absorption über den Wellenlängenbereich von 200 – 310 nm analysiert, in dem sich die Extinktionen verschiedener im Hydrolysegleichgewicht vorliegender Schwefelspezies überlagern. Zur quantitativen Auswertung wurden Kalibrationsmessungen zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten einzelner Schwefelspezies durchgeführt.

Für die Kalibration der gelösten Schwefelspezies wurde ein mit entgastem Reinstwasser gefüllter Reaktionsbehälter verwendet, in dem eine UV-Eintauchsonde und eine pH-Elektrode installiert waren. Da die verschiedenen Schwefelspezies im Hydrolysegleichgewicht bei unterschiedlichen pH-Werten vorliegen (siehe Abbildung 6), war für eine genaue Kalibrierung die Kontrolle des pH-Wertes erforderlich. Für die Untersuchung der Schwefelspezies  $\text{HSO}_3^-$  wurde ein pH-Wert von 4,5 benötigt, bei dem fast ausschließlich Hydrogensulfit vorliegt. Der pH-Wert wurde mit Phosphorsäure eingestellt, da diese bei den verwendeten Konzentrationen im Gegensatz zu HCl keinen Einfluss auf das Extinktionsspektrum im untersuchten Wellenlängenbereich zeigt. Anschließend wurden definierte Mengen an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  zugegeben, das in wässriger Lösung zu Hydrogensulfit reagiert (Gleichung(4-1)). Die untersuchte Lösung wurde durchgehend mit  $\text{N}_2$  begast, um einen Sauerstoffeintrag und die damit einhergehende Oxidation der Schwefel-(IV)-Spezies zu Schwefel-(VI)-Spezies zu vermeiden. Der experimentelle Aufbau der Kalibrationsmessungen ist in Abbildung 65 dargestellt.



Zur Kalibration von  $\text{SO}_3^{2-}$  wurde bei einem pH-Wert von 10, eingestellt mittels Natriumhydroxid, Natriumsulfit zugegeben.



Abbildung 65: Experimenteller Aufbau der Kalibrationsmessungen

### 5.1.2 Ergebnisse der Kalibrationsmessungen

Der pH-Wert der Absorptionslösungen befand sich bei den meisten untersuchten Absorptionsgleichgewichten im Bereich zwischen 2 und 3 (vergleiche Kapitel 4). In diesem pH-Wert-Bereich liegen in reinem Wasser die Schwefelspezies  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_2(\text{aq})$  gemeinsam vor (Abbildung 6), während die Konzentration an  $\text{SO}_3^{2-}$  vernachlässigt werden kann. Zur Ermittlung der Anteile von  $\text{SO}_2(\text{aq})$  und  $\text{HSO}_3^-$  mussten die spektroskopischen Einflüsse beider Spezies getrennt voneinander detektiert werden. Dazu wurde zunächst eine Kalibrationsmessung der Spezies  $\text{HSO}_3^-$  in reinem Wasser bei einem pH-Wert von 4,5 durchgeführt, da bei diesem pH-Wert nur Hydrogensulfit in messtechnisch erfassbaren Konzentrationen vorliegt.

Die bei unterschiedlichen  $\text{HSO}_3^-$  Konzentrationen aufgenommenen Extinktionsspektren sind in Abbildung 66 zu sehen. Es zeigt sich, dass die Komponente  $\text{HSO}_3^-$  erst unterhalb von 225 nm Licht absorbiert. Diese Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen von Hayon, Treinin et al [28].



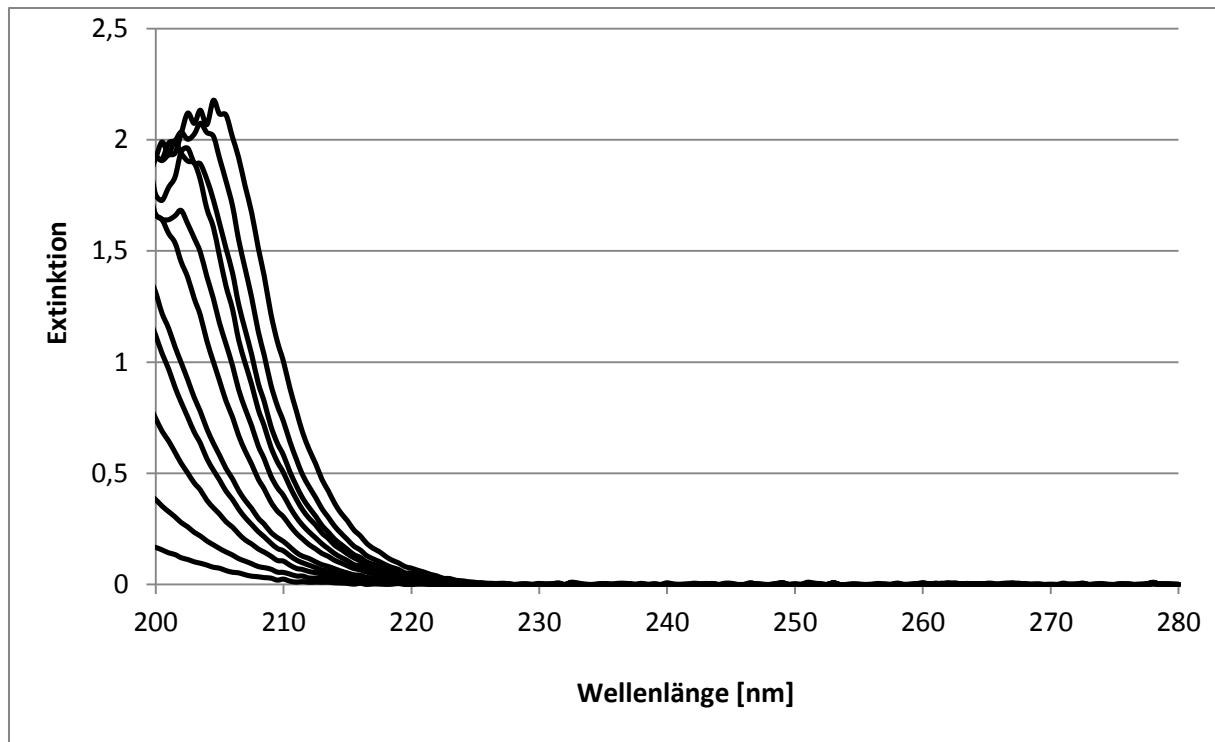


Abbildung 66: Gemessene Extinktionsspektren von  $\text{HSO}_3^-$  bei unterschiedlichen Konzentrationen, einem pH-Wert von 4,5 und 25 °C

Aus diesen Messungen wurden mit Hilfe des Lambert Beerschen Gesetzes (2-9) die wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten ermittelt. Da bei Wellenlängen kleiner 205 nm und hohen Konzentrationen die obere Messgrenze des Spektrometers erreicht wurde, konnten nicht alle Spektren zur Extinktionskoeffizientenbestimmung verwendet werden. Aus diesem Grund nimmt das Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden unterhalb von 200 nm deutlich ab, sodass die ermittelten Extinktionskoeffizienten nicht zur weiteren spektroskopischen Auswertung verwendet wurden (Abbildung 67).

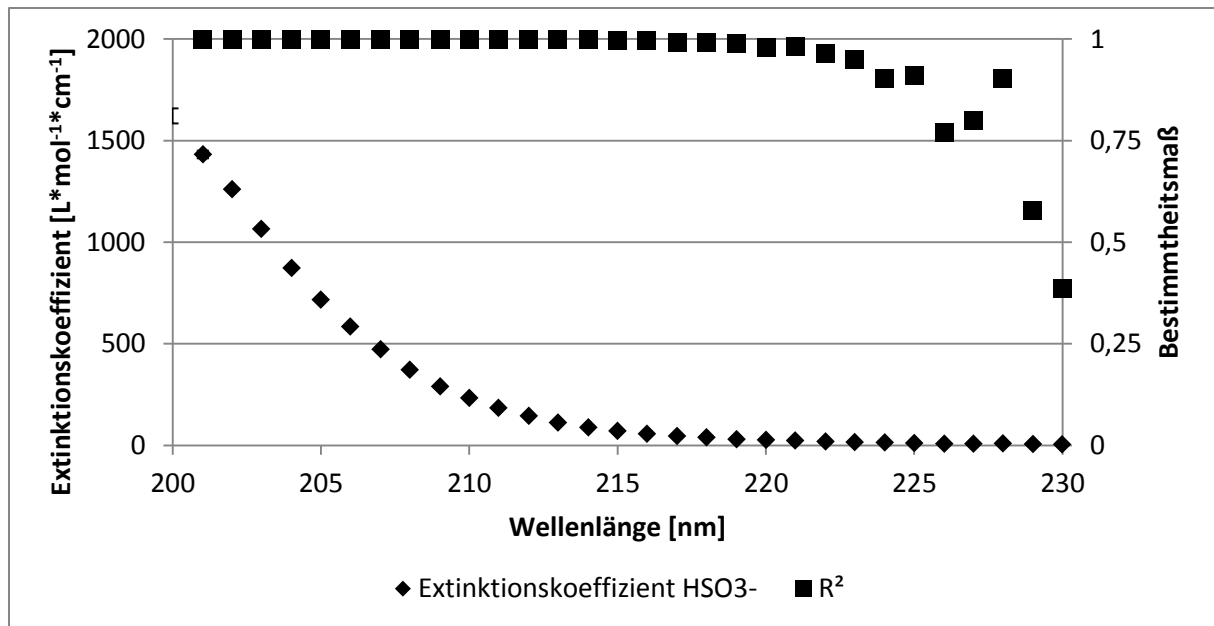


Abbildung 67: Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden sowie die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten für  $\text{HSO}_3^-$  bei 25 °C

Das geringere Bestimmtheitsmaß bei Wellenlängen größer 220 nm ist auf die kleinen Extinktionswerte zurückzuführen. Aufgrund der sich daraus ergebenden geringen Extinktionskoeffizienten ist der spektrale Beitrag des Hydrogensulfits in diesem Bereich sehr klein, so dass diese Unsicherheit die weitere Auswertung nicht beeinträchtigt. Die Fehlerbetrachtung der Extinktionskoeffizienten wurde nach dem in Kapitel 3.6 vorgestellten Verfahren durchgeführt. Die Zahlenwerte der Fehler können Tabelle 33 entnommen werden.

Mit den bekannten Extinktionskoeffizienten des Hydrogensulfits und den im thermodynamischen Modell berechneten Konzentrationen konnte die Extinktion des Hydrogensulfits im System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  berechnet und aus den aufgenommenen Extinktionsspektren subtrahiert werden, so dass die Extinktion der molekular gelösten Komponente  $\text{SO}_2(\text{aq})$  zurückblieb (Abbildung 68). Aufgrund des Überschreitens der Messgrenze im Gesamtspektrum konnten die  $\text{SO}_2(\text{aq})$  - Spektren nur bis zu einer Wellenlänge von 205 nm ausgewertet werden.

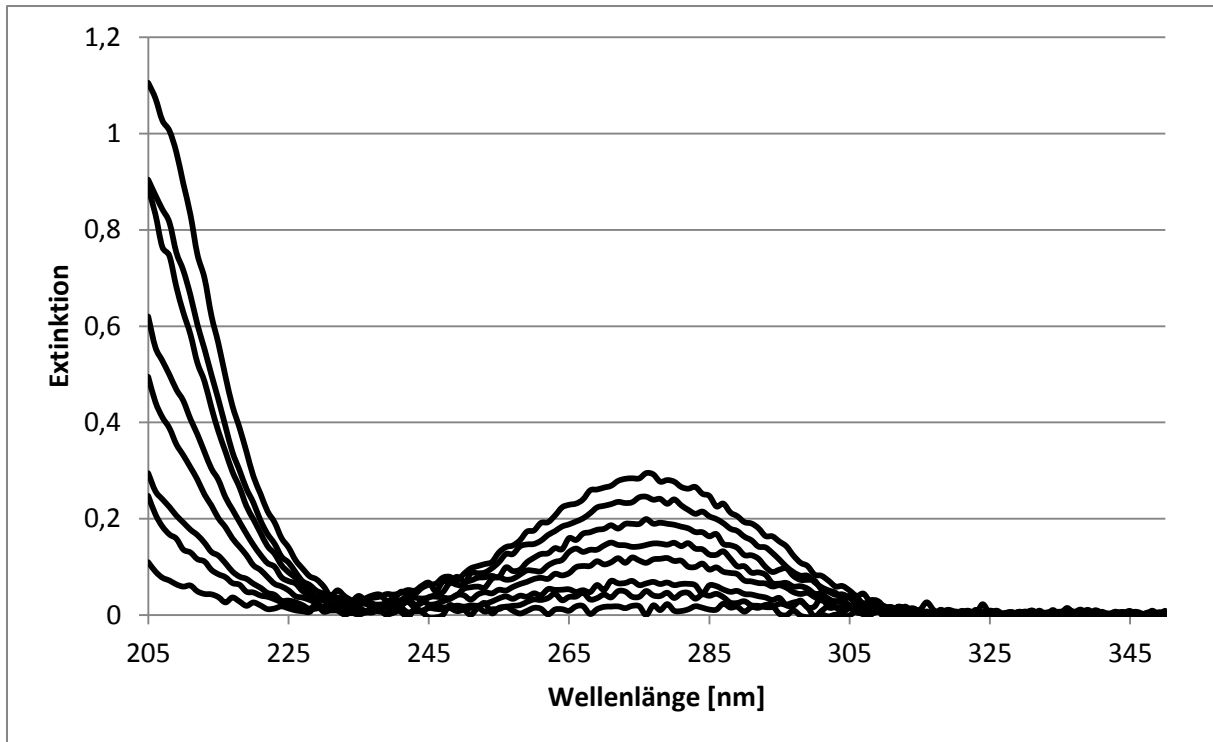


Abbildung 68: Extinktionsspektren der Spezies  $\text{SO}_2(\text{aq})$  nach Abzug der Extinktion von  $\text{HSO}_3^-$  bei unterschiedlichen Konzentrationen im System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$

Die Spektren zeigen einen wie in der Literatur beschrieben Peak um 277 nm [39]. Zusätzlich ist ein deutlicher Extinktionspeak des molekular gelösten  $\text{SO}_2(\text{aq})$  auch bei Wellenlängen unterhalb von 230 nm zu erkennen. In sauren Systemen liefern somit  $\text{SO}_2(\text{aq})$  und Hydrogensulfit einen Beitrag zur gemessenen Extinktion unterhalb von 230 nm. Mit den so ermittelten Extinktionen von  $\text{SO}_2(\text{aq})$  und den mit Hilfe des Modells berechneten Konzentrationen konnten die wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten für  $\text{SO}_2(\text{aq})$  bestimmt werden (Abbildung 69).

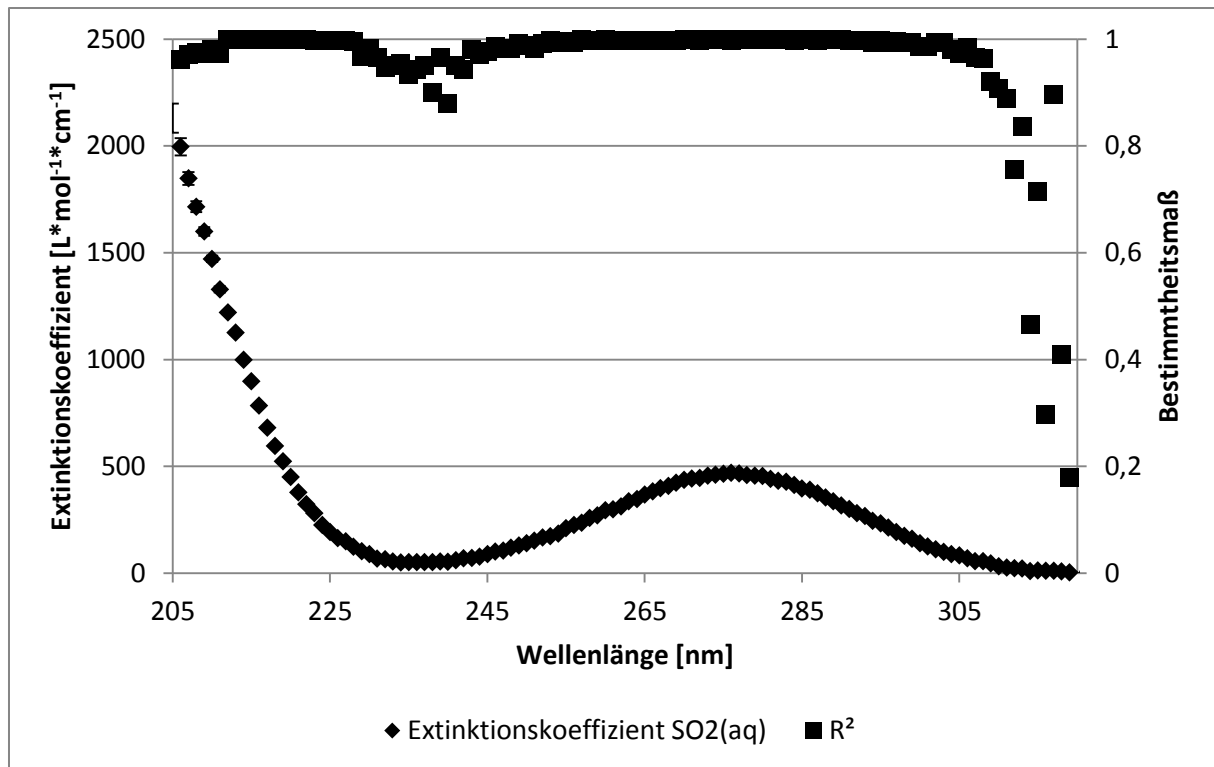


Abbildung 69: Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden sowie die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten für  $\text{SO}_2(\text{aq})$  bei 25 °C

Ähnlich wie in Abbildung 67 wird auch in Abbildung 69 ein sehr hohes Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden deutlich. Dieses nimmt erst ab, wenn die Messwerte sehr gering werden. In analoger Weise wurden schließlich die Extinktionskoeffizienten des in chloridhaltigen Lösungsmitteln entstehenden Schwefelkomplexes  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  berechnet, indem von den gemessenen Spektren im System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  die Beiträge der anderen vorliegenden Schwefelspezies  $\text{SO}_2(\text{aq})$  und  $\text{HSO}_3^-$  subtrahiert wurden, sodass nur noch die Extinktion der Spezies  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  erhalten blieb.

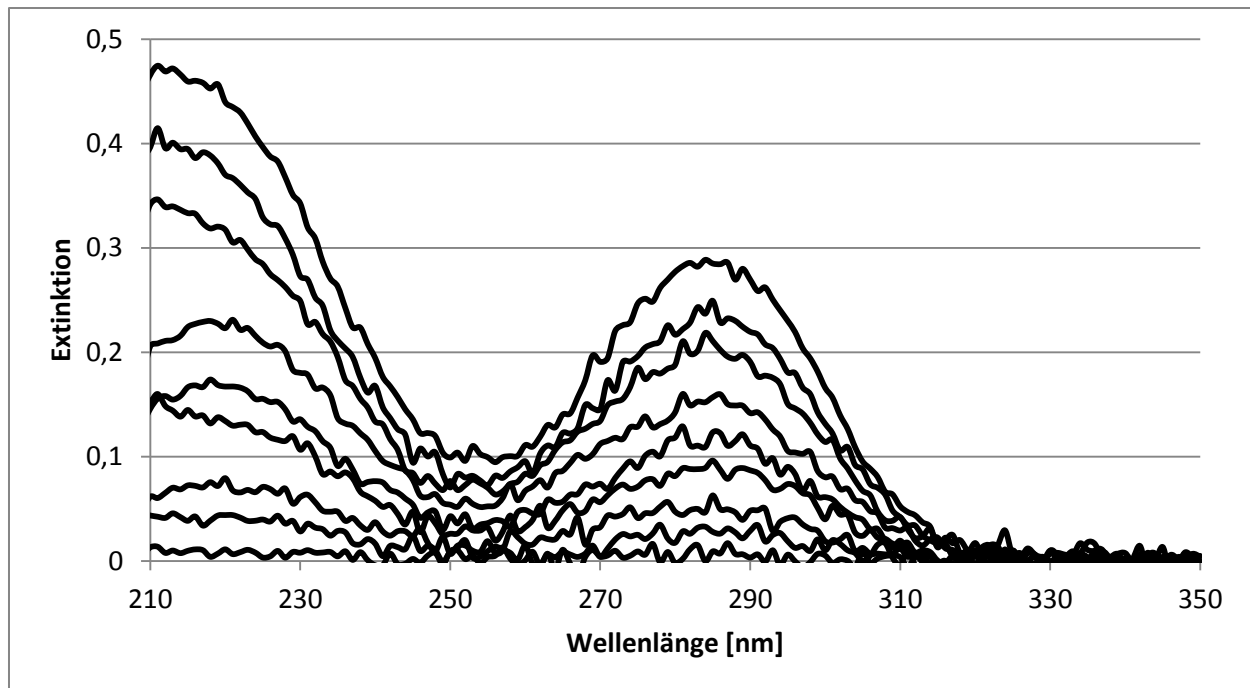


Abbildung 70: Extinktionsspektren der Spezies  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  nach Abzug der Extinktion von  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_2(\text{aq})$  bei unterschiedlichen Konzentrationen im System  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  bei  $25^\circ\text{C}$

In den verbliebenen Spektren (Abbildung 70) konnten zwei Extinktionspeaks beobachtet werden. Der eine Peak hat ein Maximum bei  $285\text{ nm}$  und erklärt die von Zimmermann [39] beobachtete bathochrome Verschiebung des Extinktionsmaximums bei der  $\text{SO}_2$ -Absorption in chloridhaltigen Systemen im Vergleich zur Absorption von  $\text{SO}_2$  in reinem Wasser. Der zweite Extinktionspeak entsteht bei Wellenlängen kleiner  $250\text{ nm}$ , sodass sich in sauren, chloridhaltigen Systemen unterhalb von  $225\text{ nm}$  die Extinktionen von  $\text{SO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  überlagern. Aus diesen Extinktionsspektren konnten bis zum Erreichen der Messgrenze bei  $210\text{ nm}$  die Extinktionskoeffizienten für  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  berechnet werden (Abbildung 71).

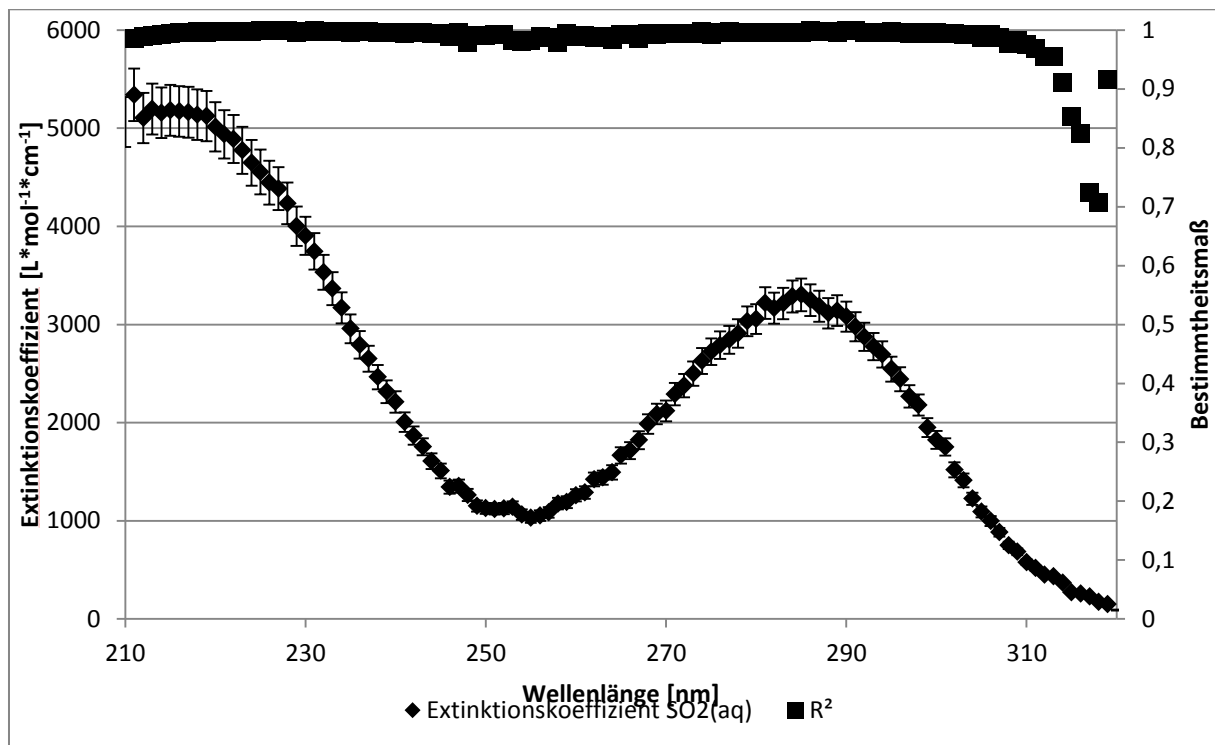


Abbildung 71: Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden sowie die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten für  $SO_2Cl^-$  bei 25 °C

Zur Beschreibung der Extinktion in alkalischen Systemen wurde der spektroskopische Einfluss von Sulfit untersucht.

Aus Abbildung 72 und 73 wird deutlich, dass  $SO_3^{2-}$  ein Extinktionsspektrum erst unterhalb von 255 nm erzeugt. Diese Beobachtung stimmt wiederum mit den von Hayon, Treinin et al. [28] geschilderten Befunden überein.

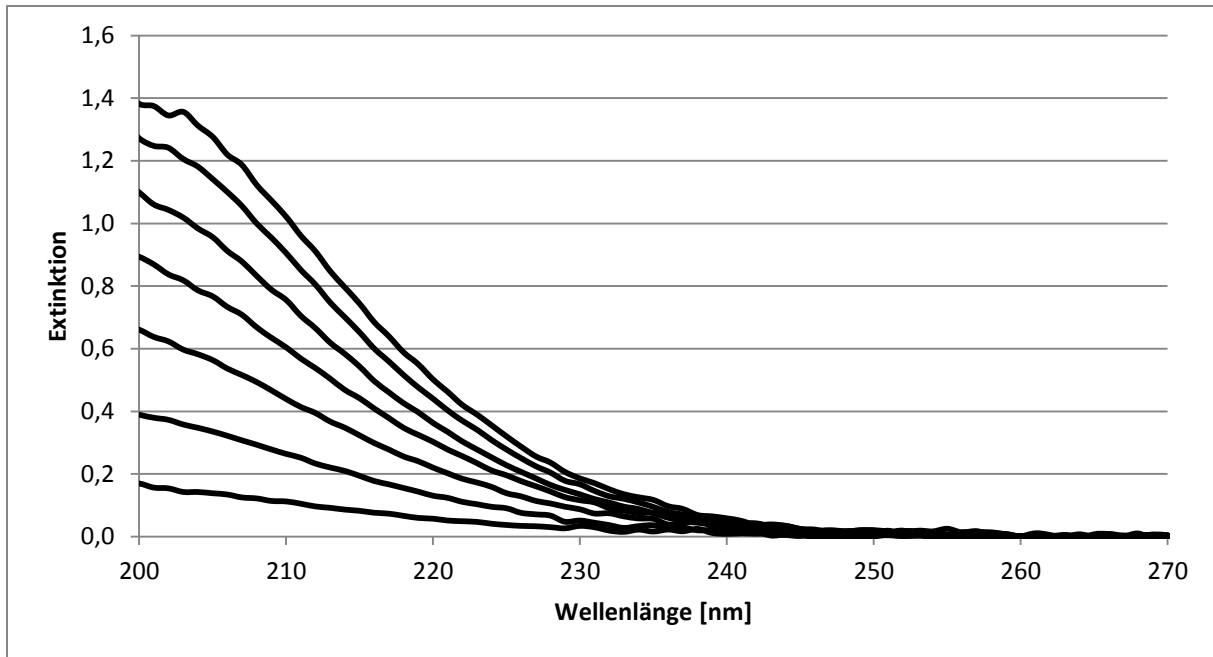


Abbildung 72: Extinktionsspektren der Spezies  $\text{SO}_3^{2-}$  bei unterschiedlichen Konzentrationen und 25 °C sowie pH-Wert 10

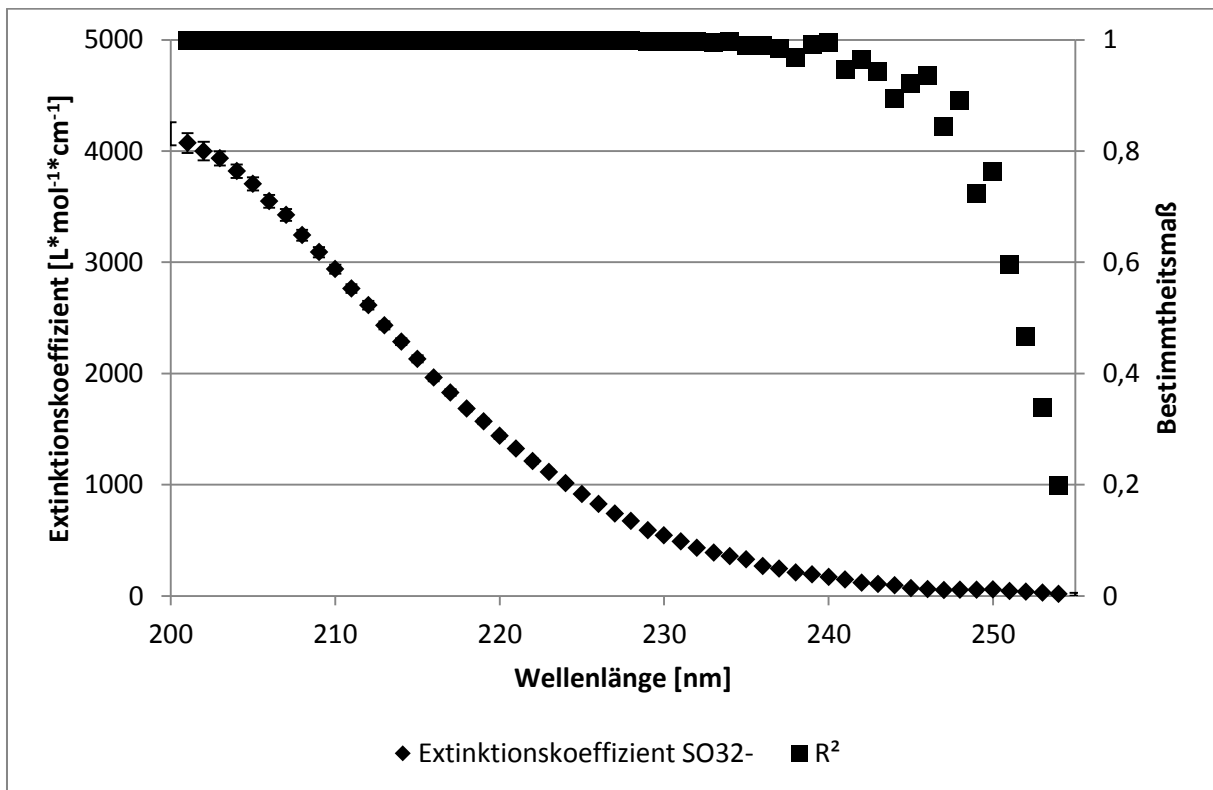


Abbildung 73: Bestimmtheitsmaß der Kalibrationsgeraden sowie die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten für  $\text{SO}_3^{2-}$  bei 25 °C

In Abbildung 74 sind die Extinktionskoeffizienten der 4 Schwefelspezies  $\text{SO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  über den untersuchten Wellenlängenbereich aufgetragen.

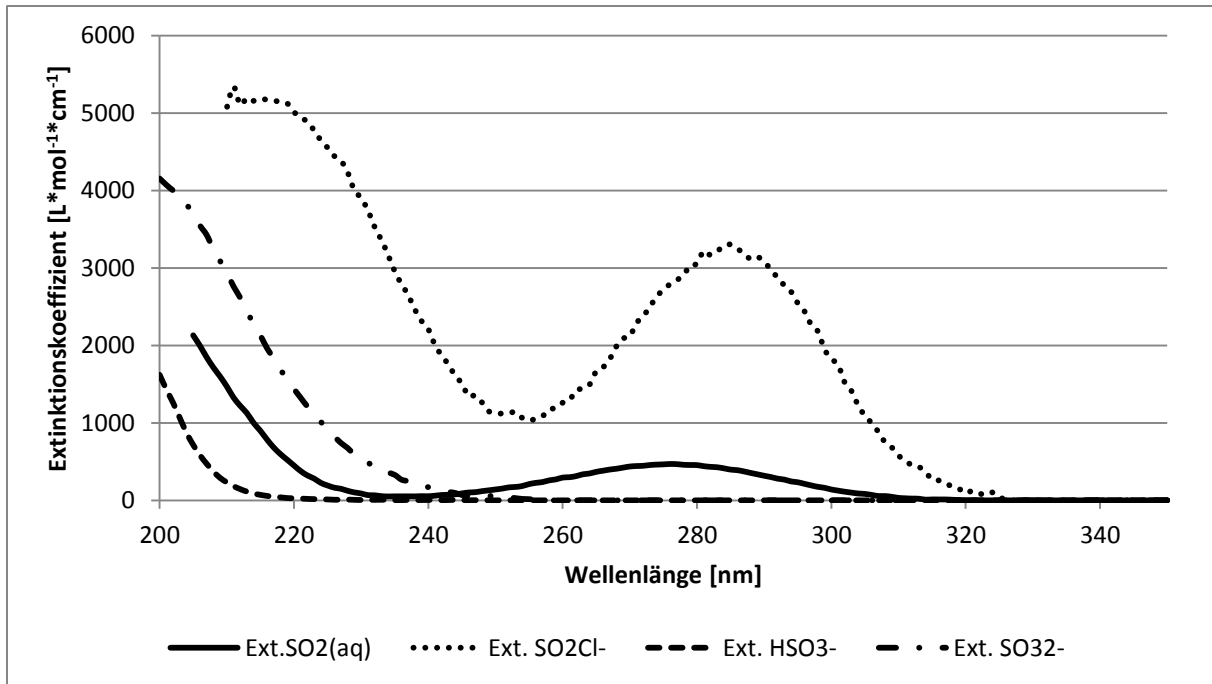


Abbildung 74: Ermittelte Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Schwefel-(IV)-Spezies im untersuchten Wellenlängenbereich bei 25 °C

Es zeigt sich, dass der Komplex  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  einen deutlich höheren Extinktionskoeffizienten als die anderen vorliegenden Schwefelspezies aufweist. Aus diesem Grund ist die Einbeziehung dieses Komplexes für die spektroskopische Auswertung der Flüssigphase in chloridhaltigen Systemen von großer Bedeutung.

### 5.1.3 Validierung der ermittelten Extinktionskoeffizienten

Zur Validierung der ermittelten Extinktionskoeffizienten wurden Extinktionsspektren nach der Absorption von  $\text{SO}_2$  im sauren Bereich untersucht. Dazu wurde mit Hilfe der im Modell berechneten Konzentrationen und den zuvor ermittelten Extinktionskoeffizienten ein Extinktionsspektrum kalkuliert, welches mit dem gemessenen Extinktionsspektrum verglichen wurde. Als Beispiel sind in Abbildung 75 das gemessene Spektrum und die kalkulierten Extinktionen der einzelnen Schwefelspezies im System  $\text{SO}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$  aufgetragen. Dieses System wurde nicht zur Ermittlung der Extinktionskoeffizienten herangezogen und kann somit als Vergleichssystem verwendet werden. Die Summation der kalkulierten Einzelspektren zu einem Gesamtspektrum zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem gemessenen Extinktionsspektrum (Abbildung 76).



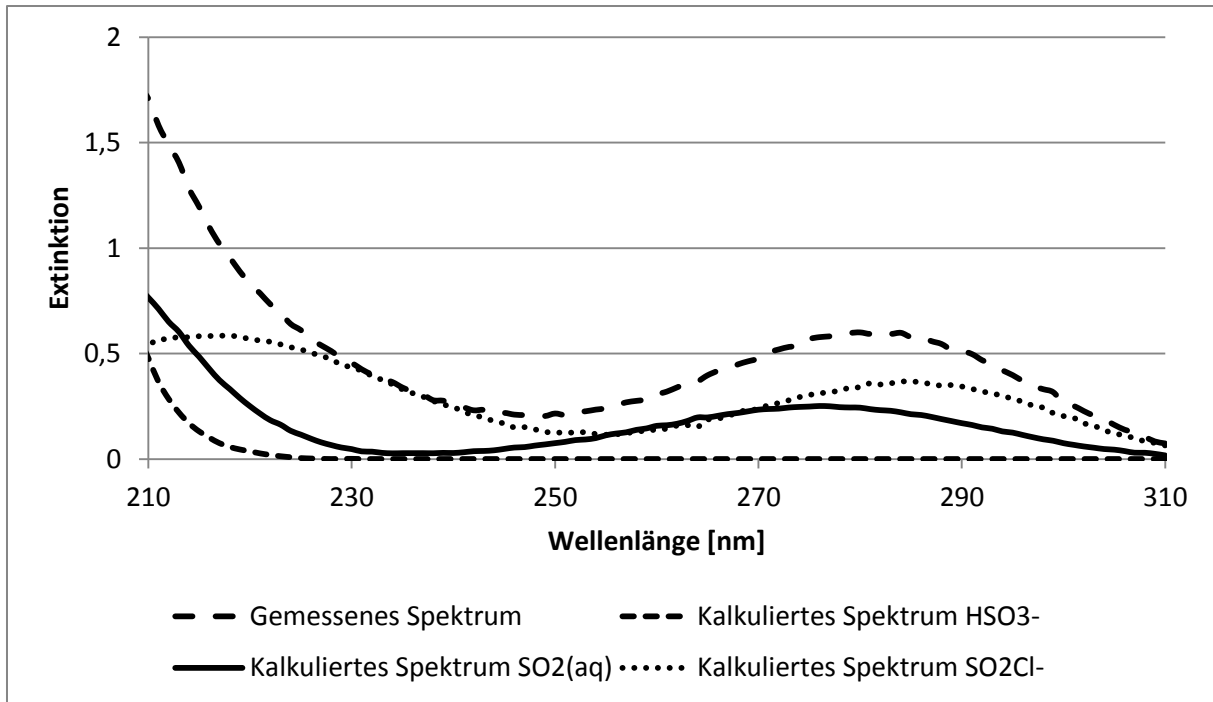


Abbildung 75: Vergleich zwischen gemessener Extinktion und den kalkulierten Extinktionsspektren der gelösten Schwefelspezies im System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$  bei 25 °C und pH-Wert 2,4

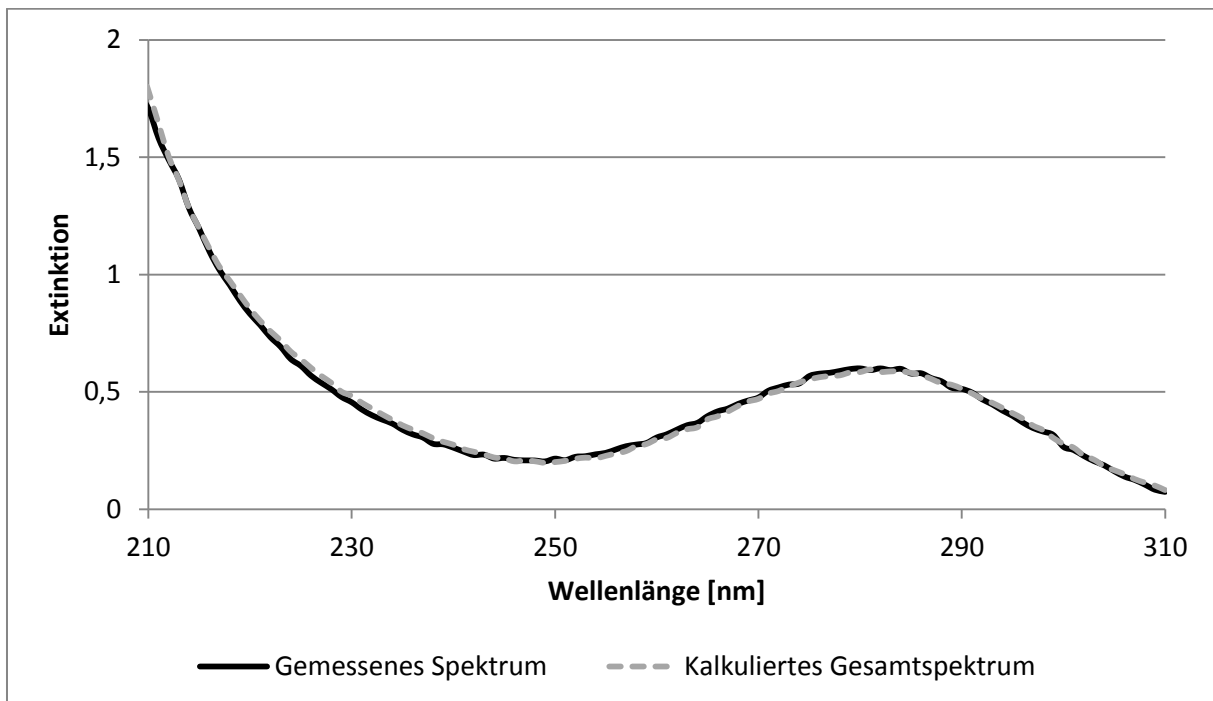


Abbildung 76: Vergleich des kalkulierten Gesamtspektrums mit dem gemessenen Extinktionsspektrum über dem untersuchten Wellenlängenbereich im System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C und pH-Wert 2,4

Auch in komplexeren Elektrolytsystemen wie künstlicher Meerwassersole (Kapitel 4) stimmt die modellierte mit der experimentell ermittelten Extinktion sehr gut überein (Abbildung 77).

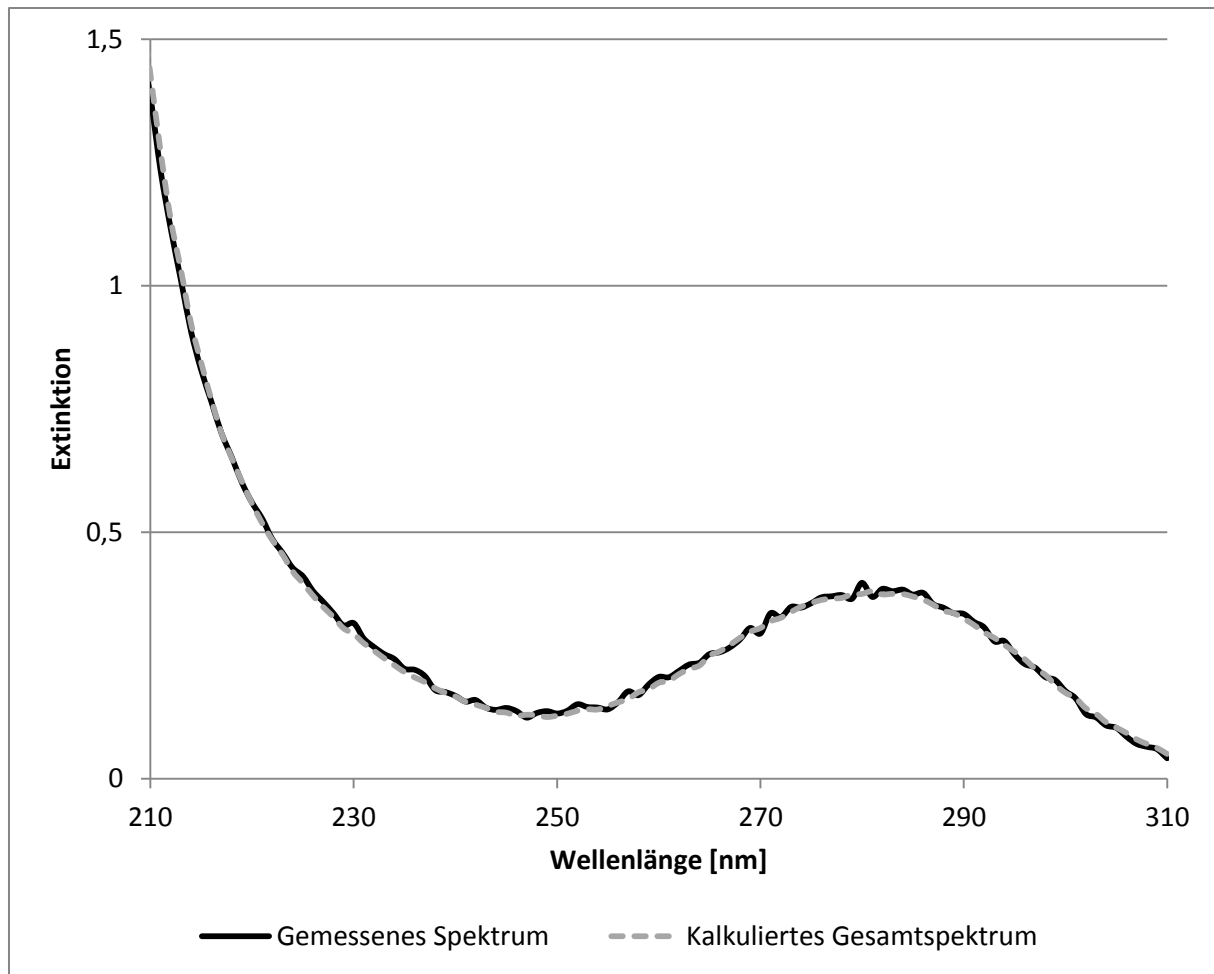


Abbildung 77: Vergleich des kalkulierten Extinktionsspektrums mit dem gemessenen Extinktionsspektrum über den untersuchten Wellenlängenbereich im System  $\text{SO}_2$ -Sole bei 298.15 K und pH 2,8

Die hohe Übereinstimmung der kalkulierten und gemessenen Extinktionen für verschiedene Elektrolytsysteme mit absorbiertem  $\text{SO}_2$  belegt die Richtigkeit der bestimmten Extinktionskoeffizienten. Des Weiteren kann auch die gute Beschreibung der mit dem Modell berechneten Speziesverteilung in der Flüssigphase bestätigt werden.

### 5.2 Spektroskopische Konzentrationsbestimmung gelöster Schwefelspezies

In Kapitel 2.2 wurde beschrieben, wie die Extinktionskoeffizienten der gelösten Schwefel-(IV)-Spezies bestimmt wurden. Aus der Kombination von Extinktionskoeffizienten und den modellierten Konzentrationen konnten die bei der  $\text{SO}_2$ -Absorption gemessenen Extinktionsspektren sehr genau nachgebildet werden. Dieses Verfahren ist jedoch nur in Verbindung mit einem thermodynamischen Modell möglich, da die Konzentrationen der Schwefelspezies benötigt werden. Mit der Kenntnis der Extinktionskoeffizienten ist es jedoch auch möglich, die

## 5 - Spektrenanalyse gelöster Schwefelspezies

Spezieskonzentrationen messtechnisch zu erfassen, ohne eine thermodynamische Berechnung durchzuführen. Dazu werden die Konzentrationen iterativ so angepasst, dass das resultierende Spektrum mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Ein iteratives Vorgehen ist nötig, da sich die Extinktionen der einzelnen Spezies überlagern. Das Ergebnis einer solchen iterativen Konzentrationsanpassung ist in Abbildung 78 zu erkennen.

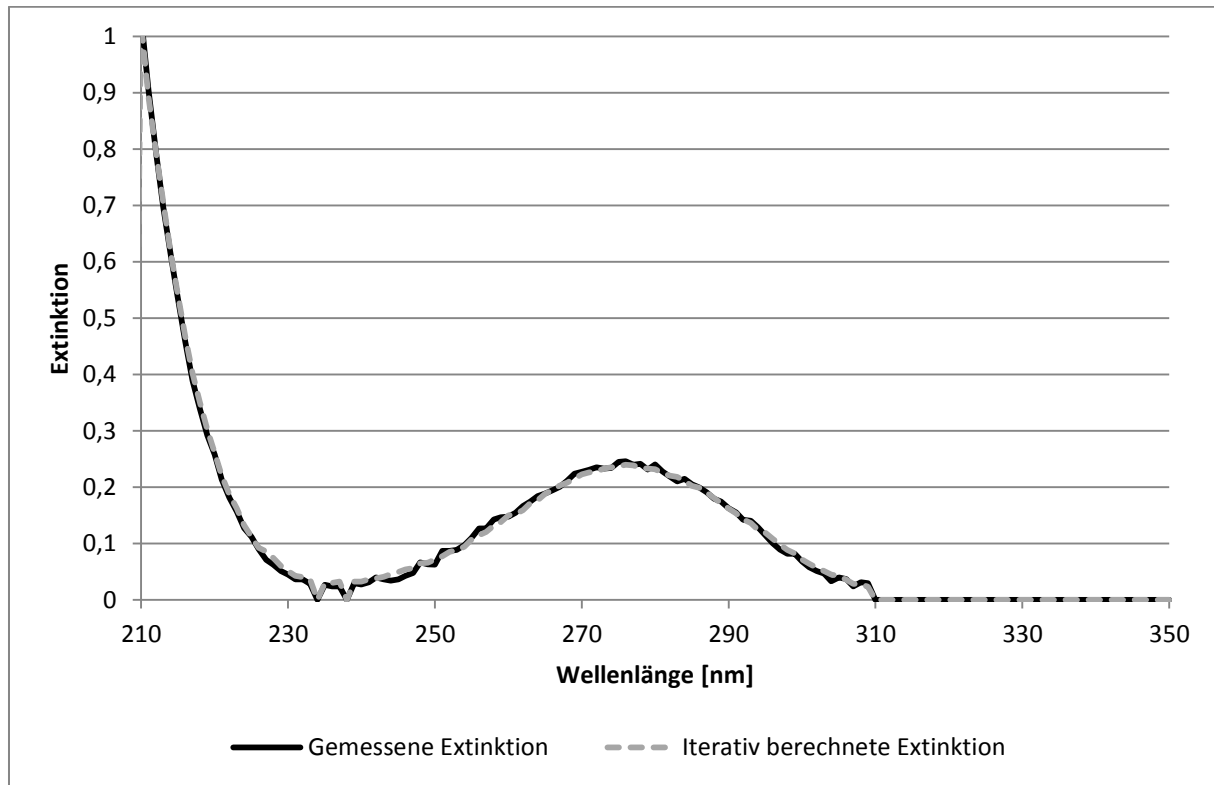


Abbildung 78: Vergleich zwischen gemessenem und iterativ berechnetem Extinktionsspektrum im System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C und pH 2,16

Tabelle 10: Vergleich der iterativ berechneten Konzentrationen des Extinktionsspektrums "Iterativ berechnete Extinktion" mit den im Modell berechneten Konzentrationen sowie deren prozentuale Abweichung im System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C und pH 2,16

Spezies	Modellwert [mol/kg]	Iterativ berechnete Konzentration [mol/kg]	Abweichung [%]
$\text{SO}_2(\text{aq})$	0,00254	0,00255	0,7
$\text{SO}_2\text{Cl}^-$	0,00000	0,00000	0,0
$\text{HSO}_3^-$	0,00610	0,00587	-3,8
$\text{SO}_3^{2-}$	0,00000	0,00000	0,0
$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$	0,00864	0,00842	-2,5

Dabei wird deutlich, dass das gemessene und das iterativ berechnete Extinktionsspektrum über den gesamten Wellenlängenbereich sehr gut übereinstimmen. Ein Vergleich der mess-

technisch ermittelten Konzentrationen mit den im Modell berechneten Konzentrationen ist der Tabelle 10 zu entnehmen. Die Ergebnisse zeigen, dass die spektroskopisch ermittelten Konzentrationen die modellierten Konzentrationen der gelösten Schwefelspezies sehr gut wiedergeben.

Eine vergleichbar gute Vorhersage konnte auch in den binären Elektrolytsystemen festgestellt werden. Beispielhaft sind in Abbildung 79 und Tabelle 11 die iterativ ermittelten Spektren mit den dazugehörigen Konzentrationen im System  $\text{SO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C und pH 1,87 dargestellt.

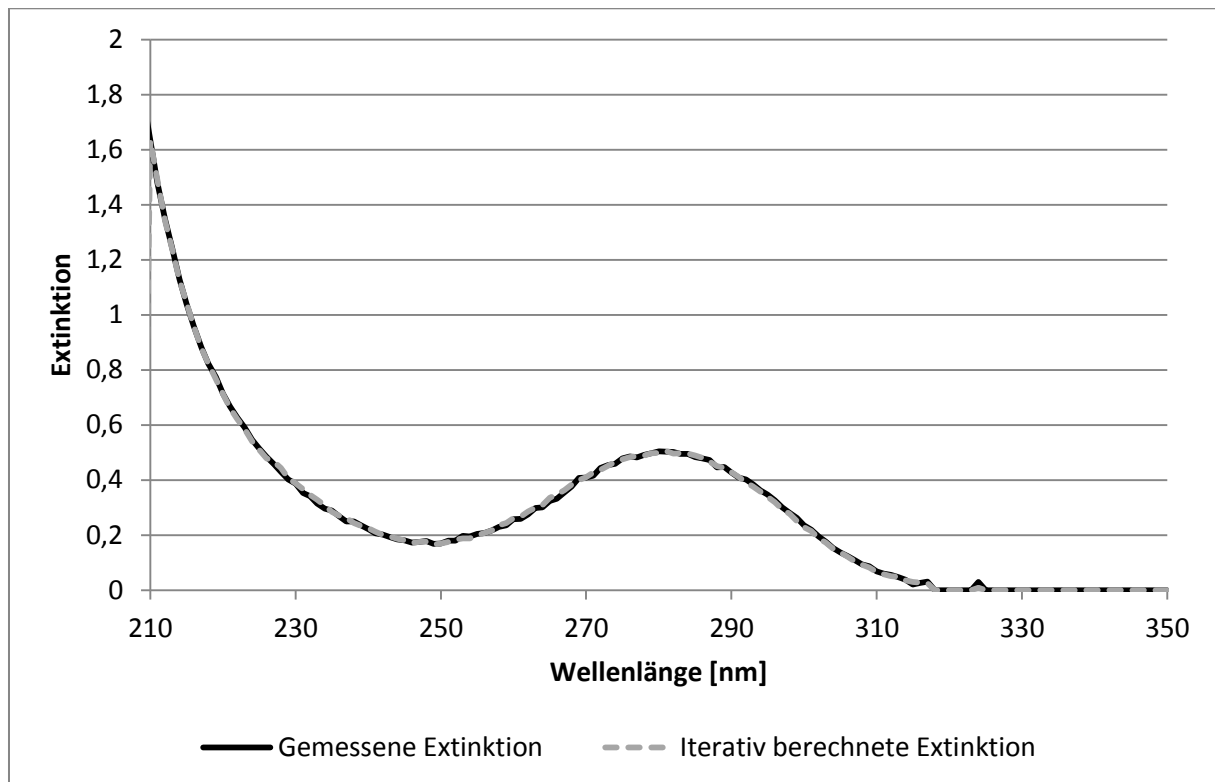


Abbildung 79: Vergleich zwischen gemessenem und iterativ berechnetem Extinktionsspektrum im System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C und pH 1,87

Tabelle 11: Vergleich der iterativ berechneten Konzentrationen des Extinktionsspektrums "Iterativ berechnete Extinktion" mit den im Modell berechneten Konzentrationen sowie deren prozentuale Abweichung im System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  bei 25 °C und pH 1,87

Spezies	Modellwert [mol/kg]	Iterativ berechnete Konzentration [mol/kg]	Abweichung [%]
$\text{SO}_2(\text{aq})$	0,00250	0,00262	5,2
$\text{SO}_2\text{Cl}^-$	0,00042	0,00043	0,6
$\text{HSO}_3^-$	0,00930	0,00920	-1,1
$\text{SO}_3^{2-}$	0,00000	0,00000	0,0
$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$	<b>0,01222</b>	<b>0,01225</b>	<b>0,3</b>

## 5 - Spektrenanalyse gelöster Schwefelspezies

Diese gute Vorhersage konnte in allen sauren binären Waschlösungen gefunden werden, sodass dieses Auswerteverfahren anschließend auch auf die komplexen Systeme angewendet wurde. In Abbildung 80 ist ein Spektrumsvergleich im N<sub>2</sub>-Sole System bei 25 °C und einem pH-Wert von 2,8 dargestellt.

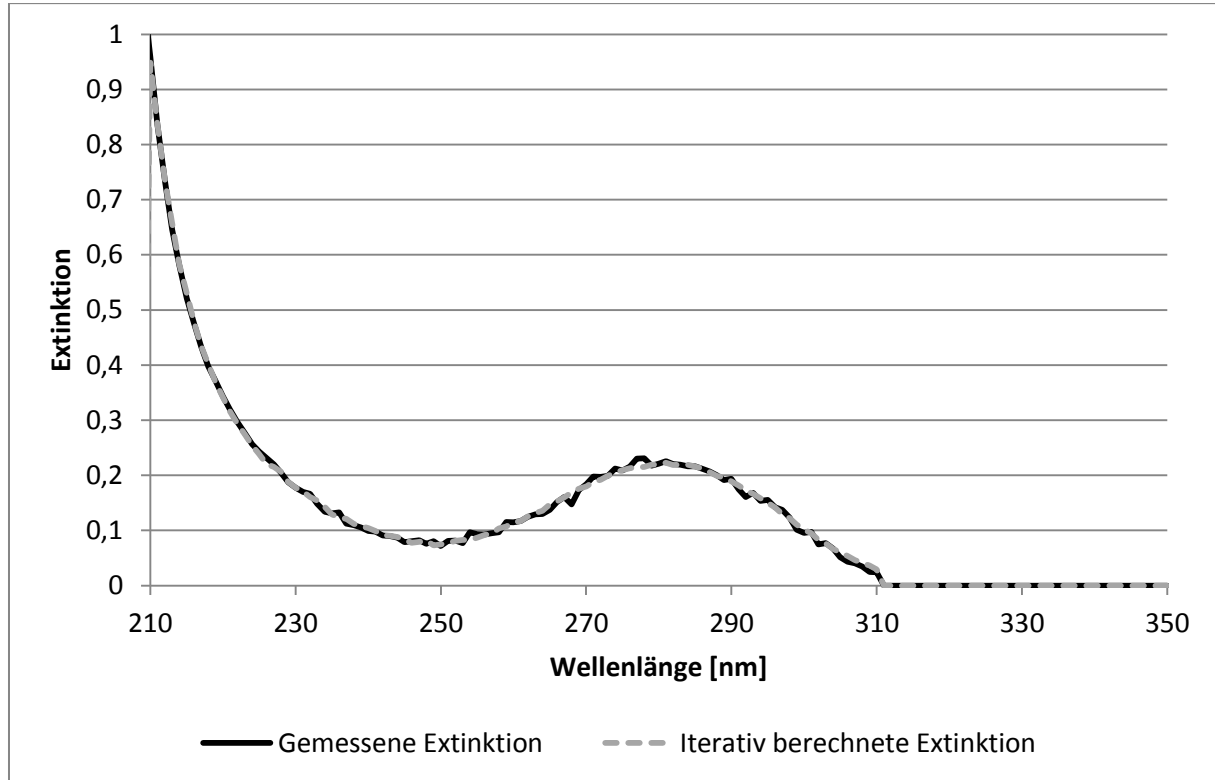


Abbildung 80: Vergleich zwischen gemessenem und iterativ berechnetem Extinktionsspektrum im System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-Sole bei 25 °C und pH 2,8

Wiederum ist eine sehr gute Übereinstimmung des iterativ gerechneten mit dem gemessenen Spektrum zu erkennen. Ebenfalls stimmen die ermittelten Konzentrationen sehr gut mit den im Modell berechneten Konzentrationen überein.

Tabelle 12: Vergleich der iterativ berechneten Konzentrationen des Extinktionsspektrums "Iterative berechnete Extinktion" mit den im Modell berechneten Konzentrationen sowie deren prozentuale Abweichung im System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-Sole bei 25 °C und pH 2,8

Spezies	Modellwert [mol/kg]	Iterativ berechnete Konzentration [mol/kg]	Abweichung [%]
SO <sub>2</sub> (aq)	0,00108	0,00114	5,1
SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	0,00019	0,00019	0
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00950	0,00902	5,3
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	-	-
m <sub>SO2,tot</sub>	<b>0,01077</b>	<b>0,01035</b>	<b>3,9</b>

Damit können in den sauren Systemen die Konzentrationen der Schwefelspezies alleine durch eine spektroskopische Untersuchung der Flüssigphase ermittelt werden. Sowohl in allen untersuchten binären sowie auch den komplexen sauren Systemen wurden sehr gute Übereinstimmungen zwischen den iterativ ermittelten und den thermodynamisch berechneten Konzentrationen gefunden. Damit werden wiederum die sehr hohe Qualität des in dieser Arbeit erstellten Modells sowie die Genauigkeit der messtechnisch erfassten Extinktionskoeffizienten hervorgehoben. Durch dieses Auswerteverfahren können nun die Konzentrationen der Schwefelspezies in meerwasserähnlichen elektrolythaltigen Lösungsmitteln gemessen werden, ohne dabei auf komplexe thermodynamische Modelle zurückgreifen zu müssen. Das vereinfacht insbesondere die Analyse solcher Systeme in industriellen Anlagen, wo komplexe thermodynamische Modelle zur Auswertung der Spezieskonzentrationen nur selten Anwendung finden.

Waschlösungen, die aufgrund einer sehr geringen  $\text{SO}_2$ -Absorption alkalischer sind (pH 6 - 8), enthalten keine relevante Menge an  $\text{SO}_2(\text{aq})$  (siehe Abbildung 6). Der chloridhaltige Komplex  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  bildet sich entsprechend (2-7) nur in Anwesenheit von  $\text{SO}_2(\text{aq})$  und ist im weniger sauren Bereich in dieser Arbeit nicht messbar. Damit liegen in diesen Lösungen nur  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  in einem Konzentrationsbereich vor, der einen spektroskopischen Beitrag erwarten lässt. In Abbildung 73 erkennt man, dass  $\text{SO}_3^{2-}$  unterhalb von 255 nm Licht absorbiert, so dass sich in alkalischen Systemen die beiden Schwefelspezies  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  spektroskopisch überlagern. Ein Vergleich zwischen gemessenem und dem iterativ berechneten Spektrum ist in Abbildung 81 dargestellt.

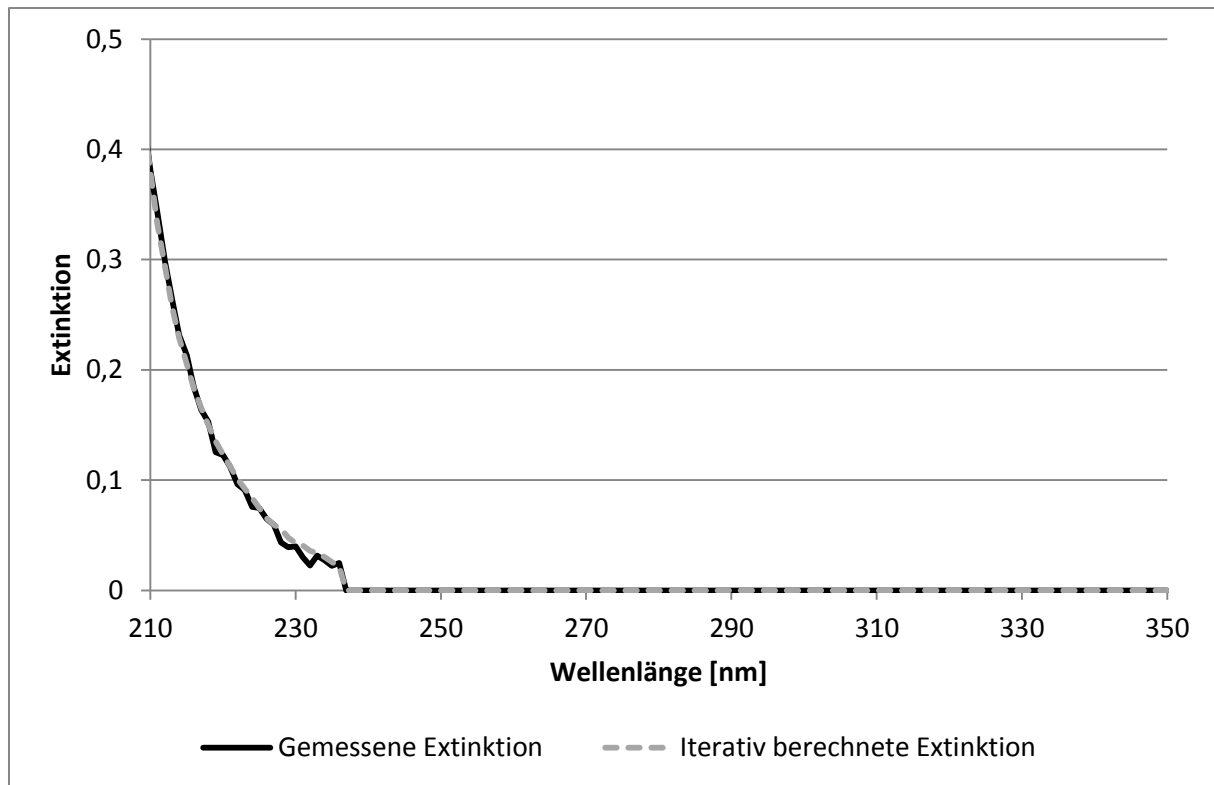


Abbildung 81: Vergleich zwischen gemessenem und iterativ berechnetem Extinktionsspektrum im System  $\text{N}_2$ - $\text{SO}_2$ -Sole bei 25 °C und pH 7,5

Mit der iterativen Anpassung wird wiederum eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Extinktionsspektren erzielt. Vergleich man aber die ermittelten Konzentrationen mit den Modellkonzentrationen, ergibt sich ein deutlich anderes Bild (Tabelle 13)

Tabelle 13: Vergleich der iterativ berechneten Konzentrationen des Extinktionsspektrums "Iterative berechnete Extinktion" mit den im Modell berechneten Konzentrationen sowie deren prozentuale Abweichung im System  $\text{N}_2$ - $\text{SO}_2$ -Sole bei 25 °C und pH 7,5

Spezies	Modellwert [mol/kg]	Iterativ berechnete Konzentration [mol/kg]	Abweichung [%]
$\text{SO}_2(\text{aq})$	-	-	-
$\text{SO}_2\text{Cl}^-$	-	-	-
$\text{HSO}_3^-$	0,00262	0,00359	37,4
$\text{SO}_3^{2-}$	0,00101	0,00036	64,3
$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$	<b>0,00363</b>	<b>0,00395</b>	<b>8,01</b>

Die messtechnisch ermittelten Konzentrationen stimmen nicht mit den im Modell berechneten Konzentrationen überein. Dieser Effekt ist in allen alkalischen Systemen zu sehen, bei denen die Schwefelbeladung sehr gering ist. Die Abweichungen sind auf die Spezies  $\text{SO}_3^{2-}$  zurückzuführen. Diese zeigt in den untersuchten Wellenlängenbereichen zwischen 210 –

230 nm aufgrund der höheren Extinktionskoeffizienten einen deutlich stärkeren Einfluss auf das Extinktionsspektrum als die Spezies  $\text{HSO}_3^-$  (Abbildung 74). Aus diesem Grund wirken sich in diesen Systemen geringe Messschwankungen im Extinktionsspektrum sowie die Messfehler der Extinktionskoeffizienten stark auf die bestimmten Konzentrationen aus. Daher ist die iterative Methode zur Konzentrationsbestimmung in gering konzentrierten Absorptionslösungen mit hohem pH-Wert nicht geeignet.

Zur Auswertung alkalischer Systeme mit geringer Schwefelbeladung eignet sich eine andere Methode, die ebenfalls in dieser Arbeit entwickelt wurde. Oberhalb von 225 nm liegt in alkalischen Systemen nur  $\text{SO}_3^{2-}$  in spektroskopisch nachweisbaren Konzentrationen vor. Daher kann die Konzentration an  $\text{SO}_3^{2-}$  bei größeren Wellenlängen unabhängig von  $\text{HSO}_3^-$  bestimmt werden. Die ermittelte Konzentration an  $\text{SO}_3^{2-}$  wird anschließend mit Hilfe der bekannten Extinktionskoeffizienten in wellenlängenabhängige Extinktionen umgerechnet und vom aufgenommenen Gesamtspektrum abgezogen. Dabei bleibt dann nur noch die vom  $\text{HSO}_3^-$ -Ion hervorgerufene Extinktion übrig und dessen Konzentration kann wiederum über Extinktionskoeffizienten ermittelt werden.

Die Anwendung dieser Methode führt zu sehr guten Ergebnissen, wenn die Auswertung in einem günstigen Bereich für die Wellenlänge und die Extinktion durchgeführt wird.

Für die Konzentrationsbestimmung der Spezies  $\text{SO}_3^{2-}$  wurde der Wellenlängenbereich zwischen 224 - 230 nm ausgewählt, da in diesen Bereichen  $\text{HSO}_3^-$  noch keinen signifikanten Einfluss auf die Extinktionsmessung hat und somit sich die Spektren nicht überlagern. Eine weitere Begrenzung ist die Größe der gemessenen Extinktion in diesem Wellenlängenbereich. Das gemessene Gesamtspektrum darf Extinktionswerte oberhalb von 3,2 nicht überschreiten, da sonst die Messschwankungen nahe der Messgrenze die Konzentrationsbestimmung deutlich beeinträchtigen würden. Des Weiteren muss das um die Basislinie korrigierte Extinktionsspektrum (vergleiche Kapitel 3.2.4) eine Mindestextinktion vorweisen ( $E > 0,09$ ), da sonst wiederum Messschwankungen die Konzentrationsbestimmung beeinflussen würden. Alle Extinktionswerte, die innerhalb dieses Auswertebereichs liegen, werden zur Konzentrationsbestimmung von  $\text{SO}_3^{2-}$  herangezogen. Dazu wird der jeweilige Extinktionswert mit dem bekannten Extinktionskoeffizienten in eine Konzentration umgerechnet und alle im Auswertebereich berechneten Konzentrationen gemittelt, um einen möglichst von Einzelfehlmessungen unabhängigen Konzentrationswert zu erzielen.

Bei der Auswertung des Spektrums zur Bestimmung von  $\text{HSO}_3^-$  müssen ebenfalls Randbedingungen beachtet werden, die zur Definition eines zweiten Auswertebereichs führen. Die Auswertung von  $\text{HSO}_3^-$  wird in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 – 210 nm durchge-



führt. Die Obergrenze der Gesamtextinktion ist wiederum 3,2, die untere Grenze des um die Basislinie sowie der Extinktion von  $\text{SO}_3^{2-}$  korrigierten Extinktionsspektrums muss Werte von  $E > 0,03$  überschreiten. Die in diesem Auswertebereich verfügbaren Extinktionen werden wieder in Konzentrationen umgerechnet und gemittelt. Die Messmethode wird in Abbildung 82 veranschaulicht.

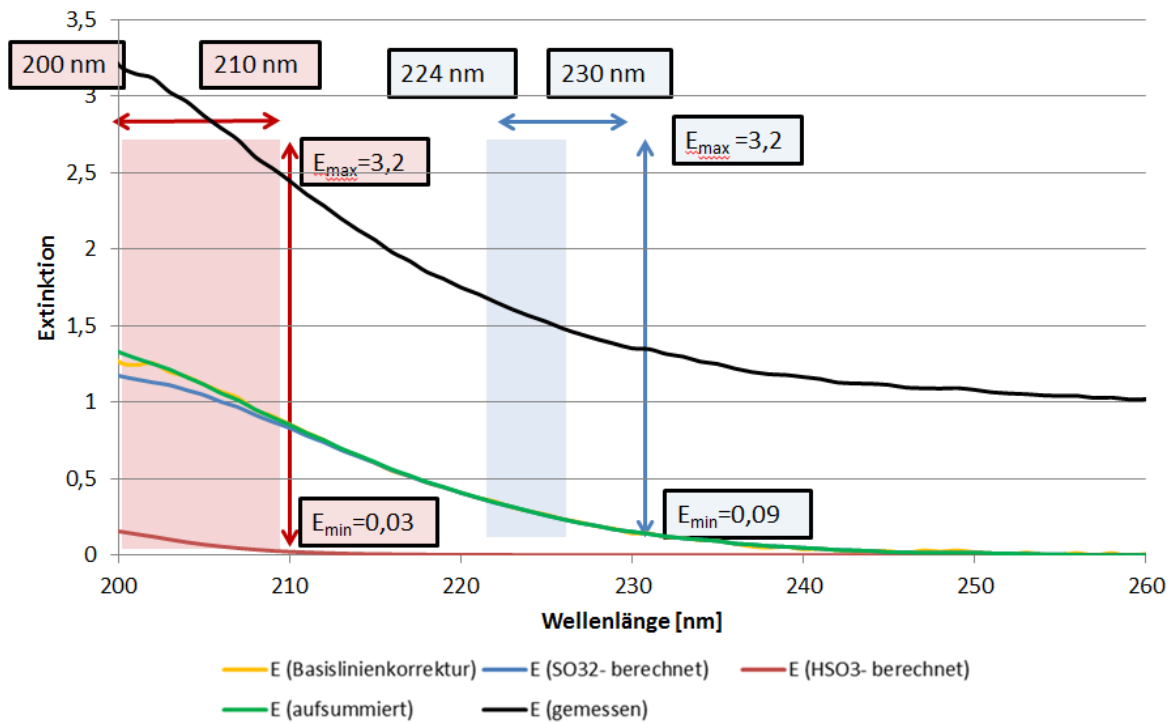


Abbildung 82: Auswertebereiche zur Bestimmung der Schwefelspezieskonzentrationen in alkalischen Lösungen und geringer Schwefelbeladung bei 25 °C

Die Methode wurde in verschiedenen Systemen erprobt, bei denen eine bekannte Menge an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in entgastetes Reinstwasser gegeben wurde und dann die Konzentrationen an  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  bestimmt wurden. Als Maß für die Qualität der Analyse kann man die Wiedergabe der eingewogenen Gesamtschwefelmenge heranziehen. Die Experimente wurden für verschiedene Schwefelkonzentrationen über einen pH-Wert Bereich von 3,5 – 9, eingestellt mit Phosphorsäure, durchgeführt.

Beispielhaft für die Auswertemethode ist in Abbildung 83 die optische Darstellung der Auswertemethode bei saurem pH und kleiner Schwefelmenge zu erkennen.

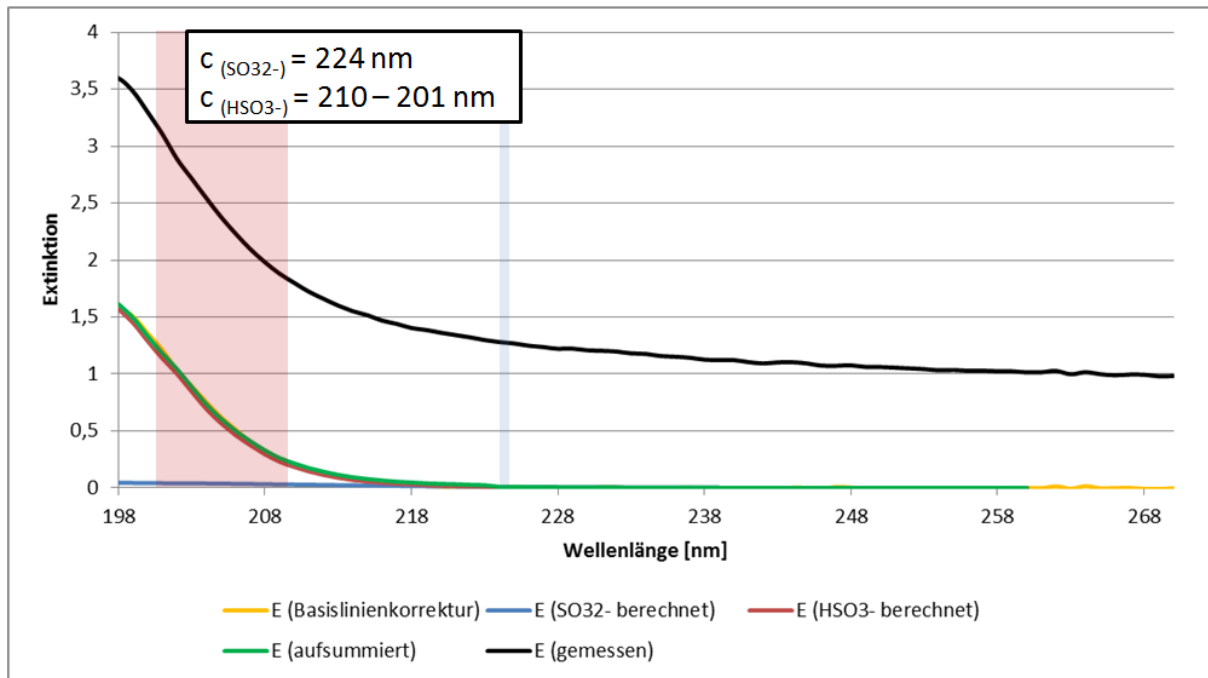


Abbildung 83: Optische Darstellung der Auswertemethode zur Bestimmung der Schwefelspezieskonzentrationen in alkalischen Lösungen und geringer Schwefelbeladung bei 25 °C im bei einem pH-Wert von 3,66 und einer eingewogenen Schwefelmenge von 3,95 mmol/kg.

Aufgrund des geringen pH-Werts ist die Konzentration von  $\text{SO}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_2(\text{aq})$  nahe 0, sodass das gemessene Spektrum im unteren Wellenlängenbereich auf  $\text{HSO}_3^-$  zurückzuführen ist. Die oben definierten Auswertebereiche sind farbig in die Abbildung eingefügt worden. Dabei wird ersichtlich, dass aufgrund der sehr geringen  $\text{SO}_3^{2-}$  Konzentration keine Wellenlängen zur Auswertung von  $\text{SO}_3^{2-}$  zur Verfügung stehen. Bei der Auswertung ergibt sich eine prozentuale Abweichung von 1,74 % zwischen eingewogener und berechneter Schwefelkonzentration.

Bei höheren pH-Werten wird der Anteil an  $\text{SO}_3^{2-}$  am Gesamtspektrum größer, sodass die korrekte Bestimmung dieser Spezies im definierten Auswertebereich entscheidenden Einfluss auf die Auswertegenauigkeit besitzt.

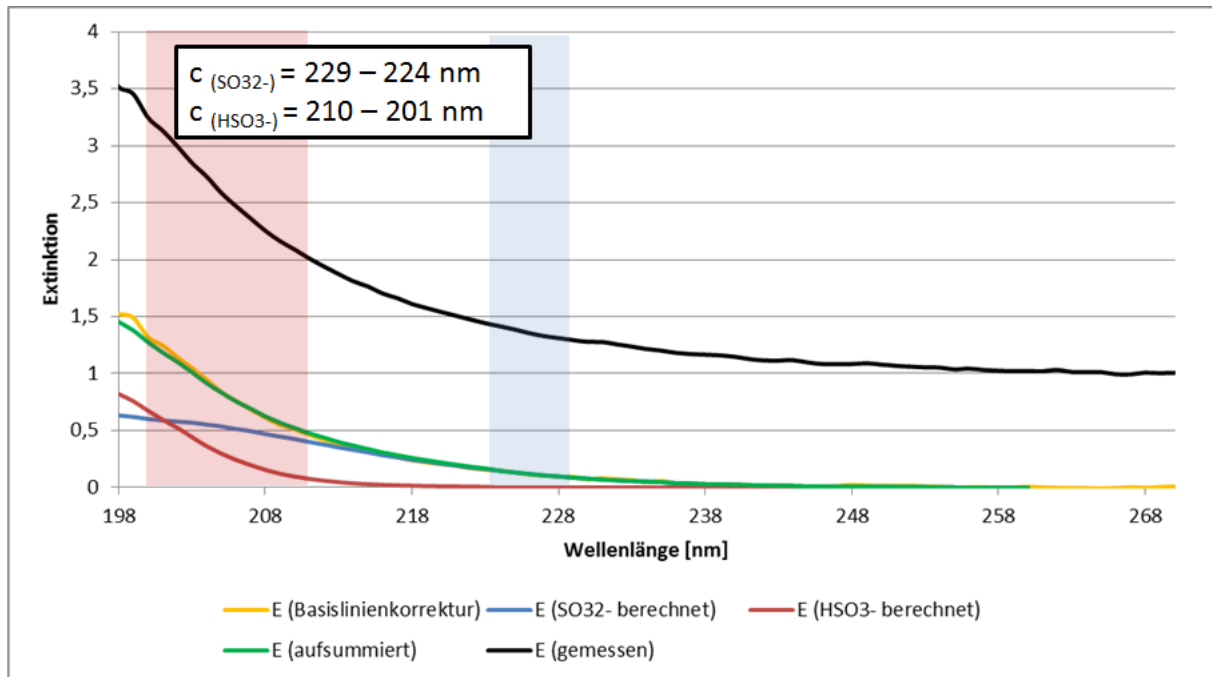


Abbildung 84: Optische Darstellung der Auswertemethode zur Bestimmung der Schwefelspezieskonzentrationen in alkalischen Lösungen und geringer Schwefelbeladung bei 25 °C im bei einem pH-Wert von 6,07 und einer eingewogenen Schwefelmenge von 2,98 mmol/kg.

In Abbildung 84 erkennt man deutlich die beiden definierten Auswertebereiche, in denen die Konzentrationen berechnet werden. Diese Messungen wurden für unterschiedliche Schwefelkonzentrationen bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Beispielhafte Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Vergleich zwischen eingewogener und ermittelter Schwefelmenge mit der Auswertemethode der Auswertebereiche

pH-Wert	Eingewogene Schwefelmenge [mmol/kg]	Ermittelte Schwefelmenge [mmol/kg]	Abweichung [%]
3,66	3,95	4,02	1,74
5,19	1,97	1,95	1,02
6,07	2,98	2,80	6,42
7,01	1,07	1,12	4,67
8,98	0,54	0,59	9,25

Man erkennt eine gute Übereinstimmung der eingewogenen Schwefelmenge im Vergleich zur Schwefelmenge, die mit der neu entwickelten Methode ermittelt wurde. Die Speziesverteilung zwischen  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  kann ebenfalls als sehr genau angenommen werden, da in diesem Verfahren zuerst die Konzentration von  $\text{SO}_3^{2-}$  unabhängig von  $\text{HSO}_3^-$  ermittelt wurde. Wäre die Konzentrationsbestimmung von  $\text{SO}_3^{2-}$  fehlerbehaftet, würde aufgrund des großen

Extinktionseinflusses bei geringen Wellenlängen die Konzentration von  $\text{HSO}_3^-$  deutlich ungenauer bestimmt und damit die Schwefelmenge nicht so gut wiedergegeben werden.

Die Grenze dieser Methode wird von der Messapparatur vorgegeben, da bei höheren Konzentrationen die Extinktionen die obere Messbereichsgrenze erreichen und demzufolge keine Auswertung des  $\text{HSO}_3^-$  bei geringen Wellenlängen erfolgen kann. Bei zu geringen Konzentrationen kann die Extinktion messtechnisch nicht mehr genau genug erfasst werden. Daher sind die definierten Auswertefenster apparatespezifisch und bei der Verwendung einer anderen Messapparatur gegebenenfalls anzupassen.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Absorptionskapazität von Meerwassersole als Waschmittel in der Rauchgasentschwefelung zu untersuchen. Dazu sollten Versuche in unterschiedlichen Elektrolytlösungen durchgeführt werden, um Parameter eines thermodynamischen Modells zu bestimmen. Mit dem angepassten thermodynamischen Modell sollte abschließend die Absorptionsfähigkeit verschiedener Elektrolytlösungen, im speziellen Meerwasser und Meerwassersole, vorhergesagt werden können. Da zur Untersuchung der Flüssigphase die UV-Spektroskopie eingesetzt wurde, sollten die verschiedenen Extinktionskoeffizienten der gelösten Schwefelspezies detektiert werden, um eine Modellvalidierung durchführen zu können.

Anhand der Gleichgewichtsdaten aus Absorptionsmessungen in binären Salzsystemen bei 25 °C wurde der Einfluss der verschiedenen Salze auf die Absorptionskapazität herausgearbeitet. Dabei besitzen die Salze  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  einen deutlich größeren Einfluss auf die Absorptionskapazität als beispielsweise  $\text{CaCl}_2$ . Der Grund dafür ist im pH-Wert puffernden Verhalten dieser beiden Salze zu finden, aufgrund dessen der pH-Wert der Waschlösungen bei der Absorption des sauren  $\text{SO}_2$  nicht so stark absinkt wie bei neutralen Salzen. Deshalb kann mehr  $\text{SO}_2$  in diesen Systemen absorbiert werden.

Anschließend an die Versuche in den binären Systemen wurden ausgewählte Wechselwirkungsparameter des Pitzer-Modells angepasst, um die thermodynamische Beschreibung der Absorptionskapazität zu verbessern. Dabei zeigte sich, dass die chloridhaltigen Systeme eine große Abweichung in der Beschreibung der Extinktion bei 280 nm in der Flüssigphase aufwiesen. Diese Abweichungen wurden durch die Einführung des Komplexes  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  in das Reaktionsschema und die Anpassung von Wechselwirkungen der gelösten Ionen mit diesem Komplex deutlich verringert. Des Weiteren wurde eine ungenaue Beschreibung des pH-Werts in den chloridhaltigen Systemen sichtbar, welche mit der Anpassung der Wechselwirkungen des Ionenpaares  $\text{H}^+/\text{Cl}^-$  verbessert wurde. Die übrigen binären Systeme, welche kein Chlorid enthielten, wiesen diese Abweichungen nicht auf, sodass auf eine Anpassung von Parametern in diesen Systemen verzichtet wurde.

Die in den binären Systemen angepassten Parameter wurden zu einem Modell zusammengefasst, mit dem die  $\text{SO}_2$ -Absorptionsversuche in den komplexen Systemen Meerwasser und Meerwassersole bei 25 °C beschrieben wurden. Dabei wurde erkennbar, dass die binären Parameter alleine die komplexen Systeme nicht beschreiben konnten. Es wurden daher

ausgewählte ternäre Wechselwirkungsparameter angepasst, um eine thermodynamische Beschreibung des Absorptionsgleichgewichts in allen untersuchten Elektrolytlösungen zu erzielen.

Da sich in industriellen Absorptionsprozessen zumeist Kühlgrenztemperaturen von 40 - 60 °C einstellen, wurde die Güte des thermodynamischen Modells auch in diesem Temperaturbereich untersucht. Dazu wurden sowohl die binären als auch die komplexen Systeme bei 50 °C vermessen. Der Vergleich zwischen Messergebnissen und Modellbeschreibung weist eine gute Übereinstimmung auf.

Aus den Versuchen sowie der thermodynamischen Modellierung wird deutlich, dass die Meerwassersole eine deutlich höhere Absorptionskapazität gegenüber  $\text{SO}_2$  aufweist als Meerwasser. Eine abschließende Beurteilung über den Einsatz der Meerwassersole in industriellen Absorptionsprozessen kann jedoch erst nach weiteren Parameterstudien wie beispielsweise dem Korrosionsverhalten und der Absorptionskinetik im Wäscher erfolgen.

Erst die UV-spektroskopische Untersuchung der Flüssigphase ermöglichte die erzielte Modellverbesserung, da mit diesem Verfahren ein Einblick in die Speziesverteilung in der Flüssigphase gewonnen werden konnte. Weitere Untersuchungen der aufgenommenen Extinktionsspektren ermöglichten eine Ermittlung der Extinktionskoeffizienten aller gelösten Schwefel-(IV)-Spezies in der Flüssigphase. Aus einer Kombination von Kalibrationsmessungen und der Konzentrationsberechnung des angepassten thermodynamischen Modells konnten die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Spezies über den Wellenlängenbereich zwischen 200 - 350 nm getrennt voneinander detektiert werden.

Die Modellvalidierung erfolgte anschließend mit den ermittelten Extinktionskoeffizienten. Dabei wurde eine sehr gute Übereinstimmung beider Spektren deutlich, sodass die Genauigkeit des Modells bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen sowie unterschiedlichen pH-Werten bestätigt werden konnte.

Abschließend wurden Auswertemethoden entwickelt, mit denen die Spezieskonzentrationen in der Flüssigphase UV-spektroskopisch ermittelt werden können, ohne dabei auf eine thermodynamische Berechnung zurückgreifen zu müssen. Mit diesen Verfahren können beispielsweise Oxidations- oder Absorptionskinetiken deutlich genauer untersucht werden.

### 6.2 Kritische Diskussion

Das begrenzte Wissen über das Verhalten der Ionen in einer flüssigen Phase erschwert die thermodynamische Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Elektrolytsysteme und

damit auch deren Interpretation. Komplexe Elektrolytsysteme lassen sich nur mit halbempirischen Modellen wie dem Pitzer-Modell oder dem Ansatz nach Bromley beschreiben. Das Pitzer-Modell basiert dabei auf einer Reihenentwicklung von Wechselwirkungsbeiträgen, welche zumeist nach dem dritten Glied abgebrochen wird. Je nach Elektrolytsystem wird bei diesem Schritt schon eine gewisse Unsicherheit in das Modell eingetragen. Durch die halbempirische Art des Modells lassen sich die Zahlenwerte der Pitzer-Parameter nicht physikalisch erklären, sodass eine Überprüfung der Werte nur durch die Fähigkeit des Modells zur Beschreibung experimenteller Daten und nicht über die Interpretation der Zahlenwerte durchgeführt werden kann. Da die Terme in der Reihenentwicklung zur Berechnung der freien Exzessenthalpie aufsummiert werden, können auch andere Kombinationen der Parameter dieselbe Summe der Wechselwirkungen beschreiben. Tatsächlich erhält man bei der Verwendung eines anderen Algorithmus zur Anpassung vor allem in komplexen Systemen mit vielen Spezies und Wechselwirkungen andere Zahlenwerte der Parameter. Damit sind die Pitzer-Parameter nützlich zur Beschreibung der Experimente, die Zahlenwerte selbst aber nur bedingt mit anderen Veröffentlichungen zu vergleichen.

Des Weiteren steht nur eine begrenzte Anzahl an Parametersätzen für die verschiedenen Wechselwirkungen der Ionen untereinander zur Verfügung, sodass die Übertragbarkeit auf andere Elektrolytsysteme begrenzt ist. Eine weitere Unsicherheit des Pitzer-Modells ist in den veröffentlichten Werten der Pitzer-Parameter zu finden. Die Parameter wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen angepasst und gelten deshalb in hoher Genauigkeit nur für diese Elektrolytsysteme. Eine Übertragbarkeit auf andere Elektrolytsysteme ist nicht immer gegeben.

Aufgrund der geringen Datenlage im Pitzer-Modell für die Wechselwirkung gelöster Ionen mit molekular gelösten Stoffen in der Flüssigphase wurde zur Beschreibung dieser Wechselwirkungen der Ansatz von Sechenov verwendet. Dabei wird die in Kapitel 2.3.3 erläuterte Inkonsistenz bei der Aktivitätskoeffizientenberechnung in Kauf genommen.

Eine weitere Begrenzung des Pitzer-Modells zeigt die Modellierung der Versuche bei 50 °C. Bei höheren Temperaturen gibt es nur für wenige Pitzer-Parameter Temperaturkorrelationen, sodass auf eine Temperaturanpassung verzichtet wurde. Die Parameter verändern sich zwischen 25 und 50 °C nicht stark voneinander, sodass nur leichte Unsicherheiten durch diese Vernachlässigung in die Modellierung einfließen.

Die Übertragbarkeit der thermodynamischen Modellierung auf andere Elektrolytsysteme ist aus den genannten Gründen nicht ohne weitere Untersuchungen möglich. Speziell in Systemen bei pH-Werten über 8 kann das Modell deutlich von den realen Messwerten abweichen.

Da in dieser Arbeit zumeist nur Waschlösungen mit geringem pH-Wert untersucht wurden, wurde bei der Anpassung auf die Wechselwirkungen der gelösten Ionen mit dem  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ion verzichtet. Durch diese fehlenden Wechselwirkungen könnte bei hohen pH-Werten die Modellbeschreibung abweichen.

Die ermittelten Extinktionskoeffizienten weisen ebenfalls eine gewisse Ungenauigkeit auf. Während zur Kalibrierung der UV-Spektren des  $\text{HSO}_3^-$  - und  $\text{SO}_3^{2-}$  - Ions eine direkte Methode mit Einwaage der Ionen aus ihren Salzen genutzt wurde, konnten die spektroskopischen Einflüsse der Spezies  $\text{SO}_2(\text{aq})$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  nicht mittels direkter Kalibrationsmessungen ermittelt werden. Zur Bestimmung dieser Parameter mussten die Konzentrationen in den Kalibrationslösungen mit dem Modell berechnet werden. Aus den oben beschriebenen Gründen wurde daher eine gewisse Ungenauigkeit in die Ermittlung der Koeffizienten eingetragen.

Das in dieser Arbeit entwickelte spektroskopische Messverfahren unter Nutzung definierter Bereiche für Wellenlängen und Extinktionen kann nicht ohne Überprüfung auf andere Messaufbauten übertragen werden. Die definierten Auswertebereiche gelten nur für Messapparaturen, die den gleichen spektroskopischen Aufbau besitzen, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde. Bei einer größeren optischen Weglänge der Messsonde oder anderen Länge der Lichtleiter werden bei gleichen Konzentrationen andere Extinktionen gemessen, die je nach Aufbau und verwendeter Analytik in einem anderen Bereich ausgewertet werden müssen. Des Weiteren zeigen andere Elektrolytlösungen veränderte Basisextinktionsspektren. Daher ist diese Methode nur bedingt auf andere Systeme übertragbar.

### 6.3 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern Ansätze für weiterführende Forschungsarbeiten, die dazu dienen können, eine umfassende Kenntnis des Absorptionsprozesses und der Schwefelspeziesverteilung in der Flüssigphase zu gewinnen.

Wie schon in der Zusammenfassung angesprochen, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um den Einsatz der Meerwassersole als Waschmittel in der Rauchgasentschwefelung abschließend zu beurteilen. Dabei spielen neben den angesprochenen Korrosionsverhalten, der Absorptionskinetik sowie dem Benetzungsgrad der Füllkörper auch Umweltproblematiken eine große Rolle. Trotz der nachgeschalteten Oxidationsprozesse, die das sauerstoffzehrende Schwefel-(IV) in Schwefel-(VI) umwandeln, werden die Ausleitungsgebiete im Meer stark belastet, da dem Meerwasser eine höhere Menge an Sulfat zugeleitet wird, als ihm bei der Einleitung in den Prozess entzogen wurde. Dabei wird die Problematik



der Luftverschmutzung in eine Problematik der Wasserbelastung umgewandelt. Des Weiteren werden durch die in den Kraftwerken nur einstufig durchgeführte Rauchgasreinigung auch Schwermetalle wie Blei ins Meer eingeleitet. Diese Umweltproblematiken treten ebenfalls bei Meerwasserwäschern auf, aufgrund der erhöhten Absorptionskapazität der Meerwassersole liegen die Schadstoffe jedoch konzentrierter im Rücklaufstrom vor. Aus diesen Gründen müssen Studien über die Wasserqualität in den Ausleitungszonen durchgeführt werden, bevor dieses Verfahren angewendet wird.

Eine weitere Verwendung der thermodynamischen Modelle kann auf dem Gebiet der Abgasreinigung von Schiffen erfolgen. Dort wird zurzeit die Idee diskutiert, die großen Mengen an Abgasen absorptiv mit Meerwasser zu reinigen [16].

Weitere Forschungsthemen liegen auf dem Gebiet der spektroskopischen Untersuchung der Flüssigphase. Die in-situ Bestimmung der Schwefelspezieskonzentrationen in der Flüssigphase ermöglicht eine verbesserte Untersuchung der Prozesskinetik beispielsweise bei der Oxidation von Schwefel-(IV) in Schwefel-(VI) oder der Absorption von  $\text{SO}_2$ . Speziell die Oxidationskinetik ist in der Literatur mehrfach ohne eindeutiges Ergebnis diskutiert worden [46-50].

Die Methode der Konzentrationsbestimmung der Schwefelspezies kann ebenfalls in Umkehrosmosentsalzungsanlagen verwendet werden. Dort wird im Einlass dem Meerwasser Chlor zudosiert, um Biofouling in der Anlage und an den Membranen zu unterbinden. Die eingesetzten Membranen haben jedoch keine Toleranz gegenüber freiem Chlor und werden bei Kontakt oxidativ geschädigt. Aus diesem Grund wird vor der Membran Metabisulfit zugegeben, welches das freie Chlor zu unschädlichem Chlorid umwandeln soll. Dabei wird aus Sicherheitsgründen Metabisulfit in deutlichem Überschuss zugegeben, da bisher noch kein in-situ Verfahren zur Überwachung der Sulfit-Konzentration entwickelt wurde. Aus diesem Grund entstehen den Betreibern dieser Anlagen hohe Chemikalienkosten, die durch den Einsatz einer in-situ Messung der Sulfit-Konzentration im Wasser mit Hilfe der UV-Spektroskopie verringert werden könnten.

## 7. Anhang

### 7.1 Messwerttabellen Absorption

Tabelle 15: System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO<sub>2</sub>,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
1,57	0,009	0,013	0,012	0,011	2,8	2,86
2,96	0,035	0,040	0,033	0,033	2,56	2,62
4,16	0,062	0,072	0,052	0,060	2,46	2,49
5,42	0,112	0,111	0,093	0,093	2,35	2,4
6,67	0,150	0,154	0,125	0,129	2,27	2,33
7,83	0,187	0,198	0,162	0,166	2,22	2,27
8,99	0,240	0,246	0,200	0,206	2,16	2,23
10,08	0,277	0,292	0,231	0,245	2,14	2,19
11,27	0,324	0,345	0,264	0,290	2,09	2,15
12,20	0,352	0,389	0,298	0,326	2,08	2,13

Tabelle 16: System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1M) bei 25 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO<sub>2</sub>,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
1,75	0,005	0,016	0,008	0,008	2,59	2,59
3,28	0,041	0,051	0,026	0,026	2,36	2,33
4,70	0,092	0,097	0,052	0,050	2,24	2,19
6,06	0,151	0,153	0,080	0,079	2,14	2,09
7,44	0,218	0,217	0,109	0,112	2,08	2,02
8,69	0,272	0,283	0,141	0,146	2,04	1,96
9,80	0,346	0,345	0,184	0,178	1,97	1,92
10,94	0,406	0,414	0,219	0,213	1,91	1,88
12,22	0,504	0,494	0,251	0,255	1,87	1,84
13,47	0,548	0,577	0,271	0,298	1,84	1,81

Tabelle 17: System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl (1M) bei 25 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO<sub>2</sub>,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
1,55	0,012	0,013	0,002	0,006	2,48	2,65
2,99	0,053	0,046	0,019	0,020	2,42	2,39
4,38	0,091	0,093	0,041	0,041	2,24	2,24
5,74	0,168	0,150	0,067	0,066	2,16	2,13
7,07	0,191	0,215	0,090	0,095	2,02	2,05
8,18	0,281	0,276	0,125	0,122	2,01	2,00
9,41	0,336	0,349	0,154	0,154	1,93	1,95
10,60	0,421	0,425	0,188	0,188	1,91	1,91
11,76	0,507	0,503	0,224	0,222	1,87	1,87
12,96	0,600	0,588	0,254	0,260	1,84	1,84

Tabelle 18: System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> (0,5M) bei 25 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO<sub>2</sub>,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
1,56	0,006	0,012	0,001	0,007	2,62	2,53
2,95	0,044	0,040	0,001	0,023	2,31	2,27
4,30	0,074	0,079	0,043	0,046	2,15	2,12
5,70	0,124	0,131	0,061	0,075	2,05	2,02
6,77	0,172	0,176	0,099	0,102	1,95	1,95
7,91	0,221	0,229	0,129	0,132	1,89	1,90
9,19	0,297	0,294	0,159	0,170	1,84	1,84
10,13	0,377	0,346	0,201	0,200	1,80	1,81
11,49	0,411	0,424	0,228	0,245	1,73	1,76
12,54	0,486	0,488	0,263	0,282	1,71	1,73

## 7 - Anhang

Tabelle 19: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$  (0,5M) bei 25 °C und 1,013 bar

$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ [mmol/kg]	$E_{280\text{nm},\text{exp}}$	$E_{280\text{nm},\text{cal}}$	$p_{\text{SO}_2,\text{exp}}$ [kPa]	$p_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ [kPa]	$\text{pH}_{\text{exp}}$	$\text{pH}_{\text{cal}}$
1,45	0,003	0,011	0,005	0,006	2,52	2,50
2,91	0,035	0,042	0,021	0,025	2,22	2,22
4,16	0,094	0,081	0,045	0,047	2,10	2,08
5,46	0,122	0,130	0,073	0,077	1,99	1,98
6,66	0,183	0,182	0,103	0,108	1,92	1,90
7,86	0,227	0,241	0,132	0,142	1,84	1,84
9,02	0,292	0,302	0,163	0,178	1,82	1,79
10,03	0,358	0,360	0,205	0,213	1,78	1,76
11,24	0,437	0,432	0,234	0,255	1,73	1,72
12,33	0,490	0,500	0,265	0,295	1,69	1,68

Tabelle 20: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$  (0,01M) bei 25 °C und 1,013 bar

$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ [mmol/kg]	$E_{280\text{nm},\text{exp}}$	$E_{280\text{nm},\text{cal}}$	$p_{\text{SO}_2,\text{exp}}$ [kPa]	$p_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ [kPa]	$\text{pH}_{\text{exp}}$	$\text{pH}_{\text{cal}}$
1,68	0	0	0,001	0	8,52	8,05
1,81	0	0	0	0	8,34	8,01
3,21	0,002	0	0	0	7,82	7,60
5,28	0,002	0	0,001	0	7,31	7,09
6,72	0,004	0	0	0	6,98	6,75
9,25	0	0	0,006	0	6,00	5,81
9,86	0,014	0,002	0,010	0	3,92	4,79
10,12	0,019	0,003	0,008	0,001	3,91	4,50
10,27	0,039	0,014	0,032	0,011	3,28	3,66
10,37	0,037	0,014	0,021	0,011	3,38	3,67
10,48	0,015	0,022	0,023	0,017	3,57	3,48
10,97	0,051	0,040	0,047	0,033	3,10	3,22
12,31	0,096	0,094	0,094	0,077	2,76	2,88
13,21	0,141	0,157	0,128	0,131	2,64	2,66
14,32	0,176	0,180	0,164	0,150	2,56	2,63

Tabelle 21: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$  (0,1M) bei 25 °C und 1,013 bar

$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ [mmol/kg]	$E_{280\text{nm},\text{exp}}$	$E_{280\text{nm},\text{cal}}$	$p_{\text{SO}_2,\text{exp}}$ [kPa]	$p_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ [kPa]	$\text{pH}_{\text{exp}}$	$\text{pH}_{\text{cal}}$
1,78	0	0,003	0,001	0,002	3,36	3,39
3,43	0,008	0,010	0,011	0,009	3,07	3,11
5,12	0,015	0,023	0,020	0,020	2,89	2,94
6,60	0,043	0,038	0,037	0,033	2,77	2,84
8,02	0,063	0,055	0,051	0,049	2,70	2,75
9,60	0,085	0,078	0,074	0,068	2,61	2,68
11,03	0,110	0,101	0,096	0,089	2,57	2,62
12,19	0,130	0,122	0,116	0,107	2,52	2,58
13,78	0,170	0,153	0,145	0,134	2,47	2,53
14,77	0,201	0,173	0,165	0,153	2,44	2,50

Tabelle 22: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-künstliches Meerwasser}$  bei 25 °C und 1,013 bar

$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ [mmol/kg]	$E_{280\text{nm},\text{exp}}$	$E_{280\text{nm},\text{cal}}$	$p_{\text{SO}_2,\text{exp}}$ [kPa]	$p_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ [kPa]	$\text{pH}_{\text{exp}}$	$\text{pH}_{\text{cal}}$
1,55	0,008	0	0	0	6,02	6,24
3,14	0,020	0,008	0,007	0,005	2,98	3,30
4,61	0,043	0,035	0,020	0,021	2,57	2,85
5,92	0,072	0,067	0,045	0,042	2,40	2,66
7,27	0,113	0,108	0,065	0,067	2,28	2,53
8,54	0,153	0,154	0,091	0,095	2,19	2,44
9,68	0,210	0,199	0,124	0,124	2,12	2,37
10,85	0,255	0,249	0,156	0,155	2,08	2,31
12,04	0,287	0,304	0,183	0,190	2,02	2,26
13,07	0,349	0,355	0,220	0,221	1,97	2,22

Tabelle 23: System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-künstliche Meerwassersole bei 25 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO2,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO2,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO2,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
0,89	0,008	0	0	0	7,77	7,75
1,82	0,006	0	0	0	7,04	7,10
3,63	0	0	0	0	5,31	5,64
5,25	0,017	0,012	0,008	0,006	3,07	3,47
6,76	0,070	0,054	0,029	0,028	2,66	2,91
8,22	0,114	0,105	0,058	0,055	2,44	2,69
9,49	0,147	0,159	0,076	0,083	2,33	2,56
10,79	0,221	0,220	0,121	0,115	2,24	2,47
12,03	0,279	0,284	0,146	0,149	2,17	2,39
13,79	0,397	0,385	0,202	0,202	2,08	2,31

Tabelle 24: System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 50 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO2,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO2,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO2,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
1,23	0,022	0,012	0,025	0,026	3,02	2,98
2,11	0,030	0,031	0,072	0,067	2,81	2,78
2,89	0,078	0,052	0,125	0,111	2,68	2,67
3,59	0,104	0,074	0,182	0,158	2,60	2,59
4,33	0,126	0,099	0,238	0,212	2,53	2,53
5,17	0,151	0,131	0,285	0,278	2,47	2,47
6,08	0,181	0,166	0,330	0,353	2,44	2,42
7,03	0,211	0,206	0,376	0,439	2,39	2,37
7,91	0,247	0,244	0,420	0,519	2,37	2,34

Tabelle 25: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  (1M) bei 50 °C und 1,013 bar

$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ [mmol/kg]	$E_{280\text{nm},\text{exp}}$	$E_{280\text{nm},\text{cal}}$	$p_{\text{SO}_2,\text{exp}}$ [kPa]	$p_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ [kPa]	$\text{pH}_{\text{exp}}$	$\text{pH}_{\text{cal}}$
1,34	0,014	0,015	0,019	0,018	3,02	2,72
2,49	0,024	0,047	0,055	0,056	2,61	2,48
3,39	0,083	0,082	0,105	0,097	2,46	2,36
4,17	0,124	0,118	0,148	0,139	2,40	2,28
4,92	0,171	0,156	0,202	0,184	2,35	2,22
5,92	0,201	0,212	0,253	0,250	2,31	2,16
6,87	0,280	0,270	0,296	0,318	2,27	2,10
7,63	0,305	0,319	0,356	0,377	2,25	2,07
8,09	0,345	0,351	0,424	0,414	2,23	2,05

Tabelle 26: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$  (0,05M) bei 50 °C und 1,013 bar

$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ [mmol/kg]	$E_{280\text{nm},\text{exp}}$	$E_{280\text{nm},\text{cal}}$	$p_{\text{SO}_2,\text{exp}}$ [kPa]	$p_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ [kPa]	$\text{pH}_{\text{exp}}$	$\text{pH}_{\text{cal}}$
1,29	0,011	0,011	0,021	0,023	3,09	2,98
2,23	0,022	0,029	0,067	0,060	2,77	2,77
3,04	0,060	0,050	0,117	0,102	2,62	2,65
3,90	0,072	0,076	0,165	0,155	2,52	2,56
4,63	0,126	0,100	0,222	0,204	2,48	2,5
5,47	0,150	0,130	0,272	0,266	2,41	2,45
6,34	0,185	0,164	0,318	0,334	2,40	2,40
7,11	0,203	0,196	0,372	0,399	2,33	2,36
8,39	0,238	0,251	0,395	0,511	2,29	2,30

Tabelle 27: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  (0,05M) bei 50 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO<sub>2</sub>,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
1,31	0,014	0,011	0,021	0,020	2,88	2,94
2,39	0,035	0,034	0,056	0,059	2,58	2,71
3,34	0,072	0,060	0,100	0,106	2,54	2,58
4,16	0,096	0,087	0,151	0,153	2,44	2,50
4,99	0,131	0,118	0,201	0,207	2,37	2,44
5,82	0,146	0,151	0,253	0,265	2,29	2,39
6,70	0,188	0,188	0,298	0,331	2,28	2,34
7,75	0,204	0,237	0,334	0,416	2,22	2,29
8,39	0,259	0,267	0,399	0,469	2,22	2,26

Tabelle 28: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-MgCl}_2$  (0,12M) bei 50 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO<sub>2</sub>,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO<sub>2</sub>,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
1,30	0,009	0,010	0,022	0,021	2,95	2,99
2,29	0,031	0,029	0,064	0,057	2,73	2,77
3,03	0,051	0,048	0,104	0,093	2,61	2,66
3,90	0,075	0,073	0,163	0,143	2,53	2,57
4,62	0,100	0,096	0,215	0,188	2,45	2,51
5,32	0,127	0,122	0,270	0,237	2,37	2,46
5,91	0,154	0,144	0,334	0,280	2,32	2,42
6,59	0,182	0,171	0,394	0,332	2,29	2,39
7,14	0,239	0,193	0,499	0,376	2,31	2,36



Tabelle 29: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$  (0,01M) bei 50 °C und 1,013 bar

$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ [mmol/kg]	$E_{280\text{nm},\text{exp}}$	$E_{280\text{nm},\text{cal}}$	$p_{\text{SO}_2,\text{exp}}$ [kPa]	$p_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ [kPa]	$\text{pH}_{\text{exp}}$	$\text{pH}_{\text{cal}}$
0,49	0,005	0	0	0	9,01	8,68
2,15	0,005	0	0	0	8,38	8,04
3,79	0,004	0	0	0	7,90	7,59
5,50	0,003	0	0	0	7,44	7,16
7,14	0,002	0	0	0	6,90	6,75
8,95	0,006	0	0	0	6,36	6,16
10,07	0,009	0,005	0	0,009	5,50	4,38
10,28	0,014	0,013	0,018	0,027	4,21	3,91
10,69	0,041	0,032	0,089	0,066	3,44	3,53
11,51	0,083	0,069	0,157	0,145	3,24	3,20
11,96	0,109	0,090	0,214	0,190	3,09	3,09

Tabelle 30: System  $\text{N}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$  (0,1M) bei 50 °C und 1,013 bar

$m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ [mmol/kg]	$E_{280\text{nm},\text{exp}}$	$E_{280\text{nm},\text{cal}}$	$p_{\text{SO}_2,\text{exp}}$ [kPa]	$p_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ [kPa]	$\text{pH}_{\text{exp}}$	$\text{pH}_{\text{cal}}$
1,58	0,010	0,002	0,006	0,005	3,60	3,67
3,04	0,015	0,008	0,020	0,018	3,36	3,39
4,35	0,017	0,016	0,040	0,036	3,19	3,24
5,56	0,033	0,026	0,065	0,059	3,12	3,13
6,84	0,053	0,039	0,093	0,087	3,01	3,04
7,90	0,064	0,051	0,130	0,115	2,96	2,98
8,97	0,086	0,065	0,163	0,146	2,87	2,93
10,24	0,109	0,083	0,200	0,188	2,86	2,88
11,13	0,127	0,097	0,238	0,219	2,80	2,84

## 7 - Anhang

Tabelle 31: System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-künstliches Meerwasser bei 50 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO2,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO2,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO2,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
0,49	0,008	0	0,008	0	7,55	7,86
2,41	0,010	0	0,004	0	4,57	4,61
3,61	0,020	0,018	0,034	0,026	2,87	3,27
4,81	0,029	0,045	0,067	0,066	2,76	2,98
5,73	0,065	0,071	0,117	0,104	2,72	2,85
6,86	0,094	0,109	0,154	0,160	2,20	2,73
7,73	0,128	0,144	0,205	0,212	2,49	2,65
8,76	0,159	0,183	0,251	0,270	2,08	2,59
10,85	0,238	0,280	0,331	0,413	2,39	2,48

Tabelle 32: System N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-künstliche Meerwassersole bei 50 °C und 1,013 bar

<b>m<sub>SO2,tot</sub></b> <b>[mmol/kg]</b>	<b>E<sub>280nm,exp</sub></b>	<b>E<sub>280nm,cal</sub></b>	<b>p<sub>SO2,exp</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>p<sub>SO2,cal</sub></b> <b>[kPa]</b>	<b>pH<sub>exp</sub></b>	<b>pH<sub>cal</sub></b>
0,88	0,009	0	0	0	7,80	7,87
1,65	0	0	0,003	0	7,34	7,35
3,36	0,015	0	0	0	5,41	5,90
4,86	0,003	0,004	0,012	0,004	3,65	4,16
5,89	0,038	0,030	0,055	0,036	3,04	3,36
6,82	0,070	0,060	0,099	0,071	2,89	3,11
7,51	0,117	0,086	0,151	0,102	2,76	2,99
8,47	0,148	0,125	0,197	0,150	2,65	2,87
9,30	0,192	0,163	0,254	0,196	2,58	2,78
10,24	0,237	0,210	0,296	0,252	2,52	2,71

## 7.2 Extinktionskoeffizienten verschiedener Schwefelspezies

Tabelle 33: Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Schwefel(IV) Spezies zwischen 322 und 200 nm bei 25 °C

$\lambda$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon$	$\Delta\epsilon$
[nm]	(SO <sub>2</sub> )	(SO <sub>2</sub> )	(SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup> )	(SO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup> )	(HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	(HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
322			15.5	6.5				
321			60.7	18.5				
320			90.9	27.5				
319			150.1	9.2				
318			173.9	28.4				
317			227.3	37.7				
316			257.5	32.6				
315			269.8	29.1				
314	9.0	2.7	368.8	33.4				
313	21.4	2.6	434.0	21.8				
312	23.0	3.1	451.9	26.1				
311	26.8	2.6	518.6	26.5				
310	32.2	2.9	579.6	26.5				
309	46.1	3.7	686.5	23.9				
308	55.6	3.1	753.0	33.1				
307	56.0	2.9	886.8	29.0				
306	70.4	2.6	1000.5	22.4				
305	83.1	3.9	1093.9	34.5				
304	88.7	3.7	1228.6	24.3				
303	100.4	2.4	1415.8	38.0				
302	111.7	2.6	1524.1	33.6				

<b>301</b>	126.1	4.0	1757.8	41.2		
<b>300</b>	140.5	4.4	1828.9	31.9		
<b>299</b>	162.0	3.9	1955.6	44.8		
<b>298</b>	174.9	3.6	2186.4	35.3		
<b>297</b>	193.4	3.7	2274.7	44.4		
<b>296</b>	213.7	5.3	2448.6	43.5		
<b>295</b>	234.3	3.8	2553.0	40.9		
<b>294</b>	245.3	6.0	2703.6	44.9		
<b>293</b>	268.6	3.8	2783.3	54.6		
<b>292</b>	280.9	3.3	2883.1	52.9		
<b>291</b>	301.9	4.1	2985.5	29.5		
<b>290</b>	318.3	1.4	3089.6	34.1		
<b>289</b>	337.0	2.8	3151.4	53.6		
<b>288</b>	354.9	2.2	3123.51	41.0		
<b>287</b>	374.4	3.9	3195.3	49.2		
<b>286</b>	390.8	3.2	3257.3	36.5		
<b>285</b>	398.1	2.5	3311.5	60.4		
<b>284</b>	414.6	4.9	3295.7	63.4		
<b>283</b>	428.4	2.7	3224.1	56.4		
<b>282</b>	433.9	3.5	3176.6	53.4		
<b>281</b>	442.8	3.3	3228.7	60.0		
<b>280</b>	456.2	4.0	3064.8	51.5		
<b>279</b>	457.6	2.7	3041.4	50.6		
<b>278</b>	460.5	3.9	2917.6	49.2		
<b>277</b>	468.5	3.5	2851.0	42.6		

<b>276</b>	470.7	5.4	2798.1	54.6		
<b>275</b>	465.9	3.3	2730.4	68.2		
<b>274</b>	462.6	3.4	2635.8	38.2		
<b>273</b>	457.4	2.8	2507.4	58.6		
<b>272</b>	447.5	4.4	2383.5	55.6		
<b>271</b>	444.0	2.9	2296.6	49.9		
<b>270</b>	438.2	3.6	2124.4	45.4		
<b>269</b>	423.8	4.3	2094.4	52.2		
<b>268</b>	409.2	5.9	1992.9	42.3		
<b>267</b>	398.6	4.1	1826.8	61.5		
<b>266</b>	383.6	4.7	1721.2	45.1		
<b>265</b>	369.2	4.2	1670.6	40.0		
<b>264</b>	347.6	4.5	1497.5	55.0		
<b>263</b>	337.2	2.8	1444.2	45.6		
<b>262</b>	313.4	3.8	1426.2	47.8		
<b>261</b>	299.8	4.0	1292.2	35.2		
<b>260</b>	294.9	2.0	1263.8	38.2		
<b>259</b>	271.5	4.3	1194.2	26.6		
<b>258</b>	259.0	3.7	1178.2	47.0		
<b>257</b>	237.0	2.4	1089.6	34.5		
<b>256</b>	226.3	4.3	1055.8	31.7	6.8	10.6
<b>255</b>	210.6	3.3	1034.9	39.5	15.6	13.4
<b>254</b>	185.7	4.5	1066.6	43.2	18.5	12.7
<b>253</b>	173.5	2.2	1143.0	43.3	28.7	8.4
<b>252</b>	168.0	3.7	1127.6	26.1	38.0	13.6

<b>251</b>	152.3	5.7	1122.6	28.3		43.4	10.8
<b>250</b>	141.0	3.8	1130.5	32.8		57.4	14.7
<b>249</b>	129.7	3.2	1153.3	25.5		54.9	16.9
<b>248</b>	119.0	3.8	1267.1	54.0		55.2	8.3
<b>247</b>	106.0	3.6	1357.8	28.5		52.9	10.1
<b>246</b>	101.7	3.5	1346.6	39.9		61.5	6.1
<b>245</b>	89.9	4.0	1513.1	34.1		69.5	10.3
<b>244</b>	77.2	3.6	1612.4	37.5		96.3	16.6
<b>243</b>	71.7	2.5	1759.8	29.2		108.5	13.6
<b>242</b>	69.2	5.0	1873.1	36.9		120.0	10.0
<b>241</b>	60.0	3.5	2011.4	41.5		149.0	15.5
<b>240</b>	53.4	4.8	2217.4	36.6		170.6	6.3
<b>239</b>	54.6	2.7	2321.5	40.4		195.1	6.7
<b>238</b>	51.4	4.4	2471.5	49.4		210.0	12.6
<b>237</b>	52.1	2.6	2659.4	39.7		247.1	12.8
<b>236</b>	51.9	3.0	2801.4	39.1		268.2	12.4
<b>235</b>	51.9	3.0	2965.2	59.5		330.3	15.3
<b>234</b>	50.6	3.0	3180.5	49.2		359.7	7.8
<b>233</b>	54.7	3.2	3374.5	46.5		390.4	13.3
<b>232</b>	65.4	3.6	3542.2	53.7		433.5	12.0
<b>231</b>	67.8	2.3	3756.6	35.1		489.9	14.8
<b>230</b>	89.2	3.5	3914.8	48.8		545.8	12.3
<b>229</b>	103.0	4.1	4012.5	68.6		593.2	15.4
<b>228</b>	123.5	2.1	4246.6	48.5		677.1	14.8
<b>227</b>	149.8	2.1	4397.6	49.4		742.8	16.0

<b>226</b>	164.2	2.4	4458.2	47.1	8.1	2.2	828.8	17.6
<b>225</b>	192.7	2.8	4567.0	52.5	12.0	2.0	918.7	18.5
<b>224</b>	226.6	3.8	4660.4	66.8	14.5	1.4	1017.5	18.0
<b>223</b>	282.3	3.3	4788.2	69.0	16.2	1.2	1119.0	20.7
<b>222</b>	323.2	3.2	4903.9	71.4	19.1	0.9	1215.3	23.7
<b>221</b>	379.3	3.5	4952.5	70.5	23.4	1.7	1329.0	22.4
<b>220</b>	451.3	3.4	5029.2	75.6	26.6	1.8	1443.4	26.0
<b>219</b>	525.1	4.1	5138.8	86.8	30.1	1.2	1574.2	24.1
<b>218</b>	598.0	6.3	5152.9	80.5	39.2	1.7	1688.1	24.3
<b>217</b>	683.2	6.7	5177.8	96.0	46.1	1.9	1835.1	28.4
<b>216</b>	786.7	6.1	5186.3	100.3	57.4	1.5	1968.4	32.2
<b>215</b>	901.0	6.6	5198.6	111.0	71.1	1.6	2137.3	31.5
<b>214</b>	1001.9	8.3	5171.5	131.5	88.9	1.1	2292.7	30.5
<b>213</b>	1128.7	10.3	5210.1	146.3	113.3	1.4	2440.0	37.0
<b>212</b>	1224.2	8.7	5119.5	159.6	145.3	2.0	2623.1	38.9
<b>211</b>	1331.9	13.9	5355.3	191.1	184.5	2.7	2771.4	38.6
<b>210</b>	1475.7	14.4	5078.3	211.8	233.6	2.8	2947.7	40.0
<b>209</b>	1604.1	20.2			291.5	2.7	3100.3	45.4
<b>208</b>	1720.8	26.0			374.0	4.0	3253.2	48.0
<b>207</b>	1853.4	29.6			474.2	3.7	3436.7	52.7
<b>206</b>	2001.9	40.6			585.9	4.58	3559.4	57.0
<b>205</b>	2136.6	67.8			718.8	4.	3716.02	58.0
<b>204</b>					876.6	4.8	3830.6	59.5
<b>203</b>					1068.4	4.9	3946.0	62.7
<b>202</b>					1264.7	8.0	4011.8	82.5

## 7 - Anhang

---

<b>201</b>			1436.6	19.0	4084.6	88.9
<b>200</b>			1626.5	36.7	4167.1	103.0

---



## 8. Literatur

- [1] M. Schultes, *Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich ; mit 23 Tabellen*, Luftreinigung, Anwendung, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hongkong, London, Mailand, Paris, Santa Clara, Singapur, Tokio **1996**.
- [2] G. Baumbach, *Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen ; Meßtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*, 3rd ed., Springer, Berlin [u.a.] **1994**.
- [3] W. Kaminsky, *Chemie Ingenieur Technik* **1983**, 55 (9), 667.
- [4] M. Luckas, B. Heiting, *PowerPlant Chemistry* **2000**, 2000 (2), 123.
- [5] K. Oikawa, C. Yongsiri, K. Takeda, T. Harimoto, *Environ. Prog.* **2003**, 22 (1), 67.
- [6] F. Vidal Barrero, P. Ollero, A. L. Villanueva Perales, A. Gómez-Barea, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (24), 9393.
- [7] A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, J.-M. Wie, *Desalination* **2008**, 221 (1-3), 47.
- [8] S. Lattemann, T. Höpner, *Desalination* **2008**, 220 (1-3), 1.
- [9] S. Wilhelm, *Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik*, 7th ed., VDI-Buch, Springer, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [10] A. H. Abdulsattar, S. Sridhar, L. A. Bromley, *AIChE J.* **1977**, 23 (1), 62.
- [11] L. A. Bromley, S. M. Read, *Research Projekt*, 1970, 15 (Zitiert in [12]).
- [12] L. A. Bromley, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1972**, 4 (5), 669.
- [13] A. E. Rabe, J. F. Harris, *J. Chem. Eng. Data* **1963**, 8 (3), 333.
- [14] A. Douabul, J. Riley, *J. Chem. Eng. Data* **1979**, 24 (4), 274.
- [15] G. Al-Enezi, Ettouney, H. El-Dessouky, N. Fawzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (5), 1434.
- [16] A. Andreasen, S. Mayer, *Energy Fuels* **2007**, 21 (6), 3274.
- [17] C. W. Davies, *J. Chem. Soc.* **1938**, 2093.
- [18] J. Rodríguez-Sevilla, M. Álvarez, M. C. Díaz, M. C. Marrero, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49 (6), 1710.
- [19] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77 (2), 268.
- [20] K. S. Pitzer, *J Solution Chem* **1975**, 4 (3), 249.
- [21] K. S. Pitzer, *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton **1991**.
- [22] K. S. Pitzer, J. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96 (18), 5701.
- [23] K. S. Pitzer, G. Mayorga, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77 (19), 2300.
- [24] K. S. Pitzer, G. Mayorga, *J Solution Chem* **1974**, 3 (7), 539.
- [25] S. Weisenberger, A. Schumpe, *AIChE J.* **1996**, 42 (1), 298.

- [26] R. M. Golding, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3711.
- [27] A. Huss, C. A. Eckert, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81 (24), 2268.
- [28] E. Hayon, A. Treinin, J. Wilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (1), 47.
- [29] K. Zimmermann, C. Pasel, M. Luckas, J. Herbell, *Chemie Ingenieur Technik* **2008**, 80 (7), 987.
- [30] *Thermodynamik der Elektrolytlösungen: Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2001**.
- [31] G. M. Hale, M. R. Query, *Applied optics* **1973**, 12 (3), 555.
- [32] M. Hesse, S. Bienz, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 114 Tabellen*, 8th ed., Thieme, Stuttgart [u.a.] **2012**.
- [33] J. B. Lambert, *Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 2nd ed., Pearson Studium - Chemie, Pearson Studium ein Imprint von Pearson Deutschland, München **2012**.
- [34] Y. Hamada, A. J. Merer, *Can. J. Phys.* **1975**, 53 (23), 2555.
- [35] J. Krissmann, *Komplexe Phasen- und Reaktionsgleichgewichte bei der nassen Rauchgasreinigung*, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik, Vol. 598, VDI Verl., Düsseldorf **1999**.
- [36] W. Gottwald, K. H. Heinrich, *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*, Die Praxis der instrumentellen Analytik, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.] **1998**.
- [37] P. Debye, E. Hückel, *Physikalische Zeitschrift* **1923**, 24, 185.
- [38] E. Hückel, in *Ergebnisse der exakten naturwissenschaften*, Vol. 3, Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **1924**.
- [39] K. Zimmermann, *Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässrigen Elektrolytlösungen bei höheren Ionenstärken*, 1st ed., Ingenieurwissenschaften, Verl. Dr. Hut, München **2009**.
- [40] D. D. Wagman, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in S1 units*, Published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, Washington, D.C **1982**.
- [41] J. A. Nelder, R. Mead, *The Computer Journal* **1965**, 7 (4), 308.
- [42] M. Grabe, *Grundriss der Generalisierten Gauß'schen Fehlerrechnung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2011**.
- [43] Treyer, Oscar A. G, *Business Statistik: Anwendungsorientierte Theorie mit Beispielen, Aufgaben mit kommentierten Lösungen, Glossar, Formelsammlung und Fachwörter Deutsch - Englisch - Deutsch ; [ein Lehrmittel für angehende Bankfachleute, Wirtschaftsprüfer und Finanzexperten sowie Praktiker]*, 1st ed., Bankenwesen, Compendio, Zürich **2003**.
- [44] G. M. Rosenblatt, *AIChE J.* **1981**, 27 (4), 619.

- [45] W. V. Steele, *Waste and Simulant Precipitation Issues* **2000**.
- [46] A. Clarke, *Atmospheric Environment (1967)* **1981**, 15 (9), 1591.
- [47] A. Clarke, M. Radojevic, *Atmospheric Environment (1967)* **1983**, 17 (3), 617.
- [48] R. E. Connick, Y.-X. Zhang, *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (16), 4613.
- [49] R. E. Connick et al., *Inorg. Chem.* **1995**, 34 (18), 4543.
- [50] A. T. Kuhn, M. S. Chana, G. H. Kelsall, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1983**, 33 (8), 406.