



In dem durchgeführten Forschungsvorhaben zur "Experimentellen Untersuchung komplexer Rauchgas/Wasser-Systeme" wurde in einer Laboranlage unter definierten Randbedingungen das Absorptionsverhalten von Schwefeldioxid in wäßrigen Lösungen sowie das Verhalten von Quecksilber bei der nassen Rauchgasreinigung vermessen. Dabei wurden die spektralphotometrischen Konzentrationsmessungen im UV-Bereich simultan in der Gas- und Flüssigphase vorgenommen. Diese *in situ*-Analyse ermöglicht Konzentrationsmessungen ohne Probenahme und vermeidet dadurch Meßfehler, die durch das Handling der Proben entstehen können. Diese Art der Konzentrationsmessung hat sich als sehr genau erwiesen und erlaubt bei den Quecksilbersystemen die zuverlässige Messung des Partialdruckes im Bereich von 10^{-3} Pa.

Neben dem Nachweis der Genauigkeit des Meßverfahrens wurden in Stoffsystemen, die typisch für die nasse Rauchgasreinigung sind, wichtige Meßdaten zum Phasen- und Reaktionsgleichgewicht gewonnen und mit den Berechnungen eines thermodynamischen Modells verglichen. Ausgehend von dem binären System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Hinzunahme jeweils eines starken Elektrolyten (H_2SO_4 , HCl , CaCl_2) auf die ternären Systeme erweitert. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Modellierung der zur Beschreibung dieser Gleichgewichte wichtigen Aktivitätskoeffizienten mit einem Ansatz von Pitzer in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen und zuverlässigen Literaturdaten steht. Die Beschränkung auf binäre Parameter in diesem Modell erlaubt die erweiterte Anwendung auf Vielstoffsysteme, ohne erneut an Meßdaten anpassen zu müssen. Dies wurde exemplarisch an einem quaternären System gezeigt.

Bei der Untersuchung des Verhaltens von Quecksilber konnte in guter Übereinstimmung mit den Modellberechnungen gezeigt werden, daß die Reduktion von Quecksilber(II)chlorid HgCl_2 in wäßrigen SO_2 - HCl -Lösungen nicht vom pH-Wert abhängt. Zum Nachweis wurde der Partialdruck des metallischen Quecksilbers im Phasen- und Reaktionsgleichgewicht bei $\text{SO}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ jeweils für eine 0,001 bzw. 0,1 molare HCl -Lösung gemessen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

In dem durchgeführten Forschungsvorhaben zur "Experimentellen Untersuchung komplexer Rauchgas/Wasser-Systeme" wurde in einer Laboranlage unter definierten Randbedingungen das Absorptionsverhalten von Schwefeldioxid in wässrigen Lösungen sowie das Verhalten von Quecksilber bei der nassen Rauchgasreinigung vermessen. Dabei wurden die spektralphotometrischen Konzentrationsmessungen im UV-Bereich simultan in der Gas- und Flüssigphase vorgenommen. Diese *in situ*-Analyse ermöglicht Konzentrationsmessungen ohne Probenahme und vermeidet dadurch Meßfehler, die durch das Handling der Proben entstehen können. Diese Art der Konzentrationsmessung hat sich als sehr genau erwiesen und erlaubt bei den Quecksilbersystemen die zuverlässige Messung des Partialdruckes im Bereich von 10^{-5} Pa.

Neben dem Nachweis der Genauigkeit des Meßverfahrens wurden in Stoffsystemen, die typisch für die nasse Rauchgasreinigung sind, wichtige Meßdaten zum Phasen- und Reaktionsgleichgewicht gewonnen und mit den Berechnungen eines thermodynamischen Modells verglichen. Ausgehend von dem binären System $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Hinzunahme jeweils eines starken Elektrolyten (H_2SO_4 , HCl , CaCl_2) auf die ternären Systeme erweitert. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Modellierung der zur Beschreibung dieser Gleichgewichte wichtigen Aktivitätskoeffizienten mit einem Ansatz von Pitzer in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen und zuverlässigen Literaturdaten steht. Die Beschränkung auf binäre Parameter in diesem Modell erlaubt die erweiterte Anwendung auf Vielstoffsysteme, ohne erneut an Meßdaten anpassen zu müssen. Dies wurde exemplarisch an einem quaternären System gezeigt.

Bei der Untersuchung des Verhaltens von Quecksilber konnte in guter Übereinstimmung mit den Modellberechnungen gezeigt werden, daß die Reduktion von Quecksilber(II)chlorid HgCl_2 in wässrigen SO_2 - HCl -Lösungen nicht vom pH-Wert abhängt. Zum Nachweis wurde der Partialdruck des metallischen Quecksilbers im Phasen- und Reaktionsgleichgewicht bei $\text{SO}_2+\text{HgCl}_2+\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ jeweils für eine 0,001 bzw. 0,1 molare HCl -Lösung gemessen.



Sachbericht: Experimentelle Untersuchung komplexer Rauchgas/
Wasser-Systeme

AiF- Vorhaben-Nr.: 10415 N

Berichtszeitraum: 01.10.1995 - 30.09.1997

Zusammenfassung

Der vorliegende Abschlußbericht zum AiF-Forschungsvorhaben "Experimentelle Untersuchung komplexer Rauchgas/Wasser-Systeme" beschreibt die experimentellen Arbeiten an der Laboranlage sowie die Auswertung der Versuchsergebnisse. Wesentliche Teile der Arbeiten am Versuchsstand wurden durchgeführt in enger Kooperation mit dem Fachgebiet Thermodynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, in dessen Räumen die Laboranlage aufgebaut ist. Ein Teil der Probenanalytik zur Quecksilberbestimmung wurde mit Hilfe der im Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik (IUTA) e.V. vorhandenen Meßgeräte zur AAS-Analyse mittels Kaltdampf-Technik durchgeführt.

Die Laboranlage, die bereits zu Beginn des Forschungsvorhabens in wesentlichen Teilen aufgebaut und betriebsbereit gewesen ist und daher nicht aus Mitteln des Forschungsvorhabens beschafft werden mußte, konnte im Verlauf der Untersuchungen stetig verbessert werden. Insgesamt haben sich sowohl die eingesetzten Meßverfahren und Apparate als auch die Auswertemethoden sehr gut bewährt, so daß die Anlage nunmehr einen hohen Entwicklungsstand aufweist.

Zu Beginn des Forschungsvorhabens, in dem gemäß Antragstellung einerseits die Sulfatbildung in stark sauren wäßrigen Lösungen und andererseits die Untersuchung des Absorptions- und Lösungsverhaltens von Quecksilberverbindungen in Anwesenheit von Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff und Sauerstoff im Vordergrund standen, wurde zum Thema Sulfatbildung eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt, um den Stand der Forschung zu dokumentieren. Bei dieser Literaturrecherche wurde

festgestellt, daß für eine sinnvolle Aufarbeitung dieses überaus komplexen Themas eine weitergehende Modellbildung erforderlich gewesen wäre, die zum Zeitpunkt der Antragstellung nicht vorgesehen war. Da die übrigen experimentellen Arbeiten bei dem hohen Anspruch an die Genauigkeit der Meßergebnisse relativ zeitaufwendig waren, konnten die ursprünglich vorgesehenen Untersuchungen zur Sulfatbildung nicht im beabsichtigten Umfang durchgeführt werden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Literaturstudie werden in diesem Bericht dargestellt.

Die experimentellen Arbeiten an der Laboranlage wurden aufgenommen mit einer Erprobungsphase. Für diese Testphase wurde das System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ausgewählt, da es hierfür genaue Vergleichswerte in der Literatur gibt. Die Ergebnisse dieser ersten Messungen bei der Standardtemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ haben eine sehr gute Konsistenz und Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Gleichgewichtsdaten sowie deren gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten gezeigt. Da die Anlage vollständig in einem thermostatisierten Wärmeschrank untergebracht ist, konnten im Anschluß an diese Erprobungsphase Messungen im Temperaturbereich bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen und mit Literaturdaten verglichen werden, soweit solche Vergleichswerte vorhanden sind. Auch bei diesen erhöhten Temperaturen, die typisch für die Betriebszustände in der nassen Rauchgasreinigung sind, ergibt sich eine Übereinstimmung mit zuverlässigen Vergleichsdaten. Die apparative Ausstattung der Meßtechnik wurde in diesem Stadium erweitert um eine optische Eintauchsonde in das Reaktionsgefäß. Diese Sonde erlaubt über das angeschlossene UV-VIS Spektrophotometer eine *in-situ*-Analyse der flüssigen Phase auf molekular gelöstes Schwefeldioxid SO_2 und stellt im Vergleich zur ursprünglichen Ausführung eine deutliche Verbesserung der Probenanalytik dar.

Die Meßwerte in diesem Temperaturbereich konnten mit sehr guter Genauigkeit durch ein thermodynamisches Modell beschrieben werden. Dieses Modell, das die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse von Schwefeldioxid in Termen der Aktivitätskoeffizienten nach der Debye-Hückel-Theorie beschreibt, gestattet bei Anpassung eines einzigen freien Parameters an die Partialdruckmessungen bei Standardtemperatur die zuverlässige Vorausberechnung des konzentrations- und temperaturabhängigen Gleichgewichts im gesamten Meßbereich. Dabei konnte die in der Literatur vorhandene Unsicherheit über den Wert der Gleichgewichtskonstanten bei Standardtemperatur beseitigt und der Wert von 0,0139 bestätigt werden.

Ausgehend von diesem binären Referenzsystem wurden durch Hinzunahme jeweils einer weiteren Komponente die ternären Systeme

- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{SO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

sowie das quaternäre System

- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$

ebenfalls bei Standardtemperatur vermessen und die Ergebnisse in Form eines thermodynamischen Modells formuliert. Die Untersuchung des thermodynamischen Gleichgewichts beim ternären Stoffsystem $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ist als sinnvolle Voruntersuchung zum Studium der Sulfatbildung in sauren Lösungen anzusehen. Auch im Gleichgewichtszustand existieren widersprüchliche Datensätze in der Literatur, die mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse einem ausführlichen Konsistenztest unterzogen wurden.

Um eine Extrapolationsfähigkeit der ermittelten Meßwerte zu erhalten und die Übertragung der untersuchten Effekte auf technische Anlagen zu ermöglichen, wurde ein physikochemisches Modell formuliert. Die Beschreibung des kombinierten Phasen- und Reaktionsgleichgewichts erfolgt auf Basis der Aktivitäten. Für die gelösten Komponenten wird dabei der Referenzzustand der "ideal verdünnten einmolalen Lösung" gewählt. Besondere Sorgfalt wurde auf die Modellierung der Aktivitätskoeffizienten gelegt, die mit Hilfe eines modifizierten Pitzer-Ansatzes erfolgt. Durch die ausschließlichen Verwendung binärer Wechselwirkungsparameter, die aus Literaturdaten für starke Elektrolyte verfügbar sind, ist eine Übertragung auf komplexe Multikomponentensysteme ohne weitere Anpassungen möglich. Das Gleichgewicht im Stoffsystem $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ konnte auf diese Weise in sehr guter Genauigkeit auch für unterschiedliche Konzentrationsbereiche und Temperaturen beschrieben werden.

Entsprechend dem vorgegebenen Meßprogramm wurde das komplexe Gleichgewicht im Stoffsystem $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ experimentell untersucht und theoretisch modelliert.

Dabei wurden interessante Effekte beim Absorptionsverhalten von Schwefeldioxid festgestellt. Mit steigender Konzentration an Chlorwasserstoff HCl (1 M HCl) wurde trotz der stärkeren Acidität und des geringeren Dissoziationsgrades ein geringer Abfall des SO_2 -Partialdruckes beobachtet. Außerdem verändert sich mit zunehmendem HCl-Gehalt das UV-Spektrum in der wässrigen Lösung. Um diese Besonderheit näher zu untersuchen wurde auch das thermodynamische Gleichgewicht bei der Absorption von Schwefeldioxid in wässrigen CaCl_2 -Lösungen vermessen. Durch einen Vergleich der Spektrenveränderung in beiden Stoffsystemen wurden signifikante Ähnlichkeiten festgestellt. Hierbei wurde die Methode der Hauptkomponentenanalyse (PCA) für die Spektrenmatrix eingesetzt.

Die beobachteten Effekte lassen sich interpretieren mit der Annahme einer Komplexbildung zwischen molekular gelöstem Schwefeldioxid und freien Chloridionen in der Form $\text{SO}_2 \text{Cl}^-(\text{aq})$. Die Gleichgewichtskonstante dieser Komplexbildung wurde an die experimentellen Ergebnisse angepaßt und gezeigt, daß hierdurch eine Extrapolation dieser Ergebnisse auf komplexe Systeme ohne weitere Anpassung möglich ist. Zur Überprüfung wurden einige exemplarische Messungen am quaternären System $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei Standardtemperatur durchgeführt.

Zur Untersuchung des Lösungsverhaltens von Quecksilber wurde bei der für Rauchgasreinigungsanlagen typischen Temperatur von 50°C die Absorption von Quecksilber in einer wässrigen SO_2 -HCl-Lösung gemessen. Dabei zeigt sich in Übereinstimmung mit dem dafür entwickelten thermodynamischen Modell, daß bei Anwesenheit von Schwefeldioxid das als Quecksilber(II)chlorid eingebrachte Quecksilber vollständig zu elementarem Quecksilber reduziert wird, das wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in die Gasphase entweicht. Die in anderen Untersuchungen gefundene Abhängigkeit dieses Vorganges vom pH-Wert konnte nicht bestätigt werden und ist vermutlich auf Hemmungen der Kinetik und/oder des Stoffübergang zurückzuführen. Die eingesetzte Meßtechnik erlaubt eine zuverlässige Messung des Partialdruckes von Quecksilber in der Gasphase, der hier bei rund 10^{-9} Pa lag.

Die Ergebnisse der Arbeiten in diesem Forschungsprojekt mit Bearbeitungsstand An-



fang Februar 1997 wurden dem projektbegleitendem Ausschuß¹ in seiner ersten Sitzung am 13. Februar 1997 vorgestellt. Ein Protokoll dieser Sitzung ist dem Bericht beigelegt.

Veröffentlichungen

IUTA-Aktuell (1/96, 1/97)

IUTA-Tätigkeitsberichte (1995, 1996, 1997 in Vorbereitung)

Chemie Ingenieur Technik, in Vorbereitung

¹ Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses sind die Herren Dr. Pieper (Deutsche Babcock Anlagenbau GmbH, Oberhausen), Dr.-Ing. Fey (Steinmüller GmbH, Gummersbach) und Dipl.-Phys. Igel (IKS-Optoelektronik Meßgeräte GmbH, Duisburg).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Sulfatbildung in sauren Lösungen	2
2.1	Unkatalysierte Oxidation von 4-wertigem Schwefel S(IV)	3
2.2	Katalysierte Sulfatbildung	4
2.2.1	Kinetik der katalysierten Oxidation von 4-wertigem Schwefel S(IV)	4
2.2.2	Katalytische Aktivität von Ionen der Übergangsmetalle	7
2.2.3	Reaktionsordnung als Funktion der Katalysatorkonzentration	8
2.2.4	Reaktionsrate als Funktion der S(IV)-Konzentration	9
2.2.5	Reaktionsrate als Funktion von $[O_2]$	10
2.2.6	Reaktionsmechanismus der Mn-Katalyse bei niedrigen pH-Werten	11
2.2.7	Reaktionsmechanismus der Fe-Katalyse bei niedrigen pH-Werten	11
2.2.8	Einfluß von Inhibitoren bei der katalysierten Reaktion	13
	Anhang 2.A	15
	Anhang 2.B	16
	Literatur zu Kapitel 2	17
3	Versuchsaufbau und -durchführung	20
3.1	Aufbau der Laboranlage	20
3.2	Meßtechnik	22
3.3	Versuchsdurchführung	24
3.4	Versuchsauswertung	26
	Literatur zu Kapitel 3	30
4	Thermodynamische Modellierung	31
4.1	Allgemeine Beziehungen	31
4.2	Aktivitätskoeffizientenmodelle	33
4.2.1	Aktivitätskoeffizienten nach der Debye-Hückel-Theorie	33
4.2.2	Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer	34
4.2.3	Weitere Aktivitätskoeffizientenmodelle	35
4.3	Berechnung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte	36

Literatur zu Kapitel 4	36
5 Ergebnisse	38
5.1 Wahl des Aktivitätskoeffizientenmodells	38
5.2 Experimentelle Ergebnisse	41
5.2.1 Das binäre System Schwefeldioxid + Wasser	41
5.2.2 Die ternären Systeme von $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 , HCl und CaCl_2	48
5.2.3 Absorptions- und Lösungsverhalten von Quecksilber	58
Literatur zu Kapitel 5	62

1 Einleitung

Die Rauchgasreinigung fossil befeuerter Kraftwerke und sonstiger Verbrennungsanlagen unterliegt einer ständigen Verschärfung der Emissionsgrenzwerte durch den Gesetzgeber. Dies hat in der Vergangenheit seitens der Hersteller und Betreiber solcher Anlagen zu einer oftmals unsystematischen Suche nach Verbesserungsmöglichkeiten geführt, um die vorgegebenen Grenzwerte einhalten und die zu erwartenden Verschärfungen antizipieren zu können. Der Grund für die verschiedentlich unerwartet auftretenden Schwierigkeiten bei der praktischen Ausführung in der Verfahrenstechnik der Anlagen war und ist, daß die zugrunde liegenden maßgeblichen physikochemischen Prozesse, insbesondere im Bereich spezieller Schadstoffe wie Quecksilber, noch weitgehend ungeklärt sind. Oftmals fehlen selbst elementare experimentelle Basisinformationen und Modelle, um die Auswirkung von Verfahrensänderungen abschätzen zu können, oder aber die Laborversuche bzw. Untersuchungen an bestehenden Anlagen liefern häufig widersprüchliche Ergebnisse.

In dem durchgeführten Forschungsvorhaben bestand die Aufgabenstellung einerseits darin, in Laborexperimenten unter eindeutig definierten Bedingungen hochgenaue Meßwerte zu erarbeiten, andererseits die eingesetzte Meßtechnik der kontinuierlichen absorptionsspektrometrischen Gasanalyse zu erproben und weiterzuentwickeln. Die im Labor experimentell ermittelten Daten stellen die unverzichtbare Grundlage für eine systematische Optimierung von Rauchgasreinigungsverfahren dar. Der Bedarf an solchen hochgenauen Meßwerten ist evident und wurde auch von den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses als eines der wünschenswerten Ergebnisse solcher Forschungsvorhaben genannt. Mit Hilfe dieser Daten können unter Verwendung geeigneter thermodynamischer Modelle neue Verfahrensvarianten auf dem Computer entwickelt werden.

Daneben kommt der Weiterentwicklung und Erprobung der eingesetzten Meßtechnik eine eigene wirtschaftliche Bedeutung zu. Die experimentelle Bestimmung der in den Rauchgasen enthaltenen Schadstoffgehalte erfolgt heute vorwiegend durch Probenahme und anschließende Analyse in verschiedenen stoffspezifischen Analysatoren. Diese Art der Probenahme ist wegen der häufig vorgeschalteten Kondensationsstufe und der dadurch möglichen Veränderung der Probenzusammensetzung grundsätzlich sehr problematisch. Außerdem sind die eingesetzten Einzelkomponenten-Meßgeräte empfindlich gegen Quereinflüsse aus der Schadstoffmatrix und bedienungsintensiv. Demgegenüber wird bei der hier vorgenommenen Messung komplexer Absorptionsgleichgewichte eine Meßtechnik eingesetzt, die über spektralphotometrische Messung im UV-Bereich eine simultane *in-situ* - Analyse in Gas und Flüssigkeit erlaubt.

2 Sulfatbildung in sauren Lösungen

Die Sulfatbildung, also die Oxidation von vierwertigem Schwefel S(IV) in wässrigen SO₂-Lösungen, ist seit über 100 Jahren Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung [1]. Sie stellt sich als ein sehr komplexes Problem dar, das von einer Vielzahl von Parametern wie z.B.

- dem pH-Wert der Lösungen,
- der O₂-Konzentration,
- der Konzentration und Art der enthaltenen Metallionen,
- dem Vorhandensein von Säuren,
- der Temperatur usw.

in noch weitgehend ungeklärter Weise abhängt. In der relevanten Literatur wird überwiegend der Einfluß einzelner Parameter oder einer überschaubar kleinen Anzahl von Kombinationen untersucht, wobei die Randbedingungen und damit die Ergebnisse selten miteinander vergleichbar sind. Nur in wenigen Fällen wird der Versuch unternommen, über eine qualitative Beschreibung der Zusammenhänge hinaus durch die Formulierung von Reaktionsmechanismen auch zu quantitativen Ergebnissen der Form

$$\text{Reaktionsrate} = f(\text{ph}, [\text{O}_2], [\text{Mr}^{2+}], \dots\dots)$$

zu kommen. Darüber hinaus gibt es, wie auch einige Autoren selbstkritisch feststellen, widersprüchliche Ergebnisse zu scheinbar gleichen Sachverhalten. Als Beispiel hierfür werden für die Reaktionsordnung der Sulfatbildung in Abhängigkeit von der O₂-Konzentration Werte zwischen 0...2 angegeben.

Einige Erkenntnisse werden jedoch von nahezu allen Publikationen gestützt:

- (a) Die Sulfatbildung wird ganz wesentlich durch Metallionen, insbesondere Mn- und Fe-Ionen, katalytisch beeinflusst, wobei auch kleinste Mengen einen großen Einfluß haben.
- (b) Bei der Sulfatbildung, insbesondere der Fe-katalysierten, handelt es sich um ein sehr komplexes Problem, dessen Reaktionsmechanismus noch nicht im Detail geklärt ist.
- (c) Säuren (organisch oder anorganisch) wirken inhibierend bei der Sulfatbildung.
- (d) Die Reaktionsmechanismen für katalysierte und unkatalysierte Sulfatbildung unterscheiden sich deutlich.

Für die vorliegende Kurzdarstellung der Sulfatbildung wurden aus dem gesamten Literaturmaterial diejenigen ausgewertet, die das Problem der Sulfatbildung über die qua-

litative Beschreibung einzelner Einflußgrößen hinaus unter Berücksichtigung der vorhandenen Literatur wenigstens ansatzweise quantitativ beschreiben. Hierbei sind vorrangig zu nennen

- ein Übersichtsartikel von PASIUK-BRONIKOWSKA [5] über die Kinetik der Oxidation von 4-wertigem Schwefel,
- ein Bericht von WILKINSON/DOLDERSUM/CRAMERS [3] über die Kinetik der unkatalysierten Oxidation von Natriumsulfit,
- ein Artikel von BUXTON/McGOWAN/SALMON [4] über die Oxidation von 4-wertigem Schwefel über Kettenreaktionen mit freien Radikalen,
- die Arbeiten von HUSS/LIM/ECKERT [9-11] sowie die Dissertation HUSS [2] über die Mn- bzw. Fe-katalysierte Oxidation von "wäßrigem SO₂" (Oxidation of aqueous sulphur dioxide)
- sowie den EPA-Report von HUDSON [7] über die Oxidation von Schwefeldioxid in Wäschersystemen.

Daneben gibt es noch eine Reihe neuerer Artikel, die Untersuchungen zu einzelnen Aspekten der Sulfatbildung beschreiben, jedoch keine übergreifende Darstellung beinhalten.

Eine Übersicht über eine Vielzahl von Arbeiten zur unkatalysierten wie auch zur katalysierten Oxidation wird in der Dissertation HUSS [2] und dem EPA-Report von HUDSON [7] gegeben. Hierbei sind die maßgeblichen Randbedingungen wie auch die Ergebnisse in Bezug auf Reaktionsordnung, Reaktionsrate etc. aufgeführt. Eine komprimierte Darstellung zur Katalyse der Sulfatbildung durch Metallionen der Übergangsmetalle enthält die neuere Arbeit von COICHEV/Van ELDIK [19].

2.1 Unkatalysierte Oxidation von 4-wertigem Schwefel S(IV)

Die unkatalysierte Oxidation von 4-wertigem Schwefel S(IV) wird in verschiedenen Artikeln behandelt. Von nahezu allen Autoren wird konstatiert, daß die Ergebnisse der eigenen Arbeiten selten oder gar nicht mit denjenigen anderer Publikationen vergleichbar sind. Teilweise wird sogar vermerkt, daß die eigenen Ergebnisse nicht im Rahmen der reklamierten Meßgenauigkeit reproduziert werden konnten. HUSS/LIM/ECKERT [18] weisen durch Einsatz von Chelaten (Komplexbildner für Metallionen) nach, daß in der Tat nahezu alle früheren "unkatalysierten" Reaktionen tatsächlich durch kleinste Mengen von Metallionen (in der Größenordnung 10⁻⁸ M aus Verunreinigungen) katalysiert sind. Für die tatsächlich unkatalysierte Oxidation werden von ihnen vernachlässigbare Reaktionsraten gefunden. Diese Verunreinigungen lassen

sich auch durch aufwendige Reinigung der Versuchssubstanzen nicht vollständig beseitigen (in [11] wird angegeben, daß entionisiertes Wasser etwa 10^{-7} M Cu(II)-Ionen enthält). Daher sind alle Arbeiten, bei denen nicht ausdrücklich auf dieses Problem eingegangen wird, äußerst kritisch zu betrachten.

Als Beispiel für diese Inkonsistenzen seien zwei Arbeiten zur unkatalysierten Oxidation genannt. WILKINSON et al. [3] finden für die Oxidation von Natriumsulfit mit Anfangs-pH-Werten von 6,3...9,0 durch Vergleich der Reaktionsraten für zwei O_2 -Partialdrücke ($y=0,2$ bzw. $y=1,0$) eine Reaktion erster Ordnung in $[O_2]$, während BRAGA/CONNICK [6] für die Oxidation von Bisulfit (Anfangs-pH = 4,7) sowohl in gepufferter als auch in ungepufferter Lösung eine Unabhängigkeit der Reaktionsrate von $[O_2]$ und eine Reaktionsordnung von 3/2 in $[HSO_3^-]$ finden (wie auch HUDSON [7]).

2.2 Katalysierte Sulfatbildung

2.2.1 Kinetik der katalysierten Oxidation von 4-wertigem Schwefel S(IV)

Die globalen Reaktionen der Oxidation von 4-wertigem Schwefel S(IV) (Bisulfit HSO_3^- , Sulfit SO_3^{2-}) zu 6-wertigem Schwefel S(VI) (Hydrosulfat HSO_4^- , Sulfat SO_4^{2-}) sind



Seit den Arbeiten von BÄCKSTRÖM [20] von Anfang der 30er Jahre ist bekannt, daß die Oxidation von 4-wertigem Schwefel mit Sauerstoff über eine Kettenreaktion geht. Sie läuft als Metallionen-katalysierte Oxidation mit einer Vielzahl elementarer Reaktionen unter Beteiligung von Radikalen ab. Die Kinetik dieser Reaktionen ist sehr komplex und noch nicht im Detail verstanden. Eine Literaturübersicht [5] zeigt große Diskrepanzen bei den Bildungsgesetzen und den Reaktionsraten. Solche Reaktionsraten werden proportional zu $[S(IV)]$ und unabhängig von $[O_2]$ wie auch proportional zu beiden angegeben. Der Einfluß der Metallionen und organischer Moleküle, insbesondere Säuren, kann durchaus dramatisch sein.

Nach dem Konzept von BÄCKSTRÖM, den viele Arbeiten zitieren, stellt sich das vereinfachte Reaktionsschema folgendermaßen dar [5]:

Reaktionsstart:



Die Ein-Elektronen-Reduktion von Übergangsmetallen (Me) führt auf das hochreaktive Zwischenprodukt $\cdot HSO_3$.

Ausbreitung:

Das hochreaktive Zwischenprodukt attackiert ein Sauerstoffmolekül nach



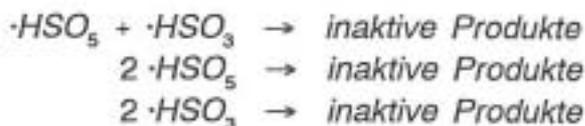
Dieses "peroxide type"-Radikal oxidiert 4-wertigen Schwefel zu 6-wertigem Schwefel nach



Bei diesem Schritt werden je zwei Bisulfit-Ionen zu Hydrogensulfat-Ionen oxidiert und das Radikal aus der Startreaktion wieder gebildet.

Abbruch:

Die Kettenreaktion wird abgebrochen, indem die Radikale in nicht-reaktive Produkte umgewandelt werden nach



Der Initiator dieser Kettenreaktion, das Metallion $Me^{(n+1)+}$, wird dem System entweder von außen zugeführt oder im System gebildet nach



PASIUK [5] zieht aus eigenen Untersuchungen und der Auswertung der einschlägigen Literatur folgende Schlüsse:

- (a) Bereits sehr geringe Mengen von Fremdstoffen, die nicht in den Gleichungen auftreten, können die Reaktion behindern, indem die Radikale aus dem

Reaktionsmechanismus entfernt werden.

Der übliche Weg, aus einer Reihe von Elementarreaktionen auf den Gesamtumsatz zu schließen, ist angesichts der Komplexität wenig erfolgversprechend (in [9-11] wird dennoch ein Versuch unternommen). Die Überlegungen zur Kinetik sollten auf den Reaktionsschritt beschränkt bleiben, der die Reaktionsrate kontrolliert. Dann aber sind die Erkenntnisse nur unter genau definierten Bedingungen anwendbar.

Eine Grundvoraussetzung zur Gewinnung von Informationen zur Reaktionskinetik ist der Ausschluß von Stofftransportproblemen, also diffusionskontrollierte Reaktionsraten.

In frühesten Untersuchungen der Reaktionsmechanismen und dem Einfluß anderer Parameter wurden von HUSS/LIM/ECKERT [9-11] vorgenommen. Soweit anders angegeben, beziehen sich die weiteren Ausführungen auf diese Verhältnisse. Ziel der Arbeiten war die Gewinnung von neuen Informationen über die Kinetik und insbesondere die Inhibierung der Oxidation von S(IV). Die Autoren untersuchen den Einfluß katalytisch wirkender Metallionen (Mn und Fe), des pH-Wertes, der Ionenstärke sowie von Chelaten und phenolischen Antioxidantien.

Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsreaktionen



Bei K_1 exakt mit dem Wert aus [21] überein; bei K_2 ist der entsprechende Wert $K_2 = 6,724 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Abhängig vom pH-Wert der Lösungen ist die dominante (IV)-Spezies entweder das Bisulfit-Ion HSO_3^- (pH 1...4) oder das Sulfit-Ion SO_3^{2-} (pH 6...10).¹ Die Reaktionsmechanismen und -raten für beide Spezies unterscheiden sich deutlich.

¹ Bemerkung: Das Dissoziationsgleichgewicht in [21] zeigt eine andere Abhängigkeit vom pH-Wert.

katalytische Aktivität von Ionen der Übergangsmetalle

Die katalytische Aktivität der Ionen von verschiedenen Übergangsmetallen wurde bestimmt unter Verwendung einer 0,015 M SO_2 -Lösung und Metallionenkonzentrationen von $1,0 \cdot 10^{-4}$ M. Die Untersuchung ergab, daß bei niedrigen pH-Werten Eisen und Mangan eine gute katalytische Wirkung zeigen, wobei Fe(III) höhere Reaktionsraten als Fe(II) ergibt. Andere Metallionen wie Sc(III), Ti(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) zeigen im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion eine oder nur eine geringe Wirkung.

Die katalytische Wirkung eines Metallions ist erforderlich, daß verschiedene Valenzstufen erreichbar sein müssen, um ein Elektron von S(IV)-Spezies aufzunehmen und aktive Zwischenprodukte zu generieren. Außerdem muß ein Reaktionsmechanismus existieren, bei dem das reduzierte Metallion den höheren Valenzzustand wieder zu einer inaktiven Form überführt. Die Inaktivität von Kupfer- und Kobalt-Ionen bei niedrigen pH-Werten (im Vergleich zur dokumentierten Aktivität bei hohem pH-Wert) wird damit erklärt, daß in saurem Milieu die Energieniveaus der Valenzzustände zu weit auseinander liegen, so daß ein Wechsel möglich ist.

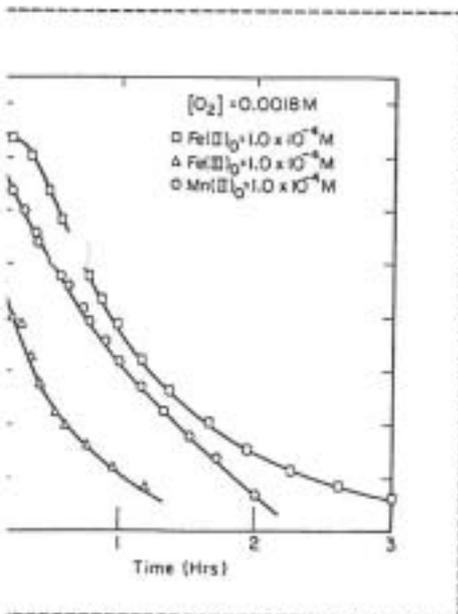


Abbildung 2.1: S(IV)-Konzentrationsprofile für Mn- und Fe-katalysierte Reaktionen bei 25 °C [9]

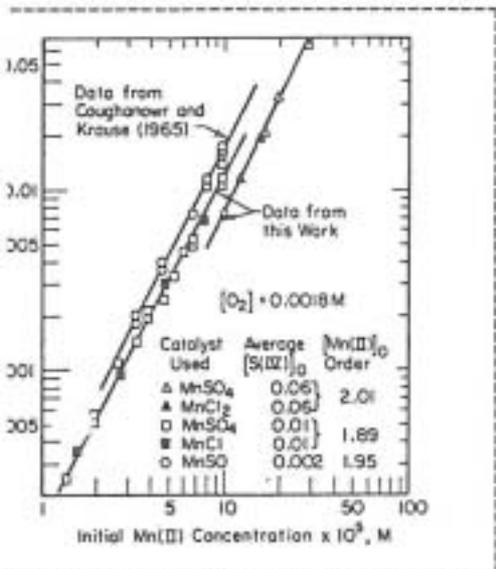
Die Reaktionsrate ab wegen der Bildung von Schwefelsäure, die inhibierend wirkt.

In Bild 2.1 [9] wird der typische Verlauf von $[\text{S(IV)}]$ als Funktion der Zeit für gleiche Anfangskonzentrationen der Katalysatoren

$$[\text{Fe(II)}]_0 = [\text{Fe(III)}]_0 = [\text{Mn(II)}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$$

bei $[\text{O}_2] = 0,0018 \text{ M}$ gezeigt. Als Besonderheit bei der Fe(II)-Katalyse wird eine "Induktionsperiode" beobachtet, d.h. eine Phase zu Beginn der Reaktion, bei der die Reaktionsrate (und damit die Abnahme von $[\text{S(IV)}]$) deutlich geringer ist als im weiteren Verlauf der Reaktion. Diese Phase, die auch andere Arbeiten erwähnen, wird erklärt mit der Bildung von aktiven Zwischenprodukten wie "ferric ions". Mit fortschreitender Reaktion

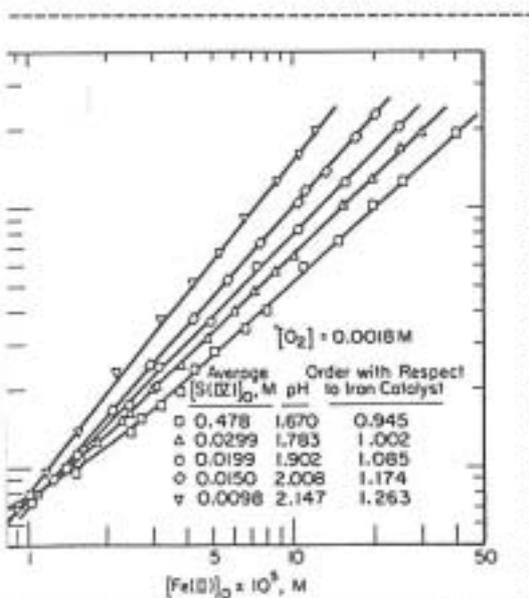
Reaktionsordnung als Funktion der Katalysatorkonzentration



Reaktion der Mn(II)-katalysierten Oxidation von S(IV) als Funktion von $[Mn(II)]_0$ bei 25 °C [9]

In Bild 2.2 [9] wird die Rate der Mn(II)-katalysierten Oxidation als Funktion der anfänglichen Konzentration $[Mn(II)]_0$ für verschiedene Startkonzentrationen $[S(IV)]_0$ gezeigt. Aus der Steigung der Kurven wird ermittelt, daß die Mn-katalysierte Oxidation von etwa 2. Ordnung in $[Mn(II)]_0$ ist, wenn die Ionenstärke und die Anfangskonzentration $[S(IV)]_0$ klein sind. Dies gilt unabhängig davon, ob die Mn-Ionen vom Mangansulfat $MnSO_4$ oder Manganchlorid $MnCl$ stammen. Die Anfangskonzentrationen des Katalysators wurden variiert zwischen etwa $1,5 \cdot 10^{-5}$ M... $30 \cdot 10^{-5}$ M. Von PASIUK [5]

erfolgt ebenfalls eine Reaktion 2-ter Ordnung in $[Mn(II)]$ bei Zugabe von Mangansulfat $MnSO_4$, allerdings nur bis zu einer oberen Konzentration von etwa 10^{-3} M. Für höhere Konzentrationen wird die Reaktionsrate unabhängig von $[Mn(II)]$. Dagegen wird von GA/CONNICK [6] eine Reaktionsordnung 3/2 in $[Mn(II)]$ gefunden. Auch die Literatur im NTIS-Report [12] zeigt, daß die Reaktionsordnung zwischen 1,5...2 liegt.



Reaktion der Fe(II)-katalysierten Oxidation von S(IV) als Funktion von $[Fe(II)]_0$ bei 25 °C [9]

Für die Fe-katalysierte Oxidation wird eine Reaktion etwa 1. Ordnung in $[Fe(II)]_0$ gefunden (Bild 2.3). Die Ordnung ist allerdings abhängig vom pH-Wert, wobei die Reaktionsordnung mit steigendem pH-Wert zunimmt. Daraus folgt für die (noch zu entwickelnde) Formel, daß es mindestens zwei Terme geben muß, von denen einer eine stärkere pH-Abhängigkeit als der andere zeigt. In [12] wird für das System SO_2 - O_2 bei niedrigen pH-Werten von 0...3 ebenfalls eine Reaktionsordnung = 1 gefunden, allerdings für eine kombinierte Zugabe von Mangan- und Eisen(III)-ionen. Auch

in [8] wird die Ordnung in $[\text{Fe(II)}]$ zu etwa 1 bestimmt (Anfangs-pH = 1,5..2,5).

2.2.4 Reaktionsrate als Funktion der S(IV)-Konzentration

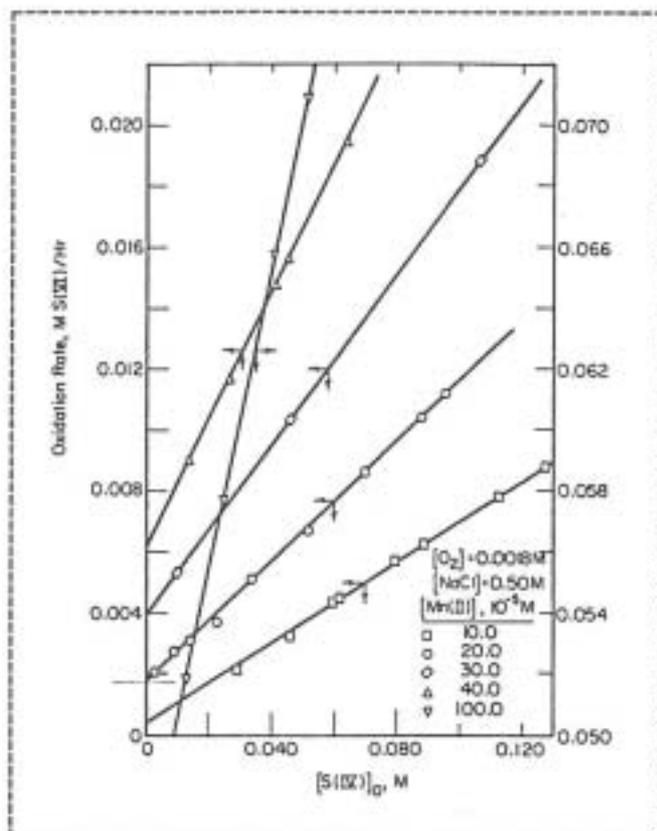


Bild 2.4 Reaktionsrate der Mn(II)-katalysierten Oxidation als Funktion von $[\text{S(IV)}]_0$ bei 25 °C [9]

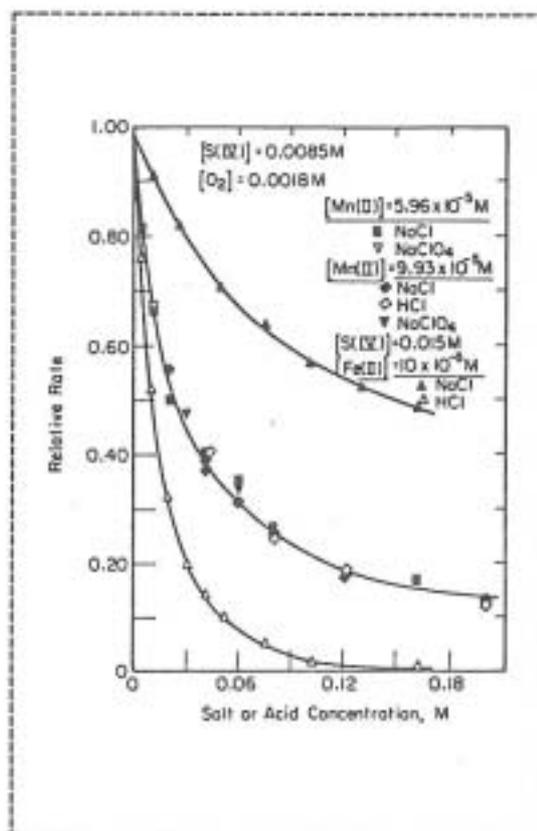


Bild 2.5 Einfluß von Säure und Ionenstärke auf die Rate der katalys. Oxidation bei 25 °C [9]

In Bild 2.4 [9] wird die Oxidationsrate von S(IV) als Funktion der Anfangskonzentration $[\text{S(IV)}]_0$ für verschiedene Zugaben vom Mn-Ionen gezeigt, in Bild 2.5 [9] der Einfluß der Säuren und der Ionenstärke. Sowohl die Zugabe von Salzen als auch Säuren behindern die Reaktion. Für die Abhängigkeit der Reaktionsrate der Mn-katalysierten Oxidation wird gefunden, daß die Reaktionsrate für pH-Werte kleiner als 4 unabhängig vom pH-Wert ist. Darüber steigt die Rate steil an. Einen vergleichbaren Zusammenhang (größere Reaktionsraten bei größerem pH-Wert) finden WILKINSON et al. [3] für die unkatalysierte Oxidation. Der Umschlagpunkt wird hierbei bestimmt zu $\text{pH} = 5,7 \dots 5,9^2$.

² Der Vergleich mit dem Dissoziationsgleichgewicht in [21] zeigt, daß dieser Umschlagpunkt etwa mit dem Wechsel von Bisulfit- zu Sulfitionen übereinstimmt. Dies kann ein Hinweis auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen für beide S(IV)-Spezies sein.

Insgesamt wird qualitativ folgender Zusammenhang zwischen der Oxidationsrate, der Anfangskonzentration $[Mn(II)]_0$ an Mn(II)-Ionen und der Konzentration an S(IV) gefunden:

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = K_1(I) [Mn(II)]_0^2 + K_2(I) [Mn(II)]_0 [HSO_3^-]$$

Hierin sind $K_1(I)$ und $K_2(I)$ Funktionen der Ionenstärke I . Die Auswertung der Debye-Hückel-Bronsted-Gleichung [9] für den Salzeffekt führt auf folgende empirische Zahlenwertgleichung für die Oxidationsrate [9]

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 10^{6,39-4,07 \cdot A} [Mn(II)]_0^2 + 10^{3,48-1,01 \cdot A} [Mn(II)]_0 [HSO_3^-]$$

wobei $A = \sqrt{I/(1+\sqrt{I})}$ ist und die Reaktionsrate in mol/(l*h) und die Konzentrationen in M einzusetzen sind.

Die Fe-katalysierte Reaktion ist ungleich komplexer als die Mn-Reaktion, so daß hierfür eine Arbeitsgleichung gezeigt wird, die keinen Anspruch auf absolute Gültigkeit erhebt:

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 10^{0,79-0,99 \cdot A} \frac{[Fe(II)]_0^{1,16} [HSO_3^-]^{0,61}}{[H^+]^{1,11} [SO_4^{2-}]^{0,43}}$$

Der erste Term im Zähler zeigt die etwa 1. Ordnung in [Fe], der zweite Term im Nenner einen speziellen Inhibierungseffekt durch Sulfat. Dieser beruht auf der Bildung von Fe-Sulfat-Komplexen, die den Zugang zu Fe-Ionen vermindern. Die Fe(II)-katalysierte Reaktion zeigt eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert, wobei die Rate mit zunehmendem pH-Wert ansteigt. Dies kommt durch den $[H^+]$ -Term im Nenner zum Ausdruck. Vergleichbare Zusammenhänge werden auch von SCHLITT et al. [8] gefunden.

2.2.5 Reaktionsrate als Funktion von $[O_2]$

Die Abhängigkeit der Reaktionsrate von $[O_2]$ wurde bei hohen Drücken [10] untersucht, da hierbei die Löslichkeit von O_2 zunimmt. Für die Mn-Katalyse wurde eine Unabhängigkeit von $[O_2]$ über einen weiten Konzentrationsbereich gefunden, für die Fe-Katalyse Unabhängigkeit bis etwa $[O_2] < 0,01$ M. Bei Umgebungsdruck kann daher in guter Näherung davon ausgegangen werden, daß die Reaktionsrate unabhängig von $[O_2]$ ist und die Reaktion 0-ter Ordnung in $[O_2]$ abläuft.

2.2.6 Reaktionsmechanismus der Mn-Katalyse bei niedrigen pH-Werten

Der Reaktionsmechanismus der Mn-Katalyse muß nach den bisherigen Erkenntnissen folgenden Randbedingungen genügen:

- (a) die Form der Reaktionsrate muß sich ergeben zu

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = K_1(I) [Mn(II)]_0^2 + K_2(I) [Mn(II)]_0 [HSO_3^-]$$

- (b) die Reaktion hat einen stark negativen Ionenstärke-Effekt.
 (c) die Reaktion wird deutlich inhibiert durch phenolische Antioxidantien, die freie Radikale binden.

Der hierfür von [10] vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in **Anhang 2.A** dargestellt. Aus diesem Reaktionsmechanismus wird formal die Reaktionsrate abgeleitet zu

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = \frac{4k_1 k_8 K_2}{k_{11} K_1^2} \left[[Mn(II)]_0^2 \right] + 2k_9 [Mn(II)]_0 [HSO_3^-]$$

Die starke Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Ionenstärke findet sich in der (langsam laufenden und daher die gesamte Rate bestimmenden) Reaktion (1) wieder. Die Übereinstimmung dieser Gleichung mit der empirisch gefundenen Beziehung (s.o.) ist ebenso offensichtlich wie der Typus einer Kettenreaktion mit Radikalen. Der maßgebliche Term proportional zu $[Mn(II)]_0^2$ ist die Kettenreaktion (6)→(7)→(8) mit freien Radikalen, während der Reaktionszweig (9)→(10) mit direkt katalytischer Wirkung von Mn eine eher untergeordnete Rolle spielt. Dieser Hauptzweig mit freien Radikalen ist es, der von Inhibitoren wie den phenolische Antioxidantien beeinflusst wird.

2.2.7 Reaktionsmechanismus der Fe-Katalyse bei niedrigen pH-Werten

Ein Reaktionsmechanismus der Fe-Katalyse muß folgenden Randbedingungen genügen:

- (a) Reaktion wird beschrieben durch "multiterm expression" mit
 1) stark negativer Abhängigkeit von der Protonenkonzentration
 2) variierender Ordnung in $[Fe(II)]$ nahe 1; steigend mit zunehmendem pH
 3) nullter Ordnung in $[O_2]$ bei nicht zu hohen O_2 -Konzentrationen
 4) positiver Abhängigkeit von der Bisulfitkonzentration (Ordnung < 1).
 (b) negativer Ionenstärke-Effekt.

- (c) Komplexbildner wie Chelate und Sulfationen inhibieren deutlich.
 (d) Antioxidantien verlangsamen die Reaktion, aber weniger als bei Mn-Katalyse.

Der entsprechende Reaktionsmechanismus ist in **Anhang 2.B** dargestellt. Die daraus abgeleitete Reaktionsrate wird bestimmt zu

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 2 \left(\frac{2k_8}{k_{11}} + \frac{k_9}{k_5} \right) \left(\frac{k_1 K_w [Fe^{2+}]_0 [HSO_3^-]}{[H^*]} + \frac{k_2 K_2 [Fe^{2+}]_0^2}{K_1 [H^*]^2} \right)$$

Hierbei wurde ein Term vernachlässigt, der die Abhängigkeit von $[O_2]$ bei hohen Drücken enthält. K_w ist die Ionisationskonstante von Wasser. Der inhibierende Einfluß der Sulfatbildung wird in [10] durch einen speziellen Term erfaßt, bei dem die Startkonzentration in Fe nach

$$[Fe^{2+}]_0 \rightarrow \frac{[Fe^{2+}]_0}{1 + \frac{k_1 K_w K_8 [SO_4^{2-}]}{k_5 K_4 K_5 [HSO_3^-]}}$$

ersetzt wird.

Erkennbar sind in der Gleichung für die Reaktionsrate die unterschiedlichen Terme der Reaktionsordnungen in jeweils $[Fe^{2+}]$ und $[H^*]$. Der Vergleich mit der oben angegebenen Zahlenwertgleichung zeigt eine grobe Übereinstimmung. Die besondere Schwierigkeit bei der Auswertung dieser (aus dem Reaktionsschema abgeleiteten) Gleichung liegt darin, daß nahezu alle Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen unbekannt sind.

Einfluss von Inhibitoren bei der katalysierten Reaktion

Der inhibierende Einfluß verschiedener Chelate (1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin) und phenolischer Antioxidantien auf die Mn- und Fe-katalysierte Oxidation bei niedrigen pH-Werten und auf die Cu(II)-katalysierte Oxidation bei hohen pH-Werten. Diese Inhibierung wird in vielen anderen Veröffentlichungen bestätigt.

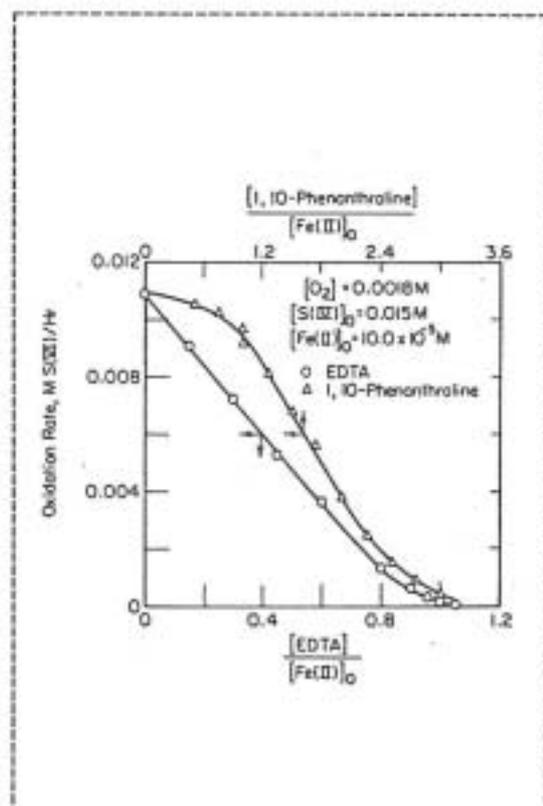
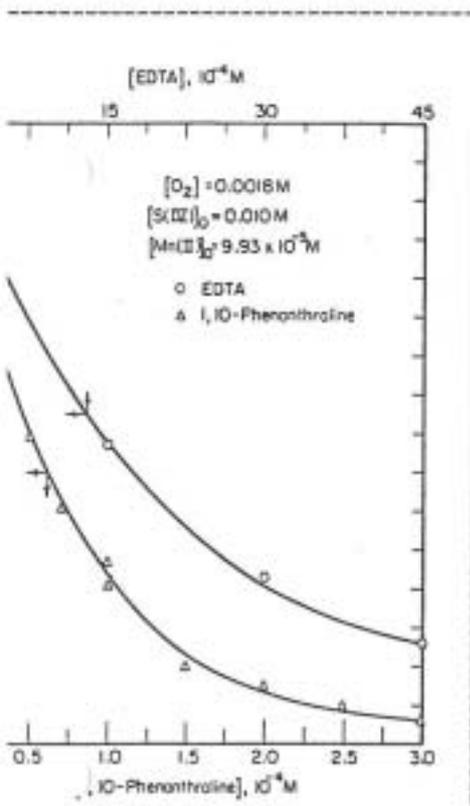


Bild 2.6 Einfluß von Chelaten auf die Rate der Mn(II)-katalysierten Oxidation bei 25 °C [11]

Bild 2.7 Einfluß von Chelaten auf die Rate der Fe(II)-katalysierten Oxidation bei 25 °C [11]

In Bild 2.7 wird der Einfluß von Chelaten auf die Mn- und Fe-katalysierte Oxidation bei niedrigem pH-Wert gezeigt. Die Randbedingungen wie die Anfangskonzentrationen $[S(IV)]_0$, $[Mn(II)]_0$, $[Fe(II)]_0$ und $[O_2]$ entsprechen denjenigen der vorangegangenen Untersuchungen.

Die Kurven zeigen bei der Mn(II)-Katalyse einen relativ geringen Einfluß der Chelate auf die Oxidationsrate, wobei der Einfluß von EDTA \ll 1,10-Phenanthroline, aber sehr stark bei der Fe(II)-Katalyse, besonders durch EDTA. Die Inhibierung durch

EDTA bei der Fe(II)-Katalyse kommt dadurch zustande, daß der instabile Fe(II)-EDTA-Komplex in Anwesenheit von molekular gelöstem Sauerstoff sofort zum sehr stabilen Fe(III)-EDTA oxidiert wird. Sofern also ausreichend EDTA im System vorhanden ist, wird der Katalysator praktisch "aus dem Verkehr gezogen".

Bei der Mn(II)-Katalyse wird die Inhibierung durch 1,10-Phenanthrolin auf einen einfachen Ionenstärkeeffekt zurückgeführt, nicht auf Komplexbildung.

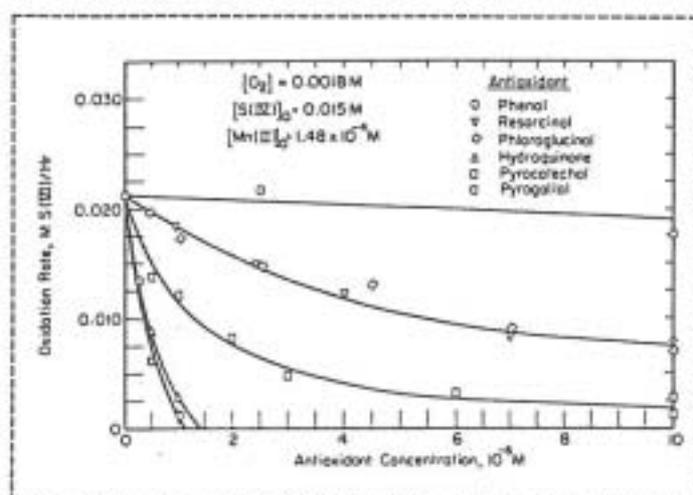


Bild 2.8 Einfluß von Antioxidantien auf die Rate der Mn(II)-katalysierten Oxidation bei 25 °C [11]

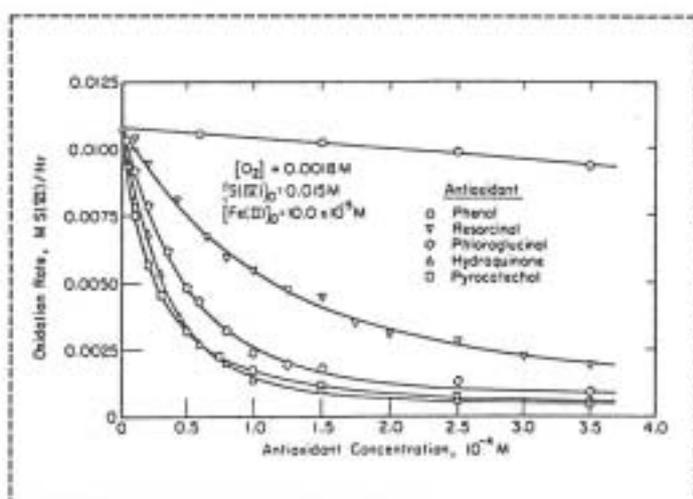


Bild 2.9 Einfluß von Antioxidantien auf die Rate der Fe(II)-katalysierten Oxidation bei 25 °C [11]

In Bild 2.8 und Bild 2.9 werden die Auswirkungen der Zugabe verschiedener phenolischer Antioxidantien auf die Reaktion bei niedrigem pH-Wert gezeigt. Mit Ausnahme von Phenol wirken alle untersuchten Antioxidantien inhibierend auf die Oxidation. Der Effekt ist bei der Mn-Katalyse deutlich stärker ausgeprägt als bei der Fe-Katalyse. Dieser Unterschied wird mit den unterschiedlichen Reaktionspfaden (s. Anhang) erklärt. Während die Mn(II)-Katalyse vorwiegend eine Kettenreaktion mit freien Radikalen ist, gibt es bei der Fe(II)-Katalyse sowohl einen Reaktionspfad mit freien Radikalen als auch einen Pfad ohne freie Radikale. Die Wirkung der Antioxidantien ist die, daß die freien Radikale aus dem Reaktionsmechanismus entfernt werden. Da bei der Fe(II)-Katalyse ein alternativer Pfad zur Sulfatbildung existiert, ist die Wirkung bei der Fe(II)-Katalyse erheblich kleiner als bei der Mn(II)-Katalyse. Bild 2.8 zeigt deutlich, daß

die Oxidation der Mn(II)-Katalyse bei entsprechender Zugabe von Antioxidantien nahezu vollständig zum Stillstand kommt. Besonders wirkungsvoll zeigen sich hierbei Hydrochinone und Pyrocatechol (1,2 Dihydroxibenzol).

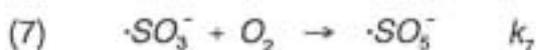
Anhang 2.A

Reaktionsmechanismus der Mn(II)-katalysierten S(IV)-Oxidation bei niedrigem pH-Wert [10]
Gleichgewichte

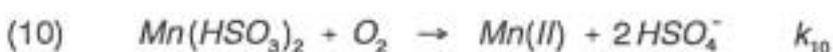
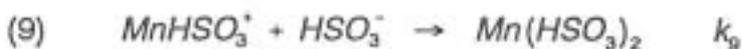
Reaktionsstart

Ausbreitung

(i) Hauptzweig



(ii) Nebenzweig

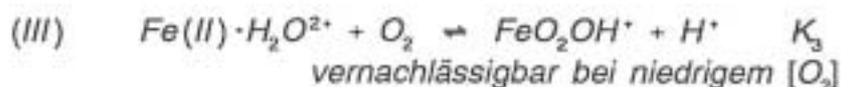
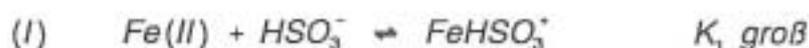

Abbruch



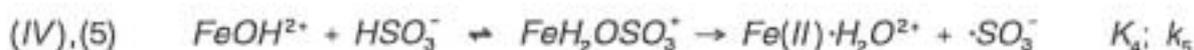
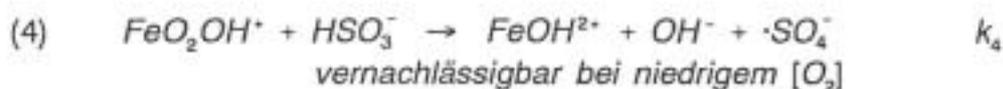
Anhang 2.B

Reaktionsmechanismus der Fe(II)-katalysierten S(IV)-Oxidation bei niedrigem pH-Wert [10]

Gleichgewichte

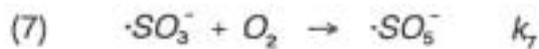


Reaktionsstart

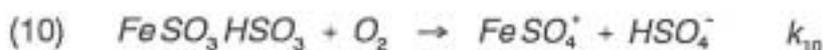
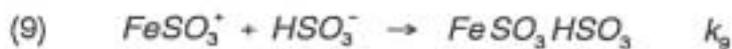


Ausbreitung

(i) Pfad mit freien Radikalen



(ii) Pfad ohne freie Radikale



Abbruch



Literatur zu Kapitel 2

- [1] F. Westley
Oxidation of Sulfite Ion by Oxygen in Aqueous Solution - a Bibliography
NBS Special Publication 630, 1982

- [2] A. Huss
Studies of the catalysis and inhibition of the oxidation of aqueous sulfur (IV) solutions; effects on flue gas desulfurization processes
Dissertation Universität Urbana, Illinois, 1978

- [3] P. Wilkinson, B. Doldersum, P. H. M. R. Cramers
The kinetics of uncatalyzed sodium sulfite oxidation
Chem. Eng. Sc. 48(5), (1993), 933-941

- [4] G. V. Buxton, S. McGowan, G. A. Salmon
The free radical chain oxidation of S(IV) in aqueous solution
Proc. EUROTRAC Symp. 1992
- [5] Wanda Pasiuk-Bronikowska
Kinetics of tetravalent sulphur oxidation - peculiarities important for desulphurization process designers
Chemia Stosowana 32(1), (1988), 3-13
- [6] Th. G. Braga, R. E. Connick
Kinetics of the oxidation of bisulfite ion by oxygen
Flue Gas Desulfurization, ACS Symposium Series 188 (1982)
- [7] J. L. Hudson
Sulfur dioxide oxidation in scrubber systems
EPA-600/7-80-083 (1980)
- [8] W. J. Schlitt, J. B. Hiskey, W. G. Pitt
Oxidation of aqueous sulfur Dioxide
Trans. Soc. Min. Eng. 274, (1983?), 2051-2057
- [9] A. Huss, P. K. Lim, C. A. Eckert
Oxidation of aqueous sulfur dioxide.
I. Homogeneous manganese(II) and iron(II) catalysis at low pH
J. Phys. Chem. 86, (1982), 4224-4228
- [10] A. Huss, P. K. Lim, C. A. Eckert
Oxidation of aqueous sulfur dioxide.
II. High-pressure studies and proposed reaction mechanisms
J. Phys. Chem. 86, (1982), 4229-4233
- [11] P. K. Lim, A. Huss, C. A. Eckert
Oxidation of aqueous sulfur dioxide.
III. The effects of chelating agents and phenolic antioxidants
J. Phys. Chem. 86, (1982), 4233-4237
- [12] L. R. Martin, D. E. Damschen, H. S. Judeikis
Sulfur dioxide oxidation reactions in aqueous solutions
EPA-600/7-81-085, publiziert durch NTIS

- [18] A. Huss, P. K. Lim, C. A. Eckert
On the "uncatalyzed" oxidation of sulfur(IV) in aqueous solutions
J. Am. Chem. Soc., 100(19), (1978), 6252-6253
- [19] N. Coichev, R. van Eldik
Metal catalyzed atmospheric oxidation reactions. A challenge to coordination chemists
New J. Chem. 18, (1994), 123-131
- [20] H. L. Bäckström
Der Kettenmechanismus bei der Autooxidation von Natriumsulfitlösungen
Z. phys. Chemie 25, (1934), 1282
- [21] M. A. Siddiqi, J. Krissmann, P. Peters-Gerth, M. Luckas, K. Lucas
Spectrophotometric measurements of the vapour-liquid equilibria of (sulphur dioxide + water)
J. Chem. Thermodynamics 28, (1996), 685-700

3 Versuchsaufbau und -durchführung

Die experimentellen Arbeiten im Forschungsvorhaben wurden durchgeführt an einer Laboranlage, die bereits zu Beginn in wesentlichen Teilen aufgebaut und betriebsbereit gewesen ist. Dadurch konnte der Sachmittelaufwand zur Durchführung der Untersuchungen vergleichsweise gering gehalten werden und beschränkte sich im wesentlichen auf die Beschaffung eines Quecksilberkalibrators, zweier Trennsäulen sowie von Prüfgasen und Kleinteilen.

Die Anlage zur Messung komplexer Absorptionsgleichgewichte in wäßrigen Elektrolyt-systemen, die in den Laborräumen des Fachgebietes Thermodynamik der Gerhard-Mercator-Universität steht, wurde als Doppelanlage konzipiert, die aus zwei im wesentlichen baugleichen Teilanlagen besteht. Die Konzentrationsmessungen erfolgen berührungslos spektrophotometrisch im UV-Bereich. Beide Teilanlagen unterscheiden sich durch die Art der Gasanalytik. Im neueren Teil der Anlage wird dafür ein Mehrkomponenten-Meßsystem eingesetzt, das sich durch eine besonders geringe Nachweisgrenze auszeichnet und daher für die Messungen an den Stoffsystemen mit Quecksilber besonders gut geeignet ist. Im Verlaufe der Arbeiten wurde die Anlage stetig verbessert und hat nunmehr einen hohen Entwicklungsstand erreicht.

3.1 Aufbau der Laboranlage

Ein vereinfachtes Schema der Laboranlage ist in **Bild 3.1** gezeigt [1-3]. Die gesamte Anlage ist in einem Wärmeschrank untergebracht, der im Temperaturbereich von $t = 25...60\text{ °C}$ thermostatisiert werden kann und so die Messungen bei erhöhten Temperaturen zuläßt, wie sie für den Betrieb von Rauchgasreinigungsanlagen typisch sind. Die Homogenität der Temperaturverteilung innerhalb des Wärmeschanks wurde durch Messungen an verschiedenen Stellen überprüft und ergab eine Abweichung vom Vorgabewert von weniger als $0,5\text{ °C}$.

Das eigentliche Herzstück der Anlage ist das Reaktionsgefäß mit einem Volumen von rund 1 l, in dem Gas und Flüssigkeit miteinander in Kontakt kommen. Das Gas wird über eine Glasfritte in die wäßrige Lösung eingedüst, um den Stoffübergang zwischen Gas und Flüssigkeit zu verbessern. Zum Schutz vor den korrosiven Medien und zur Vermeidung unerwünschter Adsorptionseffekte an den Wänden sind sämtliche Verbindungen zwischen dem Reaktionsgefäß und dem Gasmischbehälter (Volumen etwa 20 l) wie auch die übrigen Anlagenteile vollständig aus Glas gefertigt bzw. mit Teflon beschichtet. Eine Umwälzpumpe dient (je nach Stellung der entsprechenden Ventile)

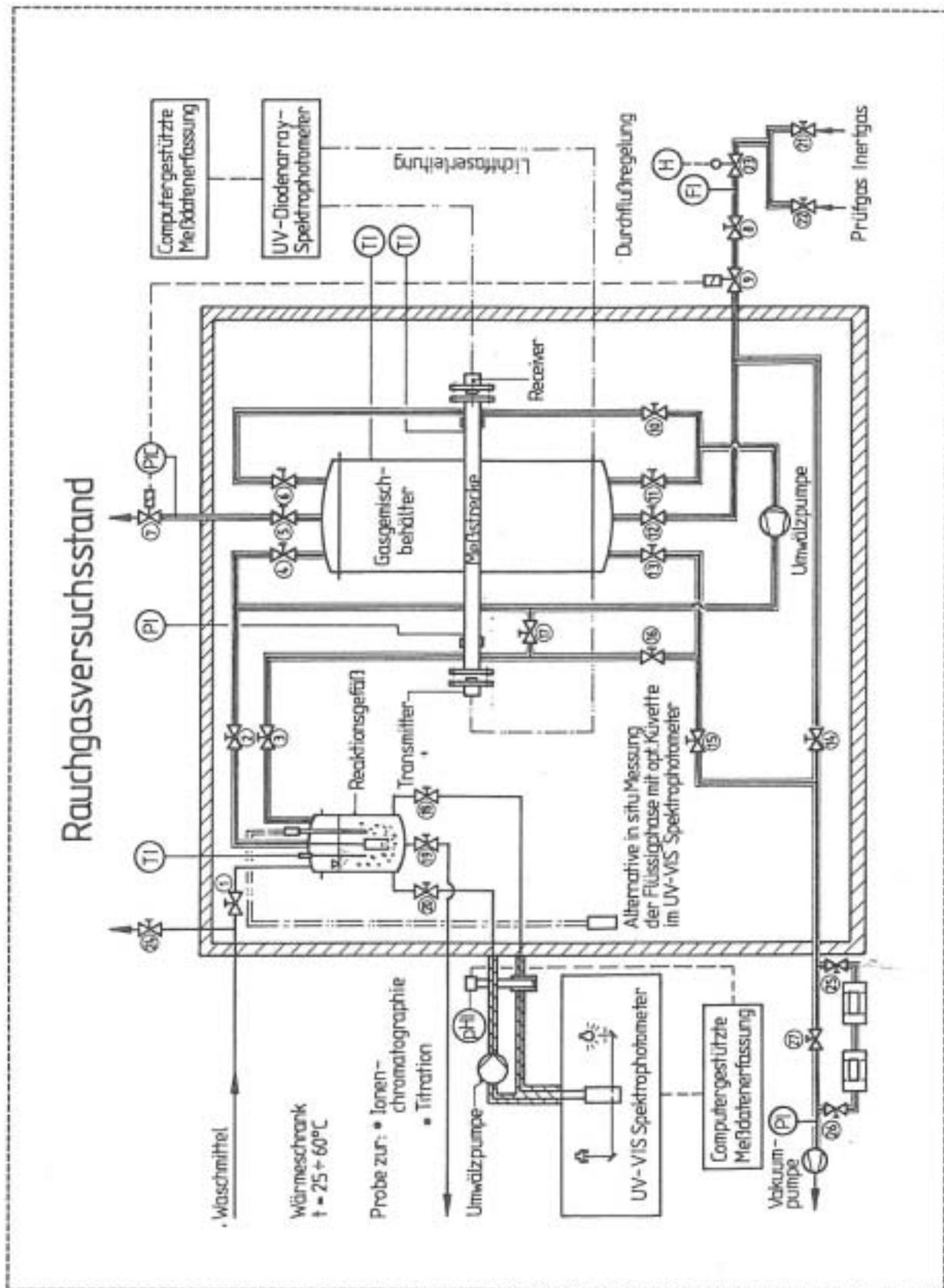


Bild 3.1 Vereinfachtes Schema der Versuchsanlage

zum Homogenisieren des Prüfgases oder zum Durchpumpen durch das Reaktionsge-

fäß. Die Evakuierung der Anlage geschieht mit einer Vakuumpumpe, die außerhalb des Wärmeschrankes untergebracht ist. Bei den experimentellen Arbeiten an den Stoffsystemen mit Quecksilber sind besondere Vorsichtsmaßnahmen notwendig. So wird bei der Evakuierung der Anlage das metallische Quecksilber durch vorgeschaltete Aktivkohlefilter gebunden und die Druckabsenkung auf 15 kPa begrenzt, um eine Desorption des Quecksilbers auszuschließen. Um den unterbrechungsfreien Betrieb der Anlage im geschlossenen Wärmeschrank bei den Messungen mit erhöhter Temperatur zu ermöglichen, sind sämtliche Bedienungselemente beispielsweise zur Ventilverstellung über spezielle Konstruktionen nach außen geführt.

Die Konzentrationsmessungen in der Gasphase erfolgen im Gasmischbehälter in einer etwa 70 cm langen optischen Meßstrecke. Dabei wird der Lichtstrahl über Lichtfaserleitungen von außerhalb zum Transmitter geführt, durchquert die Meßstrecke und wird über den Receiver und die Lichtfaserleitung zum Detektor geleitet. Zur Messung in der Flüssigphase wird eine optische Eintauchsonde aus Quarzglas eingesetzt, die über Lichtwellenleiter und -adapter mit dem Spektralphotometer verbunden ist. Diese Anordnung erlaubt eine *in-situ*-Analyse der flüssigen Phase. In der früheren Ausführung der Meßtechnik ohne diese Sonde wurde die Flüssigkeit über eine Umwälzpumpe aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in den Probenraum des Photometers geleitet. Dabei war eine aufwendige Themostatisierung der Flüssigkeit notwendig, um die dabei auftretenden Wärmeverluste auszugleichen.

3.2 Meßtechnik

Die hier eingesetzte spektralphotometrische Messung im UV-Bereich erlaubt die Konzentrationsmessung in wasserdampfgesättigten Gasen und in der Flüssigkeit. Das dieser Technik zugrunde liegende physikalische Prinzip beruht auf der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Dabei wird die elektromagnetische Strahlung in einer für jede Komponente charakteristischen Weise absorbiert. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie, die wegen der Eigenabsorption der Wassermoleküle für die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchten wäßrigen Systeme nur sehr bedingt geeignet ist, erlaubt die UV-Spektroskopie die Detektion von $\text{Hg}^0(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{aq})$, SO_2Cl^- , HgCl_4^{2-} und $\text{HgCl}_2(\text{aq})$.

Für die Gasphasenanalytik der Stoffsysteme ohne Quecksilber wird dabei ein Diodenarray-Spektralphotometer der Fa. IKS/Polytec, Duisburg, eingesetzt. Dabei wird ein polychromatischer Lichtstrahl einer Deuteriumlampe (Frequenzbereich 200-450 nm) über eine Einkopplungsoptik und die Glasfaserleitung zum Transmitter geführt und

durchläuft in der Meßstrecke das zu analysierende Gas. Nach dieser Meßstrecke wird der Lichtstrahl im Receiver aufgenommen und über die Lichtfaserleitung zum Detektor des Meßgerätes geführt. Der Detektor besteht aus einem optischen Gitter, an dem der aus dem Leiter austretende Lichtstrahl gebeugt wird, und dem Diodenarray mit 1.024 Matrixelementen. Die spektrale Auflösung wird dabei begrenzt durch die Breite des abgetasteten Frequenzfensters und die Zahl der Photodioden. Wegen der breitbandigen Absorption der hier untersuchten Komponenten im UV-Bereich bedeutet die eingeschränkte Auflösung bei Aufnahme des gesamten Spektrums keinen Informationsverlust. Vielmehr werden durch die simultane Detektion mehrerer Komponenten Messungen des zeitlichen Ablaufs möglich, die beispielsweise für Untersuchungen zur Kinetik erforderlich sind.

In den Stoffsystemen mit Quecksilber wird in der Gasphase ebenfalls ein Meßsystem der UV-Spektrophotometrie eingesetzt, und zwar das Mehrkomponenten-Meßsystem AR 602 der Fa. OPSIS. Dieses System ist durch seine besonders geringe Empfindlichkeit für die in diesen Systemen typischerweise extrem geringen Substanzmengen besonders gut geeignet. Die Nachweisgrenze liegt bei weniger als $5 \mu\text{g Hg}/\text{m}_\text{N}^3$ bzw. weniger als $1\text{mg SO}_2/\text{m}_\text{N}^3$.

Für die Untersuchung der flüssigen Phase wird ein UV/VIS-Spektralphotometer (Fa. Shimadzu, Typ 2101PC) verwendet. Die Spektren werden im Zweistrahlverfahren in Durchflußküvetten aufgenommen. In der ursprünglichen Ausführung des Versuchsaufbaus befand sich die Durchflußküvette im Probenraum außerhalb des Wärmeschutzes. Dadurch war eine aufwendige Thermostatisierung notwendig. In der neueren Ausführung wird stattdessen eine optische Eintauchsonde verwendet, die vakuumdicht in das Reaktionsgefäß eingebaut ist und eine *in-situ*-Analyse der flüssigen Phase erlaubt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuchsanordnung wird in [3] gegeben.

Eine unabhängige Kontrolle der Materiemengenbilanz für Schwefel und Chlor ermöglicht die ionenchromatographische Bestimmung von Sulfid SO_3^{2-} , Sulfat SO_4^{2-} und Chlorid Cl^- . Hierfür wird ein Ionenchromatograph der Fa. Dionex (DX-100) mit Membran-Suppressorsystem eingesetzt. Zur Vermeidung von Oxidationseffekten im Chromatographen wird entgast und deionisiertes Reinstwasser verwendet und der Gasdruck über reinen Stickstoff erzeugt. Da bei dieser Messung prinzipbedingt der pH-Wert der Probe verändert wird, eignet sich dieses Verfahren hier nicht zum Nachweis einzelner Schwefelverbindungen in der Probe, sondern nur für eine globale Bilanz des gelösten Schwefels.

Die Temperaturmessung in der Gasmeßstrecke und im Reaktionsgefäß geschieht über Widerstandsthermometer vom Typ Pt 100, die mit Glas ummantelt sind. Sie wurden gegen eine Tripelpunktzelle und ein Quarzthermometer geeicht. Für die Druckmessung werden temperaturkompensierte Membrandruckaufnehmer eingesetzt, die jeweils nach Temperierung und Evakuierung der Anlage auf Null abgeglichen werden. Schließlich wird der pH-Wert der flüssigen Phase mit einem Meßgerät vom Typ WTW pH3000 erfaßt. Das Gerät wird kalibriert über Standard-Pufferlösungen bei pH 1 und 4; die Messungen selbst erfolgen am offenen System.

Die realisierte Versuchsanordnung in Verbindung mit der eingesetzten Analytik und der computergestützten Meßdatenverarbeitung erlaubt die *in-situ*-Analyse von Gas- und Flüssigphase simultan auf unterschiedliche Komponenten und damit die Messung komplexer Phasen- und Reaktionsgleichgewichte in Rauchgas/Wasser-Systemen.

3.3 Versuchsdurchführung

Zur Vorbereitung einer Meßreihe wird die Anlage zunächst sorgfältig evakuiert auf einen Druck von weniger als 3 Pa und auf die Versuchstemperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur werden die Membrandruckaufnehmer auf Null abgeglichen und anschließend die Anlage mehrmals mit reinem Stickstoff gespült, um Sauerstoff und Kohlendioxid vollständig aus dem System zu entfernen. Alle Messungen erfolgten unter Ausschluß von Sauerstoff.

Die Anlage wird dann mit reinem Stickstoff der Qualität 4.6 befüllt und ein Druck von 103 kPa eingestellt. Der geringe Überdruck, bei dem alle Versuche durchgeführt wurden, gewährleistet, daß die späteren Messungen nicht durch kleinste Leckagen verfälscht werden. Die Dichtheit der Anlage wurde regelmäßig überprüft. Dabei wurde über mehrere Stunden kein signifikanter Druckabfall festgestellt. In der Gasphase wird dann in der mit reinem Stickstoff befüllten Anlage mit dem Diodenarray-Spektralphotometer ein Referenzspektrum zwischen 220 nm und 450 nm aufgenommen, um die Ausgangsintensität I_0 des Lichts zu bestimmen. Zur Vermeidung photochemischer Reaktionen wird beim IKS/Polytec-Gerät automatisch nur für den Zeitpunkt der Messung die Meßstrecke im Mischbehälter durchstrahlt und zudem durch ein UV-Filter abgeschwächt. Beim OPSIS-System geschieht die Einbringung eines geeigneten Filters in den Strahlengang manuell, nachdem in der reinen Stickstoffatmosphäre der Nullpunkt für Quecksilber festgestellt wurde. Anschließend wird durch Erzeugung eines leichten Unterdrucks das Reaktionsgefäß mit der wäßrigen Lösung gefüllt. Die eingefüllte Masse wird mit einer Laborwaage bestimmt. Für die Versuche wurde aus-

schließlich deionisiertes Reinstwasser verwendet, das durch Begasung mit reinem Stickstoff von allen übrigen gelösten Gasen befreit wurde. Wegen der besonderen Sensibilität bei einigen Stoffsystemen auf Spuren von gelöstem Sauerstoff beträgt die Begasungszeit bis zu zwei Stunden.

Nach der Befüllung des Reaktionsgefäßes mit der wässrigen Lösung wird in der Anlage wiederum mit Stickstoff der Systemdruck eingestellt und das Reaktionsgefäß durch Schließen der Ventile von der übrigen Anlage abgekoppelt. Das Reaktionsgefäß ist jetzt mit reinem Stickstoff beaufschlagt. Dann wird ein Druckausgleich mit der Umgebung hergestellt und der Druckaufnehmer auf Umgebungsdruck kalibriert.

Zur Durchführung der Versuche wird die Anlage (ohne Reaktionsgefäß) erneut evakuiert. Die Einstellung einer definierten Schwefeldioxidkonzentration in der Gasphase geschieht dabei über das Partialdruckverfahren. Dabei ergibt sich die gewünschte Konzentration an Schwefeldioxid in der Anlage aus einer geeigneten Kombination von Prüfgaszusammensetzung und dem Füllungsverhältnis von Prüfgas und reinem Stickstoff. Zunächst wird das Prüfgas mit bekannter Zusammensetzung, d.h. bekanntem SO_2 -Gehalt, bis zu einem Partialdruck $p_{\text{SO}_2,1}$ eingefüllt und anschließend die Anlage mit reinem Stickstoff auf Systemdruck $p_1 = 103 \text{ kPa}$ gebracht. Die Konzentration $c_{\text{SO}_2,1}$ des Schwefeldioxids in der Gasfüllung kann dann bestimmt werden aus Kenntnis der SO_2 -Konzentration im Prüfgas $c_{\text{SO}_2, \text{Prüfgas}}$, dem Partialdruck $p_{\text{SO}_2,1}$ bei der Anlagenbefüllung mit Prüfgas und der Systemtemperatur. Dieses Gasgemisch wird durch Umwälzen homogenisiert und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach ausreichender Durchmischung und Temperierung wird ein Spektrum der Gasphase aufgenommen. Dieses Spektrum der definierten Startkonzentration $c_{\text{SO}_2,1}$ vor der Absorption dient auch zum Test der Spektrometerkalibrierung. Auch die flüssige Phase im Reaktionsgefäß, die noch unter reinem Stickstoff steht, wird jetzt vermessen.

Im nächsten Schritt wird das Reaktionsgefäß durch Öffnen der entsprechenden Ventile an die übrige Anlage angekoppelt und das Gas durch die wässrige Lösung durchgeperft. Die Einstellung des Gleichgewichtszustandes wird überprüft durch periodische Aufnahme und Vergleich der Spektren vor und hinter dem Reaktionsgefäß und dem Vergleich zweier zeitlich aufeinander folgender Spektren. Parallel dazu werden Druck und Temperatur in der Anlage aufgenommen. Bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird erneut das Spektrum der Gasphase aufgenommen und liefert die Konzentration $c_{\text{SO}_2,2}$ des Schwefeldioxids in der Gasphase nach der Absorption. Die Molalität des total gelösten Schwefels in der wässrigen Lösung ergibt sich dabei aus der Änderung in der Gasphasenkonzentration.

Auch für die flüssige Phase werden nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes die Spektren aufgenommen, und zwar entweder *in-situ* mit Hilfe der optischen Eintauchsonde oder über das oben beschriebene Verfahren mit der Durchflußküvette im Probenraum des Meßgerätes. Auch der pH-Wert sowie Temperatur und Druck werden notiert.

Als ein unabhängiges Verfahren kann schließlich eine Ionenchromatographische Untersuchung der flüssigen Phase durchgeführt werden. Dabei wird prinzipbedingt das total gelöste Schwefeldioxid als Summenwert der Sulfat- und Sulfitkonzentration erhalten.

3.4 Versuchsauswertung

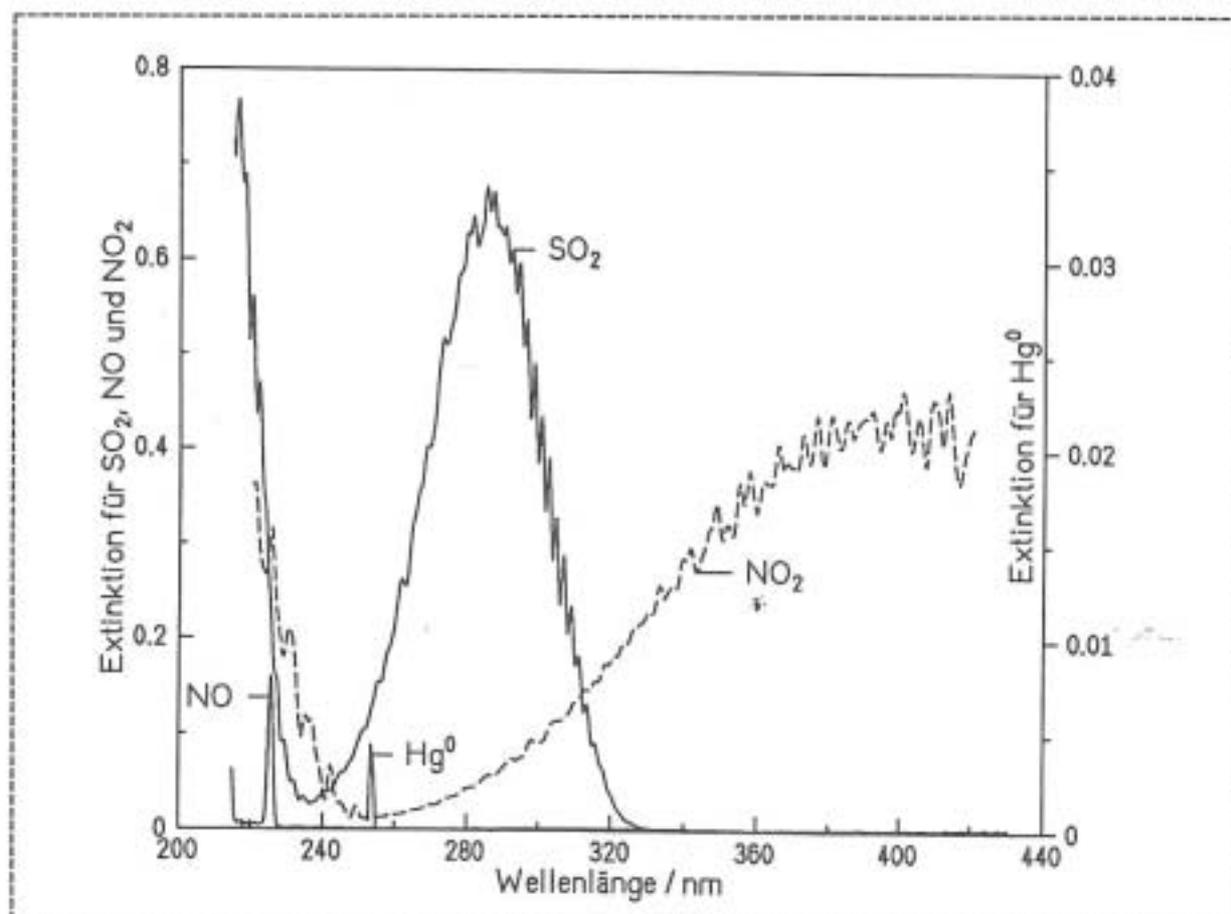


Bild 3.2 Absorptionsspektrum von Rauchgaskomponenten im UV-Bereich

Die Auswertung der gemessenen Spektren umfaßt zwei Schritte: zum einen die qualitative Zuordnung des Spektrums zu den einzelnen Komponenten, d.h. die

Ermittlung der in der Probe enthaltenen Spezies, und zum anderen die quantitative Bestimmung der Konzentration einer bestimmten Komponente. In **Bild 3.2** sind die Absorptionsspektren verschiedener Rauchgaskomponenten in der Gasphase gezeigt, die mit der beschriebenen Meßtechnik aufgenommen wurden. Von Interesse in dieser Arbeit sind das Schwefeldioxid SO_2 , das breitbandig um das Maximum 285 nm absorbiert, sowie das metallische Quecksilber Hg^0 mit einem schmalen Peak bei 253,7 nm. Die Quantifizierung der gemessenen Komponenten, d. h. die Berechnung der Konzentrationen aus den gemessenen Spektren, erfolgt anhand von Eichkurven, die aus der Aufnahme von Spektren mit bekannten Konzentrationen gewonnen wurden. Im Falle von SO_2 werden dafür Prüfgase mit genau bekannter SO_2 -Konzentration verwendet, bei Quecksilber kommt der im Rahmen dieses Projektes beschaffte Kalibrator vom Typ GMS-DMS 100 der Fa. MCZ zum Einsatz. Dieses Gerät arbeitet nach der Sättigungsmethode, bei der ein mit Quecksilber gesättigter Gasstrom definiert verdünnt wird.

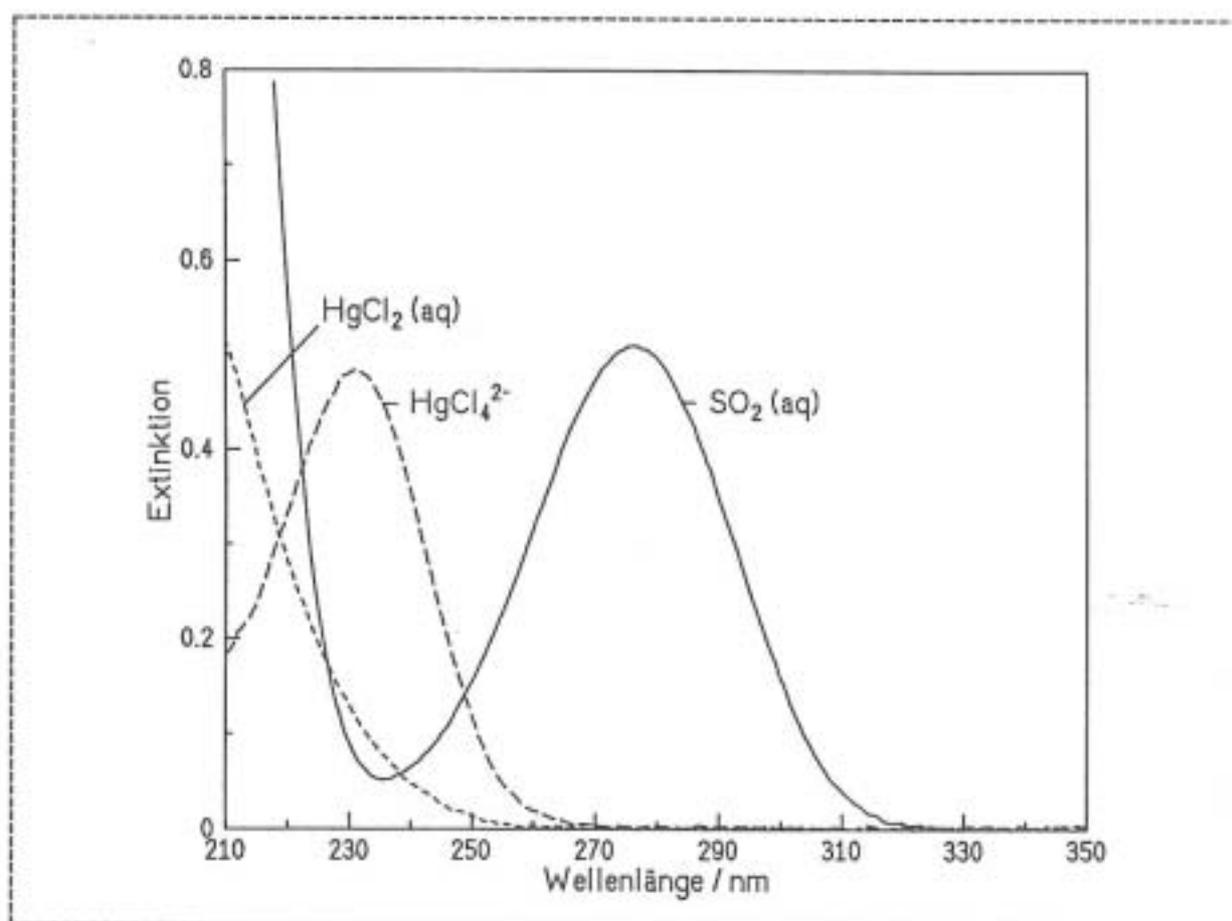


Bild 3.3 Schematische Darstellung von UV-Spektren der wässrigen Lösung

Komplizierter sind die Spektren in der flüssigen Phase auszuwerten. Dies liegt einerseits daran, daß nicht alle interessierenden Spezies im betrachteten Wellenlängenbe-

reich absorbieren, andererseits kommt es zu Überlagerungen der Absorptionsspektren. Von den 4-wertigen Schwefelverbindungen absorbiert ausschließlich molekular gelöstes $\text{SO}_2(\text{aq})$ mit einem Maximum bei 276 nm, während Bisulfit HSO_3^- und Sulfit SO_3^{2-} keine solche Absorption zeigen. Daneben ist bei chloridhaltigen System mit Absorption durch Komplexe zu rechnen. Bei Quecksilber(II)-chloridlösungen absorbieren molekular gelöstes HgCl_2 bei 200 nm und der Komplex HgCl_4^{2-} bei 231 nm.

Die breitbandige Absorption durch unterschiedliche Komponenten führt zu einer Überlagerung der Spektren, die eine Zuordnung des gemessenen Spektrums zu den einzelnen Komponenten erschwert. Die Extinktion des Lichtstrahls bei einer bestimmten Wellenlänge ergibt sich dabei als Summe der Absorptionseffekte der verschiedenen Komponenten, die bei dieser Wellenlänge aktiv sind. Darüberhinaus bereiten die teilweise extremen Konzentrationsunterschiede der Spezies Schwierigkeiten. Für die Auflösung komplexer überlagerter Spektren gibt es etablierte Methoden, von denen hier das Verfahren der Hauptkomponentenanalyse mit kombinierter linearer Regression (PCA, PLS) [4] sowie bei der Konzentrationsbestimmung von metallischem Quecksilber in der Gasphase mit dem OPSIS-System die differentielle optische Absorptionsspektroskopie eingesetzt werden.

Als Ergebnis der Spektrenanalyse und dem Vergleich mit den Eichkurven erhält man schließlich die Gasphasenkonzentration von Schwefeldioxid SO_2 zu Versuchsbeginn vor der Absorption ($c_{\text{SO}_2,1}$) und nach Einstellung des Gleichgewichts ($c_{\text{SO}_2,2}$), die Quecksilberkonzentration in der Gasphase im Gleichgewicht ($c_{\text{Hg},2}$) sowie die Molalitäten $c_{i,2}^{\text{UQ}}$ der Spezies i in der Flüssigphase nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes. Weiterhin werden Druck und Temperatur ebenfalls zu Versuchsbeginn und im Gleichgewicht bestimmt sowie die Masse w_{UQ} der eingewogenen flüssigen Phase. Die eingestellten und gemessenen Konzentrationen sind schließlich noch um einige kleinere Effekte zu bereinigen. Zunächst ist bei der Berechnung der SO_2 -Konzentration zu Versuchsbeginn zu berücksichtigen, daß durch die Ankopplung des Reaktionsgefäßes das über der Flüssigphase stehende Inertgasvolumen zu einer geringfügigen Verdünnung des Schwefeldioxids in der Gasphase führt. Außerdem verdunstet während des Absorptionsvorganges ein Teil des Wassers aus dem Reaktionsgefäß. Dieser Wasseranteil $\Delta w_{\text{H}_2\text{O}}$ kann aus der Druckänderung während der Absorption bestimmt werden. Man erhält damit für die Molalität des total gelösten Schwefeldioxids

$$m_{\text{SO}_2,(\text{tot})} = \frac{c_{\text{SO}_2,1}^{\text{kor}} - c_{\text{SO}_2,2}}{w_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta w_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot (V - V_{\text{UQ}}) \quad (3.1)$$

Hierin sind neben den bereits benannten Größen V das gesamte Anlagenvolumen,

V_{UD} das Volumen der Flüssigphase und $c_{SO_2,1}^{korr}$ die um das Inertgasvolumen korrigierte Konzentration vor Beginn der Absorption. Für die Messungen an den wässrigen Lösungen ist darüber hinaus noch die Dichte der Lösungen zu berücksichtigen, um das Volumen der Flüssigphase aus der gewogenen Masse bestimmen zu können.

Schließlich sind bei der Interpretation der Meßwerte noch die möglichen Meßfehler zu berücksichtigen. Diese können systematischer oder statistischer Natur sein. Bei der praktischen Versuchsdurchführung wurde mit großer Sorgfalt darauf geachtet, die Kalibrierung der Meßgeräte ständig zu überprüfen und (soweit möglich) redundante Messungen durchzuführen sowie die Ergebnisse einer Plausibilitätskontrolle zu unterziehen. Eine Untersuchung der Fehlerschranken bei der Bestimmung von SO_2 -Partialdruck in der Gasphase bzw. Molalität des total gelösten Schwefels zeigt, daß der mögliche Fehler von weniger als einem Prozent vor allem durch Ungenauigkeiten in der Konzentrationsmessung verursacht wird.

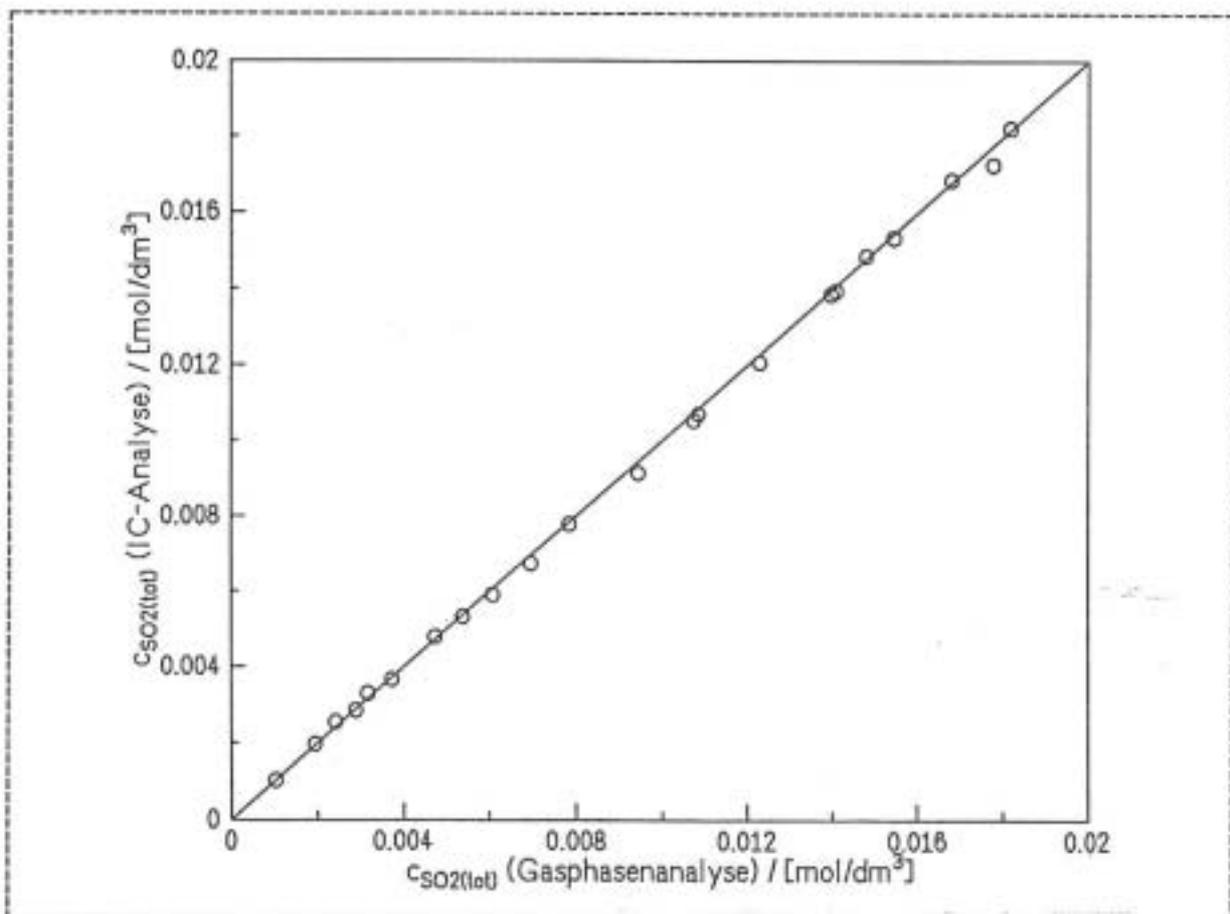


Bild 3.4 Materialmengenbilanz des gelösten Schwefels nach zwei Meßverfahren

In **Bild 3.4** sind die Bilanzen für den total gelösten Schwefel mit zwei unabhängigen Meßverfahren, der Gasphasenanalyse und der ionenchromatographischen Analyse

der Flüssigphase gegenübergestellt. Die Abweichungen der eingezeichneten Meßwerte von der Spiegelgeraden repräsentieren den insgesamt enthaltenen Fehler beider Verfahren. Die Abweichungen sind insgesamt klein und zeigen keinen Trend, der auf systematische Fehler schließen läßt. Bei Messungen in Hg-haltigen Systemen wird der Fehler in der Konzentrationsmessung abgeschätzt zu maximal drei Prozent.

Literatur zu Kapitel 3

- [1] M. A. Siddiqi, J. Krissmann, P. Peters-Gerth, K. Lucas
Spectrophotometric measurement of the vapour-liquid equilibria (sulphur dioxide + water)
J. Chem. Thermodynamics 28, (1996), 685-700

- [2] J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas
Komplexe Phasen- und Reaktionsgleichgewichte bei der nassen Rauchgasreinigung - Einsatz der UV-Spektralphotometrie am Beispiel des SO₂/H₂O-Systems
Chemie Ingenieur Technik 68, (1996), 1598-1602

- [3] M. A. Siddiqi, J. Krissmann, K. Lucas
A novel fibre-optic based technique for the spectrophotometric measurement of phase and chemical equilibrium of (sulphur dioxide + water) at elevated temperatures
J. Chem. Thermodynamics 29, (1997), 395-400

- [4] J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas
Absorption of sulfur dioxide in dilute aqueous solutions of sulfuric and hydrochloric acid
Fluid Phase Equilibria, eingereicht

4 Thermodynamische Modellierung

Das Formelgerüst der Thermodynamik liefert die grundlegenden Beziehungen zur Beschreibung komplexer Phasen- und Reaktionsgleichgewichte. Darüber hinaus entwickelt die chemische Thermodynamik spezielle Modellgleichungen für die thermodynamischen Zustandsgrößen von Stoffgemischen.

4.1 Allgemeine Beziehungen

Die allgemeine Gleichung für das kombinierte Phasen- und Reaktionsgleichgewicht bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p lautet [1]

$$G(T, p, \{N_k\}) = \sum_p \sum_i N_i^{(p)} \mu_i^{(p)} = \text{Minimum} \quad (4.1)$$

Hierin sind $\mu_i^{(p)}(T, p, \{y_k^{(p)}\})$ das chemische Potential und $N_i^{(p)}$ die Molzahl von Komponente i in Phase (p) . Die Doppelsummation erstreckt sich über alle C Komponenten und alle P Phasen im System.

Die eigentlich interessierenden Größen in Gl.(4.1) sind die Stoffmengen, zu deren Berechnung die chemischen Potentiale bekannt sein müssen. Die Kenntnis der chemischen Potentiale ist daher von zentraler Bedeutung. In der chemischen Thermodynamik werden dafür grundlegende Beziehungen zwischen dem chemischen Potential einer Komponente in einem Gemisch und den experimentell zugänglichen Größen wie Druck und Temperatur bereitgestellt. Dabei bezieht man typischerweise das chemische Potential auf einen bekannten Wert in einem geeignet gewählten Referenzzustand und formuliert die Abweichung zu diesem Referenzzustand in Termen meßbarer Größen. Diese Referenzzustände sind für Gas und Flüssigkeit verschieden.

Für die Gasphase ist ein naheliegender Bezugszustand das "ideale Gas". Die Modellvorstellung des "idealen Gases" beinhaltet u.a. die Annahmen, daß die darin enthaltenen Moleküle kein Eigenvolumen besitzen und keinerlei Kräfte aufeinander ausüben. Die Attraktivität dieses Referenzzustandes beruht darin, daß die Berechnungsgleichungen für ein "ideales Gas" besonders einfach sind und zudem reale Gase häufig ausreichend genau durch dieses Modell approximiert werden können. Bei den in dieser Arbeit vorliegenden geringen Drücken und den vergleichsweise unkomplizierten Molekülen in der Gasphase kann daher ohne Genauigkeitsverlust das chemische Po-

tential berechnet werden nach [1]

$$\mu_i(T, p, \{y_j\}) = \mu_{oi}^g(T, p) + RT \ln \frac{p_i}{p} \quad (4.2)$$

Hierin sind $\mu_{oi}^g(T, p)$ das chemische Potential der reinen Komponente i und p_i der Partialdruck dieser Komponente.

In Flüssigkeiten liegen die Verhältnisse sehr viel komplizierter. Die Vernachlässigung von intermolekularen Kräften ist hier keinesfalls sinnvoll, da allein die Existenz der flüssigen Phase ein Ergebnis dieser Kräfte ist. Dies gilt umso mehr in den hier betrachteten Elektrolytlösungen, bei denen Ionen als Ergebnis von Dissoziationen vorliegen. Hierbei treten neben den stets vorhandenen Multipol-, Induktions- und Dispersionskräften der Moleküle zusätzlich durch die Wechselwirkung der elektrisch geladenen Ionen untereinander und mit den neutralen Molekülen die sehr langreichweitigen Coulomb-Kräfte auf. Die Struktur der hier untersuchten wäßrigen Mischphasen wird ganz wesentlich von der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Dipol der Wassermoleküle und den Ionen beeinflusst. Dieser Vorgang, bei dem sich in einer exothermen Reaktion die Anionen an die Wasserstoffatome und die Kationen an das Sauerstoffatom der Wassermoleküle "anlagern", wird als Hydratation bezeichnet.

Bei den Lösungsmitteln (hier: Wasser), die bei Druck und Temperatur des Gemisches ebenfalls flüssig vorliegen, ist ein geeigneter Bezugszustand die "reine Flüssigkeit". Als Stoffmodell wird häufig die "ideale Lösung" verwendet, und für das chemische Potential gilt dann [1]

$$\mu_i(T, p, \{x_j\}) = \mu_{oi}(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^o(T, p, \{x_j\}) \quad (4.3)$$

Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite von Gl.(4.3) beschreiben das chemische Potential der idealen Lösung, und der letzte Term enthält mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i^o die Abweichung von diesem Modell.

Das Dissoziationsgleichgewicht eines Elektrolyten, d.h. der Zerfall in Kationen und Anionen, wird ganz analog zum chemischen Gleichgewicht beschrieben durch

$$\mu_u = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (4.4)$$

Hierin sind μ_u das chemische Potential des undissoziierten Elektrolyten, $\nu_{+/-}$ die Zerfallszahlen der Reaktion und $\mu_{+/-}$ die chemischen Potentiale der Ionen. Zur Auswertung dieser Gleichgewichtsbeziehung Gl.(4.4) müssen daher die chemischen Potentiale des Elektrolyten und der sich bildenden Ionen bekannt sein. Für Ionen und undissoziierte Elektrolyte sind weder das "ideale Gas" noch die "reine Flüssigkeit" geeignete

Bezugszustände, da sie in dieser Form nicht existieren. Man wählt stattdessen als Bezugszustand die "ideal verdünnte einmolale Lösung" (Suffix $^{\square}$) mit dem Ergebnis [1]

$$\mu_i(T, p, \{m_j\}) = \mu_i^{\square}(T, p) + RT \ln \frac{m_i}{m^{\square}} + RT \ln \gamma_i^{\square}(T, p, \{m_j\}) \quad (4.5)$$

Hierbei wurden entsprechend der üblichen Schreibweise anstelle von Molenbrüchen die Molalitäten m_i verwendet; $m^{\square} = 1 \text{ mol/kg}$ ist die auf 1kg des Lösungsmittels bezogene Stoffmenge von einem Mol. Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite resultieren aus dem Stoffmodell der "ideal verdünnten einmolalen Lösung", und der letzte Term enthält wiederum mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i^{\square} die Abweichung von diesem Bezugszustand.

Die Berechnung der chemischen Potentiale von Elektrolyten und Nichteurolyte in den Bezugszuständen kann zurückgeführt werden auf die Kenntnis von Standardbildungsenthalpien, Standardentropien und spezifische Wärmekapazitäten. Während die Abweichung vom Idealgasverhalten in der Gasphase vernachlässigbar ist, sind für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten geeignete Modelle anzusetzen.

4.2 Aktivitätskoeffizientenmodelle

Die Beschreibung von Elektrolytlösungen ist im Vergleich zu Nichteurolyten wegen der sehr langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen des dissoziierten Elektrolyten untereinander und zwischen den Ionen und den Molekülen des Lösungsmittels sehr viel komplizierter. Die Abweichungen vom idealen Lösungsverhalten und damit vom gewählten Bezugszustand sind schon bei sehr niedrigen Ionenkonzentrationen beträchtlich.

4.2.1 Aktivitätskoeffizienten nach der Debye-Hückel-Theorie

In stark verdünnten Lösungen, bei denen die Konzentration aller Ionen gegen Null geht, liefern die elektrostatischen Wechselwirkungen der gelösten Ionen untereinander den maßgeblichen Beitrag zur Abweichung vom idealen Lösungsverhalten. Diese Abweichung wird durch die Debye-Hückel-Theorie [2,3] beschrieben:

$$\ln \gamma_i^{\square} = - A_{DH}(T) \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (4.6)$$

Hierin sind $A_{DH}(T)$ der Debye-Hückel-Parameter, der von einschlägigen Stoffdaten des Lösungsmittels und der Temperatur T abhängt, z_i die Ladungszahl der Ionensor-

te j und l die Ionenstärke nach

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad (4.7)$$

Die Summation geht hier über alle Ionen der Lösung. Dieses Grenzgesetz in seiner ursprünglichen Fassung gilt aber nur für sehr geringe Ionenstärken. Eine Erweiterung des Gültigkeitsbereiches hin zu höheren Konzentrationen kann erreicht werden durch Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Ionen. Dies führt auf [4]

$$\ln \gamma_i^{\square} = - A_{DH}(T) \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + a B_{DH}(T) \sqrt{I}} \quad (4.8)$$

Hierin sind $B_{DH}(T)$ eine weitere (temperaturabhängige) Debye-Hückel-Konstante, die ebenfalls aus den Stoffdaten des Lösungsmittels berechnet werden kann, und a ein Abstandsparameter, der als mittlerer Ionendurchmesser bezeichnet wird. Seine physikalische Interpretation ist die des geringsten Abstandes, auf den sich zwei Ionen nähern können. Dieser Parameter ist charakteristisch für Ionenpaare und wird durch Anpassung an geeignete Meßwerte bestimmt.

Der begrenzte Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel-Theorie ergibt sich aus der Vernachlässigung kurzreichweitiger Kräfte, deren Einfluß durch den Zahlenwert des mittleren Ionendurchmessers subsummiert wird. In konzentrierten Lösungen ist die Vernachlässigung dieser kurzreichweitigen Kräfte nicht angemessen, und die Debye-Hückel-Theorie führt dann wegen des funktional falschen Zusammenhanges bei der Extrapolation zu größeren Ionenstärken auch zu falschen Ergebnissen.

4.2.2 Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer

Ein naheliegender Ansatz zur Erweiterung des Gültigkeitsbereiches eines Aktivitätskoeffizientenmodells besteht in der Hinzunahme der kurzreichweitigen Kräfte binärer und höherer Wechselwirkungen. Hierzu wird die freie Exzeßenthalpie in einer Reihe entwickelt, deren Entwicklungsterme die unterschiedlichen Typen von Wechselwirkungen repräsentieren. Dies führt auf folgenden Ausdruck für die Reihenentwicklung des Aktivitätskoeffizienten [5]

$$\ln \gamma_i^{\square} = \ln \gamma_{i,DH}^{\square} + 2 \sum_j m_j \cdot \lambda_{ij}(I) + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k m_j m_k \cdot \frac{d\lambda_{jk}(I)}{dI} \quad (4.9)$$

wobei hier schon ternäre Wechselwirkungen vernachlässigt wurden. Der erste Term

auf der rechten Seite von Gl.(4.9) ist der von Pitzer [6] erweiterte Debye-Hückel-Ansatz nach

$$\ln \gamma_{i,DH}^{\square} = - \frac{A_{DH}(T)}{3} z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right) \quad (4.10)$$

und umfaßt die langreichweitigen Coulomb-Kräfte. Die beiden weiteren Terme auf der rechten Seite von Gl.(4.9) enthalten die kurzreichweitigen binären Wechselwirkungen. Sie enthalten die binären Parameter λ , die eine Funktion der Ionenstärke I sind. Für die Wechselwirkung zwischen Ionen unterschiedlicher Ladung wird für die binären Parameter λ ein empirischer Ansatz genommen [6,8] nach

$$\lambda_{ij}(I) = \beta_{ij}^{(0)} + \sum_{n=1}^q \frac{2\beta_{ij}^{(n)}}{\alpha_n^2 I} \left(1 - (1 + \alpha_n \sqrt{I}) \exp(-\alpha_n \sqrt{I}) \right) \quad (4.11)$$

Nach einem Ansatz von Edwards et al. [7] werden die Wechselwirkungen zwischen gleichartig geladenen Ionen vernachlässigt. Damit können die Ionenaktivitätskoeffizienten berechnet werden durch Auswertung von Gl. (4.11) in Verbindung mit Gl. (4.10). Die stoffspezifischen Wechselwirkungsparameter β sowie die Zahlenwerte der Konstanten α_n in Gl.(4.11) bzw. b in Gl.(4.10) können der einschlägigen Literatur entnommen werden, z.B. aus [9]. Strenggenommen gelten die darin vertafelten Parameter für die Reihenentwicklung einschließlich ternärer Wechselwirkungen und unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen gleichartig geladenen Ionen. Diese Näherung ist aber ohne praktische Einschränkung.

4.2.3 Weitere Aktivitätskoeffizientenmodelle

Analog zur Beschreibung der Struktur flüssiger Mischphasen von Nichtelektrolyten gibt es Ansätze, die auch bei Elektrolytlösungen das Konzept der lokalen Zusammensetzung einführen. Bei diesen Modellen wird häufig zur Erfassung der langreichweitigen Kräfte ein modifizierter Ansatz aus der Debye-Hückel-Theorie verwendet, während zur Beschreibung des Einflusses der kurzreichweitigen Kräfte die bekannten NRTL- oder UNIQUAC-Gleichungen verwendet werden.

Einer der bekanntesten Ansätze ist das von Chen et al. [10] entwickelte Aktivitätskoeffizientenmodell, das einen von Pitzer [11] erweiterten Ansatz nach der Debye-Hückel-Theorie mit einer für Elektrolyte modifizierten NRTL-Gleichung kombiniert, bei der Wechselwirkungen zwischen gleichartig geladenen Ionen vernachlässigt werden. Die-

ses Modell wurde von Chen et al. [12] auf Vielstoffgemische erweitert. Der Nachteil dieser Methode ist, daß in Vielstoffgemischen sehr viele binäre Parameter für die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ionen und den Molekülen benötigt werden, die nicht immer verfügbar sind.

Im Gegensatz zur einfachen Superposition der lang- und kurzreichweitigen Kräfte nach Chen wird in dem Modell von Liu [13,14] der Einfluß der langreichweitigen Coulomb-Kräfte auf die lokale Zusammensetzung berücksichtigt. Dieses Modell enthält ausschließlich ionenspezifische Parameter wie Ionenradien, Größenparameter und die intermolekularen Wechselwirkungskräfte. Die langreichweitige Elektrostatik wird auch hier mit einem modifizierten Debye-Hückel-Term erfaßt.

4.3 Berechnung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte

Die praktische Berechnung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte erfolgt mit Hilfe eines am Fachgebiet Thermodynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg entwickelten Programmsystems. Hierbei wird entsprechend Gl.(4.1) das Minimum der freien Enthalpie mit der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren gesucht. Das Verfahren wird ausführlich in [15] beschrieben.

Literatur zu Kapitel 4

- [1] K. Lucas 1992
Thermodynamik
Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [2] P. Debye, E. Hückel
Zur Theorie der Elektrolyte
Phys. Zeitschrift 24, (1923), 185-206
- [3] P. Debye, E. Hückel
Zur Theorie der Elektrolyte II
Phys. Zeitschrift 24, (1923), 305-325
- [4] G. Kortüm
Lehrbuch der Elektrochemie
Verlag Chemie, Weinheim (1972)

- [5] K. S. Pitzer, J. J. Kim
Thermodynamics of Electrolytes. IV: Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes
J. Phys. Chem., (1974), 5701-5706
- [6] K. S. Pitzer
Thermodynamics of Electrolytes. I: Theoretical Basis and General Equations
J. Phys. Chem. 77, (1973), 268-277
- [7] T. J. Edwards, G. Maurer, J. Newman, J. M. Prausnitz
Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes
AIChE Journal 24, (1978), 966-976
- [8] K. S. Pitzer, G. Mayorga
Thermodynamics of Electrolytes. III: Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes
J. Sol. Chem. 3, (1974), 539-546
- [9] K. S. Pitzer
Activity Coefficients in Electrolyte Solutions
CRC, Boca Raton (1991)
- [10] C. C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston, L. B. Evans
Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems
AIChE Journal 28, (1982), 588-596
- [11] K. S. Pitzer
Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts
J. Am. Chem. Soc. 102, (1980), 2902-2906
- [12] C. C. Chen, L. B. Evans
A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems
AIChE Journal 32, (1986), 444-454
- [13] Y. Liu, A. H. Harvey, J. M. Prausnitz
Thermodynamics of Concentrated Electrolyte Solutions
Chem. Eng. Comm. 77, (1989), 43-66
- [14] Y. Liu, M. Wimbey, U. Gren
An Activity-Coefficient Model for Electrolyte Systems
Computers chem. Engng. 13, (1989), 405-410
- [15] M. Luckas, K. Lucas, H. Roth
Computation of Phase and Chemical Equilibria in Flue-Gas/Water Systems
AIChE Journal 40(11), (1994), 1892-1900

5 Ergebnisse

Die experimentellen Arbeiten an der bereits aufgebauten Versuchsanlage wurden begonnen mit einer Testphase, um die Zuverlässigkeit der Apparatur und die Genauigkeit der eingesetzten Meßverfahren zu prüfen. Für diese Testphase wurde das einfache System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ausgewählt, da hierfür in der Literatur zuverlässige Meßwerte vorliegen. Ausgehend von diesem binären System wurde die erste Meßreihe durch Hinzunahme jeweils eines starken Elektrolyten erweitert auf die ternären Systeme mit Chlorwasserstoff HCl , Schwefelsäure H_2SO_4 und Kalziumchlorid CaCl_2 und schließlich das quaternäre System $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ vermessen. In der zweiten Meßreihe wird die Löslichkeit von Quecksilber in wäßrigen Lösungen untersucht.

5.1 Wahl des Aktivitätskoeffizientenmodells

Für die Qualität der Modellierung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten in wäßrigen Elektrolytsystemen ist die Auswahl des Aktivitätskoeffizientenmodells von ausschlaggebender Bedeutung. Hierbei ist nicht *a priori* klar, welches der im vorangegangenen Abschnitt kurz beschriebenen Modelle für die hier untersuchten Systeme am besten geeignet ist. Insbesondere ist es nicht zwingend, daß komplizierte Modellierungen mit einer Vielzahl anpaßbarer Parameter zu einer Verbesserung im Sinne verbesserter Extrapolationsfähigkeit führen, da bei diesen Modellen grundsätzlich die Gefahr besteht, daß die einzelnen Parameter keine klar erkennbare physikalische Bedeutung mehr besitzen. Darüber hinaus haben beispielsweise Modelle, die ternäre Wechselwirkungsparameter enthalten, durch das Fehlen eben dieser Parameter häufig den Nachteil eingeschränkter Anwendbarkeit.

Im Idealfall werden die Eigenschaften von Vielstoffsystemen allein aus den Eigenschaften der reinen Komponenten berechnet. Dies gilt beispielsweise für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Ionen mit dem Debye-Hückel-Grenzgesetz nach Gl.(4.6). Hierbei gehen ausschließlich die Eigenschaften des Lösungsmittels und die Ionenstärke in die Berechnungsgleichung ein. Dagegen enthält bereits die erweiterte Fassung nach Gl.(4.8) mit der Einführung des mittleren Ionendurchmessers a einen Parameter, der an Meßwerte anzupassen ist. Und schließlich enthalten die Aktivitätskoeffizientenmodelle von Pitzer nach Gl.(4.9) und die Methoden auf Basis der lokalen Zusammensetzung nach Chen oder Liu (vgl. Abschnitt 4.2.3) zahlreiche binäre Parameter, die durch Anpassung an experimentelle Daten zu bestimmen sind.

Es ist zunächst zu untersuchen, welcher der Ansätze zur Beschreibung der vorliegenden Stoffgemische am besten geeignet ist. Dabei gilt für die hier betrachteten ternären Systeme, daß die Abweichungen vom Referenzzustand wegen der hohen Elektrolytkonzentrationen maßgeblich durch die Dissoziation von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Kalziumchlorid verursacht werden. Daher ist es sinnvoll, die verschiedenen Aktivitätskoeffizientenmodelle an den binären Systemen der wäßrigen HCl-, H₂SO₄- und CaCl₂-Lösungen zu testen.

Eine aus experimentellen Daten bestimmbare Größe, die sich für solche Vorüberlegungen eignet, ist der mittlere Ionenaktivitätskoeffizient nach

$$\gamma_{\pm, i}^{\square} = \left[(\gamma_{+, i}^{\square})^{\nu_{+}} \cdot (\gamma_{-, i}^{\square})^{\nu_{-}} \right]^{1/\nu} \quad (5.1)$$

Für das in wäßriger Lösung vollständig nach



dissoziierende Kalziumchlorid CaCl₂ gilt damit beispielsweise für den mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten

$$\gamma_{\pm, \text{CaCl}_2}^{\square} = \left[\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^{\square} \cdot (\gamma_{\text{Cl}^{-}}^{\square})^2 \right]^{1/3} \quad (5.3)$$

In **Bild 5.1** ist der mittlere Ionenaktivitätskoeffizient bei Standardtemperatur als Funktion der Molalität des Kalziumchlorids dargestellt. Die gefüllten Symbole sind Meßwerte [1], die verschiedenen Kurven stellen die Berechnungen nach den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Ansätzen dar. Man erkennt deutlich, daß eine Vorausberechnung des mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten mit dem Debye-Hückel-Grenzgesetz bei größeren Konzentrationen zu völlig unbefriedigenden Resultaten führt. Auch der von Pitzer modifizierte Debye-Hückel-Ansatz erlaubt keine auch nur qualitativ richtige Vorausberechnung des Verlaufs. Insbesondere zeigen beide Ansätze im hier dargestellten Konzentrationsbereich nicht das durch die Meßwerte belegte Minimum. Damit scheiden diese beiden einfachen Ansätze, die keine elektrolytspezifischen Parameter enthalten, für die Modellierung dieses Systems aus. Ganz ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Gegenüberstellung von experimentellen und berechneten mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten in wäßrigen HCl-Lösungen. Allerdings ist die Beschreibung mit den einfachen Debye-Hückel-Ansätzen hierbei etwas besser, da bei gleicher Molalität die Ionenstärke nach Gl.(4.7) geringer ist.

Das auf dem Konzept lokaler Zusammensetzung beruhende Modell von Chen ergibt

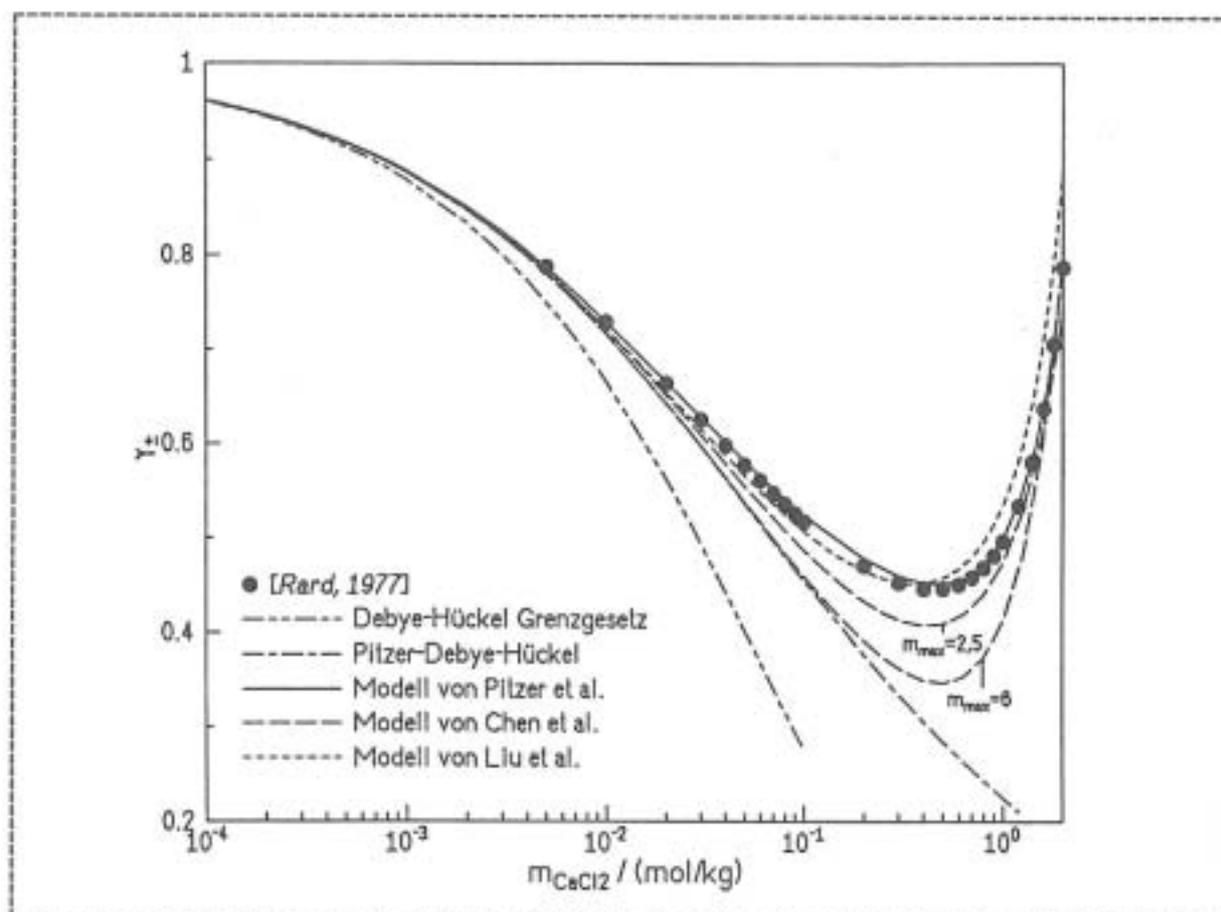
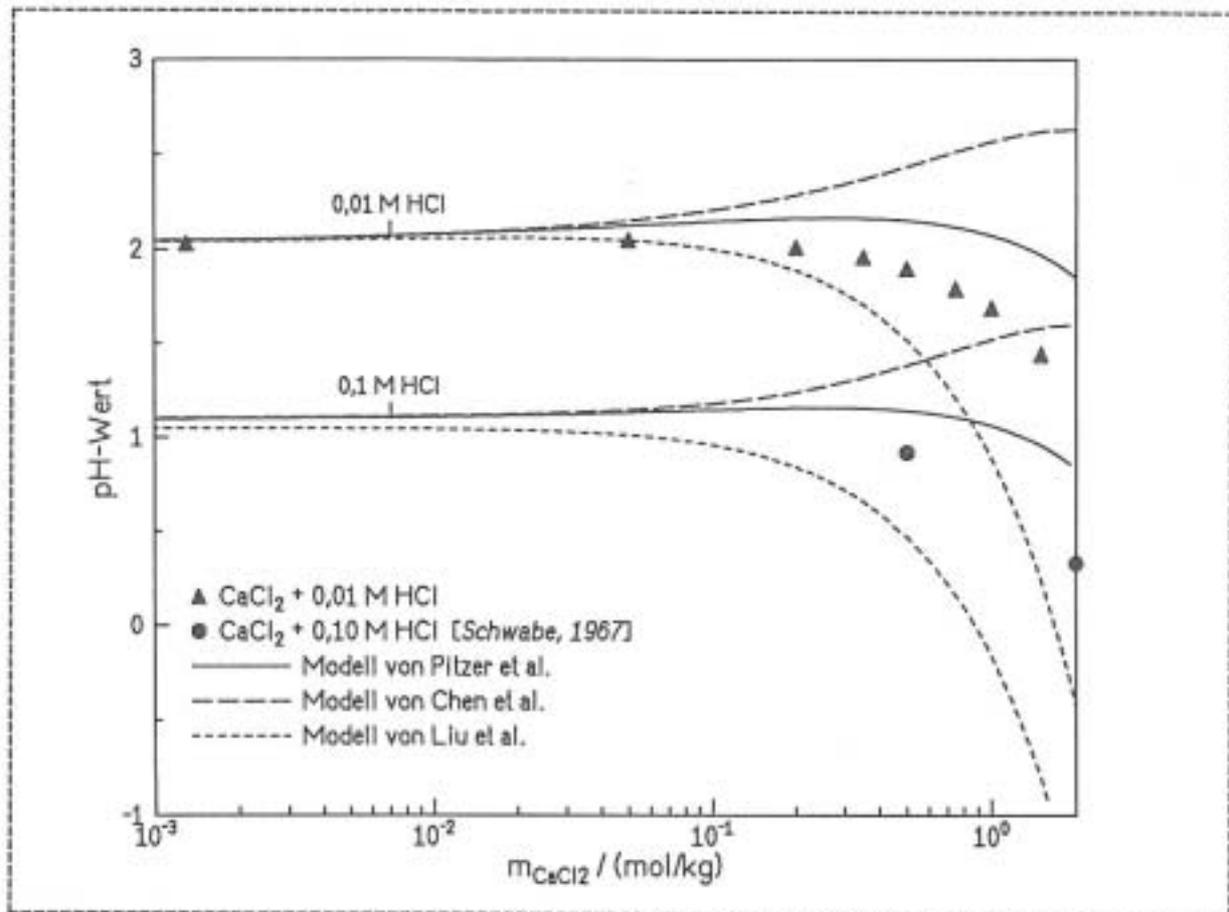


Bild 5.1 Mittlerer Ionenaktivitätskoeffizient im System $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

bei der wässrigen CaCl_2 -Lösung immerhin die richtige Lage des Minimums, wenn auch der Zahlenwert nicht korrekt bestimmt wird. Gut gelingt dagegen die Beschreibung des mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten mit dem Modell nach Abschnitt 4.2.2 (Ansatz von Pitzer in der Fassung von Edwards mit ausschließlich binären Parametern von Pitzer) und dem Modell von Liu. Die gilt auch in wässrigen HCl -Lösungen, wobei hier das Pitzer-Modell die besten Ergebnisse liefert. Der typische Nachteil komplizierter Modelle mit vielen Parametern zeigt sich bei der Untersuchung des mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten im System $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Für dieses System sind keine Parameter der Modelle nach Chen oder Liu verfügbar, eine Berechnung von γ_{\pm} ist daher nicht möglich.

Eine in technischen Anlagen besonders wichtige Größe ist der pH-Wert, dessen Berechnung für die wässrige Kalziumchlorid-Lösung mit dem Pitzer-Modell und den beiden Modellen nach Chen und Liu im Vergleich mit Meßwerten [2,3] in Bild 5.2 gezeigt ist. Die Berechnung des pH-Wertes stellt einen schärferen Modelltest dar als die Bestimmung des mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten, und so ergeben sich in dieser Darstellung auch größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Ansätzen. Bei

Bild 5.2 pH-Wert im System $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

dem Modell von Chen wird der Zusammenhang zwischen Molalität des Kalziumchlorids und pH-Wert falsch bestimmt, und nach dem Modell von Liu kommt es bei höheren Konzentrationen zu einem viel zu starken Absinken des pH-Wertes. Die insgesamt besten Ergebnisse werden auch hier mit dem Pitzer-Modell erzielt. Dieses Modell wird daher bei den Systemen mit starken Elektrolyten verwendet.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

5.2.1 Das binäre System Schwefeldioxid + Wasser

Das System $\text{SO}_2 + \text{Wasser}$ eignet sich besonders gut für den Test der Versuchsanlage, da hierfür in der Literatur zahlreiche Meßwerte vorliegen, die zu einem Vergleich herangezogen werden können. Das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht in diesem System wird in Abwesenheit von Sauerstoff beschrieben durch die Löslichkeit von SO_2 in Wasser nach dem Henry'schen Gesetz (I)



und der Hydrolyse (II) des molekular gelösten Schwefeldioxids nach



Die weitere Dissoziation des Bisulfitions HSO_3^- zu Sulfit- SO_3^{2-} und Wasserstoffionen H^+ kann in dem hier untersuchten Bereich der pH-Werte von 2...3 ebenso vernachlässigt werden [4] wie auch die Bildung von Pyrosulfit $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, die erst bei großen Schwefelkonzentrationen auftritt [5].

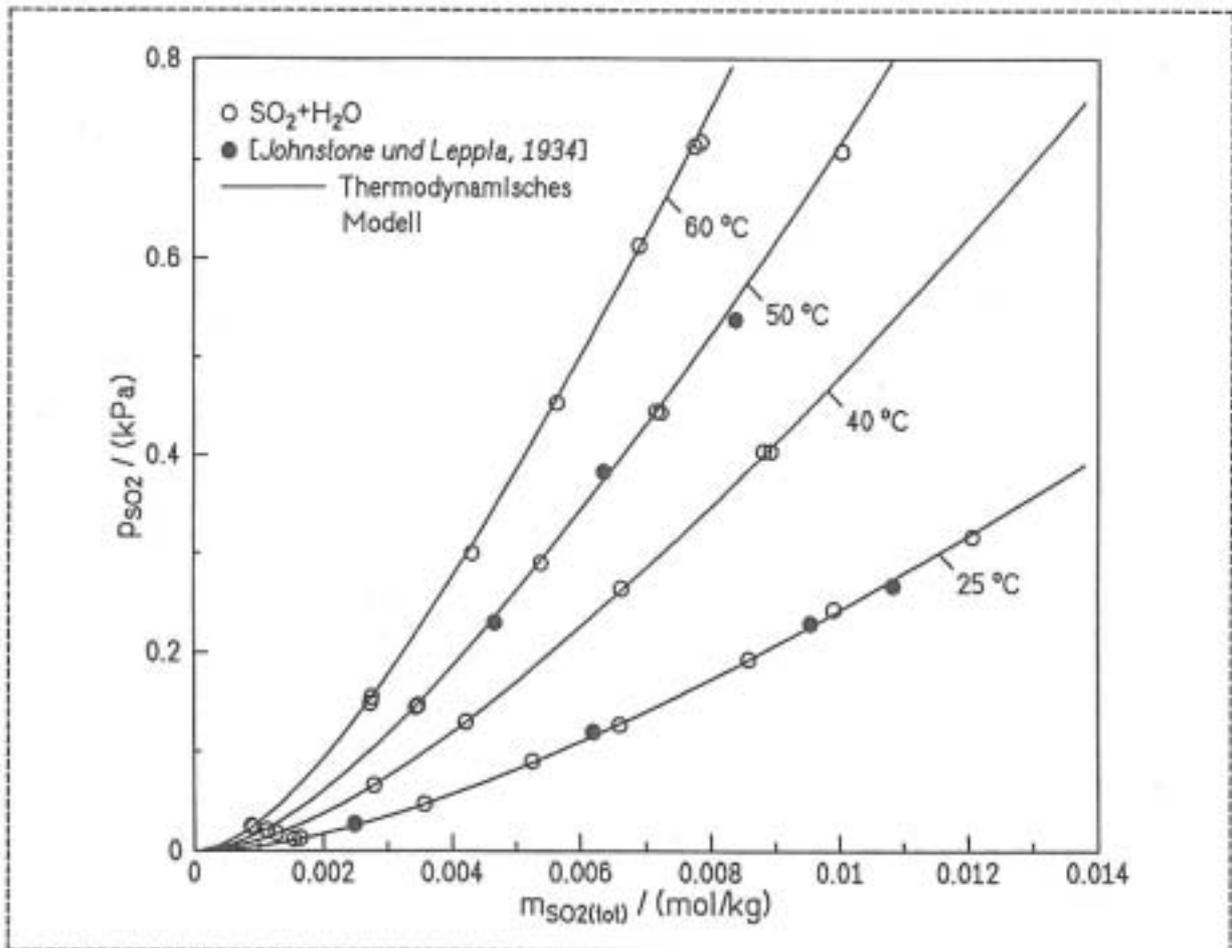
Für die Gleichgewichtskonstante K_{II} der Hydrolyse gilt [9]

$$K_{II} = \frac{m_{\text{HSO}_3^-} m_{\text{H}^+}}{m_{\text{SO}_2(aq)} a_{\text{H}_2\text{O}}^0 m^{\square}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HSO}_3^-}^{\square} \gamma_{\text{H}^+}^{\square}}{\gamma_{\text{SO}_2(aq)}^{\square}} \quad (5.4)$$

Für diese Gleichgewichtskonstante K_{II} werden bei Standardtemperatur verschiedene Werte von $K_{II} = 0,0139$ [5,6] oder $K_{II} = 0,0172$ [7] empfohlen. Wegen der hier vorliegenden starken Verdünnung können die Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit dem einfachen Ansatz nach der Debye-Hückel-Theorie nach Gl.(4.8) berechnet und diejenigen der molekularen Komponenten zu Eins gesetzt werden. Die in [4] durchgeführte Anpassung des mittleren Ionendurchmessers a an die experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten ergab, daß bei Standardtemperatur der Wert $K_{II} = 0,0139$ für die Gleichgewichtskonstante zu bevorzugen ist. Die Anpassung an $K_{II} = 0,0172$ ergab dagegen einen unrealistischen Wert des mittleren Ionendurchmessers.

Aus Gründen der Konsistenz mit den späteren Berechnungen der ternären Systeme mit starken Elektrolyten, für die der einfache Ansatz nach der Debye-Hückel-Theorie nicht geeignet ist (s.o.), wird auch hier als Aktivitätskoeffizientenmodell der Ansatz von Pitzer nach Abschnitt 4.2.2 verwendet. Zwar stellt dies keine Vorausberechnung im eigentlichen Sinne dar, weil die darin enthaltenen binären Parameter bereits durch Anpassung an Meßwerte gewonnen wurden, aber eine erneute Anpassung an die hier ermittelten Gleichgewichtsdaten ist nicht notwendig.

Die Meßwerte zum Phasengleichgewicht sind in den Tabellen 5.1/5.2 zusammengefaßt und in **Bild 5.3** dargestellt. Das in der flüssigen Phase total gelöste Schwefeldioxid $m_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ (als Summe des molekular gelösten $\text{SO}_2(aq)$ und dem in der Hydrolyse-reaktion dissoziierten SO_2) ergibt sich aus der spektrophotometrisch bestimmten Konzentrationsänderung in der Gasphase vor und nach Einstellung des Absorptions-

Bild 5.3 Phasen- und Reaktionsgleichgewicht für das System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

gleichgewichts. Der Partialdruck p_{SO_2} in der Gasphase wird aus der Gaskonzentration $c_{\text{SO}_2,2}$ im Gleichgewicht bestimmt nach

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{p^0}{p_2} c_{\text{SO}_2,2} R T_2 \quad (5.5)$$

Hierin ist $p^0 = 100 \text{ kPa}$ der Standarddruck. Die Modellierung mit dem Pitzer-Ansatz für die Ionenaktivitätskoeffizienten liefert den Partialdruck nach

$$p_{\text{SO}_2} = H_{\text{SO}_2} \gamma_{\text{SO}_2(\text{aq})}^2 m_{\text{SO}_2(\text{aq})} \quad (5.6)$$

wobei H_{SO_2} der temperaturabhängige Henrykoeffizient ist. Der Anteil des molekular gelösten Schwefeldioxids $m_{\text{SO}_2(\text{aq})}$ kann bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K_{H} unter Beachtung der Atombilanzen für Schwefel und der Elektroneutralität der Flüssigkeit berechnet werden [9]. In Bild 5.3 sind die so berechneten Partialdrücke zusammen mit den Meßwerten als Funktion des total gelösten Schwefeldioxids $m_{\text{SO}_2(\text{tot})}$ aufgetragen. Die Meßwerte stehen in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Litera-

turdaten aus [8] und den Berechnungen mit dem thermodynamischen Modell. Die Temperaturabhängigkeit ist in diesem Modell in der Henrykonstante, in der Gleichgewichtskonstanten K_{ij} und den Aktivitätskoeffizienten enthalten. Dieses Modell erlaubt offenbar die korrekte Berechnung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Phasengleichgewichts in weiten Bereichen.

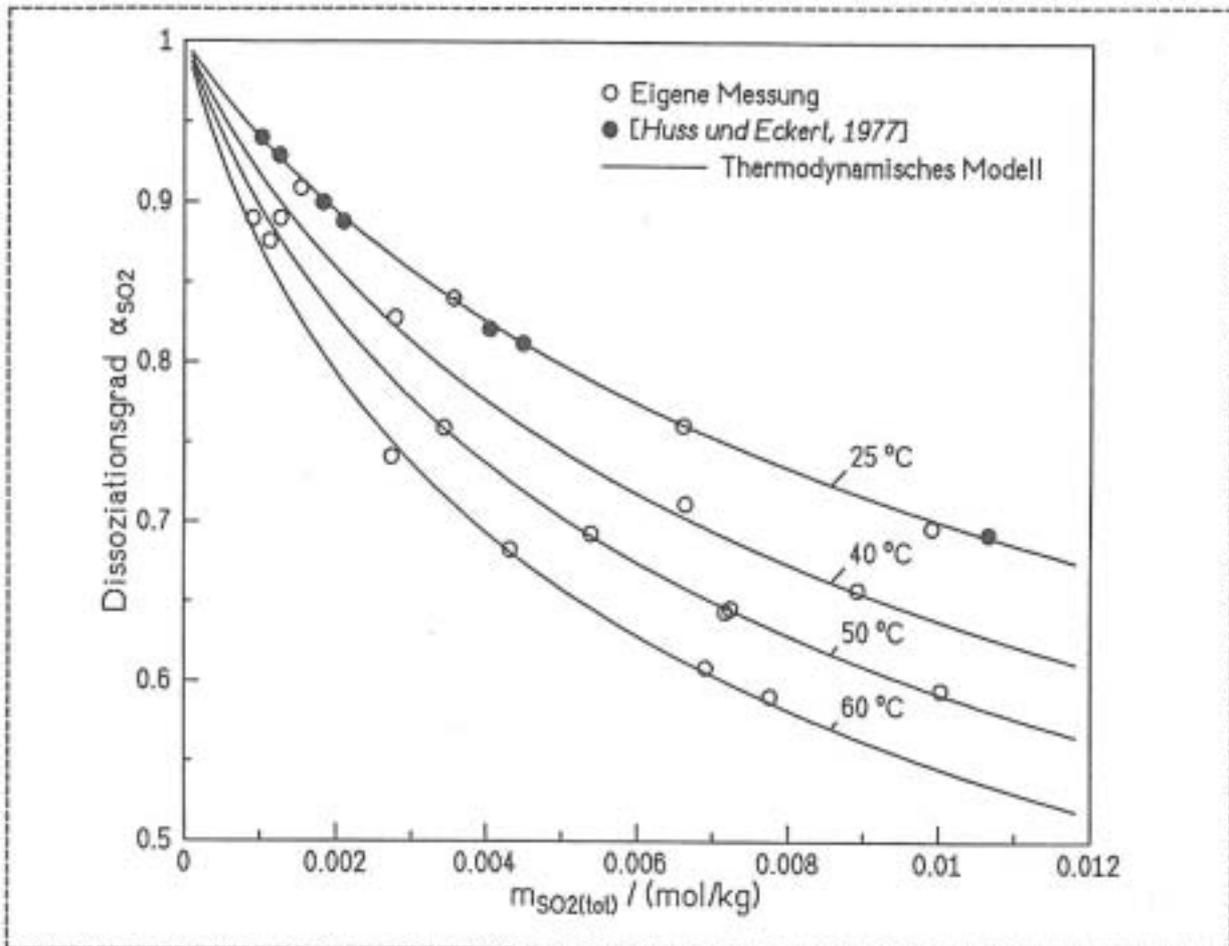


Bild 5.4 Dissoziation von SO_2

Die spektrophotometrische Analyse der Flüssigphase ergibt in einer unabhängigen Messung das molekular gelöste Schwefeldioxid $m_{SO_2(aq)}$. Durch Kombination mit dem total gelösten SO_2 erhält man den Dissoziationsgrad α nach

$$\alpha = \frac{m_{SO_2(tot)} - m_{SO_2(aq)}}{m_{SO_2(tot)}} \quad (5.7)$$

dessen Berechnung im Vergleich mit Meßwerten und Literaturdaten [5] in Bild 5.4 gezeigt ist [9]. Die sehr gute Übereinstimmung ist ebenfalls ein Indiz für die Angemessenheit der Modellierung einschließlich der verwendeten Zahlenwerte für die Stoffdaten und Gleichgewichtskonstanten.

Tabelle 5.1 Phasengleichgewicht im System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C ¹

T [K]	$m_{\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}}$ [mol / kg]	p_{SO_2} [kPa]	$p_{\text{SO}_2}(\text{calc})$ [kPa]	T [K]	$m_{\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}}$ [mol / kg]	p_{SO_2} [kPa]	$p_{\text{SO}_2}(\text{calc})$ [kPa]
293,95	0,00028	0,0000	0,0003	292,45	0,00374	0,038	0,037
294,65	0,00029	0,0000	0,0004	292,15	0,00398	0,041	0,040
291,35	0,00054	0,0011	0,0010	292,05	0,00459	0,054	0,051
293,75	0,00064	0,0011	0,0016	292,75	0,00474	0,058	0,056
294,35	0,00065	0,0012	0,0017	291,25	0,00539	0,067	0,064
293,75	0,00066	0,0027	0,0028	291,55	0,00609	0,091	0,079
291,65	0,00087	0,0025	0,0025	294,45	0,00642	0,096	0,101
293,75	0,00088	0,0030	0,0029	292,95	0,00711	0,111	0,110
294,05	0,00089	0,0025	0,0031	293,55	0,00757	0,132	0,125
294,05	0,00092	0,0029	0,0033	293,05	0,00827	0,142	0,140
292,65	0,00103	0,0048	0,0037	294,05	0,00929	0,181	0,177
291,15	0,00120	0,0047	0,0045	293,05	0,00946	0,180	0,172
291,05	0,00169	0,0080	0,0084	294,15	0,00961	0,202	0,193
292,05	0,00169	0,0090	0,0089	293,45	0,0109	0,220	0,219
292,55	0,00192	0,012	0,012	293,45	0,0112	0,230	0,228
293,25	0,00195	0,014	0,012	292,75	0,0123	0,257	0,253
294,15	0,00225	0,017	0,017	292,95	0,0137	0,296	0,300
291,55	0,00242	0,017	0,017	290,95	0,0140	0,281	0,280
294,25	0,00243	0,022	0,019	292,85	0,0141	0,316	0,311
293,25	0,00275	0,024	0,023	290,15	0,0155	0,314	0,312
292,55	0,00277	0,023	0,022	294,15	0,0168	0,421	0,428
291,95	0,00284	0,023	0,022	291,35	0,0178	0,404	0,405
293,05	0,00289	0,026	0,025	294,25	0,0182	0,477	0,483
292,95	0,00317	0,033	0,029	292,25	0,0189	0,453	0,462
294,45	0,00318	0,027	0,031	294,45	0,0195	0,527	0,538
292,05	0,00340	0,032	0,031	292,25	0,0207	0,520	0,525

¹ Die Partialdrücke für Schwefeldioxid beziehen sich auf $p^0 = 100 \text{ kPa}$

Tabelle 5.2 Phasen- und Reaktionsgleichgewicht im System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bei höheren Temperaturen

T [K]	$m_{\text{SO}_2\text{aq}}$ [mol/kg]	p_{SO_2} [kPa]	p_{SO_2} (calc) [kPa]	$m_{\text{SO}_2\text{aq}}$ [mol/kg]	$m_{\text{SO}_2\text{aq}}$ (calc) [mol/kg]
298,15	0,00154	0,012	0,011	0,00014	0,00013
298,25	0,00164	0,013	0,012	-----	0,00015
298,15	0,00357	0,047	0,047	0,00057	0,00057
298,45	0,00357	0,047	0,048	0,00057	0,00058
298,35	0,00526	0,090	0,090	-----	0,00110
298,25	0,00661	0,127	0,129	0,00158	0,00158
298,05	0,00859	0,193	0,192	-----	0,00237
298,05	0,00991	0,243	0,239	0,00300	0,00294
298,15	0,0121	0,317	0,323	-----	0,00397
313,00	0,00127	0,018	0,017	0,00014	0,00013
313,00	0,00279	0,066	0,066	0,00048	0,00050
312,80	0,00422	0,130	0,129	-----	0,00097
312,90	0,00664	0,264	0,262	0,00191	0,00197
312,80	0,00882	0,404	0,399	0,00309	0,00300
313,00	0,00893	0,404	0,409	0,00305	0,00307
322,60	0,00113	0,021	0,022	0,00014	0,00013
323,00	0,00344	0,145	0,148	0,00083	0,00083
322,70	0,00348	0,147	0,149	-----	0,00084
322,80	0,00540	0,290	0,294	0,00166	0,00167
322,60	0,00717	0,445	0,444	0,00255	0,00253
322,70	0,00724	0,444	0,452	0,00256	0,00257
322,60	0,0100	0,708	0,713	0,00406	0,00406
332,70	0,00089	0,025	0,024	-----	0,00010
332,70	0,00091	0,024	0,025	0,00010	0,00011
332,35	0,00274	0,149	0,153	0,00071	0,00068
332,35	0,00276	0,155	0,155	-----	0,00069
332,35	0,00432	0,300	0,308	0,00137	0,00137
332,35	0,00565	0,453	0,457	-----	0,00204
332,90	0,00691	0,613	0,622	0,00270	0,00274
332,60	0,00776	0,713	0,724	0,00317	0,00321
332,25	0,00786	0,717	0,728	-----	0,00325

5.2.2 Die ternären Systeme von $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 , HCl und CaCl_2

Die Erweiterung des Absorptionsgleichgewichts von Schwefeldioxid und Wasser zu den komplexen ternären Stoffgemischen erfolgt durch Hinzunahme jeweils eines starken Elektrolyten. Durch diese systematische Vorgehensweise lassen sich einzelne Effekte untersuchen.

Als Vorstufe zu Untersuchungen der Sulfatbildung wird hier das ternäre System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ betrachtet. Das Reaktionsschema enthält neben der physikalischen Absorption von SO_2 in Wasser nach dem Henry'schen Gesetz (I) und der Hydrolyse (II) die Dissoziation der Schwefelsäure zum Hydrogensulfat nach



bzw. zum Sulfat nach



Damit liegt der Schwefel in diesem ternären System in 4-wertiger Form S(IV) aus der SO_2 -Absorption und in 6-wertiger Form S(VI) aus der Dissoziation der Schwefelsäure vor. Die in Abschnitt 2 beschriebene Sulfatbildung durch Oxidation der Bisulfit- bzw. Sulfiten zu Hydrogensulfat und Sulfat wird hier unterbunden durch die sauerstofffreie Inertgasatmosphäre in der gesamten Anlage. Die Dissoziation der Schwefelsäure in der ersten Stufe nach (III) verläuft vollständig, während die Gleichgewichtskonstante der zweiten Dissoziationsreaktion (IV) von Pitzer [10] übernommen wird.

In **Bild 5.5** ist das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht der SO_2 -Absorption im ternären System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei Standardtemperatur 25°C gezeigt. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem thermodynamischen Modell berechnet, die Symbole zeigen die Meßwerte des Partialdruckes p_{SO_2} im Gleichgewicht bei verschiedenen Kombinationen der Schwefelsäurekonzentration in der Flüssigphase und des SO_2 -Partialdruckes in der Gasphase zu Versuchsbeginn. Das total gelöste Schwefeldioxid $m_{\text{SO}_2, \text{tot}}$ wurde wie im binären Testsystem $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ aus der Konzentrationsänderung in der Gasphase vor und nach Einstellung des Absorptionsgleichgewichts bestimmt. Aus der Darstellung ist zu entnehmen, daß bei zunehmender Molalität der Schwefelsäure und damit sinkendem pH-Wert erwartungsgemäß die Lage des Gleichgewichts in der Hydrolyse nach (II) hin zum molekular gelösten Schwefeldioxid $\text{SO}_2(\text{aq})$ verschoben wird. In **Bild 5.6** sind die Meßwerte des molekular gelösten, undissoziierten Schwefeldioxids als Funktion des total gelösten SO_2 dargestellt. Diese Meßwerte wurden aus einer unabhängigen UV-spektrophotometrischen Untersuchung der Flüssig-

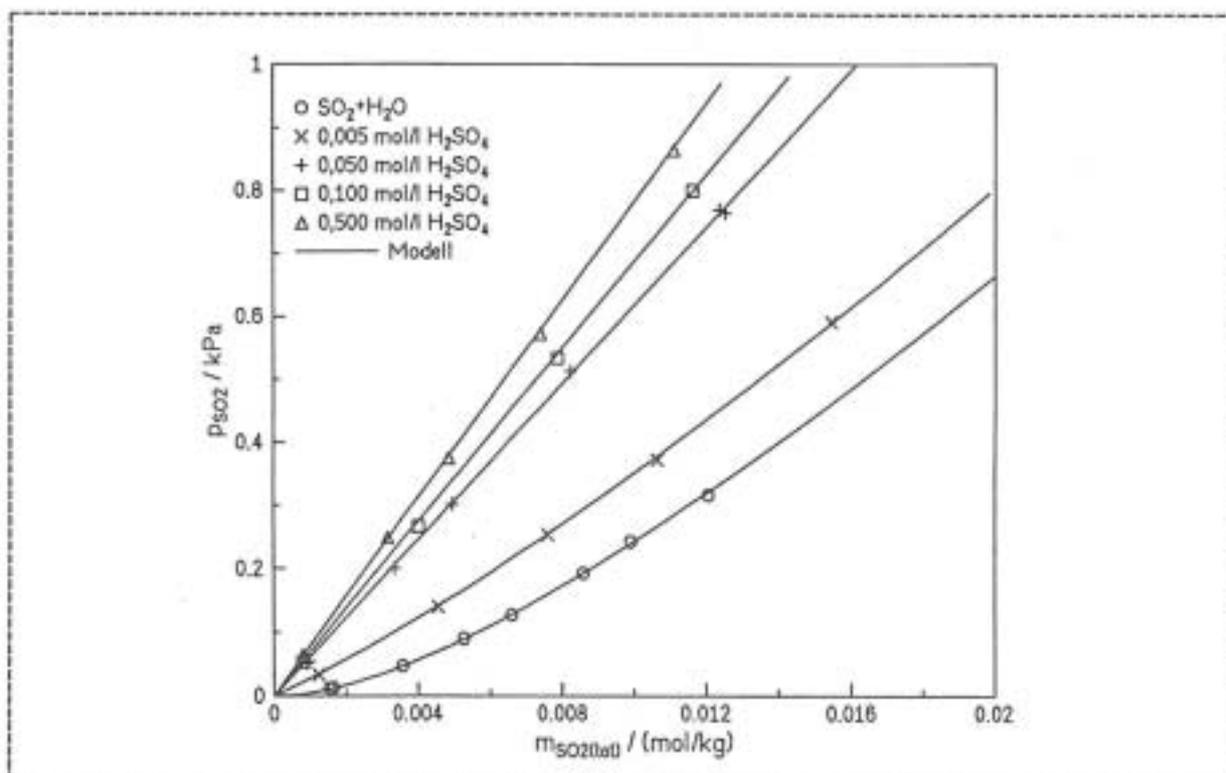


Bild 5.5 Phasen- und Reaktionsgleichgewicht im System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

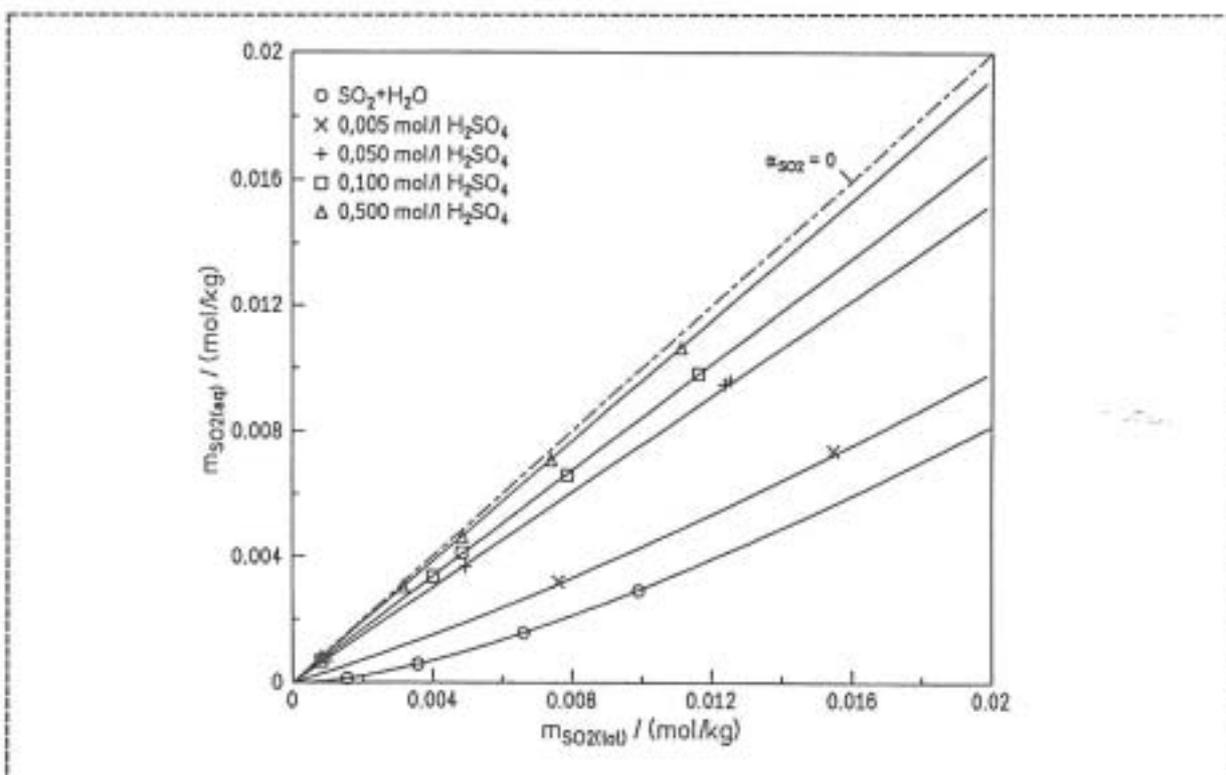


Bild 5.6 Molekular gelöstes SO_2 in der Flüssigphase bei $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

phase mit dem in Abschnitt 3 beschriebenen Verfahren gewonnen. Die Spiegelgerade

in **Bild 5.6** stellt den Grenzfall eines völlig undissoziierten Schwefeldioxids dar. Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist ein Beleg für die Genauigkeit der Meßverfahren und die Qualität der Modellierung. Ein Vergleich [11] mit Meßwerten aus der Literatur zeigt, daß auch bei höheren Molalitäten der Schwefelsäure und höheren SO_2 -Partialdrücken eine Berechnung des Phasen- und Reaktionsgleichgewichts mit diesem Modell möglich ist.

Tabelle 5.3 Phasengleichgewicht im System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

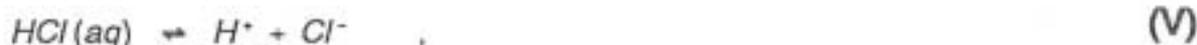
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [mol / dm ³]	T [K]	$m_{\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}}$ [mol / kg]	p_{SO_2} [kPa]	p_{SO_2} (calc) [kPa]
0,005	298,35	0,00123	0,033	0,035
	298,55	0,00455	0,140	0,144
	298,05	0,00761	0,254	0,254
	298,35	0,0107	0,373	0,384
	298,25	0,0155	0,592	0,594
0,05	298,25	0,00092	0,051	0,057
	298,05	0,00097	0,054	0,059
	298,45	0,00335	0,200	0,208
	298,15	0,00495	0,302	0,304
	298,35	0,00593	0,349	0,368
	298,15	0,00596	0,357	0,367
	298,25	0,00824	0,512	0,510
	298,05	0,0124	0,770	0,763
	298,15	0,0125	0,765	0,772
0,1	298,15	0,00079	0,053	0,054
	298,15	0,00401	0,267	0,275
	298,05	0,00483	0,317	0,330
	298,15	0,00787	0,533	0,541
	298,15	0,0116	0,800	0,797
0,5	298,15	0,00081	0,064	0,063
	298,25	0,00316	0,249	0,248
	298,05	0,00485	0,375	0,378
	298,05	0,00740	0,572	0,576
	298,25	0,0111	0,864	0,871

Tabelle 5.4 Messung der Flüssigphase im System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [mol / dm ³]	T [K]	$m_{\text{SO}_2(\text{aq})}$ [mol / kg]	$m_{\text{SO}_2(\text{aq})}$ [mol / kg]	$m_{\text{SO}_2(\text{aq})}$ (calc) [mol / kg]	pH (exp) [---]	pH (calc) [---]
0,005	298,35	0,00123	-----	0,00042	2,13	2,09
	298,55	0,00455	-----	0,00175	2,08	2,02
	298,25	0,00761	0,00321	0,00314	1,93	1,96
	298,35	0,01070	-----	0,00468	1,88	1,91
	298,15	0,0155	0,00738	0,00727	1,84	1,86
0,05	298,25	0,00092	-----	0,00069	1,23	1,28
	298,05	0,00097	0,00068	0,00073	1,25	1,28
	298,45	0,00335	-----	0,00253	1,23	1,27
	298,15	0,00495	0,00369	0,00374	1,24	1,27
	298,35	0,00593	-----	0,00448	1,23	1,27
	298,15	0,00596	-----	0,00450	1,23	1,27
	298,25	0,00824	-----	0,00624	1,22	1,27
	298,05	0,01240	0,00949	0,00941	1,24	1,26
	297,95	0,01250	0,00960	0,00948	1,23	1,26
0,1	297,95	0,00079	0,00067	0,00067	1,01	1,02
	297,75	0,00401	0,00336	0,00338	0,99	1,01
	297,85	0,00483	0,00413	0,00407	1,01	1,01
	298,05	0,00787	0,00660	0,00664	1,00	1,01
	297,95	0,01160	0,00983	0,00979	0,99	1,01
0,5	297,85	0,00081	0,00080	0,00078	0,42	0,35
	297,75	0,00316	0,00305	0,00303	0,40	0,35
	297,75	0,00485	0,00464	0,00466	0,41	0,35
	297,85	0,00740	0,00708	0,00710	0,40	0,35
	297,65	0,01110	0,01070	0,01070	0,40	0,35

Auch die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten pH-Werten belegt die Richtigkeit der Modellbildung.

Im zweiten ternären System $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ wird die Absorption von Schwefeldioxid in wäßrigen HCl-Lösungen untersucht. Das Reaktionsschema des binären Systems ist dabei zu erweitern um die Dissoziation von Chlorwasserstoff HCl nach



die vollständig abläuft. Molekular gelöster Chlorwasserstoff ist nicht in der wäßrigen Lösung zu erwarten. Wie im zuvor untersuchten Stoffsystem beobachtet man, daß zunächst mit steigendem HCl-Gehalt in der Lösung der Partialdruck p_{SO_2} des Schwefeldioxids in der Gasphase bei gleicher Molalität des total gelösten Schwefels ansteigt. Auch hier wird die Lage des Gleichgewichts in der Hydrolyse nach (II) als Folge des sinkenden pH-Wertes zum molekular gelösten $\text{SO}_2(\text{aq})$ hin verschoben. Dieser Anstieg des Partialdrucks mit dem HCl-Gehalt kehrt sich allerdings bei höheren Molalitäten von HCl um; so wird beim Vergleich zwischen einer 0,5-molalen und einer 1,0-molalen HCl-Lösung ein Absinken des Partialdruckes gemessen. Dieses Verhalten läßt sich nicht mit dem einfachen Reaktionsschema (I), (II) und (V) erklären; es muß daher um eine noch unbekanntere Reaktion erweitert werden.

In [11] wurde untersucht, welche der denkbaren Komplexbildungen zwischen dem molekular gelösten $\text{SO}_2(\text{aq})$ und den Chlorwasserstoff bzw. den Chloridionen Cl^- für diesen Effekt ursächlich sind. Durch eine vergleichende Spektrenuntersuchung der flüssigen Phase mit wäßrigen CaCl_2 -Lösungen wurde festgestellt, daß eine Komplexbildung der Art



den beobachteten Effekt plausibel zu erklären vermag. Für diese Komplexbildung wurden der Bildungswert der freien Enthalpie und die binären Parameter im Pitzer-Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bestimmt [11].

Der Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Partialdrücken im Phasengleichgewicht ist in **Bild 5.7** gezeigt; die Einzelergebnisse der Partialdruckmessungen sind in der **Tabelle 5.5** enthalten. Das thermodynamische Modell erlaubt offenbar die Korrelation der Meßergebnisse. Insbesondere wird das Absinken des Partialdruckes bei höheren Molalitäten als 0,5 mol/l richtig erfaßt. Die entsprechende Vergleichsrechnung ohne Berücksichtigung der Komplexbildung (VI) dagegen ergibt einen qualitativ falschen Zusammenhang. Damit ist zwar noch nicht abschließend gezeigt, daß die vermutete Reaktion (VI) tatsächlich vorliegt, aber die Spektrenanalyse und die erfolgreiche Modellierung ergeben erste Hinweise hierfür. Die gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment bei p_{SO_2} ist natürlich eine Folge der Anpassung.

Tabelle 5.5 Phasengleichgewicht im System $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

c_{HCl} [mol / dm ³]	T [K]	$m_{\text{SO}_2, \text{gas}}$ [mol / kg]	P_{SO_2} [kPa]	$P_{\text{SO}_2} \text{ (calc)}$ [kPa]
0,001	298,15	0,00150	0,016	0,016
	298,15	0,00530	0,102	0,103
	298,25	0,00863	0,210	0,211
	298,15	0,01180	0,327	0,330
0,01	298,15	0,00114	0,035	0,036
	298,25	0,00433	0,147	0,149
	298,25	0,00748	0,273	0,274
	298,15	0,01050	0,394	0,401
	298,25	0,01050	0,398	0,403
0,05	298,25	0,00086	0,050	0,050
	298,15	0,00347	0,196	0,202
	298,15	0,00608	0,347	0,354
	298,45	0,00854	0,502	0,506
0,1	298,35	0,00081	0,052	0,054
	298,35	0,00081	0,052	0,054
	298,25	0,00322	0,210	0,214
	298,25	0,00565	0,369	0,376
	298,25	0,00805	0,528	0,535
	298,15	0,00807	0,526	0,534
0,5	298,15	0,00081	0,060	0,059
	298,25	0,00296	0,223	0,216
	298,15	0,00534	0,389	0,388
	298,25	0,00753	0,552	0,549
1,0	297,95	0,00087	0,059	0,061
	298,15	0,00501	0,348	0,351
	298,15	0,00674	0,467	0,472
	298,05	0,01000	0,705	0,698

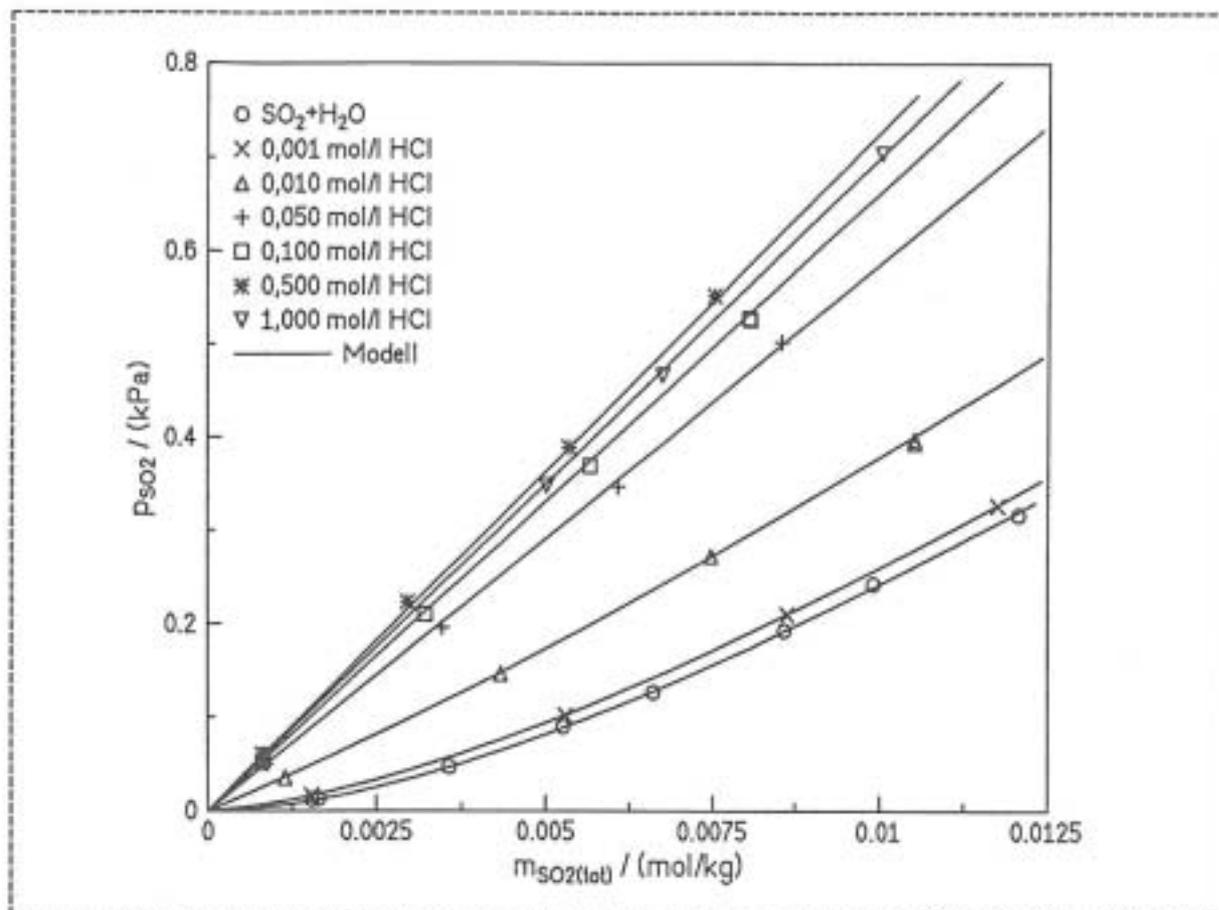


Bild 5.7 Phasen- und Reaktionsgleichgewicht im System SO₂ + HCl + H₂O bei 25 °C

Einen unabhängigen Test über die Richtigkeit der vermuteten Komplexbildung und die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{v1} erlaubt die Untersuchung des dritten hier vermessenen ternären Systems SO₂ + CaCl₂ + H₂O. Hierbei sind neben der Gaslöslichkeit von SO₂ nach Reaktion (I) und der Hydrolyse (II) die vollständig verlaufende Dissoziation des Kalziumchlorids CaCl₂ nach



sowie die vermutete Komplexbildung nach Reaktion (VI) zu berücksichtigen. Zwar sind die Spektren der Flüssigphase zu Vergleichszwecken bereits in der Untersuchung der Komplexbildung bei der SO₂-Absorption in wässrigen HCl-Lösungen herangezogen worden, aber eine Anpassung der Bildungswerte an die Meßdaten dieses Systems wurde nicht vorgenommen. Insoweit stellt die Berücksichtigung der Komplexbildung in diesem Stoffgemisch eine Extrapolation dar. Das Ergebnis der Messungen bei Standardtemperatur und der Vergleich mit den Berechnungen sind in Bild 5.8 gezeigt. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Systemen führt hier die Zugabe des Elektrolyten zu einem Absinken des Partialdruckes von Schwefeldioxid.

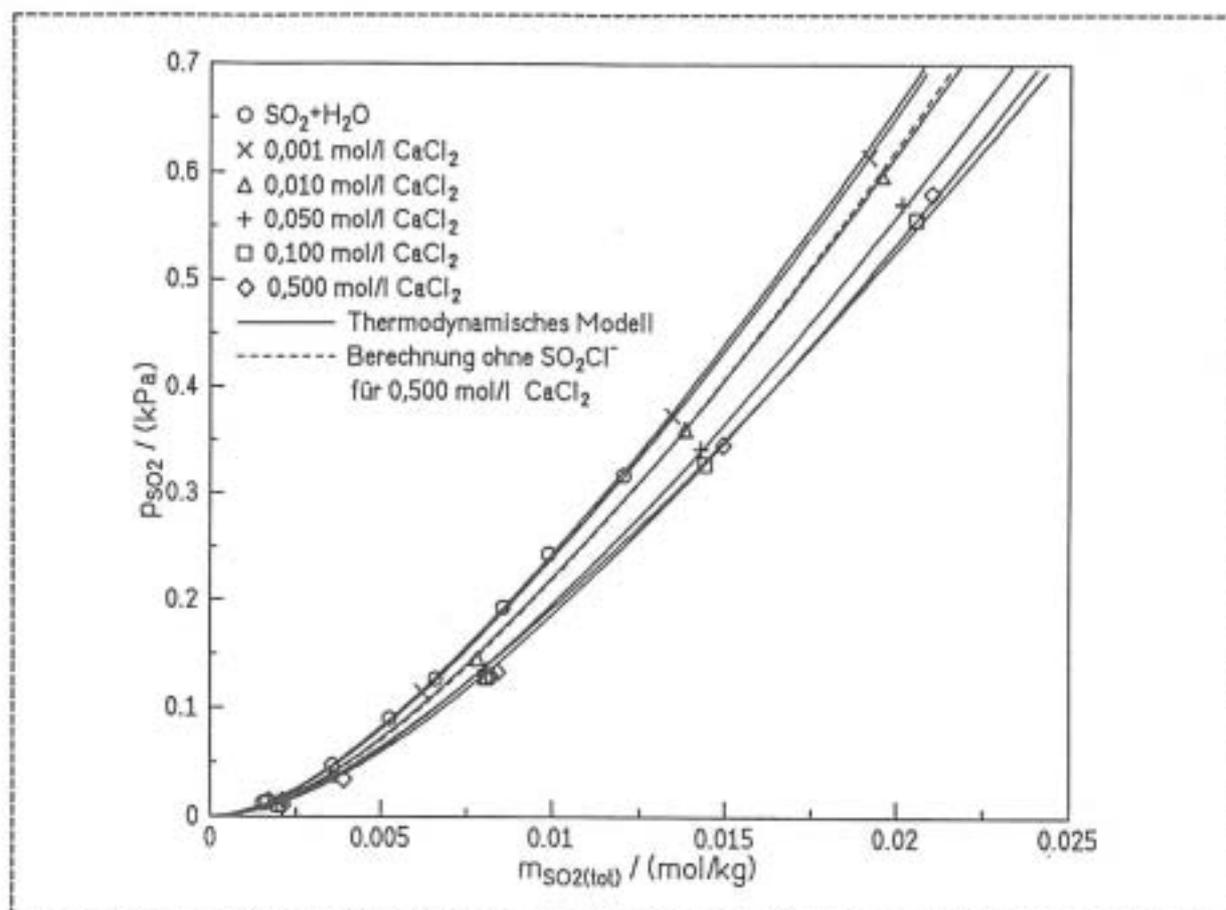


Bild 5.8 Phasen- und Reaktionsgleichgewicht im System $\text{SO}_2+\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Für die höchste hier vermessene Konzentration des Kalziumchlorids ist zum Vergleich eine Berechnung eingetragen, bei der die Komplexbildung nicht berücksichtigt wurde. Man kann deutlich erkennen, daß ein derart vereinfachtes Reaktionsschema nicht in der Lage ist, das Phasengleichgewicht zuverlässig vorzuberechnen. Dagegen stehen die Vorausberechnungen mit dem vollständigen Modell in sehr guter Übereinstimmung mit den Meßdaten, die in Tabelle 5.6 zusammengefaßt sind.

Schließlich wurde zur Abrundung der Meßreihe das Absorptionsgleichgewicht von SO_2 in einer wäßrigen $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung für verschiedene Kombinationen der Chlorwasserstoff- und Schwefelsäurekonzentration bei Standardtemperatur vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen und der Vergleich mit den Berechnungen ist in den Tabellen 5.7/5.8 gezeigt. Den Berechnungen liegt das Reaktionsschema (I) - (VI) zugrunde. Die so berechneten Partialdrücke p_{SO_2} stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Auch in der Flüssigphase werden der Anteil des molekular gelösten Schwefeldioxids sowie die Konzentration des SO_2Cl^- -Komplexes gut vorausberechnet. Die etwas schlechtere Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung beim pH-Wert dürfte eine Folge der Meßtechnik sein.

Tabelle 5.6 Phasengleichgewicht im System $\text{SO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

c_{CaCl_2} [mol / dm ³]	T [K]	$m_{\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}}$ [mol / kg]	p_{SO_2} [kPa]	p_{SO_2} (calc) [kPa]
0,001	298,25	0,00190	0,015	0,015
	298,25	0,00621	0,115	0,114
	298,45	0,01346	0,373	0,380
	298,25	0,01918	0,615	0,625
0,01	298,05	0,00355	0,038	0,040
	298,05	0,00783	0,146	0,150
	298,25	0,0139	0,360	0,369
	298,15	0,0138	0,361	0,364
	298,15	0,0196	0,598	0,608
0,05	298,25	0,00213	0,013	0,014
	298,15	0,00807	0,132	0,141
	298,35	0,00810	0,135	0,144
	298,25	0,0143	0,342	0,351
	298,25	0,0202	0,572	0,589
	298,05	0,0202	0,571	0,583
0,1	298,35	0,00200	0,011	0,012
	298,05	0,00807	0,128	0,134
	298,25	0,00814	0,129	0,138
	298,35	0,0144	0,328	0,343
	298,25	0,0206	0,557	0,584
0,5	298,05	0,00210	0,010	0,014
	298,05	0,00391	0,034	0,042
	298,15	0,00822	0,130	0,142
	298,05	0,00843	0,133	0,140
	298,05	0,0150	0,346	0,349
	298,15	0,0210	0,581	0,565

Tabelle 5.7 Phasengleichgewicht im Systeme $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

c_{HCl} [mol / dm ³]	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [mol / dm ³]	T [K]	$m_{\text{SO}_2, \text{st}}$ [mol / kg]	p_{SO_2} [kPa]	$p_{\text{SO}_2} \text{ (calc)}$ [kPa]
0,05	0,05	298,15	0,00377	0,254	0,254
0,05	0,05	298,15	0,00771	0,528	0,521
0,05	0,25	298,25	0,00365	0,279	0,277
0,25	0,05	298,05	0,00373	0,274	0,271
0,10	0,10	298,05	0,00233	0,162	0,168
0,10	0,10	298,15	0,00450	0,327	0,326
0,25	0,25	298,55	0,00225	0,165	0,172
0,25	0,25	298,55	0,00435	0,328	0,333
0,50	0,25	298,55	0,00225	0,164	0,169
0,50	0,25	298,55	0,00452	0,334	0,339

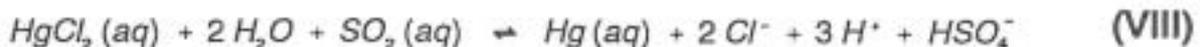
Tabelle 5.8 Analyse der Flüssigphase im System $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

c_{HCl}	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	T	$m_{\text{SO}_2, \text{st}}$	$m_{\text{SO}_2, \text{aq}}$		$m_{\text{SO}_2\text{Cl}^-}$		pH	
				exp.	calc.	exp.	calc.	exp	calc
[mol / dm ³]		[K]	[mol / kg]					[-]	[-]
0,05	0,05	298,05	0,00377	0,00311	0,00312	0,00002	0,00002	1,05	1,05
0,05	0,05	297,85	0,00771	0,00638	0,00639	0,00005	0,00005	1,03	1,05
0,05	0,25	298,15	0,00365	0,00337	0,00338	0,00003	0,00003	0,60	0,58
0,25	0,05	297,95	0,00373	0,00339	0,00335	0,00012	0,00013	0,62	0,63
0,10	0,10	297,85	0,00233	0,00201	0,00207	0,00003	0,00003	0,78	0,77
0,10	0,10	298,05	0,00450	0,00402	0,00401	0,00006	0,00006	0,80	0,77
0,25	0,25	297,85	0,00225	0,00201	0,00208	0,00008	0,00008	0,44	0,38
0,25	0,25	297,95	0,00435	0,00403	0,00403	0,00015	0,00015	0,45	0,38
0,50	0,25	297,85	0,00225	0,00206	0,00204	0,00015	0,00015	0,28	0,20
0,50	0,25	298,05	0,00452	0,00408	0,00411	0,00029	0,00030	0,28	0,20

5.2.3 Absorptions- und Lösungsverhalten von Quecksilber

Im Gegensatz zu den meisten anderen Schwermetallen, die bei der Rauchgasreinigung über Stäube und Schlacken ausgetragen werden, passiert das Quecksilber aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit die Filteranlagen gasförmig und gelangt als metallisches Quecksilber oder als zweiwertiges Quecksilber(II)chlorid $HgCl_2$ in die Reinigungsanlage. Metallisches Quecksilber ist nahezu unlöslich in Wasser, während Quecksilber(II)chlorid sehr gut in Wasser und insbesondere in einer wäßrigen HCl-Lösung absorbiert wird.

Da der weit überwiegende Teil des Quecksilbers als Quecksilber(II)chlorid vorliegt, würde man aufgrund des Lösungsverhaltens erwarten, daß ein Großteil dieser Quecksilberverbindung mit dem Waschwasser ausgetragen wird. In der Praxis dagegen beobachtet man, daß hinter den Vorwäschern unerwartet hohe Gehalte an metallischem Quecksilber auftreten. Der Grund hierfür ist, daß durch das im Waschwasser gelöste Schwefeldioxid SO_2 das Quecksilber(II)chlorid nach [12,13]



zu elementarem Quecksilber reduziert wird, das wegen seiner geringen Löslichkeit in die Gasphase entweicht. Die maßgeblichen Einflußgrößen für diese Reaktion sind nach dem experimentellen Befund der pH-Wert, die Temperatur und der Chloridgehalt. Dieser in Laboruntersuchungen [12,13] gefundene Zusammenhang wird durch Messungen an realen Anlagen gestützt [14].

Theoretische Untersuchungen [15] zu Phasen- und Reaktionsgleichgewichten unter den Bedingungen der nassen Rauchgaswäsche ergeben, daß unter Sauerstoffabschluß bei Anwesenheit von molekular gelöstem Schwefeldioxid oder festem Kohlenstoff das gelöste Quecksilber(II)chlorid vollständig zu Hg^0 reduziert wird und in die Gasphase entweicht. Dagegen liegt das Quecksilber in einer wäßrigen HCl-Lösung zum großen Teil als gelöstes Quecksilber(II)chlorid $HgCl_2(aq)$ bzw. als $HgCl_3^-$ und $HgCl_4^{2-}$ vor. Bei dieser Gleichgewichtsrechnung wurde kein Einfluß von pH-Wert oder Chloridgehalt festgestellt, so daß für die quecksilberspezifischen Reaktionen eine Eingrenzung der vielfältigen Reaktionen und Komplexbildungen [16] auf



und



sinnvoll ist [15]. Daneben ist die Absorption des elementaren Quecksilbers in der Lösung nach



zu berücksichtigen. Damit besteht das vollständige Reaktionsschema der Löslichkeit von Quecksilberverbindungen in wäßrigen HCl-Lösungen aus der physikalischen Absorption von SO_2 in Wasser nach dem Henry'schen Gesetz (I), der Hydrolyse (II), der vollständigen Dissoziation des Chlorwasserstoffs (V), der Komplexbildung von SO_2Cl^- (VI), den Reaktionen mit Quecksilber (VIII) - (XI) sowie der Dissoziation des in (VIII) auftretenden Bisulfats zum Sulfat nach (IV). Hierbei gilt zunächst die grundsätzliche Einschränkung, daß die Vorausberechnung des Gleichgewichts an die Vollständigkeit des verwendeten Reaktionsschemas und die Genauigkeit der verwendeten Stoffdaten gebunden ist.

Zur experimentellen Untersuchung der Löslichkeit von Quecksilberverbindungen wurde für die Analyse der Flüssigphase die in Abschnitt 3 beschriebene Eintauchsonde verwendet. Eine vergleichende Spektrenanalyse der Systeme $\text{HgCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit der Methode der Hauptkomponentenanalyse ergab, daß von den hier untersuchten Quecksilberspezies nur $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ und HgCl_4^{2-} im betrachteten Wellenlängenbereich aktiv sind. Die Analyse der Gasphase wurde mit dem OPSIS-System durchgeführt.

Um den Bedingungen der Rauchgasreinigung möglichst nahe zu kommen und die Zeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes in der Versuchsanlage gering zu halten, wurden die Untersuchungen des Phasen- und Reaktionsgleichgewichts im System $\text{SO}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ bei der erhöhten Temperatur von 50°C durchgeführt. Die entgaste, mit HgCl_2 versetzte HCl-Lösung wurde mit der SO_2 -haltigen Inertgasatmosphäre in Kontakt gebracht und nach rund einer Stunde der Quecksilbergehalt in der Gasphase gemessen. Diese Versuche wurden für verschiedene Quecksilber(II)chloridgehalte jeweils in einer 0,001 molaren bzw. 0,1 molaren HCl-Lösung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Bild 5.9** eingetragen; dargestellt ist der Partialdruck des Quecksilbers p_{Hg} über der eingewogenen Quecksilber(II)chloridmenge. Die Details der Messungen sind Tabelle 5.9 zusammengestellt.

Zunächst ist festzustellen, daß der Partialdruck p_{Hg} offenbar unabhängig von der Konzentration des Chlorwasserstoffs in der Lösung ist. Die in realen Anlagen gefun-

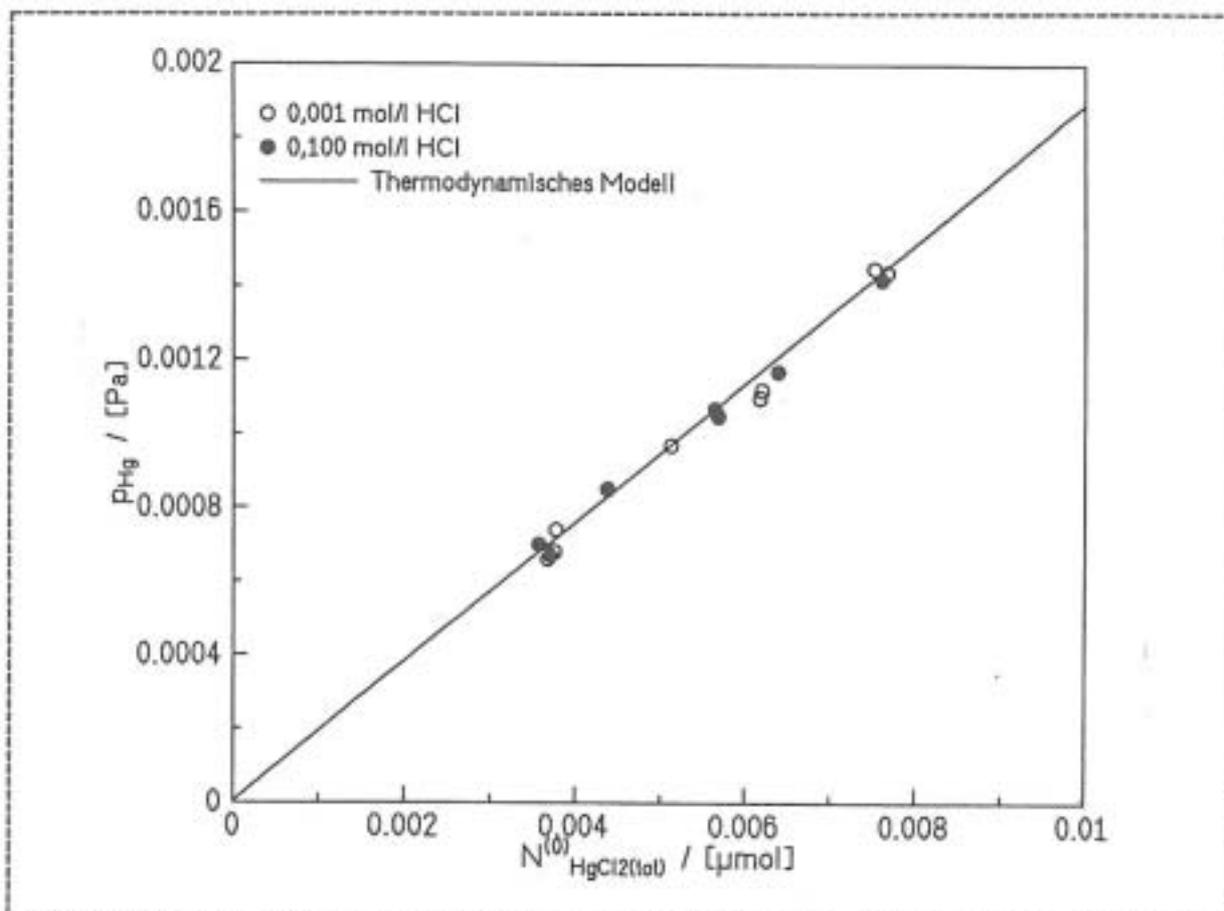


Bild 5.9 Phasen- und Reaktionsgleichgewicht bei $\text{SO}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ bei $50\text{ }^\circ\text{C}$

dene Abhängigkeit vom pH-Wert kann hier nicht bestätigt werden und ist vermutlich auf kinetische Effekte und/oder den Einfluß des Stoffübergangs zurückzuführen.

Die Übereinstimmung zwischen den Berechnungen mit dem thermodynamischen Modell und den Messungen ist sehr gut und zeigt an, daß das Reaktionsschema und die eingesetzten Stoffdaten offenbar das Gleichgewicht richtig beschreiben. Dies gilt insbesondere für den Henrykoeffizienten der Absorption von Quecksilber. Bei dem hier vorliegenden Verhältnis von Flüssigkeit zu Gas in der Anlage (L/G in Tabelle 5.9) sind rund 2% des Quecksilbers in der Flüssigphase gelöst.

Tabelle 5.9 Phasengleichgewicht im System $\text{SO}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$

$c_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol / dm ³]	T [K]	$N^{(0)}_{\text{HgCl}_2(\text{aq})}$ [μmol]	$c_{\text{SO}_2,1}$ [mg / m _N ³]	L / G ² [---]	p_{H_2} [Pa]	p_{H_2} (calc) [Pa]
0,001	323,25	0,00367	354	26,5	0,00066	0,00070
	322,85	0,00375	444	36,7	0,00068	0,00071
	323,15	0,00377	540	36,4	0,00074	0,00071
	323,05	0,00512	553	37,7	0,00097	0,00097
	323,15	0,00619	538	36,5	0,00112	0,00117
	322,55	0,00627	533	35,0	0,00117	0,00119
	322,65	0,00751	553	36,6	0,00145	0,00142
	323,15	0,00767	554	37,5	0,00144	0,00145
0,1	323,05	0,00357	340	26,1	0,00070	0,00068
	323,25	0,00370	326	26,9	0,00067	0,00071
	323,05	0,00437	335	25,6	0,00085	0,00084
	322,95	0,00437	326	25,4	0,00085	0,00084
	323,25	0,00564	343	27,5	0,00107	0,00107
	323,35	0,00568	346	27,8	0,00105	0,00108
	322,95	0,00617	565	36,4	0,00110	0,00117
	323,95	0,00638	424	37,2	0,00117	0,00121
	323,35	0,00760	418	37,2	0,00142	0,00144

² Stoffmengenverhältnis von Flüssigkeit zu Gas im thermodynamischen Gleichgewicht

Literatur zu Kapitel 5

- [1] J. A. Rard, A. Habenschuss, F. H. Spedding
A Review of the Osmotic Coefficients of Aqueous CaCl_2 at 25 °C
J. Chem. Eng. Data 22, (1977), 180-186
- [2] K. Schwabe
Azidität konzentrierter Elektrolytlösungen
Electrochimica Acta 12, (1967), 67-93
- [3] I. Kotza
Untersuchung des Einflusses verschiedener Salze auf den pH-Wert wäßriger
Carbonat/Sulfit/Sulfat-Lösungen
Studienarbeit, Fachgebiet Thermodynamik der Universität Duisburg, (1996)
- [4] M. A. Siddiqi, J. Krissmann, P. Peters-Gerth, M. Luckas, K. Lucas
Spectrophotometric measurement of the vapour-liquid equilibria of (sulphur
dioxide + water)
J. Chem. Thermodynamics 28, (1996), 685-700
- [5] A. Huss, C. A. Eckert
Equilibria and Ion Activities in Aqueous Sulfur Dioxide Solutions
J. Phys. Chem. 81, (1977), 2268-2270
- [6] R. N. Goldberg, V. B. Parker
Thermodynamics of Solution of $\text{SO}_2(\text{g})$ in Water and of Aqueous Sulfur
Dioxide Solutions
J. Res. NBS 90, (1985), 341-358
- [7] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, L. Halow,
S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttals
The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties
J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. 2, (1982)
- [8] H. F. Johnstone, P. W. Leppla
The Solubility of Sulfur Dioxide at Low Partial Pressures. The Ionization Con-
stant and Heat of Ionization of Sulfurous Acid
J. Am. Chem. Soc. 56, (1934), 2233-2238
- [9] J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas
Komplexe Phasen- und Reaktionsgleichgewichte bei der nassen Rauchgas-
reinigung - Einsatz der UV-Spektralphotometrie am Beispiel des $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -
Systems
Chemie Ingenieur Technik 68, (1996), 1598-1602

- [10] K. S. Pitzer, R. N. Roy, L. F. Silvester
Thermodynamics of Electrolytes.7. Sulfuric Acid
J. Am. Chem. Soc. 99, (1977), 4930-4936
- [11] J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas
Absorption of sulfur dioxide in dilute aqueous solutions of sulfuric and hydrochloric acid
Fluid Phase Equilibria, im Druck
- [12] H. Braun, M. Metzger, H. Vogg
Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen - 1. Teil
Müll und Abfall, (1986), 62-71
- [13] H. Braun, M. Metzger, H. Vogg
Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen - 2. Teil
Müll und Abfall, (1986), 89-95
- [14] H. Gutberlet, A. Spiesberger, F. Kastner, J. Tembrink
Zum Verhalten des Spurenelements Quecksilber in Steinkohlefeuerungen mit Rauchgasreinigungsanlagen
VGB-Kraftwerkstechnik 72, (1992), 636-641
- [15] M. Luckas, K. Lucas, H. Roth
Computation of Phase and Chemical Equilibria in Flue-Gas/Water Systems
AIChE Journal 40, (1994), 1892-1900
- [16] S. Sjöberg
Metal Complexes with Mixed Ligands. 11. The Formation of Ternary Mononuclear und Polynuclear Mercury(II) Complexes in the System Hg^{2+} - Cl^- - OH^- . A Potentiometric Study in 3.0 M $(\text{Na})\text{ClO}_4$, Cl^- Media
Acta Chem. Scand. A31, (1977), 705-717