

Masterarbeit

ENTWICKLUNG EINES VERFAHRENS ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG VON AMMONIAK IN DER FLÜSSIGPHASE EINER ABSORPTIONSKOLONNE



Alina Gucher, BSc

Montanuniversität Leoben

Department Umwelt- und Energieverfahrenstechnik

Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Betreuer:

Dipl.-Ing. Verena Wolf

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing Markus Lehner

November 2013

Copyright © 2013 by

Alina GUCHER, BSc
0435143
Montanuniversität Leoben
Franz-Josef-Straße 18

A-8700 Leoben, Austria

E-Mail: alina.gucher@stud.unileoben.ac.at

Alle Rechte vorbehalten

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zuge meines Studium der Verfahrenstechnik am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing Markus Lehner, danke ich für die Schaffung der Voraussetzungen zur Durchführung dieser Arbeit, sowie für die Betreuung und Unterstützung.

Frau Dipl.-Ing. Verena Wolf danke ich für die wertvolle und gewinnbringende Betreuung während der Planung und Durchführung der Versuche, sowie für die geduldigen Stunden, die sie mit Korrekturlesen aufgewandt hat.

Ebenfalls danke ich Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Draxler und Dr. mont Markus Ellersdorfer für die Hilfe bei chemischen Fragestellungen sowie im Chemielabor.

Des Weiteren danke ich Dipl.-Ing. Patrik Huter, Mag. Eva Kreiseder und Magdalena Reif für den Zeitaufwand und das Engagement bei der Korrekturlesung.

Ich danke ebenfalls, Heidemarie Kaufmann und Christa Waltritsch bei der Unterstützung der administratorischen Pflichten und die herzliche Aufnahme am Lehrstuhl.

Der größte Dank gilt jedoch meine Eltern und meinen Geschwistern die mir das Studium ermöglicht haben und mich stets begleitet, unterstützt und motiviert haben.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

ALINA GUCHER, 18.NOV 2013

Kurzfassung

Um den Stoff- bzw. Wärmeaustausch zwischen Gasen und Flüssigkeiten zu erhöhen, werden in Absorptionskolonnen regellose Füllkörper oder strukturierte Packungen eingesetzt.

Durch ein vermehrtes Aufkommen unterschiedlicher Packungen und Füllkörper ist eine Vermessung zur Bestimmung ihrer Wirksamkeit essenziell. Die Vermessung kann anhand der Absorption von Ammoniak aus Luft in Wasser durchgeführt werden. Zur Vermessung wird der Abscheidegrad über eine definierte Füllkörper- bzw. Packungshöhe ermittelt. Ammoniak wurde aufgrund der leichten Löslichkeit in Wasser als Stoffübergangsmedium gewählt. Neben der Gasmessung ist die Analyse der Flüssigkeit ein wichtiger Bestandteil der Ermittlung der HTU und NTU-Werte, die zur Vermessung herangezogen werden.

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der korrekten Auswahl eines Analyseverfahrens zur Detektion von Ammoniak in der Flüssigphase. Als mögliche Varianten der Flüssigkeitsanalyse werden die Titration mittels einer Natriumhydroxid-Lösung und eine photometrische Bestimmung mittels *Nanocolor*[®] Schnelltest der Firma *Macherey-Nagel* untersucht und verglichen.

Der Vergleich zeigt, dass eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Ammoniak in Leitungswasser Schwierigkeiten aufwirft, da Wasserbestandteile, insbesondere Kohlendioxid, mitgemessen werden. Die Möglichkeit des Austreibens von Kohlendioxid mittels Stickstoff wurde untersucht und für geeignet, aber zeitintensiv, befunden.

Eine photometrische Methode mittels Schnelltest ist im Vergleich zur Titration mit Strippen ebenso richtig und präzise, jedoch weniger zeitaufwendig.

Abstract

In order to increase mass and heat transfer between gases and liquids, random packings and structured packings are used in absorption columns. Considering that new packings are being developed continuously, it is crucial to measure and determine their effectiveness. This can be done by using absorption of ammonia from air by water with a certain amount of random and structured packings and determining the absorption rates. The reason for choosing ammonia as the mass transfer medium in the tests lies in its high solubility in water.

Apart from that, analysing the liquid plays also an important part to find the values of HTU and NTU, which are the units used for measurement.

The present master thesis deals with finding the best method to detect ammonia in the liquid phase. Two possible ways of analyzing the liquid were tried: firstly, titration using sodium hydroxide solution and secondly, a photometric approach using *Macherey-Nagel's Nanocolor[®]* rapid test.

Comparing the findings of the two approaches shows that applying the volumetric method to determine the amount of ammonia in tap water brings certain difficulties with it because water components, particularly carbon dioxide, influence the measurements. Carbon dioxide stripping with nitrogen as stripping agent proved to be effective but rather time-consuming.

The photometric approach using the quick test, on the other hand, was found to be as effective and precise but needed less time.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	ii
Kurzfassung	iv
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vi
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung	2
2 Kolonnen	3
2.1 Bodenkolonnen	3
2.1.1 Glocken- und Siebboden	3
2.1.2 Blasensäule	5
2.2 Rieselkolonnen	6
2.2.1 Venturiwäscher	6
2.2.2 Sprühwäscher	6
2.2.3 Füllkörper- und Packungskolonnen	7
3 Füllkörper und Packungen	8
3.1 Füllkörper	9
3.2 Packungen	11
3.3 Nachteile	12
3.4 Belastungsgrenzen	12
4 Absorption	13
4.1 Allgemein	13
4.2 Grundlagen	14
4.2.1 Gesamtbilanz	15
4.3 Lösungsmittel	16
4.4 Stoffdurchgang	17
4.4.1 Stoffdurchgang zwischen zwei fluiden Phasen	17

5 Anlagenbeschreibung und Versuchsaufbau	26
5.1 Führung des Gasstroms	26
5.2 Flüssigkeitsführung	26
5.2.1 Sättigungskolonne	28
5.2.2 Absorptionskolonne	28
5.3 Mess- und Regeltechnik der Anlagensteuerung	28
5.4 Berieselungsdichte und Gasbeladungsfaktor	28
5.5 Versuchsdurchführung	30
6 Gas- und Flüssigkeitsanalyse	32
6.1 Gasphase	32
6.1.1 Gasprobenahme	32
6.1.2 Gasanalyse	33
6.2 Flüssigphase	35
6.2.1 Ammoniaklöslichkeit in Wasser	35
6.2.2 Dissoziation der Kohlensäure	35
6.2.3 Flüssigkeitsprobenahmen	37
6.2.4 Flüssigkeitsanalyse	38
7 Experimentdurchführung und -auswertung	44
7.1 Experimentdurchführung	44
7.1.1 Herstellung der Messlösungen	44
7.1.2 Titrationsanalyse	44
7.1.3 Analyse mittels <i>Nanocolor</i> [®] Schnelltest	46
7.2 Experimentauswertung	46
7.2.1 Titration	46
7.2.2 Photometrischer Schnelltest	52
8 Diskussion	55
9 Zusammenfassung	56
Formelzeichen	58
1 Arabische Buchstaben	58
2 Griechische Buchstaben	59
3 Indizes	59
Abbildungsverzeichnis	60
Tabellenverzeichnis	62
Literaturverzeichnis	63

1 Einleitung

Füllkörper und Packungen haben ein breit gefächertes Einsatzgebiet. Dieses reicht vom Einsatz in der Lebensmittelindustrie über die chemische Industrie bis hin zur thermischen bzw. chemischen Abgasreinigung. Die Abgasreinigung ist aufgrund der hohen Luftschutz und Umweltauflagen ein wichtiges Thema geworden.

Nationale und europäische gesetzliche Vorschriften verringern kontinuierlich die erlaubten Grenzwerte verschiedener Stoffe im Abgas. Die immer weiter sinkenden Grenzwerte zu Gunsten der Umwelt und des Klimawandels macht eine Verbesserung der Abscheideleistung von Gasreinigungsaggregaten notwendig.

Unternehmen wurden dadurch zur Entwicklung von immer besseren Füllkörpern und Packungen motiviert. Durch diese Entwicklung gibt es eine Vielzahl verschiedenartiger Füllkörper und Packungen. Sie reichen von unterschiedlichen Materialien, wie Metall, Keramik und Kunststoff bis zu den unterschiedlichsten Formen wie Zylinder, Kugeln, Sättel, mit oder ohne Aussparungen, mit oder ohne Stegen, oder in Igeloptik, bei Packungen weisen die Formen andersartige Oberflächenausführungen auf.

Aufgrund der unterschiedlichen Ausführungen von Füllkörpern und Packungen sind quantitative Parameter unerlässlich, die sich mit dem Stoffaustauschverhalten unter realen Bedingungen decken. Aus diesem Grund werden Füllkörper und Packungen in Versuchsanlagen genau vermessen. Durch das Vermessen können HTU- und NTU-Werte ermittelt werden, welche für die Auslegung von Kolonnen in der Industrie notwendig sind.

1.1 Problemstellung

Um HTU- und NTU-Werte aus den Versuchsergebnissen berechnen zu können, müssen die Konzentrationen im ein- und austretenden Gasstrom sowie im ein- und austretenden Flüssigkeitsstrom bekannt sein. Aus diesem Grund ist eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung überaus wichtig.

Durch die Hilfenahme des Stoffsystems Ammoniak/Luft-Wasser werden die erforderlichen Versuche an der Füllkörper- bzw. Packungskolonne durchgeführt.

Während die Ermittlung der Ammoniakkonzentration im Gasstrom mit FTIR als Analysegerät sichergestellt ist, stellen die Bestimmung der Ammoniakkonzentration in der Flüssigphase eine größere Herausforderung dar.

Aus chemischer Sicht ist die Ermittlung der Ammoniakkonzentration in H_2O mittels Titration einfach. Im Falle der Absorption an Füllkörper und Packungen wird jedoch als Absorbat Leitungswasser verwendet. Die Konzentrationsbestimmung von Ammoni-

ak in einer Leitungswasserprobe ist durch Titration nicht einfach zu lösen und bedarf genauerer Untersuchung.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Masterarbeit ist die Entwicklung eines entsprechenden Verfahrens zur Messung der Konzentration von Ammoniak in der Leitungswasserprobe. Dabei ist neben der richtigen und präzisen Ammoniakbestimmung auf die einfache Handhabung, den vertretbaren Zeit- und Kostenaufwand sowie auf die zur Verfügung stehenden Laborgehäte zu achten.

2 Kolonnen

In der Verfahrenstechnik versteht man unter einer Kolonne ein säulenförmiges Aggregat mit Einbauten zur Durchführung chemischer oder thermischer Prozesse. Die Namensgebung ist in der französischen Sprache zu finden.

Dort versteht man unter *colonne* schlicht eine Säule. *Colonne* ist wiederum auf den lateinischen Ursprung *columna* zurückzuführen. [4]

In der Verfahrenstechnik werden unterschiedliche Kolonnentypen genutzt, einige werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Kolonnen dienen dem Kontakt zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und werden häufig für die technische Anwendung der Destillation, Absorption sowie für Be- und Entfeuchtung eingesetzt. Generell wird in Kolonnen ein Zweistoffsystem im Gegenstrom geführt. Es bestehen zwei Möglichkeiten der Phasenführung. Im ersten Fall nehmen zwei mobile Phasen wie zum Beispiel Gas und Flüssigkeit an der Reaktion teil, wobei die Flüssigkeit nach unten rieselt und der Gasstrom von unten nach oben geführt wird. Hierbei handelt es sich um die Absorption. Im zweiten Fall strömt die mobile Phase an der stationären vorbei. Die stationäre Phase ist ein Feststoff, die mobile Phase kann sowohl gasförmig als auch flüssig vorliegen, wie beispielsweise der Aktivkohlefilter. Diese Art der Aufnahme eines Stoffes wird als Adsorption bezeichnet. [3, 18, 21]

In der Verfahrenstechnik gibt es zwei Grundtypen von Kolonnen mit Einbauten: Die Boden- und Rieselkolonnen.

2.1 Bodenkolonnen

Bodenkolonnen besitzen einen oder mehrere Austauschböden, die je nach Typ unterschiedliche Öffnungselemente aufweisen. Die Austauschflüssigkeit fließt über einen Boden und wird mittels Wehr, siehe Abbildung 2.1, aufgestaut, sodass sich je nach Bedarf ein gewisser Flüssigkeitsstand oberhalb der Öffnungselemente befindet. Passiert die Flüssigkeit das Wehr läuft sie durch den Schacht auf den darunterliegenden Boden, wo sie ebenfalls aufgestaut wird

2.1.1 Glocken- und Siebböden

Öffnungselemente sind im einfachsten Fall Siebböden mit unterschiedlichen Durchmessern, siehe Abbildung 2.1a. Sie weisen einen geringen Druckverlust auf, müssen aber stets mit einem minimalem Gasvolumenstrom geführt werden. Wird der Volumenstrom unterschritten fließt die Flüssigkeit nicht wie konstruiert über das Wehr, sondern rinnt

2. Kolonnen

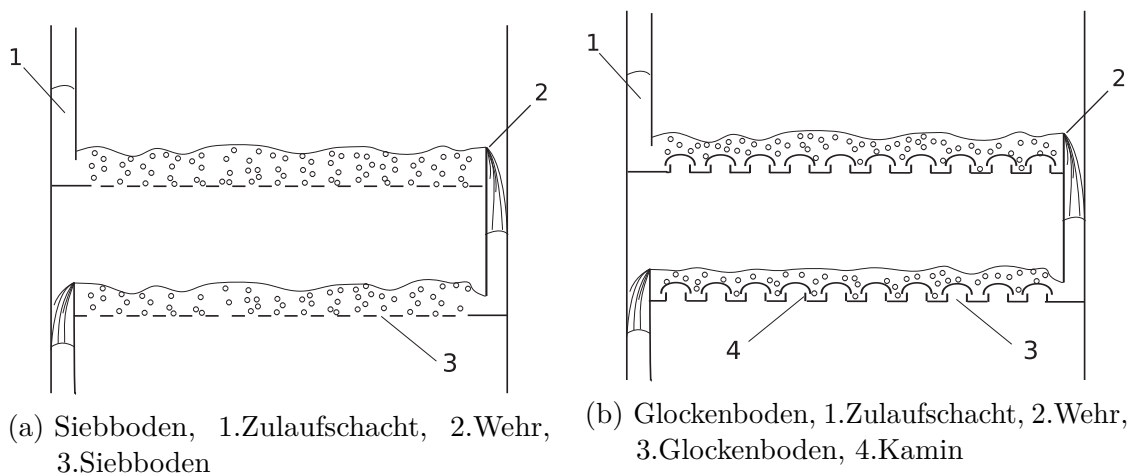


Abb. 2.1: Bodenelemente nach [3]

über die Sieblöcher ab. Ein optimaler Stoffaustausch ist nicht mehr garantiert.
 Der Vorteil des Glockenbodens gegenüber dem Ventilboden, siehe 2.1b, liegt in der

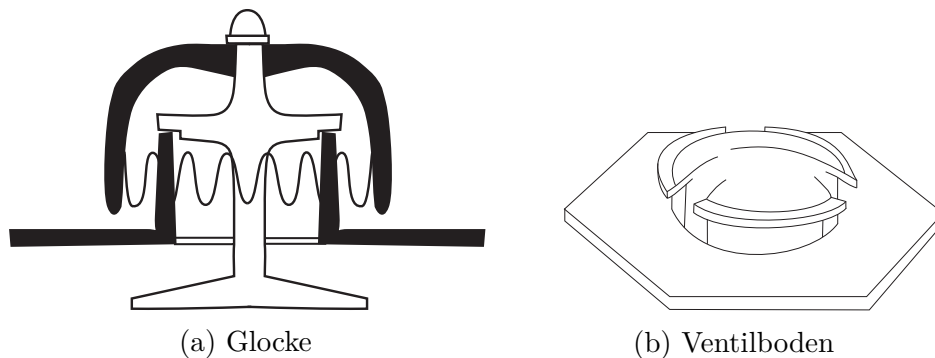


Abb. 2.2: Öffnungselemente nach [17]

Konstruktion des Kamins, welcher das Abrinnen der Flüssigkeit, bei geringen Gasvolumenströmen durch das Öffnungselement verhindert. Dafür ergibt sich ein höherer Druckverlust. Eine Möglichkeit der Reduzierung des Druckverlustes liegt im Einsatz der Ventilböden. Diese öffnen sich nur dann, wenn der notwendige Gasvolumenstrom auftritt. In Abbildung 2.2 werden Glockenböden und Ventilböden einander gegenübergestellt. Wie auch unterschiedliche Glockenböden werden Ventilböden ebenfalls in unterschiedlichen Arten gefertigt, je nach Anwendungsgebiet sind sie besser oder weniger gut geeignet. Zum Vergleich werden zwei unterschiedliche Ventilböden herangezogen. Das RV1 Ventil (Abbildung: 2.3a) findet durch seine einfache Konstruktionsweise mit den drei Haltebeinen häufig Verwendung. Bei stark erosiven bzw. korrosiven Medien zeigen sich jedoch auf Grund der Stömungstoträume Probleme. In diesem Fall wird eher auf das RC1 Ventil 2.3b zurückgegriffen, das durch eine Käfigführung keine Toträume aufweist. Feststoffanpackungen sind somit ebenfalls unwahrscheinlich. Des Weiteren wird im Vergleich zu RV1 ein geringerer Druckverlust gemessen. [3, 17]



(a) Ventil RV1 Sulzer



(b) Ventil RC1 Sulzer

Abb. 2.3: Ventilböden von Sulzer

2.1.2 Blasensäule

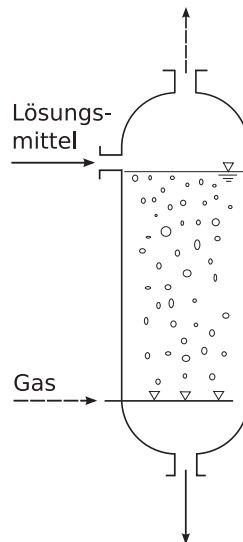


Abb. 2.4: Blasensäule nach [18]

Der Gasstrom wird von unten in die Kolonne eingeleitet und mittels Dispergierelement im Absorptionsmedium verteilt, siehe Abb.2.4. Das Absorptionsmedium liegt entweder stationär oder leicht kontinuierlich vor. Im kontinuierlichen Betrieb ist ein Zu- und Ablauf der Flüssigkeit vorgesehen. Diese Art der Absorption wird bei hohem flüssigseitigem Widerstand oder schneller Reaktion im Absorber eingesetzt. Auf diese Phänomene wird im Kapitel 4 näher eingegangen. Sieht man die Dispergierelemente als Öffnungselemente an, kann die Blasensäule als Sonderform unter den Bodenkolonnen hier genannt werden.

2.2 Rieselkolonnen

Rieselkolonnen können wiederum in unterschiedliche Aggregate eingeteilt werden, die in diesem Kapitel grob umrissen werden. Rieselkolonnen, auch Wäscher genannt, wurden in der Vergangenheit oft zur Staub- und Feststoffabscheidung eingesetzt. Im erweiterten Einsatz auf dem Gebiet des Stoffaustausches erwiesen sie sich ebenfalls als erfolgreich.

2.2.1 Venturiwäscher

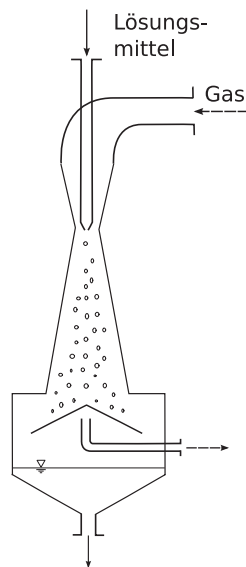


Abb. 2.5: Venturiwäscher nach [18]

Das Gas wird durch eine Verengung beschleunigt und in der Zone der maximalen Beschleunigung wird die Flüssigkeit eingedüst. Es treten hohe Scherspannungen auf, die eine feine Flüssigkeitsverteilung zur Folge haben. Daraus ergibt sich eine große Kontaktfläche zwischen Gas und Flüssigkeit, die je nach Einsatzgebiet einen hohen Abscheidegrad bzw. Stoffübergang bewirkt. [3, 18]

2.2.2 Sprühwäscher

In der Sprühkolonne sind entweder in einer aber meist in mehreren Ebenen Düsen angebracht, die die Wasch- oder Absorptionsflüssigkeit dispergieren. Im Gleich- oder Gegenstrom dazu wird der Gasstrom geführt. [17, 18] Abbildung 2.6

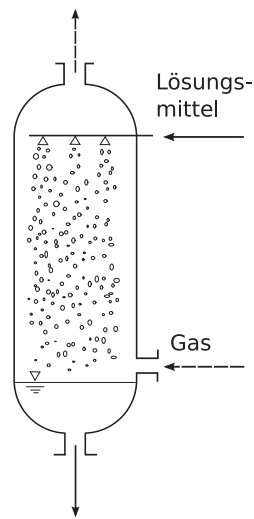


Abb. 2.6: Sprühwäscher nach [18]

2.2.3 Füllkörper- und Packungskolonnen

Füllkörper- und Packungskolonnen werden bei Wärme- und Stoffübergangsprozessen wie Destillation, Absorption, Desorption sowie Kühlung von Gasen und Flüssigkeiten verwendet. Werden Füllkörperkolonnen in Trennprozessen mit Wärmeab- oder zufuhr genutzt, werden sie als Füllkörperrohrapparate ausgeführt um den Wärmeaustausch zu bewerkstelligen. In der Bioverfahrenstechnik kommen Füllkörper und Packungen ebenfalls zum Einsatz. Dabei stellen sie die Oberfläche zur Ansiedlung von Mikroorganismen bereit. [10]

Da sich diese Arbeit unter anderem mit dem Stoffaustausch in Packungs- und Füllkörperkolonnen beschäftigt, werden diese Kolonnentypen im nachfolgenden Kapitel, Kapitel 3 genauer betrachtet.

3 Füllkörper und Packungen

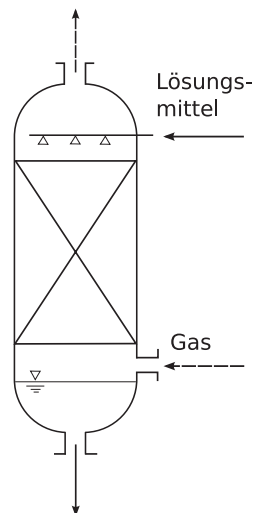


Abb. 3.1: Füllkörper- und Packungskolonne nach [18]

Füllkörper und Packungen sind mögliche Einbauten einer Kolonne. Wie die meisten Kolonneneinbauten dienen sie dem besseren Kontakt zwischen Gas- und Flüssigkeitsstrom. Im Gegensatz zur Bodenkolonne besitzen Füllkörper- und Packungskolonnen eine bessere Trennleistung und sind durch einen geringeren Druckverlust in der Betriebsweise günstiger. Der geringere Druckverlust ist auf die kleinere Gasquerschnittsverengung zurückzuführen, des Weiteren hat die Rieselfilm- bzw. Tröpfchenbildung einen großen Einfluss. [7, 10, 21],

Bis zum Anfang der 1980er Jahre konnten Füllkörper- und Packungskolonnen mit einem maximalen Durchmesser von 2m betrieben werden. Erst mit dem Einsatz von Flüssigkeitsverteilern konnten größere Durchmesser realisiert werden. Diese ermöglichen eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit über den gesamten Kolonnenquerschnitt. Somit kann sogar ein Kolonnendurchmesser über 10m berieselt werden. Bei Füllkörperschüttungen- bzw. Packungshöhen von über 3-5m muss die Flüssigkeit bei 1-3m Höhe, nach [10], wieder gesammelt und mittels Flüssigkeitsverteiler neu aufgebracht werden. Der Grund dafür ist die Randgängigkeit und die Bachbildung. Randgängigkeit beschreibt die Neigung der Flüssigkeit an den Rand der Packung bzw. der Füllkörper zu rinne, da sich dort das größte Lückenvolumen befindet. Sie nimmt mit der Packungs- bzw. Füllkörperhöhe zu. Die Randgängigkeit hat einen negativen Einfluss auf die Effizienz der Anlage da die Flüssigkeit am Rand nicht mehr am Stoffaustausch teilnimmt. Die Sammlung und Neuverteilung der Flüssigkeit führt

3. Füllkörper und Packungen

zur Verringerung der Bachbildung, also das Zusammenfließen einzelner Strähnen, in Schüttungen und Packungen. Die gesamte Benetzung der Füllkörper und Packungen ist auf Grund von Bachbildungen nicht mehr gewährleistet, daher hat sie speziell bei geringen Berieselungsdichten große Auswirkungen. [3, 10, 17, 18, 21]

3.1 Füllkörper

Der Abschnitt der Füllkörper in einer Anlage besteht aus einem Tragrost, er dient als Auflage für die Füllkörper. Seine Maschenweite wird über die Größe der Füllkörper bemessen. Die Füllkörper liegen als lose Schüttung vor. In den technisch genutzten Kolonnen ist die Füllkörperschüttung mit einem Niederhalterost gesichert. Er verhindert das Austragen der Füllkörper bei zu hohen Gasgeschwindigkeiten. Im Falle des Austragens der Füllkörper ist die erwartete Abscheideleistung der Schüttung nicht mehr gegeben. [21]

Füllkörper können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen, angefangen bei Metallen aus meist dünnwandigen, austenitischen Stählen, über Kunststoffe bis hin zu Porzellan und Keramik. Ihre Gestalten weisen ebenfalls große Unterschiede auf, sie reichen von der Kugelform über Sattel-, Spiral- und Torusform, bis hin zu einer zylindrischen Form, die durchbrochen und mit Innenstreben versehen ist oder nur aus einem Drahtgeflecht bestehen.



(a) Raschigring

(b) Pallring

(c) Berlsattel

Abb. 3.2: Füllkörperformen

Der Füllkörper der ersten Generation ist der *Raschigring*, siehe Abbildung 3.2a, und wurde im Jahre 1907 von *Raschig* erfunden. Er weist eine gleichseitige zylindrische Form auf. Ein Beispiel der zweiten Generation ist der *Pallring*, er wurde 1950 zum ersten Mal angewandt. Dieser Ring aus Metall ist durchbrochen. Dadurch ergibt sich sogar bei Horizontallage der Füllkörper ein geringerer spezifischer Druckverlust (Druckverlust pro theoretischer Stufe 4.2.0.1) und ein höherer Durchsatz im Vergleich zu der massiven Bauform des *Pallrings*. Analog dazu verbessert sich der Stoffaustausch um

15 %. Bei größeren Durchmessern verbessert sich der spezifische Druckverlust, jedoch ist die Anzahl der theoretischen Böden pro Meter Schüttung geringer und somit muss für die selbe Stoffaustauschwirkung eine größere Schütthöhe realisiert werden. Eine Weiterentwicklung der durchbrochenen Füllkörper zum sogenannten Gitterfüllkörper passierte in den 1980er Jahren. Vertreter dieser Entwicklungsstufe sind unter anderem der *Hiflowring* und der *Nor-Pac-Ring*. Gitterfüllkörper haben im Bezug auf Belastbarkeit und Druckverlust deutlich bessere Eigenschaften als die *Pallringe*. Eine weitere Erscheinungsform sind Sättel, die hauptsächlich aus Keramik gefertigt werden, wie in Abb.3.2c gezeigt ist. Pallringe und Sättel sind die angewandten Füllkörper.

Gitterfüllkörper aus Drahtgeflecht weisen eine Kapillarwirkung auf. Dadurch ergibt sich nach erstmaligem Berieseln eine Grundnässe, die ein Berieseln mit sehr kleinen Dichten möglich macht. Kleine Berieselungsdichten haben den Vorteil eines kleinen Druckverlusts. Die Größe der in der Industrie eingesetzten Füllkörper bewegt sich zwischen 25 - 50 mm, in Ausnahmefällen auch bis zu 100 mm. [3, 10, 12, 14, 17, 21]

Bei der Wahl des Füllkörpers ist zu beachten, dass sie den Prozessbedingungen angepasst sind. Zur Vorsicht ist bei korrosiven Medien zu raten. In diesem Fall sind Füllkörper aus Glas, Keramik oder Kunststoff besser geeignet als jene aus Metall. Keramikfüllkörper werden im Einsatz mit Säuren oder Laugen bei Raumtemperatur verwendet, nicht beständig sind sie hingegen im Einsatz von Flusssäure und heißen Säuren oder Laugen, diese müssen vorab gekühlt werden. Füllkörper aus Kunststoff sind bei höheren Temperaturen ebenfalls nicht mehr einsetzbar. Kunststofffüllkörper werden aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyvinylchlorid gefertigt. Durch die Herstellung der Kunststofffüllkörper befindet sich ein Ölfilm auf der Oberfläche, um diesen zu entfernen müssen sie einmalig über einen längeren Zeitraum berieselt werden um ihre volle Oberflächenwirkung zu erreichen.

Abgesehen vom Medium und der Temperatur ist auch auf das Verhältnis Füllkörpergröße zu Kolonnendurchmesser zu achten, dieses soll 12 nicht unterschreiten. Ist dies doch der Fall, entstehen am Rand Hohlräume, die die unerwünschte Randgängigkeit fördern und somit die Trennleistung herabsetzen. [8, 21]

Zusammenfassend liegen die Anforderungen an Füllkörper in hoher Trennleistung, hoher Belastbarkeit, in der Fähigkeit die Phasen auszugleichen und gleichmäßig zu verteilen, Bachausbildung und Randgängigkeit zu minimieren, so wie in der Herstellung möglichst kostengünstig zu sein. Des Weiteren ist eine gute Benetzbarkeit und eine große spezifische Oberfläche, Verhältnis Oberfläche pro Volumen, Voraussetzung. Um die Betriebskosten klein zu halten, soll der Druckverlust möglichst klein sein. Somit geht die Entwicklung der Füllkörper in Richtung Verbesserung der Trennleistung und Verringerung des Druckverlustes. [14, 17]

3.2 Packungen

Der größte Unterschied zwischen Packungen und Füllkörper liegt in der regelmäßigen Geometrie und systematischen Bauform von Packungen. In den 1970er Jahren wurden Packungen aus Bändern oder Profiltteilen gefertigt, wodurch Kanäle in unterschiedlichen Winkeln entstehen. Um der Randgängigkeit entgegenzuwirken werden Randabweiser am Packungsumfang montiert, welche die Flüssigkeit die am Kolonnenrand abrinnt sammelt und wieder in die Packung leitet.

Um ca. 1970 wurden Packungen aus Drahtgewebe entwickelt die einen Durchmesser von 6 m aufweisen. Sie verfügen über die im Kapitel 3.1 genannte Kapillarwirkung, wodurch sie bis zu einer Berieselungsdichte von $0,2 \frac{\text{m}^3}{(\text{m}^2\text{h})}$ gut eingesetzt werden können.

Packungen haben im Vergleich zu Füllkörpern eine höhere Belastbarkeit, eine bessere Trennwirkung sowie einen geringeren spezifischen Druckverlust. Dies führt zu einer niedrigeren Packungshöhe und daher auch zu einem geringeren Volumen. Der geringere Druckverlust ist auf den gleichmäßigeren Aufbau, die geringere Querschnittverengung sowie dem Realisieren einer nahezu vollständigen Gegenstromfahrweise in der Packung zurück zu führen. Im Vergleich zu einer Zone, in der zwei Füllkörper aufeinander treffen, hier können Verwirbelungen entstehen, diese verhindern eine vollständige Gegenströmung und beeinflussen den Druckverlust negativ.

Packungen werden speziell bei der Vakuumrektifikation sowie bei Absorptionsprozessen eingesetzt. Besonders beliebt sind sie bei Prozessen bei denen keine großen Druckdifferenzen auftreten dürfen. Generell wird eine Packungskolonne im Gegenstrom geführt, Abweichungen treten nur bei Maldistribution (Ungleichverteilung) auf. Dies verringert die Triebkraft und somit den Stoffaustausch. Bei sorgfältiger Flüssigkeitsverteilung tritt dieses Phänomen nicht auf.

Die Trennwirkung ist vom Durchmesser und der Höhe der Packung unabhängig. Dies erleichtert ein Skale up von Versuchsaufbauten auf Industrieanlagen. Dabei ist jedoch auf den Einfluss der Randgängigkeit zu achten, der bei unterschiedlichen Durchmessern auf die gesamte Trennwirkung Einfluss hat. Je größer der Durchmesser um so geringer der spezifische Einfluss. Somit können die Industrieanlagen eine bessere Trennleistung erzielen als die kleineren Versuchsaufbauten.

Auf Grund verschiedener Werkstoffe, Verbesserungen in den verfahrenstechnischen Parametern sowie der Patentfrage existieren sehr viele unterschiedliche Packungsarten. Die Bekannteste ist die Packung *Mellapak* von *Sulzer*, welche in Abbildung 3.3 abgebildet ist. Die spezifische Oberfläche von Packungen liegt zwischen $150-450 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$, wobei die meisten eine Oberfläche von $250 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$ besitzen. [7, 17, 21]

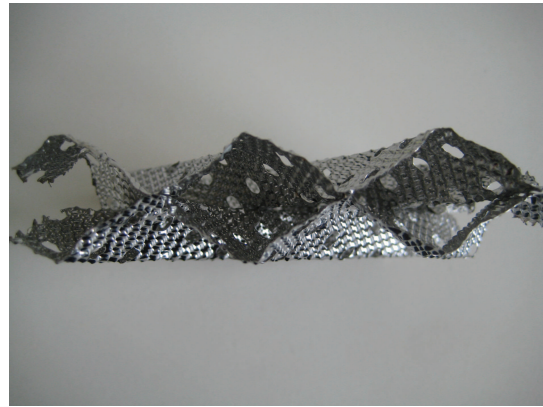
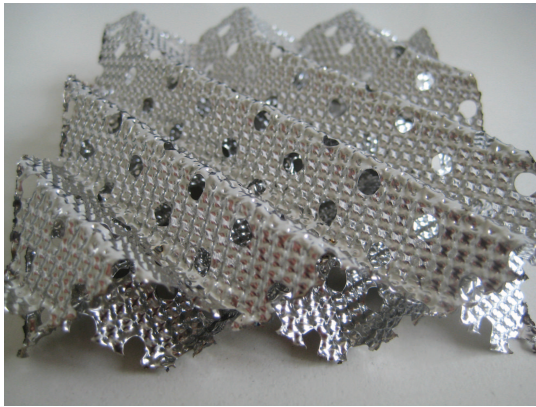


Abb. 3.3: Mellapak von Sulzer

3.3 Nachteile

Geringe Berieselungsdichten können zu einer nicht ausreichenden Benetzung der Füllkörper- bzw. Packungsoberfläche führen. Dadurch kann sich die volle Abscheidewirkung der Einbauten nicht einstellen.

Durch die Randgängigkeit sind Sammel- und Verteilerböden notwendig. Negativ wirken sich verschmutzte Gase auf eine Füllkörperkolonne aus, da sich Ablagerungen bilden können und diese die Kolonne verstopfen. Benötigt man aufgrund einer hohen Abscheidung eine hohe Schüttung, muss durch den langen Pumpweg eine hohe Druckdifferenz überwunden werden. [14]

3.4 Belastungsgrenzen

Sowohl bei Füllkörper- als auch bei Packungskolonnen liegt der Arbeitsbereich zwischen der unteren und der oberen Belastungsgrenze.

Die *untere Belastungsgrenze* wird *Entnetzungsgrenze* genannt, sie liegt genau bei der Flüssigkeitsbeladung bei der gerade noch die vollständige Benetzung der Füllkörper oder der Packung vorliegt. Die fallende Trennleistung unter der *Entnetzungsgrenze* ist durch die niedrige Flüssigkeitsmenge und somit durch die nicht vollständig genutzten Oberfläche zu erklären.

Die *obere Belastungsgrenze* wird auch *Flutgrenze* genannt. Sie liegt beim Flutpunkt, der Punkt an dem Gas- und Flüssigkeitsmenge ein Regime erzeugen indem der Rieselfilm vollständig angestaut wird.

Über dem Flutpunkt steigt der Druckverlust deutlich an wobei die Trennleistung stark abnimmt. Die Abnahme der Trennleistung ist durch die Störung der gleichmäßigen Gegenströmung zu erklären. Dieses Regime ist vergleichbar mit einer Blasensäulenkolonne gefüllt mit Füllkörper oder einer Packung.

Der optimale Betriebspunkt mit der besten Trennwirkung liegt kurz unter der Flutgrenze. Dieser Betriebspunkt, sowie der Arbeitsbereich einer Packung bzw. einer Füllkörper-schüttung müssen über Fluidodynamikversuche eruiert werden. [17]

4 Absorption

In der Thermischen Verfahrenstechnik werden verschiedene Verfahren wie Destillation, Adsorption, Extraktion, Trocknung, Chromatographie sowie Absorption zur Trennung meist gasförmiger, homogener Gemische eingesetzt. Die Triebkraft ist in jedem dieser Verfahren das Konzentrationsgefälle bzw. die Temperaturdifferenz.

4.1 Allgemein

Die Absorption beschreibt die Aufnahme von bestimmten Komponenten einer Gas- oder Dampfphase in eine Flüssigphase. Sie wird zu verschiedenen Zwecken eingesetzt. Beispielsweise für die Abtrennung umweltschädlicher Stoffe oder Stäube aus Industrie- oder aus anderen beladenen Abgasen, oder auch zur Gewinnung von Wertstoffen oder Gasen. Des Weiteren kann die Absorption auch zur Herstellung von Flüssigkeiten verwendet werden.

Es sind mindestens drei Komponenten bei einer Absorption beteiligt. Die inerte Trägergasphase, die Absorptionsflüssigkeit, auch Absorbat genannt, sowie der zu absorbierende Stoff, der vom Trägergas in die Absorptionsflüssigkeit übergeht. Letztere wird Übergangskomponente, in ungebundener Form auch Absorptiv, und in gebundener Form Absorpt genannt. Das Absorptionsmittel, auch Lösungsmittel, kann sehr selektiv wirken und eine oder mehrere Absorptive aus dem Inertstrom lösen. Abhängig vom Absorbat kann dieser, auch bei geringer Konzentration einer Komponente, diese aus dem Trägergasstrom aufnehmen.

Die Absorption ist ein exothermer Prozess und wird bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drücken begünstigt. Will man nach der Absorption das Absorbat wieder reinigen, sprich den Absorptiv desorbieren, wird dies bei niedrigeren Drücken und höheren Temperaturen bewerkstelligt.

Die Absorption lässt sich in die chemische und physikalische einteilen. Je nach Absorptionsart ist sie selektiv oder weniger selektiv. Die physikalische Absorption, *Physisorption*, beruht auf physikalischen Bindungskräften. Die übergegangene Komponente wird mittels Van-der-Waals Kräfte in der Flüssigkeitsoberfläche gebunden und kann somit wieder leicht desorbiert werden. Bei chemischer Absorption, *Chemisorption*, werden die übergegangenen Gaskomponenten mittels chemischer Bindung (kovalent, ionisch) an die Flüssigkeit fixiert. Je nach Art der Stoffe ist diese Bindung stärker oder schwächer. Durch die chemische Bindung ist die Chemisorption im Vergleich zur Physisorption selektiver und kann auch bei niedrigen Konzentrationen des Absorptivs in der Gasphase eine große Menge desjenigen aufnehmen. Die Selektivität liegt bei der Physisorption bei 1:5, bei

der Chemisorption liegt sie abhängig vom Lösungsmittel und dem zu absorbierenden Stoff viel höher.

Um einen besseren Abscheidegrad zu erzielen besteht die Möglichkeit mehrere Absorber nacheinander zu schalten. Dabei wird bei jedem Weiteren die Temperatur im Vergleich zum Vorhergehenden herabgesetzt und der Druck erhöht. In den verschiedenen Absorbern können auch unterschiedliche Lösungsmittel eingesetzt werden. Der Letzte wird mit einem sehr selektiven Lösungsmittel beaufschlagt.

Beispiele für Absorption werden in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

Tabelle 4.1: Absorptions-Anwendungsbeispiele

Absorptionsbeispiele	Absorptiv	Absorbens	Reaktion bzw. Absorptionsprodukt
HCl-Absorption	HCl	NaOH, KOH	NaCl, KCl
NH_3 -Absorption	NH_3	Wasser	NH_3 -Rückgewinnung
Gipserzeugung	SO_2	$Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ -Lösung	$Ca(OH)_2 + SO_2 + 1/2 O_2$ $\rightarrow CaSO_4 + H_2O$

Absorptionsprozesse zeichnen sich durch den Einsatz bei unterschiedlichsten Betriebsbedingungen aus. Sie können bei großen Volumenströmen bis zu $300\,000 \frac{m^3}{h}$ und sehr hohen Schadstoffbelastungen sowie bei schwer siedenden Schadstoffen eingesetzt werden. Bei hohen Schadstofffrachten ist ein höherer Lösungsmittelbedarf zu gewährleisten. Absorptionsprozesse bewältigen eine starke Schwankungsbreite bei Volumenströmen und Beladungen. Des Weiteren absorbieren sie sowohl staub-, aerosol- als auch gasförmige Schadstoffe. Diese Prozesse können bei Umgebungstemperaturen und Überdrücken betrieben werden. Weder hohe Gasstromdichten noch kurze Verweilzeiten stellen bei sorgfältig gewählten Betriebsparametern ein Problem dar.

[7, 17]

4.2 Grundlagen

Die Qualität der Absorption ist wie in Kapitel 4.3 erwähnt, abhängig von der Löslichkeit des zu absorbierenden Stoffes im Absorbat. Darüber hinaus ist der Konzentrationsunterschied des Absorptivs im Gasstrom und im Absorbat von großer Bedeutung. Dieser dient als treibende Kraft.

Es stehen generell drei verschiedene Stromführungsprinzipien zur Verfügung. Wobei das Gleichstrom- und Kreuzstromprinzip für die Absorption mittels Füllkörper bzw. Packungen nicht geeignet ist. Sowohl bei Gleichstrom als auch bei Kreuzstrom kann jeweils nur eine theoretische Stufe realisiert werden. Die theoretische Stufe wird im folgenden Kapitel 4.2.0.1 näher erläutert

Wohingegen beim Gegenstromprinzip mehrere theoretische Stufen in einer Kolonne wirken können. Im Gegenstromprinzip wird die leichte Phase von unten nach oben geführt, die schwere Phase läuft entgegengesetzt der leichten Phase von oben nach unten, siehe Abbildung 4.1. Im Falle der Ammoniakabsorption ist die leichte Phase die

mit NH_3 beladene Luft, die schwere Phase stellt das Lösungsmittel Wasser dar. [17]

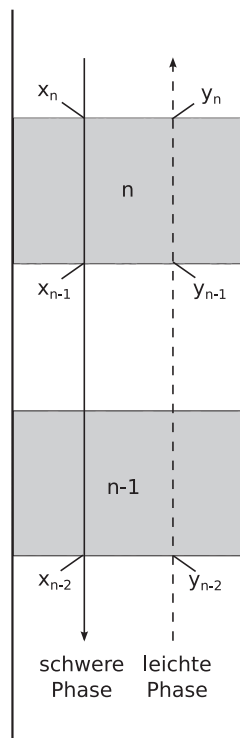


Abb. 4.1: Gegenstrom Versuchsanlage nach [17]

4.2.0.1 Theoretische Stufen

Die in Abbildung 4.1 eingezeichneten Abschnitte die mit n bzw. $n-1$ bezeichnet sind, werden theoretische Stufen genannt. In einer theoretischen Stufe befinden sich die ausgehenden Ströme im Gleichgewicht. In der n -ten Stufe steht der Strom x_{n-1} im Gleichgewicht mit y_n und in der $n-1$ -ten Stufe steht der Strom x_{n-2} im Gleichgewicht mit y_{n-1} . In der Praxis stellt sich jedoch kein vollständiges Gleichgewicht ein, daher ist bei einer Auslegung mit theoretischen Stufen mit einem schlechteren Abscheidegrad zu rechnen.

4.2.1 Gesamtbilanz

Die Bilanzgrenzen der Gesamtbilanz liegen außerhalb des Absorbers. Die Gesamtbilanz einer Absorptionskolonne ergibt sich über Lösungsmittel- und Gasstrom sowie über die ein- und austretenden Konzentrationen. Diese können sowohl als Beladungen X und Y als auch als Molanteile x und y eingesetzt werden. Molanteile dürfen aber nur dann verwendet werden, wenn der ein- und austretende Gas- oder Flüssigkeitsstrom annähernd unverändert bleiben. Dies ist bei einer starken Verdünnung unter 1% der Fall. Wichtig ist ebenfalls ein geringer Lösungsmitteldampfdruck und vernachlässigbare Löslichkeit des Gasstroms im Lösungsmittel. Treten diese Fälle ein kann von einem konstanten Gas-

bzw. Flüssigkeitsstrom gesprochen werden und die Gesamtbilanz nach Gleichung (4.1) aufgestellt werden.

$$\dot{L} \cdot (x_a - x_e) = \dot{G} \cdot (y_e - y_a) \quad (4.1)$$

Bleibt der Lösungsmittel- und Gasstrom über den Bilanzraum nicht konstant, muss sowohl mit Beladungen statt Molanteilen, als auch mit einem hierfür berechneten Inertstrom der Gas- und Flüssigphase gearbeitet werden. Hierbei wird vom tatsächlich eintretenden Gas- bzw. Flüssigkeitsgasstrom der Anteil, der der übergehende Komponente zugeschrieben wird, abgezogen.

Die Umrechnung in einen Inertgasstromes wird in Gleichung (4.2) gezeigt.

$$\dot{G}_T = \frac{\dot{G}_e}{1 + y_e} = \dot{G}_e(1 - y_e) = \dot{G}_a(1 - y_a) \quad (4.2)$$

Die Berechnung des inerten Lösungsmittelstromes aus einem ein- bzw. austretenden Lösungsmittelstrom verläuft nach Gleichung (4.3).

$$\dot{L}_T = \frac{\dot{L}_e}{1 + x_e} = \dot{L}_e(1 - x_e) = \dot{L}_a(1 - x_a) \quad (4.3)$$

Nach Gleichung (4.4) funktioniert die Umrechnung der Beladung in Molanteile und von Molanteilen in die Beladungen nach Gleichung (4.5). [17, 21]

$$Y_e = \frac{y_e}{1 - y_e} \quad \text{sowie} \quad Y_a = \frac{y_a}{1 - y_a} \quad (4.4)$$

$$y_e = \frac{Y_e}{1 + Y_e} \quad \text{sowie} \quad y_a = \frac{Y_a}{1 + Y_a} \quad (4.5)$$

4.3 Lösungsmittel

Die Anforderungen an ein Lösungsmittel gestalten sich unterschiedlich und sind prozessabhängig.

Werden Lösungsmittel in Prozessen eingesetzt in denen sie verdunsten, ist darauf zu achten, dass der Gasstrom nicht mit zusätzlichen Schadstoffen beladen wird, die oberhalb der geforderten Grenzwerte liegen.

Weitere Anforderungen werden in einer Aufzählung angeführt.

[7, 17]

- Hohe Löslichkeit des zu absorbierenden Stoffes,
- hohe Selektivität,
- einfache Regenerierbarkeit (keine Azeotropbildung, keine starken chemischen Bindungen, hohe Siedepunktdifferenz)
- niedriger Dampfdruck bei Absorptionstemperatur; Daraus resultiert ein geringer Lösungsmittelverlust und eine geringe Aufnahme des Lösungsmittels durch den Gasstrom,
- nicht zu hoher Siedepunkt, um evtl. aufgenommene Komponenten durch Kondensation rückgewinnen zu können,

- niedriger Schmelzpunkt um evtl. auftretende hohe Temperaturdifferenzen im Absorber zu tolerieren,
- hohe spezifische Wärmekapazität um Absorptionswärme aufzunehmen,
- geringe Viskosität,
- chemische und thermische Stabilität um Korrosion zu vermeiden,
- gute Verfügbarkeit und niedriger Preis sowie
- nicht umweltbelastend, ungiftig, mit hohem Flammpunkt und mit dem zu absorbieren Stoff nicht schaumbildend.

4.4 Stoffdurchgang

Die Übertragung einer oder mehrerer Stoffkomponenten von einer Phase über die Phasengrenze in eine andere, wird Stoffdurchgang genannt. Dieser Durchgang kann in verschiedenen Konstellationen zwischen Fluid- und Feststoff stattfinden. Es ist zwischen vier Fällen zu unterscheiden, dem Stoffdurchgang zwischen

- zwei Fluiden,
- Fluid und Feststoff,
- dem gekoppelten Stoff und Wärmedurchgang, sowie
- dem Durchgang zwischen zwei Fluiden in Kombination mit einer chemischen Reaktion. [21]

In dieser Arbeit wird im Näheren der Stoffdurchgang zwischen zwei fluiden Phasen erläutert, da dies den in der Arbeit beschriebenen Versuchen entspricht.

4.4.1 Stoffdurchgang zwischen zwei fluiden Phasen

Der Stoffdurchgang zwischen zwei fluiden Phasen kann in drei Abschnitte aufgeteilt werden. Einerseits den Transport der Übergangskomponenten an die Phasengrenze, meist geschieht dies durch Konvektion und Diffusion, den Übergang von der einen in die andere Phase über die Phasengrenze und den Abtransport von der Phasengrenze.

Die Triebkraft, Kapitel 4.4.1.5 des Stoffüberganges ist die Konzentrationsdifferenz.

Durch die Konzentrationsdifferenz stellt sich an der Grenzfläche zwischen den beiden Fluiden ein Gleichgewicht ein, welches dem *Henry-Gesetz* unterliegt.

4.4.1.1 Henry-Gesetz

$$p_i = H_{ij} \cdot x_i^* \quad (4.6)$$

Die Henrykonstante H_{ij} beschreibt die Proportionalität zwischen Partialdruck der Komponente i zum Molanteil dieser Komponente in einem Lösungsmittel. Daraus folgt, dass die Henrykonstante H_{ij} die Löslichkeit der Komponente i im Lösungsmittel j wiedergibt. Die Konstante ist abhängig von der Temperatur, dem vorherrschenden Druck sowie der

zu lösenden Komponente als auch dem Lösungsmittel. Die Löslichkeit steigt bei steigendem Partialdruck und sinkender Temperatur. Die Gültigkeit des *Henry-Gesetzes* ist auf stark verdünnte Lösungen, sprich $x_i \rightarrow 0$, begrenzt. Wird das *Henry-Gesetz* mit der Aktivität γ_i erweitert, führt das ebenfalls zu einer Erweiterung des Geltungsbereiches, wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist.

$$p_i = H_{ij} \cdot \gamma_i \cdot x_i^* \quad (4.7)$$

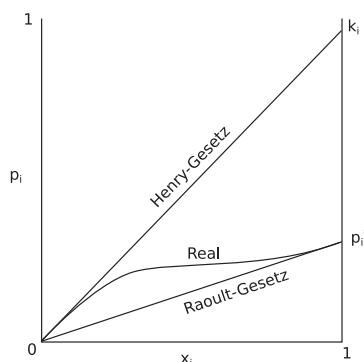


Abb. 4.2: Das Henry Gesetz beschreibt die Löslichkeit unter einer Bedingung der stark verdünnten Lösung. Das Raoult Gesetz beschreibt die Löslichkeit in gesättigter Lösung. Das reale Verhalten verläuft zwischen den beiden Gesetzen. Abbildung nach [17]

Unter der Bedingung eines idealen Gases kann Gleichung (4.6) mit Gleichung (4.8) erweitert werden. So ergibt sich eine Erweiterung des Henry-Gesetzes Gleichung (4.9).

$$p_i = y_i \cdot p_{ges} \quad (4.8)$$

$$y_i = \frac{H_{ij}}{p_{ges}} \cdot x_i^* \quad (4.9)$$

Die Molanteile y_i und x_i^* stehen im Gleichgewicht zueinander, in Gleichung (4.9) wird dieses durch den hochgestellten Index * dargestellt.

In Abbildung 4.3 ist einerseits die Gleichgewichtsgerade, der das erweiterte Henry-Gesetz zugrunde liegt und andererseits die Bilanzlinie dargestellt. Die Bilanzlinie ergibt sich aus der Stoffbilanz, die in Abschnitt 4 in Gleichung (4.1) angeführt wird. Die Bilanzgleichung ist nur dann eine Gerade, wenn Gas und Flüssigkeitsstrom konstant sind. Verdampft Lösungsmittel oder löst sich Trägergas ergibt sich eine Kurve. Die in Abbildung 4.3 eingezeichnete Treppe zeigt eine theoretische Stufe, siehe Kapitel 4.2.0.1.

Mit dem *McCabe-Thiele*-Diagramm, in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt, ist es möglich die Anzahl der theoretischen Stufen graphisch zu bestimmen. Die bekannte Konzentration in der Gasphase wird auf der Bilanzlinie eingezeichnet, die laut Bilanz zugehörige Konzentration in der Flüssigphase kann ebenfalls hier abgelesen werden. Die zur Gasphase im Gleichgewicht stehende Flüssigkonzentration wird in der selben Höhe

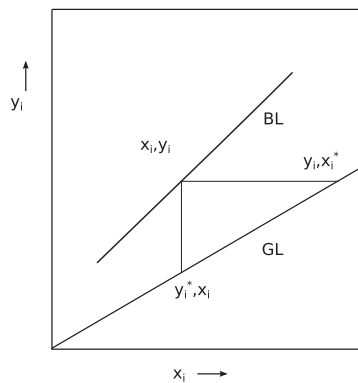


Abb. 4.3: Diagramm zur Erläuterung des Stoffüberganges nach [21]

auf der Gleichgewichtslinie abgelesen. Es wird also eine horizontale Linie eingezeichnet. Diese Flüssigkeits- und Gaskonzentration sind jene, die die theoretische Stufe verlassen. Durch eine senkrechte Linie zur Bilanzlinie findet man die Gaskonzentration die sich durch die Bilanz in der nächsten Stufe ergibt. Somit können so viel Stufen eingezeichnet werden bis sich die gewünschte Gasaustrittskonzentration eingestellt hat.

Wird das L/G-Verhältnis¹ der Bilanz erhöht, ergibt sich eine größere Steigung der Bilanzlinie und es sind weniger theoretische Stufen notwendig um die selbe Gasaustrittskonzentration zu erreichen.

[9, 17, 21]

4.4.1.2 Stoffübertragungstheorien

Über die vergangenen 100 Jahre wurden die verschiedensten Theorien zur Beschreibung des Stoffüberganges entwickelt. Einige werden hier angeführt.

Ähnlichkeitstheorie

Die Ähnlichkeitstheorie beruht in der Annahme, dass durch geeignete Wahl dimensionsloser Größen der Einfluss extensiver Größen auf das System verschwindet. So lässt sich eine komplexe Thematik, wie etwa der Stoffübergang geometrisch und kinematisch unabhängig beschreiben. Darunter fällt u.a. die Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{\omega \cdot L}{\nu}, \quad (4.10)$$

die Prandtl-Zahl

$$Pe' = \frac{\omega \cdot L}{D} = \frac{\omega \cdot \Delta y_1}{D \cdot c \cdot y_1 / L} = \frac{\text{Stofftransport durch Konvektion}}{\text{Stofftransport durch Diffusion}}, \quad (4.11)$$

die Schmidt-Zahl

$$Sc = \frac{Pe'}{Re} = \frac{\nu}{D} = \frac{\text{molarer Ausgleichskoeffizient für Impulstransport}}{\text{molarer Ausgleichskoeffizient für Stofftransport}}, \quad (4.12)$$

¹Verhältnis Flüssig- zu Gasvolumenstrom

4. Absorption

die Sherwood-Zahl

$$Sh = \frac{\beta \cdot L}{D} = \frac{\beta \cdot \Delta y}{D \cdot c \cdot \Delta y_1 / L} = \frac{\text{Stoffübergang durch Konvektion}}{\text{Stoffübergang durch Diffusion}}, \quad (4.13)$$

sowie die Grashof-Zahl

$$Gr' = \frac{g \cdot L^3 \cdot \Delta \rho}{\rho \cdot \nu^2}. \quad (4.14)$$

Es gilt

$$Sh = f(Re, Sc, Gr'). \quad (4.15)$$

Bei erzwungenen Strömungen gilt

$$Sh = f(Re, Sc). \quad (4.16)$$

Zur Anpassung an experimentelle Ergebnisse wird oft der Produktansatz verwendet.

$$Sh = a_1 \cdot Re^{a_2} \cdot Sc^{a_3} \quad (4.17)$$

Auf Grund der mangelnden Ähnlichkeit einer Zwei-Filmströmung in experimentellen und großtechnischen Anlagen ist diese Theorie nur bedingt einsetzbar. [9, 17, 21]

Filmtheorie

Die Filmtheorie 1904 erstmals von *Nernst* formuliert, wurde 1924 von *Whitman* und *Lewis* auf die Absorption angewandt. Die Theorie basiert auf dem Ansatz einer laminaren

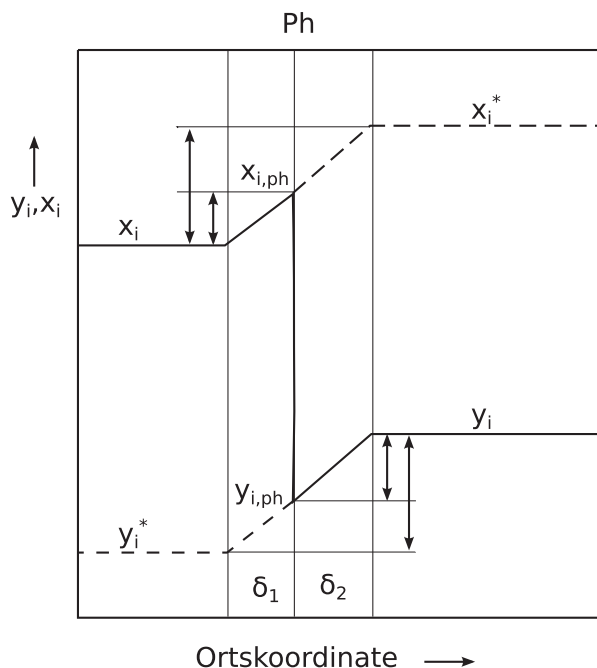


Abb. 4.4: Darstellung des Stoffübergangs anhand der Filmtheorie und der Triebkräfte nach [21]

Grenzschicht an der Phasengrenze, die den gesamten Widerstand darstellt.

An der Phasengrenze stellt sich ein Gleichgewicht ein. Das System wird als zeitlich unabhängig, also stationär betrachtet. Die Filmtheorie wird auch 2-Filmtheorie genannt, wenn sich bei zwei Fluidphasen zwei laminare Grenzschichten ausbilden.

Der Stoffübergang \dot{n} wird durch Gleichung (4.18) ausgedrückt.

$$\dot{n}_i = \left(\frac{D}{\delta}\right)_G (y_i - y_{i,ph}) = \left(\frac{D}{\delta}\right)_L (x_{i,ph} - x_i) \quad (4.18)$$

In der Realität ist die Ausbildung einer laminaren Grenzschicht jedoch sehr unwahrscheinlich, oft dringen einige turbulente Massenströme bis zur Phasengrenze vor. Dieser Ansatz ist besser für einen Stoffübergang an einer Phasengrenze Flüssig-Fest geeignet. Um eine Übersichtsrechnung für komplexe Stoffübertragungen anzustellen, ist sie jedoch aufgrund des rechnerisch einfachen Ansatzes sehr beliebt.

[9, 17, 21]

Penetrationstheorie

Die Penetrationstheorie wurde 1935 anlässlich der Absorption von CO_2 in H_2O entwickelt. Sie widerspricht der Filmtheorie in der Aussage der Stationarität. Die Annahme geht in die Richtung, dass die Zeit zu gering ist um einen stationären Konzentrationsgradienten auszubilden. Man spricht hier von einer instationären Diffusion. Des Weiteren wird angenommen, dass sich keine laminare Grenzschicht ausbildet, sondern die Massenströme durch Turbulenz an die Phasengrenze herangeführt werden und dort sofort mit der anderen Phase in Gleichgewicht treten. Nun dringt der übergehende Stoff tief in die Flüssigphase ein, y_i ist somit konstant. Die Sättigung des Lösungsmittels ist zeitlich abhängig somit ergibt sich eine instationäre Diffusion.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial c_1}{\partial x^2} \quad (4.19)$$

Über die Laplacetransformation [2] und unter Einsatz der oben beschriebenen Randbedingungen ergibt sich Gleichung (4.20)

$$\dot{N}_1 = A(x_{i,ph} - x_i) \sqrt{\frac{D_l}{\Pi t}} \quad (4.20)$$

Daraus folgt ein steigender Stoffübergang bei größeren Zeitspannen, sprich höhere Turbulenz. Der Stoffübergang ist indirekt proportional zur Kontaktzeit und direkt proportional zur Wurzel aus der Diffusionskonstante. Dieser Zusammenhang ist in zahlreichen Experimenten bestätigt worden. Im Gegensatz dazu steht die Proportionalität des Stoffübergangs zur Diffusionskonstante bei der Filmtheorie. [9, 17, 21]

Oberflächenerneuerungstheorie

Die Oberflächenerneuerungstheorie wurde 1951 von *Danckwerts* erstellt. Er modifizierte die Penetrationstheorie, die voraussetzt, dass die Kontaktzeit jedes Teilchens an der Grenzfläche gleich groß ist. Diese Annahme ist bei einer turbulenten Strömung jedoch

unwahrscheinlich.

Die Oberflächenenergieerzeugungstheorie ist mit einer Zufallsverteilung der Kontaktzeit der zwei Phasen versehen. [9, 17, 21]

4.4.1.3 Grenzflächenphänomene

Abgesehen von den Stoffübergangstheorien müssen an dieser Stelle noch die Grenzflächenphänomene erläutert werden, die an einer Grenzschicht unter Stoffübergang auftreten können. Einerseits können Grenzschichtturbulenzen auftreten, die durch eine selbst induzierte Instabilität entstehen. Dies kann in Form von Rollzellen, oder eruptionsartiges Aufreißen in der Phasengrenze auftreten. Des Weiteren kann eine Dickeänderung an einer dünnen Flüssigkeitsgrenzschicht die Stabilität der Phasengrenze beeinflussen. Diese beiden Phänomene führen zu einem verbesserten Stoffübergang. Bereits 1900 wurden sie von *Marangoni* entdeckt. [9, 17, 21]

4.4.1.4 Stoffdurchgangskoeffizienten

Der Stoffdurchgangskoeffizienten wird hier anhand der Zweifilmtheorie (Kapitel 4.4.1.2) beschrieben. Diese geht davon aus, dass der Widerstand des übergehenden Stoffes alleine in den zwei Phasen liegt und die Phasengrenze keinen darstellt.

Der Transport des übergehenden Stoffes an die laminare Grenzschicht erfolgt mittels turbulenter Konvektion und kann somit als konstant innerhalb des Phasenkerns angesehen werden. Der Transport an die Phasengrenze heran erfolgt mittels molekularer Diffusion und trägt somit am meisten zum Stofftransportwiderstand bei. Der Widerstand des gesamten Transportweges wird in einem Koeffizienten angegeben. Die Ermittlung der einzelnen Widerstände, zB. von jenem durch die laminare Grenzschicht, sind experimentell nicht zu bestimmen, da die Konzentrationen an der Phasengrenze nicht messbar sind. Für den Stofftransport von einer Phase an die Phasengrenze gilt:

$$\dot{n} = \beta_i^l \cdot (x_{i,ph} - x_i) \quad (4.21)$$

des Weiteren wird der übergehende Stoff in der zweiten Phase weiter transportiert

$$\dot{n} = \beta_i^g \cdot (y_i - y_{i,ph}) \quad (4.22)$$

daraus folgt

$$\dot{n} = \beta_i^l \cdot (x_{i,ph} - x_i) = \beta_i^g \cdot (y_i - y_{i,ph}). \quad (4.23)$$

Vergleicht man die integrierte Form des Fick'schen Gesetzes,

$$j_i = -D \cdot \nabla c_i \quad (4.24)$$

hier zweidimensional betrachtet

$$\dot{n} = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (4.25)$$

mit Glg. (4.23) so ergibt sich für β

$$\beta = \frac{D}{dx} = \frac{D}{\delta}, \quad (4.26)$$

wobei hier δ für die Schichtdicke der Grenzschicht steht.

Ersetzt man im Henry-Gesetz Glg. (4.9) $H_{ij}/P_{ges} = m$, ist sie gleichbedeutend mit der Steigung des Gleichgewichts und somit ergibt sich

$$y_{i,ph} = m \cdot x_{i,ph} \quad \text{sowie} \quad y_i^* = m \cdot x_i \quad (4.27)$$

erweitert man nun Gleichung 4.21 mit m

$$\dot{n} = \beta_i^l \cdot (x_{i,ph} - x_i) = \beta_i^l \cdot (x_{i,ph} - x_i) \cdot \frac{m}{m} \quad (4.28)$$

ergibt sich

$$\dot{n} = \frac{\beta_i^l}{m} \cdot (x_{i,ph} - x_i^*). \quad (4.29)$$

Addiert man

$$\dot{n} \cdot \frac{1}{\beta_i^g} = (y_i - y_{i,ph}) \quad (4.30)$$

mit

$$\dot{n} \frac{m}{\beta_i^l} = (y_{i,ph} - y_i^*) \quad (4.31)$$

erhält man

$$\dot{n} \cdot \left(\frac{1}{\beta_i^g} + \frac{m}{\beta_i^l} \right) = (y_i - y_i^*). \quad (4.32)$$

Somit ist der Stoffübergang für die Gasseite mit dem Gleichgewicht erweitert und es kann ein Stoffdurchgangskoeffizient k^g angegeben werden.

$$\frac{1}{k^g} = \left(\frac{1}{\beta_i^g} + \frac{m}{\beta_i^l} \right) \quad (4.33)$$

Analog dazu lautet der flüssigseitige Stoffdurchgangskoeffizient

$$\frac{1}{k^l} = \left(\frac{1}{\beta_i^l} + \frac{m}{\beta_i^g} \right) \quad (4.34)$$

Der Reziprokwert ergibt den Widerstand, dieser setzt sich aus den Teilwiderständen zusammen.

4.4.1.5 Triebkraft

Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ergeben sich die Triebkräfte für die Gasseite aus $y_i - y_{i,ph}$ für den Stoffübergang, $y_i - y_i^*$ für den Stoffdurchgang und analog dazu ergibt sich flüssigkeitsseitig für den Stoffübergang die Triebkraft $x_{i,ph} - x_i$ und für den Stoffdurchgang $x_i^* - x_i$.

Für stationäre Zustände ist somit die Stofftransportdichte sowohl für Stoffdurchgang als auch für Stoffübergang gleich groß.

$$\dot{n} = \beta_i^g (y_i - y_{i,ph}) = \beta_i^l (x_{i,ph} - x_i) = k_g (y_i - y_i^*) = k_l (x_i^* - x_i) \quad (4.35)$$

Aus den Stoffkonzentration y_i bzw. x_i mit ihren Gleichgewichtskonzentrationen y_i^* bzw. x_i^* ergibt sich die Definition der theoretischen Stufen (Kapitel 4.2.0.1).

4.4.1.6 Berechnungsmodelle zur Berechnung der Höhe und Anzahl der theoretischen Stufen sowie der Gesamthöhe.

Zur Auslegung von Packungen oder Füllkörperkolonnen ist eine Berechnung der benötigten Höhe zur Erreichung der gewünschten Abscheideleistung notwendig. Darüber hinaus können die nachstehenden Berechnungsmodelle auch zur Vermessung von Packungen und Füllkörper genutzt werden um sie vergleichbar zu machen.

HETP

Um weitere Berechnungen durchzuführen ist der *HETP*-Wert einzuführen. Er ergibt sich aus dem Reziprokwert der Wertungszahl n_t , die der Anzahl der theoretischen Stufen in der Packung- oder Füllkörperhöhe entspricht.

$$n_t = \frac{N_t}{Z} \quad (4.36)$$

N_t entspricht dabei den theoretischen Stufen die in der gesamten Schütt- bzw. Packungshöhe auftreten. Z bezeichnet die gesamte Schütt- bzw. Packungshöhe.

$$HETP = \frac{1}{n_t} = \frac{Z}{N_t} \quad (4.37)$$

Der Reziprokwert *HETP* ist somit die Schütt- bzw. Packungshöhe, die einer theoretischen Stufe entspricht. *HETP* oft auch als *HETS* bezeichnet, das heißt *Height Equivalent to one Theoretical Plate* bzw. *Height Equivalent to one Theoretical Stage*.

Diese Werte sind experimentell über einen Absorptionversuch bestimmbar. Zur Bestimmung des *HETP* wird die Zahl der theoretischen Stufen auf die Höhe der Packung zurückgerechnet. In sehr einfachen Fällen lassen sie sich ohne Experiment vorausberechnen bzw. über das *McCabe-Thiele-Diagramm* graphisch ermitteln (siehe Abbildung 4.3).

NTU-HTU Modell

Eine weitere Methode um den Stoffübergang zu berechnen ist das *NTU-HTU* Modell. Aus der Gesamtbilanz 4.1 abgeleitet ergibt sich für eine differenziell kleine Höhe

$$d\dot{n} = \dot{G} \cdot dy = \dot{L} \cdot dx. \quad (4.38)$$

Für $d\dot{n}$ ergibt sich aus Gleichung 4.35

$$d\dot{n} = k_g(y - y^*)dA. \quad (4.39)$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient k_g ist bezogen auf die aufsteigende Gasphase, dA ist die in der differenziell kleinen Höhe für den Stoffaustausch zur Verfügung stehende Oberfläche. Diese Oberfläche ist als Fläche pro Volumen Packung bzw. Schüttung angegeben.

$$\dot{A} = \eta \cdot a \cdot A_Q \cdot dz \quad (4.40)$$

A_Q spiegelt den Kolonnenquerschnitt wieder, die spezifische Oberfläche a ist die von der Packung bzw. Füllkörper pro Volumeneinheit zur Verfügung stehende Oberfläche in $\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$,

4. Absorption

η drückt den Benetzungsgrad der Oberfläche aus.

Aus Gleichung 4.38, 4.39 und 4.40 ergibt sich

$$\dot{G} \cdot dy = k_g(y - y^*) \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q \cdot dz \quad (4.41)$$

löst man nach Z auf ergibt sich

$$Z = \frac{\dot{G}}{k_g \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q} \int_{y_a}^{y_e} \frac{dy}{y - y^*}. \quad (4.42)$$

Das Integral

$$\int_{y_a}^{y_e} \frac{dy}{y - y^*} \quad (4.43)$$

bezeichnet die Anzahl der theoretischen Stufen, $NTU_{og} = \text{Number of transfer Units}$ und der Term vor dem Integral Gleichung (4.44)

$$\frac{\dot{G}}{k_g \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q} \quad (4.44)$$

spiegelt die Höhe dieser theoretischen Stufen wieder, $HTU_{og} = \text{Height of transfer Units}$. Der Index *og* bedeutet *overallgas* und nimmt somit Bezug auf die Berücksichtigung des gesamten Gasdurchgangswiderstandes.

Die gesamte Höhe Z kann somit aus HTU_{og} und NTU_{og} zusammengesetzt werden.

$$Z = HTU_{og} \cdot NTU_{og} \quad (4.45)$$

Wird in Gleichung (4.39) der Gasdurchgangswiderstand durch den Flüssigkeitsdurchgangskoeffizient ersetzt, kann die Höhe unter Bezug auf diesen berechnet werden. [17]

$$Z = \frac{\dot{G}}{k_l \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q} \int_{x_a}^{x_e} \frac{dx}{x^* - x} \quad (4.46)$$

$$Z = HTU_{ol} \cdot NTU_{ol} \quad (4.47)$$

5 Anlagenbeschreibung und Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage zur Vermessung der Füllkörper und Packungen besteht aus einer Sättigungskolonnen und einer Absorptionskolonnen mit jeweiligem Sumpf, sowie der Gasführung mit dem Einlass, der Leitung zwischen den beiden Kolonnen sowie dem Auslass im Dach der Halle.

5.1 Führung des Gasstroms

Die Ansaugung der Umgebungsluft erfolgt auf der untersten Ebene und wird mittels Unterdruck, der mittels Gebläse erzeugt wird, von unten nach oben durch die Sättigungskolonnen gesaugt. Im Gegenstrom dazu wird Leitungswasser über die *Hiflow 50-6* Füllkörper der Firma *RVT* geführt, um den Luftstrom mit Wasser zu sättigen. Bevor der Luftstrom die Kolonnen verlässt passiert er einen Tropfenabscheider. Die am Kopf der Sättigungskolonnen austretende, mit Wasser gesättigte Luft, wird nach unten geführt, wo sie oberhalb des Sumpfes der Absorptionskolonnen eingespeist wird. Zwischen Austritt der Sättigungskolonnen und Einspeisung in die Absorptionskolonnen erfolgt in der zweiten Ebene die Ammoniak Einspeisung. Der Gasstrom in der Einspeiseleitung wird über einen statischen Mischer geleitet um eine Gleichverteilung des Ammoniaks im Gasstrom zu gewährleisten. In 1,3 Meter Höhe über dem Einlass des Gases in die Absorptionskolonnen, befindet sich ein Tisch inklusive Gitterrost um die Füllkörper bzw. Packungen in einer bestimmten Höhe zu halten. Direkt ober- und unterhalb der Füllkörper bzw. Packungen findet die Roh- und Reingasproubierung statt. Im Gegenstrom dazu wird als Lösungsmedium Leitungswasser geführt. Anschließend an die Absorptionskolonnen wird der gewaschene Gasstrom über den Radialventilator in ca. 25 m Höhe in die Umgebung abgegeben.

5.2 Flüssigkeitsführung

Die Flüssigkeitsführung besteht aus zwei separaten Systemen, einerseits der Führung in der Sättigungskolonnen und andererseits die in der Absorptionskolonnen.

5. Anlagenbeschreibung und Versuchsaufbau

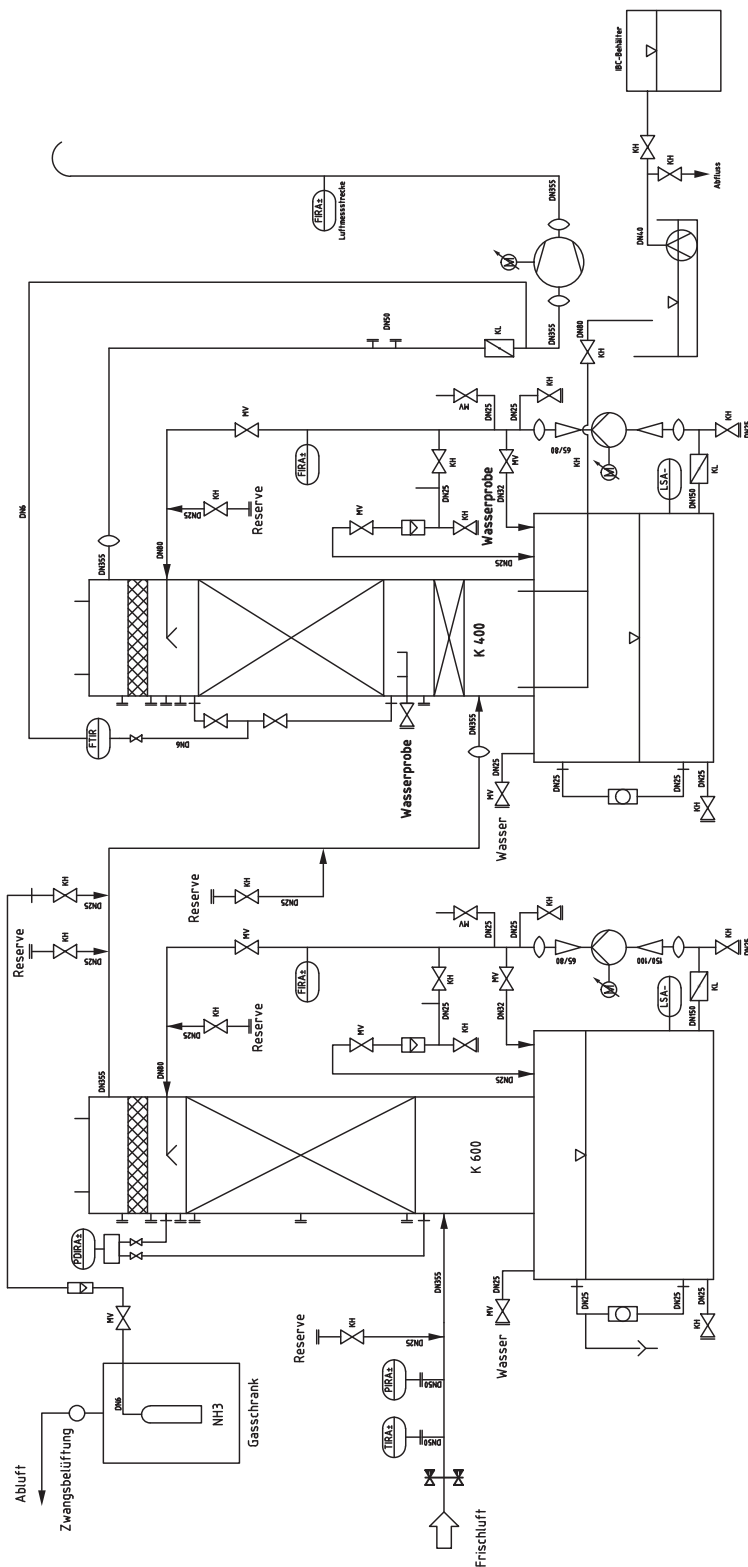


Abb. 5.1: R und I-Schema der Absorptionsanlage, nach RVT

5.2.1 Sättigungskolonnen

Der Leitungswasserstrom, zur Sättigung des Gasstromes, wird im Kreislauf geführt. Eine Umwälzpumpe fördert den Wasserstrom vom Sumpf in den Kopf der Kolonne, wo er über einen Flüssigkeitsverteiler aufgegeben wird. Ab diesem Punkt findet die Sättigung des Luftstromes statt. In Intervallen von ca. 30 Versuchstagen wird der Wasserstand im Sumpf kontrolliert und gegebenenfalls mit Frischwasser aufgefüllt.

5.2.2 Absorptionskolonne

Das Wasser aus dem kontinuierlich befüllten Sumpf wird mittels Umwälzpumpe zum Kopf der Kolonne gefördert und über einen Flüssigkeitsverteiler aufgegeben. Nachdem das Wasser die Füllkörper bzw. die Packung passiert hat, kann eine Flüssigkeitsprobe mittels des Flüssigkeitssammlers, dargestellt in Abbildung 6.5, genommen werden. Das Absorbat wird unter dem Gaseintritt aufgefangen und ausgeschleust. Zwei Tauchpumpen fördern das beladene Wasser in IBC-Behälter, wo es neutralisiert wird.

5.3 Mess- und Regeltechnik der Anlagensteuerung

Die Anlage wird über ein Mess- und Regeltechniksystem der Firma *Siemens* gesteuert. Mittels Touchscreen kann jede Maschine einzeln angefahren und geregelt werden. Es ist auch möglich eine bestimmte Berieselungsdichte und F-Faktor einzustellen, siehe Kapitel 5.4. Die elektronische Mess- und Regeltechnik kann bei extremen Betriebsbedingungen mittels handverstellbaren Ventilen unterstützt werden. Unter diese fallen sehr hohe und niedrige Berieselungsdichten und F-Faktoren.

Die Mess- und Regeltechnik verfügt ebenfalls über ein normgerechtes Schutz- und Notausgangssystem, das im Falle eines Fehlers die Maschinen und Anlage schützt.

Die Aufzeichnung sämtlicher Messstellen erfolgt über eine *SD*-Karte, diese kann mittels PC ausgelesen und für weitere Auswertungen übertragen werden.

5.4 Berieselungsdichte und Gasbeladungsfaktor

Zur Vermessung der Füllkörper oder Packungen werden Versuchsreihen mit variablen Berieselungsdichten und Gasbeladungsfaktoren F aufgestellt.

Unter Berieselungsdichte versteht man die Durchflussmenge Lösungsmedium pro Quadratmeter Kolonnenquerschnitt.

$$B = \frac{\dot{V}}{A} \left[\frac{m^3}{m^2 \cdot h} \right] \quad (5.1)$$

Der Gasbeladungsfaktor F beschreibt die Geschwindigkeit der Gasphase abhängig von ihrer Dichte.

$$F = v_g \cdot \sqrt{\rho_g} \left[\frac{m}{s} \cdot \sqrt{\frac{kg}{m^3}} \right] = [\sqrt{Pa}] \quad (5.2)$$

Die Berieselungsdichten können bei der Anlage im Technikum des verfahrenstechnischen Institutes an der Montanuniversität in Leoben im Zuge von Stoffaustauschmessungen, von 5 bis zu $60 \frac{m^3}{m^2 \cdot h}$ variiert werden. Hierfür sind zwei verschiedene Flüssigkeitsverteiler notwendig um die ganze Bandbreite der Berieselungsdichten abzudecken.

Es ist sinnvoll bei einem Versuchsdurchlauf jeweils einen Parameter konstant zu halten. Bei den hier besprochenen Versuchen wurde eine konstante Berieselungsdichte eingestellt und der Gasbeladungsfaktor angefangen bei kleinen Werten von 1 bis zum Stau- bzw. Flutpunkt variiert.

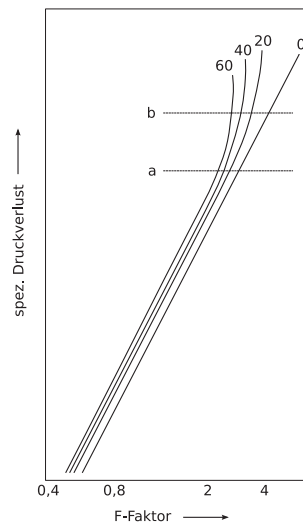


Abb. 5.2: Druckverlustdiagramm einer 50-0 Füllkörperschüttung der Firma *RVT* mit variierenden Berieselungsdichten (0, 20, 40, 60) wobei a die Staugrenze und b die Flutgrenze darstellt, nach [7]

In Abbildung 5.2 ist die Abweichung der Linearität bei Berieselungsdichten größer Null gut zu erkennen, dieser Bereich ist mit Abschnitt a gekennzeichnet. Die Nichtlinearität kommt durch das Anstauen der Absorptionsflüssigkeit zu Stande, dadurch erhöht sich die Druckdifferenz über die Schütthöhe deutlich. Dieser Bereich wird als Staupunkt bezeichnet. Oberhalb des Abschnittes b kommt man in den Bereich des Flutens, die Flutgrenze wird in Kapitel 3.4 genauer erläutert. Die Stau- und Flutpunkte variieren bei unterschiedlichen Packungen bzw. Füllkörperschüttungen. Bei Füllkörperschüttungen ist es sogar möglich, dass bei Erreichen des Flutpunktes, die Füllkörper sich so verschieben, dass bei neuem Anfahren sich die Grenze des Stau- und Flutpunktes verschiebt.

Die Maxima des *HTU-Wertes*, Kapitel 4.4.1.6 der Berieselungsdichtekurven in Abbildung 5.3 liegen im Vergleich mit Abbildung 5.2 kurz unter dem Staupunkt. Bei diesen Betriebsparametern liegt bei hoher Gasgeschwindigkeit gerade noch kein Anstauen der Flüssigkeit vor. Dies hat den schlechtesten möglichen Abscheidegrad bei konstanter Berieselungsdichte zur Folge. Je niedriger die Gasgeschwindigkeit um so leichter kann

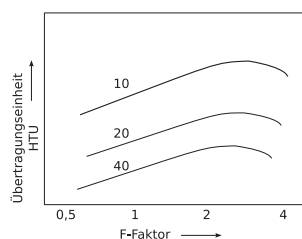


Abb. 5.3: Vergleich des HTU-Wertes über F-Faktor der 50-0 Füllkörperschüttung der Firma *RVT* mit variierenden Berieselungsdichten (10, 20, 40) nach [7]

sich an der Phasengrenze *Gas/Flüssigkeit* ein annäherndes Gleichgewicht einstellen und um so kleiner wird der *HTU-Wert* und umso größer die Abscheideleistung des Absorbers. Erhöht man die Gasbeladung über das Maximum der Kurve, verkleinert sich der *HTU-Wert* ebenfalls. Durch das Anstauen der Flüssigkeit ergibt sich keine vollständige Gegenströmung mehr, es stellt sich ein Regime ein, dass sich am ehesten mit einer Blasensäule vergleichen lässt. Die Abscheideleistung verbessert sich, jedoch steigt der Druckverlust stark an. Weiters ist in Abbildung 5.3 zu erkennen, dass höhere Berieselungsdichten kleinere *HTU-Werte* erzielen. Eine höhere Berieselungsdichte bedeutet jedoch, dass ein größerer Flüssigkeitsvolumenstrom zum Kopf der Kolonne gepumpt werden muss, was wiederum energieintensiver ist.

5.5 Versuchsdurchführung

Die Versuchsvorbereitung betrifft einerseits das Labor zur Vorbereitung der Flüssigkeitsprobennahme und andererseits das Technikum zur Vorbereitung der Versuchsanlage. Die Probennahmeprobereitung beinhaltet das Notieren der Massen des leeren, verschließbaren, 150 ml Glasgefäßes sowie die Masse des Gefäßes mit einer 10 ml HCl Vorlage. Des Weiteren müssen die Probenahmeleitung der Gasmessung, sowie das Gasanalysegerät aufgeheizt werden, um Kondensationen in der Leitung zu vermeiden. Die weitere Vorbereitung besteht im Öffnen des Frischwasserhahns zur Befüllung des Absorptionskolonnensumpfes, sowie das Einschalten der Abzugshaube über dem Ausschleusebecken. Zudem muss auf das Öffnen des Kolonnenabflusses geachtet werden, so wie auf das Einschalten der Tauchpumpen, die das ausgeschleuste Absorbat in die IPC-Behälter befördern.

Nach der erfolgreichen Vorbereitung kann mit dem eigentlichen Versuch begonnen werden. Nach dem Einschalten der Mess-, Regel-, und Steuerungstechnik wird mit dem Einstellen der Berieselungsdichte und Gasbeladung begonnen. Um eine kontinuierliche Frischwasserversorgung zu garantieren, wird am Sumpf die Frischwasserzuffussleitung so weit geöffnet, dass der Füllstand im Sumpf über den Versuchszeitraum konstant bleibt. Haben Berieselungsdichte und Gasbeladung den gewünschten Wert erreicht, kann mit der Zudosierung des Ammoniaks begonnen werden.

Die Gasmessung erfolgt einerseits über der Packung bzw. Füllkörperschüttung und an-

dererseits unter dieser. Zur aussagekräftigen Messung wird so viel Ammoniak zudosiert, dass reingasseitig noch immer ca. 100 ppm NH_3 wiederzufinden sind.

Die Gasmessung kann auf Grund eines Messgerätes entweder Roh- oder Reingas messen. Um eine Reingaskonzentration von 100 ppm zu gewährleisten, wird während der Einstellungsphase der NH_3 -Dosierung das Reingas gemessen. Hat die Reingaskonzentration den Wert erreicht und ergibt sich über einige Minuten keine deutliche Änderung in der Konzentration, kann manuell auf die Rohgasmessung geschaltet werden. Sobald ein konstanter Rohgaswert gemessen wird, kann die Flüssigkeitsprobe in die vorbereiteten Gefäße abgefüllt werden. Neben der Flüssigkeitsprobenahme unterhalb der Packung wird ebenfalls das Sumpfwasser beprobt, welches am Kopf der Kolonne aufgegeben wird. Somit ist es möglich alle NH_3 -Konzentrationen der ein- bzw. ausgehenden Ströme zu bestimmen.

Nach der Probenahme kann ein neuer F-Faktor eingestellt werden. Hat dieser wieder einen konstanten Wert erreicht, beginnt der Versuchsablauf von vorne.

6 Gas- und Flüssigkeitsanalyse

Zur Berechnung der Vermessungsparameter HTU und NTU , die in Kapitel 4.4.1.6 erläutert werden, wird sowohl die NH_3 -Konzentration in der Flüssigphase sowie die in der Gasphase benötigt.

6.1 Gasphase

Sowohl bei der Probenahme als auch bei der Analyse des Gasstromes bedarf es hoher Sorgfalt da sonst grobe Messfehler die Folge sind.

6.1.1 Gasprobenahme

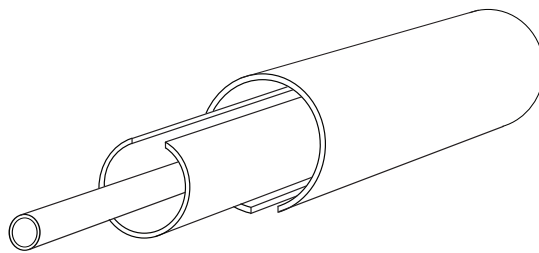


Abb. 6.1: Gasmesssonde

Um ausschließlich die Austauschwirkung der Packung- bzw. der Füllkörpereinheit zu vermessen, muss die Probenahme direkt ober- und unterhalb der Einheit erfolgen. Die Probenahmeleitung ist beheizt, damit kein Wasser in der Leitung kondensiert. Ammoniak ist sehr gut in H_2O löslich, falls sich doch Wassertropfen in der Leitung binden verfälscht das die Messung.

Ein Nachteil bei der Messung direkt unter und oberhalb der Packung- bzw. der Füllkörpereinheit ist die Berieselung mit Absorbat, da an den Sonden direkt Flüssigkeit abfließt. Um das Eindringen in die Sonden zu vermeiden, wurde eine Spezialsonde angefertigt wie in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Öffnung des innersten Rohres an dem das Gasmessgerät sowie die Pumpe angeschlossen ist, befindet sich in der Mitte der Kolonne. Das Mittlere Rohr ist an der Oberseite geschlitzt und ist in einem weiterem Rohr eingebettet, welches an der Unterseite geschlitzt ist. Diese beiden Rohre reichen über den gesamten Durchmesser der Kolonne. Die Ansaugung erfolgt somit nicht mehr punktuell sondern über einen Bereich. Aufgrund der scharfen Kanten am Gaseintritt der Sonde und aufgrund des langen Weges, welches das Gas in der Messsonde zurücklegen muss, gelangt

keine Flüssigkeit in das Innere der Sonde.

Das Gas wird über eine geheizte Teflonleitung von einer Probennahmepumpe angesaugt und zum Analysegerät weitergeleitet.

6.1.2 Gasanalyse

Die Analyse erfolgt über ein FTIR-Messgerät und wird über einen PC ausgelesen. FTIR-Messgerät steht für Fourier-Transformation-Infrarot-Messgerät. Bevor auf diese spezielle Art eingegangen wird, werden vorerst allgemein gebräuchliche Infrarot Absorptionsgeräte angeführt.

6.1.2.1 Infrarot-Messung

Es werden dispersive Gitterspektralphotometer zur qualitativen Messung eingesetzt. Die Fourier-Transformation-Infrarot-Messgeräte können vielseitig sowohl qualitativ als auch in der quantitativen Messung eingesetzt werden. Ein weiteres System der IR-Messung ist die nicht - dispersive Photometrie, sie wird zur quantitativen Analyse bestimmter organischer Substanzen in der Atmosphäre eingesetzt. Zur Bestimmung von Feststoffen aus der Industrie und Landwirtschaft werden Reflexionsspektralspektrometer eingesetzt. [20]

6.1.2.2 Fourier-Transformation-Infrarot-Messung

Zur Analyse des in der Versuchsanlage anfallenden ammoniakbeladenen Gases wird eine Fourier-Transformation-Infrarot-Messung eingesetzt.

Bei dispersiven Messgeräten wird das Messspektrum durch schrittweise Änderung der Wellenlänge detektiert. Im Gegensatz dazu wird bei der FTIR-Spektrometrie das Spektrum aus einem gemessenen Interferogramm durch Fourier-Transformation berechnet.

Der Strahl der aus der Quelle kommt wird mittels Strahlungsteiler in zwei geteilt. Einer wird von einem festen Spiegel reflektiert, der andere über einen beweglichen Spiegel geleitet. Die beiden Spiegel zusammen mit dem Strahlungsteiler werden *Michelson-Interferometer* genannt. Nach der Reflexion werden die Strahlen wieder vereint, durch den zurückgelegten Weg und die Frequenz der Quelle ergibt sich ein Interferogramm. Je länger der Weg um so höher das spektrale Auflösungsvermögen. Vor Auftreffen auf den Detektor werden die vereinten Strahlen durch die Probe geleitet. Das Interferogramm wird mittels Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt, das wiederum mit gespeicherten Standards verglichen wird um so die Quantität zu eruieren.

Die Vorteile der Fourier-Transformation-Infrarot-Messung liegen in einem geringeren Rauschen aufgrund einer größeren Lichtmenge, die am Detektor auftrifft, sowie die Möglichkeit der Messung in kurzen Intervallen, da alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen werden. Gute Reproduzierbarkeit und hohe Auflösung bei der Frequenzbestimmung ergeben ein klares Spektrum das wiederum bei Untergrundkorrekturen sehr hilfreich

ist. [1, 20]

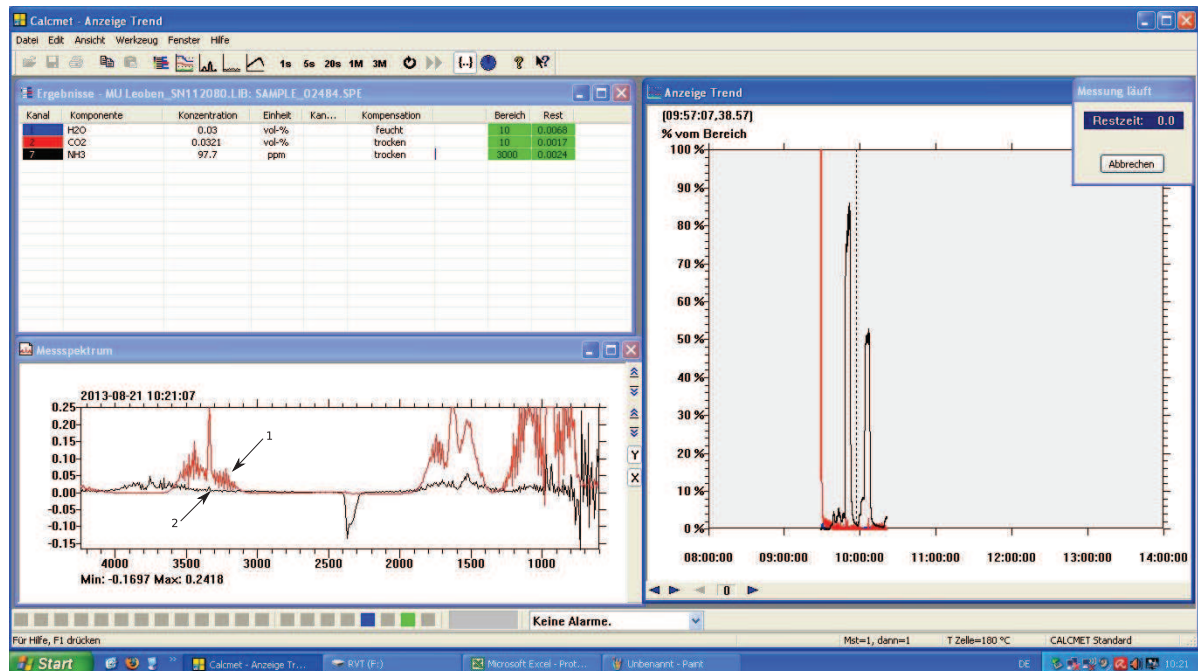


Abb. 6.2: FTIR Anzeige mit Calcmet

Abbildung 6.2 zeigt die Bildschirmansicht des Programms der Gasanalytik. Links oben im Bild sind die zu analysierenden Moleküle ausgewählt mit Angaben zu ihrer aktuellen Konzentration, Einheit sowie der Kompensation des Feuchtegehalts. Die obere Grenze der Bereichsdefinition entspricht den 100 % im Anzeigefenster rechts. Der letzte Wert im Ergebnisfenster links oben, der hier als Rest angeführt wird, entspricht der Übereinstimmung mit der Fourier-Transformation. Liegt der Wert zwischen 0 und 0,03 ist das Ergebnis aussagekräftig. Liegt er über 0,03 färbt sich der Balken gelb, steigt der Wert über 0,05 wird er rot. Diese Ergebnisse weichen zu stark vom gespeicherten Spektrum ab, sodass sie nicht mehr auswertbar sind. Misst man zum Beispiel eine größere Menge Wasser färbt sich der Balken bei NH₃ gelb oder rot, da sich das Spektrum von H₂O und das des Ammoniaks ähnelt. Dies erklärt auch die Wichtigkeit einer wasserlosen Messung.

Ebenfalls ist in Abbildung 6.2 das Mess- mit dem Referenzspektrum verglichen worden. Linie 1 zeigt das Referenz-, Linie 2 zeigt das Messspektrum. Zwischen 1300 und 1900 nm und bei 3350 nm ist eindeutig eine Übereinstimmung zu erkennen.

Die gemessenen Werte werden aufgezeichnet und können nach Beendigung der Messung ausgelesen werden.

6.2 Flüssigphase

Die Flüssigkeitsprobe besteht aus Leitungswasser welches mit Ammoniak angereichert ist. Die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser liegt bei $700 \frac{L_{\text{Gas}}}{L_{\text{Wasser}}}$, bezogen auf eine Temperatur von 20 °C. Es fällt somit unter die sehr gut löslichen Gase. [13] Dies bezieht sich auf einen pH-Wert Bereich von 6-8,5. Aufgrund der guten Löslichkeit und der Vergleichbarkeit mit bereits erworbenen Ergebnissen, wurde die Ammoniak-Luft-Wasser Absorption zur Vermessung der Füllkörper und Packungen gewählt.

6.2.1 Ammoniaklöslichkeit in Wasser

Die durch die Absorptionsversuche gewonnene Probe ist mit HCl angesäuert um ein Ausgasen von NH_3 zu verhindern.

Anschaulich ist dies in Abbildung 6.3 dargestellt. Unter einem pH-Wert von ca. 4 kann

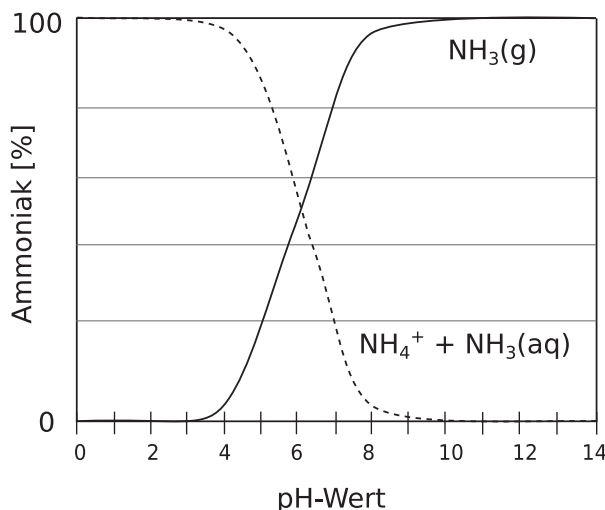


Abb. 6.3: Verteilung von Ammoniak zwischen Gas- und Flüssigphase unter Berücksichtigung des pH-Wertes nach [19]

man von einer Fixierung des Ammoniaks in der Wasserprobe sprechen. Die Aqueatisierung von Ammonium, die in Gleichung (6.1) dargestellt ist, ist abhängig von der Henrykonstante, die Fixierung in Gleichung (6.2) ist von der Gleichgewichtskonstante abhängig. [19]



6.2.2 Dissoziation der Kohlensäure

Eine weitere zu beachtende Eigenschaft des Wassers ist die Dissoziation der Kohlensäure. CO_2 löst sich unter Bildung von Kohlensäure (H_2CO_3) in Wasser. Kohlensäure ist jedoch

nicht stabil und dissoziiert.

Erste Dissoziationsstufe:



Zweite Dissoziationsstufe:



Nach dem Prinzip von Le Chatelier weicht das Gleichgewicht bei steigender H^+ Konzentration auf die linke Seite aus. Anschaulich ist dieses Prinzip in Abbildung 6.4 dargestellt. Bei niedrigen pH-Werten bis ca. pH 5 verschiebt sich das Gleichgewicht auf

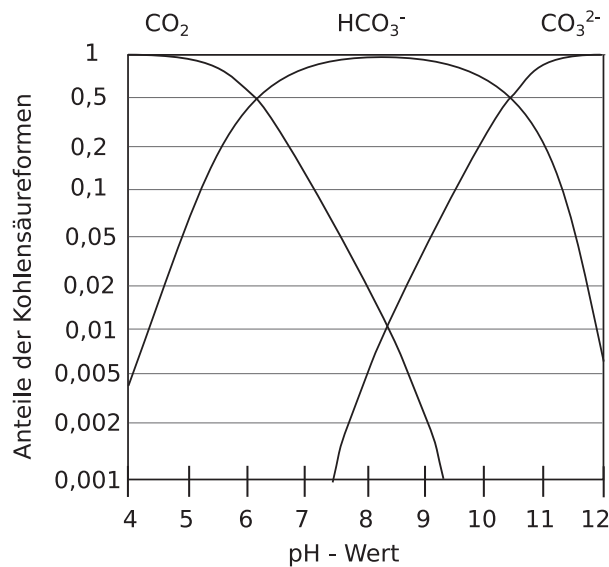
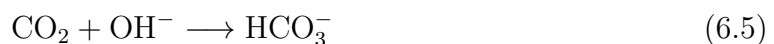


Abb. 6.4: Kohlensäureformen in Konzentrationsanteilen nach [15]

die Seite des Kohlendioxids, bei hohen pH-Werten ab ca. pH 11 liegen nur noch Karbonationen vor und im Bereich zwischen pH 5 und pH 11 ist mit einer hohen Bildungsrate von Hydrogenkarbonationen zu rechnen. In den Übergangsbereichen bei pH 6,4 und pH 10,4 sind jeweils 50% der angrenzenden Spezies anzufinden. Das Gleichgewicht bei einem pH-Wert von 8,4 liegt eindeutig auf der Seite des Hydrogenkarbonations, jedoch treten nur 98% auf, die restlichen 2% teilen sich das gelöste CO_2 sowie das CO_3^{2-} . [15] Das gelöste Kohlendioxid wirkt bei der Titration der sauren Ammoniakprobe störend, da der Verbrauch des Titrationsmittels (in diesem Fall NaOH) zur Umwandlung von CO_2 in HCO_3^- und CO_3^{2-} nicht exakt ermittelt werden kann. Somit verbrauchen zwei Spezies, CO_2 und NH_4^+ , siehe Gleichung (6.5) und (6.6) das Titrationsmittel und eine genaue Zuordnung ist nicht möglich. Daraus folgt eine ungenaue Bestimmung des Ammoniaks.



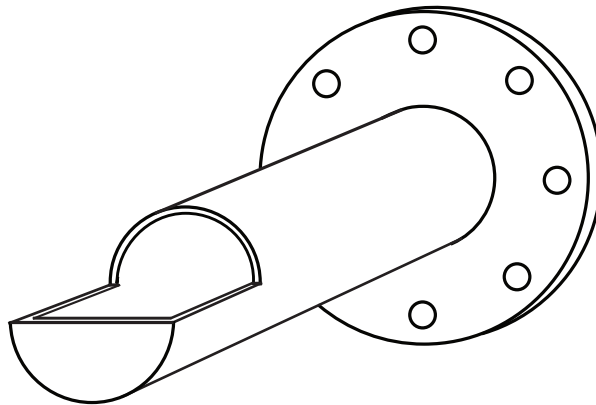


Abb. 6.5: Flüssigkeits-Probensammler



Abb. 6.6: verbauter Flüssigkeits-Probensammler

6.2.3 Flüssigkeitsprobenahmen

Die Flüssigkeitsprobenahme erfolgt an zwei Stellen. Einerseits am Bypass der Pumpleitung um Sumpfwasser zu gewinnen und andererseits mittels Flüssigkeits-Probensammler, direkt unter der Packung, dargestellt in Abbildung 6.5. Abbildung 6.6 zeigt den eingebauten Sammler, in einer leeren, sprich ohne Packung oder Füllkörper befüllte Kolonne. Es ist gut zu erkennen, dass der Sammler kein Randwasser, sondern nur das Absorbat, das direkt aus den Einbauten läuft, aufnimmt.

Der Sammler fasst 500 ml und füllt sich schon während des Anfahrens der Anlage mit Flüssigkeit. Um Absorbat des aktuellen Versuchs zu erhalten werden 1,5l ausgeschleust bevor die Probenahme erfolgt. So ist sichergestellt, dass nur aktuelles Absorbat entnommen wird. Die 100 ml großen Probenahmegefäße mit einer 10 ml 1 M HCl Vorlage werden bis zum Rand gefüllt und verschlossen. Die Probenahme an der Bypassleitung erfolgt ähnlich. Vor dem Befüllen der Probenahmegefäße wird so viel Flüssigkeit ausgelassen, dass man sicher sein kann, reines Sumpfwasser zu erhalten. Das 100 ml Probenahmegefäß wird ebenfalls bis zum Rand gefüllt und zur Analyse bereitgestellt.

Das Probenahmegefäß kann laut europäischer Norm EN ISO 5667 [6] aus Kunststoff oder Glas sein und muss nach vollständiger Befüllung mittels Deckel verschlossen werden. [6]

6.2.4 Flüssigkeitsanalyse

Aus der Art der vorliegenden Probe ergeben sich folgende Analysemöglichkeiten.

6.2.4.1 Methoden der Ammoniakbestimmung in Leitungswasser

Das typische Messverfahren zur Ammoniakbestimmung ist die Photometrie. Es besteht unter Einhaltung gewisser Aufbereitungsschritte jedoch auch die Möglichkeit der volumetrischen oder der potentiometrischen Bestimmung.

Volumetrische Bestimmung

Die Vorbereitung der Probe basiert auf dem Carbonatgleichgewicht im Wasser. Dieses ergibt sich aus der Löslichkeit von CO_2 und dessen Dissoziationseigenschaften, die in Kapitel 6.2.2 beschrieben sind. Wird eine angesäuerte Leitungswasserprobe mit NaOH titriert ergeben sich drei Wendpunkte in der Titrationskurve, zu sehen in Abbildung 7.2, Kapitel 7. Der Erste tritt bei der Neutralisierung der Säure auf, der Zweite bei der Umwandlung von CO_2 zu HCO_3^- und der Dritte bei der Umwandlung von NH_4^+ zu NH_3 .

Vorbereitung Mittels Stickstoffstrippung ist ein Austreiben des Kohlendioxids möglich, jedoch sehr zeitintensiv. Wie die Versuche gezeigt haben, siehe Tabelle 7.4 sowie Abbildung 7.7, kann erst ab einer Strippdauer von $1\frac{1}{2}$ Stunden von einer vollständig CO_2 -freien Probe gesprochen werden. Der Laborversuch dazu ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

Eine weitere Art die Probe aufzubereiten ist die Methode nach Kjeldahl. Nach dieser werden Ammoniumstickstoffe und alle Stickstoffarten, die nicht organisch gebunden sind, erfasst. Zur Ammoniakbestimmung müssen alle Stickstoffarten, außer Ammoniak, die nicht organisch gebunden sind analysiert werden. Dieser Wert wird vom Analyseergebnis abgezogen. So erhält man die wahre Ammoniakkonzentration.

Zur Herstellung werden 100 ml der Probe mit 1 g Reaktionsgemisch, welches aus Selen, Kupfersulfat und Natriumsulfat besteht, in einem Kjeldalkolben vermischt und mit 10 ml Ethanol versetzt. Zudem kommt noch 10 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Durch Erhitzen bis zum Siedepunkt lösen sich die schwarzen Selenpunkte und die Lösung färbt sich hellgrün. Um Nitrite und Nitrate zu entfernen sind weitere 30 min des Siedens notwendig. Nach dem Abkühlen und einer Verdünnung mit Wasser auf ca. 300 ml wird die Probe in einen Destillierkolben überführt. Zudem kommen noch ein paar Tropfen Phenolphthalein-Lösung und so viel Natronlauge bis sich die Probe rot färbt. Es werden 200 ml der Probe in ein Absorptionsmittel destilliert.

Aus dem erhaltenen Destillat kann nun titrimetrisch unter Zugabe einer Indikatorlösung mit H_2SO_4 die Ammoniakkonzentration bestimmt werden. Die Ammoniakkonzentration

Abb. 6.7: N₂ Strippung

könnte ebenfalls photometrisch bestimmt werden. [16]

Titration Nach der Vorbereitung wird die Probe mittels 0,1 M Natronlauge titriert. Die Titration erfolgt durch den Titrationsautomat, *GP 736 Titrino* der Firma *Methrom*[®]. Der Automat empfindet eine Handtitration nach, wobei nicht der Farbumschlag, sondern die Steigung der Titrationskurve ausschlaggebend ist. An Stellen flacherer Steigung läuft die Titration schneller, es wird eine große Menge NaOH pro Zeit zugegeben. Wohingegen bei starker Steigung die Titration sehr langsam verläuft, hierbei wird eine kleine Menge NaOH pro Zeit zugegeben.

Durch die große Vorlage an 1 M HCl-Lösung ist ein großer Überschuss vorhanden. Um diesen zu neutralisieren wird so viel 1 M NaOH zugegeben, dass sich ein pH-Wert zwischen 2 und 2,5 einstellt. Anschließend wird mit der automatischen Titration begonnen. Nach der vollständigen Strippung des CO₂ erhält man an der Titrationskurve zwei aussagekräftige Wendepunkte. Der Erste liegt zirka bei einem pH-Wert von 5,5-6, der zweite bei ca. pH 10,5. Dadurch ergibt sich die Abbruchbedingung, die am Gerät eingestellt wird. Sie ist bei einem pH von 11,5 definiert worden.

Die Ausgabe der Daten findet mittels Übertragung auf einen PC und über das installierte Ausgabeprogramm *Venus*[®] statt. Das Programm erstellt eine Titrationskurve, pH-Wert auf der y-Achse und die zudosierte Menge NaOH im ml auf der x-Achse aufgetragen. An dieser Titrationskurve sind die Wendepunkte als Endpunkte gekennzeichnet, anhand der die Berechnung der Ammonium Konzentration durchgeführt



Abb. 6.8: GP 736 Titrino, Methrom®

werden kann.

Mathematische Eliminierung des CO_2 / HCO_3^- Puffersystems Eine weitere Methode um das CO_2 zu eliminieren, ohne sich einer Strippung oder einer anderen Aufbereitungsmethode zu bedienen, ist die empirische Ermittlung eines Offsets. Unter Offset versteht man die Normierung des verbrauchten Titrationsmittels, das für die Detektion des Kohlendioxids notwendig ist. Zur Offset-Ermittlung werden Blindproben hergestellt. 10 Leitungswasserproben sind mit HCl anzusäuern und werden mittels des Titrinos von Methrom® titriert. Der ermittelte Wert ist auf $\text{ml}_{\text{NaOH}} / \text{ml}_{\text{Probe}}$ normiert und kann somit von jeder Ammoniakprobe abgezogen werden. Die Auswertung des Offsets ist in Tabelle 7.3 Kapitel 7.2.1.1 zu finden.

Photometrische Bestimmung

Die photometrische Bestimmung basiert wie die Fourier-Transformations-Infrarot Messung, die in Kapitel 6.1.2.2 beschrieben ist, auf dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* (6.7). Es beschreibt das exponentielle Verhältnis von ein- und austretender Lichtintensität des Lichtes das die Probe durchdringt. Gleichung (6.7) ist allgemein gültig.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l} \quad (6.7)$$

Um Gleichung (6.7) zu vereinfachen führt man die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge durch. Daraus ergibt sich Gleichung (6.8). E_λ beschreibt die Extinktion.

$$E_\lambda = \log \frac{I_0}{I} \quad (6.8)$$

Vergleicht man nun Gleichung (6.7) und (6.8) ergibt sich (6.9)

$$E_\lambda = \epsilon cl \quad (6.9)$$

Somit ist die Konzentration des gesuchten Moleküls schnell bestimmt. [1]

Die Lichtquelle ist je nach Photometer eine andere. Sie kann von Ultraviolett über sichtbares Licht bis hin zu Infrarot emittierende Quellen beinhalten.

Vorbereitung und Durchführung Für die meisten photometrischen Verfahren ist eine Vorbereitung notwendig. Einige werden in diesem Kapitel beschrieben.

Das Verfahren nach *ÖNORM EN ISO 11732* [5] basiert entweder auf der Fließinjektionsanalyse (FIA) oder auf der kontinuierlichen Durchflussanalyse (CFA). In beiden Fällen wird die Probe automatisch dosiert und reagiert mit der Reagenzlösung während des Durchfließens der Apparatur. Das Produkt der Reaktion wird mittels Durchflussdetektor photometrisch bestimmt.

In der *Fließinjektionsanalyse (FIA)* wird die Probe in einem mit alkalischer Lösung beaufschlagten Trägergasstrom injiziert. Das darauf aus Ammonium entstandene Ammoniak wird mittels Diffusionszelle, die eine hydrophobe, semipermeable Membran enthält, in einem Akzeptorstrom übergeführt. Der Akzeptorstrom beinhaltet einen pH-Indikator, der unter Kontakt mit Ammoniak und der dadurch resultierenden pH-Änderung eine Färbung verursacht. Die Färbung wird photometrisch erfasst. Zu Störungen kann es unter Anwesenheit von flüchtigen Aminen kommen. Diese diffundieren durch die Membran und erhöhen den pH-Wert des Akzeptorstroms, was zu einer Überbestimmung der Probe führt. Tritt jener Fall ein ist eine Vorabdestillation notwendig. Überdies kann bei zu großer Pufferwirkung, oder hohen Säuregehalten der Probe, der pH-Wert nicht über 12 ansteigen und somit die Ammonium - Ammoniak Umwandlung behindert sein. In diesem Fall ist ebenso eine Vorab-Destillation notwendig. Abhilfe schafft die Einstellung des pH-Wertes auf 3-5 mittels einer Natriumhydroxid-Lösung.

Die zweite in der Norm beschriebene Methode ist die *kontinuierliche Durchflussanalyse (CFA)*. Die Reaktion von Ammonium mit Hyperchlorid-Lösung findet im kontinuierlich fließenden Trägerstrom statt. Unter Zugabe von Nitroprussid und Salicylat bei einer Temperatur von 37°C bis 60°C bilden sich Chloramine, die mittels Indophenol-Farbstoff eine blaugrüne Färbung erfahren. Die Färbung wird wie bei der Fließinjektionsanalyse photometrisch erfasst. Die bei der Fließinjektionsanalyse genannten Störungen können bei dieser Methode ebenfalls dieselbe Wirkung zeigen. Des Weiteren kann auch das Auftreten einer organischen Matrix zu Problemen führen. Eine Möglichkeit diese auszuschneiden ist, die Proben mittels Aktivkohle zu filtern, vorausgesetzt dies führt zu keiner Beeinträchtigung des Ammoniakgehaltes. Weist die Probe Partikel mit einem

Durchmesser größer 0,1 mm auf, droht eine Verstopfung der Leitungen. In diesem Fall ist eine Abscheidung notwendig. [5]

Eine weitere Variante der Vorbereitung ist jene mittels Salicylat-Citrat-Lösung. Sie besteht aus Na-Salicylat, Trinatriumcitrat sowie Dinatriumpentacyanonitrosylferrat und Wasser. Die Lösung hält im Dunklen ca. 2 Wochen und ist auf Vorrat herstellbar. Es werden 4 ml der Salicylat-Citrat-Lösung zu 40 ml Probe pipettiert. Bei unbehandelten, neutralen Wässern stellt sich ein pH-Wert von ca. 12,6 ein. Anschließend werden 4 ml Reagenzlösung, bestehend aus Natriumhydrid und Natriumdichlorisocyanurat beigemischt. Diese Reagenzlösung muss jeden Tag frisch hergestellt werden. Nach vollständiger Durchmischung und einer Stunde bei 25°C im Wasserbad, kann die Probe photometrisch bestimmt werden.

Weder anorganische Stoffe noch Harnstoff verfälschen die Analyse, im Gegensatz zu Aminen, die schon bei geringer Konzentration zu Analysefehlern führen. Suspendierende Teilchen sind vor der Herstellung der photometrischen Lösung abzutrennen. Gefärbtes Wasser kann mit Hilfe von Aluminiumsalzen gereinigt werden. [16]

Zu den drei oben genannten Vorbeitungsverfahren ist jeweils eine Blindprobe sowie eine Kalibrierkurve zu erstellen, die in dem Bereich der zu erwartenden Werte liegt.

Eine einfache und zeitsparende Möglichkeit ist die photometrische Bestimmung mittels Schnelltests. Dabei ist die Lösung und das Reagenz schon vorbereitet. Der Analytiker muss nur noch eine bestimmte Menge der Probe in die bereitgestellte und mit Lösung gefüllte Küvette pipettieren und eine bereits portionierte Menge Reagenz zufügen. Die Messung erfolgt je nach Hersteller des Schnelltests mit einem eigenen Photometer, das bei Lieferung bereits kalibriert ist. Somit ist eine Erstellung einer Kalibrationskurve und einer Blindprobe nicht mehr notwendig.

Ein Beispiel für Schnelltests zeigt die Firma *Macherey-Nagel*, die zur photometrischen Wasserbestimmung ihren *Nanocolor*[®] System auf den Markt brachte. Es werden zwei Spektralphotometer angeboten, für den sichtbaren Bereich mit einer Halogenlampe ausgestattet, oder für den ultravioletten Bereich mit einer Halogenlampe und einer Deuteriumlampe. Die Küvetten zur Ammoniumbestimmung können für verschiedene Messbereiche gewählt werden, beginnend bei 0,05 mg/l NH₄⁺ bis zu 200 mg/l NH₄⁺. Sind höhere Konzentrationen zu erwarten müssen die Proben verdünnt werden. Die im *Nanocolor*[®] Ammonium Schnelltest vorgelegten Reagenzien sind Hypochlorid und Salicylat, die in Gegenwart des Katalysators Nitroprussidnatrium und Ammonium zu einem grünblauen Indophenol reagieren. [11]

Potentiometrische Bestimmung

Bei der potentiometrischen Methode, die in der *ÖNORM M 6242* [22] angeführt wird, ist eine Messung mittels Ammoniaksonde vorgesehen. Die Sonde misst einen Potentialunterschied bei der Messung einer Probe, der nach der *Nernst'schen* Gleichung (6.10) einer Konzentration zugewiesen werden kann.

$$E_p = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \log c(\text{NH}_4^+) \quad (6.10)$$

Die Probe wird mit Natriumhydroxid und einem Komplexbildner versetzt, somit erreicht die Probe einen pH-Wert von 12, der Ammonium zu Ammoniak wandeln lässt. Der Komplexbildner bindet Metalle, welche die Analyse stören würden. Die Probe wird anschließend mit der ammoniakspezifischen Sonde gemessen. Die Sondenelektrode spricht auf den Ammoniakpartialdruck an, somit ergibt sich ein Potential, das mit dem sondeneigenen Potential verglichen wird.

Es können Schäden an der Sonde auftreten, wenn sie öfter einer Ammoniakkonzentration über 50 mg/l ausgesetzt ist. Wird eine zu hohe Konzentration erwartet, ist eine Verdünnung notwendig. Ebenfalls kann eine Beeinträchtigung auftreten, falls ein osmotischer Druckunterschied zwischen Sonde und Probe entsteht. Liegt die Summe aller Bestandteile der Lösung (ionisch und nicht ionisch) über 0,1 mol/l kann Wasserdampf über die semipermeable Wand in die Sonde eindringen. In diesem Fall wird die Probe ebenfalls verdünnt. Führt man aufgrund des osmotischen Drucks eine Verdünnung durch, darf die Nachweisgrenze von 0,2 mg Stickstoff pro Liter nicht unterschritten werden. [22]

7 Experimentdurchführung und -auswertung

7.1 Experimentdurchführung

In dieser Arbeit steht die Ammoniakbestimmung aus den Stoffaustauschversuchen der Füllkörper- bzw. Packungsvermessung im Vordergrund. Verglichen werden die Methoden der volumetrischen Bestimmung und die mittels Schnelltest *Nanocolor*[®] der Firma *Macherey-Nagel*

Zur Überprüfung der Analyseverfahren wird einerseits eine Messlösung aus destilliertem Wasser und Ammoniumchlorid und andererseits eine aus Leitungswasser und Ammoniumchlorid verwendet.

7.1.1 Herstellung der Messlösungen

In zwei 1 l Messkolben werden einerseits für die Messlösung 1 0,540 g NH_4Cl gewogen und mit Leitungswasser bis zur Marke aufgefüllt. In der zweiten wurden für die Messlösung 2 0,543 g NH_4Cl gewogen und mit Aqua bidest.¹ bis zur Marke aufgefüllt.

7.1.2 Titrationsanalyse

7.1.2.1 Strippung

Es werden in diesem Kapitel zwei Arten von Strippung erwähnt. Einerseits die Strippung vor der Analyse und andererseits die Strippung bei der Analyse.

Wird die Probe vor der Analyse gestrippt, wird an den Druckminderer der Stickstoffflasche ein Schlauch montiert, der am Eingang eines Flaschenaufsatzes mittels Fritte befestigt wird. In eine Flasche, die zum Aufsatz passend ist, wird die angesäuerte Probe gefüllt und mit dem Aufsatz verschlossen. Durch das Öffnen der Flasche und des Druckminderers strömt N_2 durch die Leitung und die Fritte in die Probe und treibt das Kohlendioxid aus. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 7.1a dargestellt.

Wird das Strippen während der Analyse durchgeführt wird derselbe Frittenaufsatz in das Becherglas mit pH-Meter und Dosierschlauch gehalten. Die Halterung wird mittels Stativ ausgeführt. Dieser Versuchsaufbau ist in Abbildung 7.1b dargestellt.

¹doppelt destilliertes Wasser

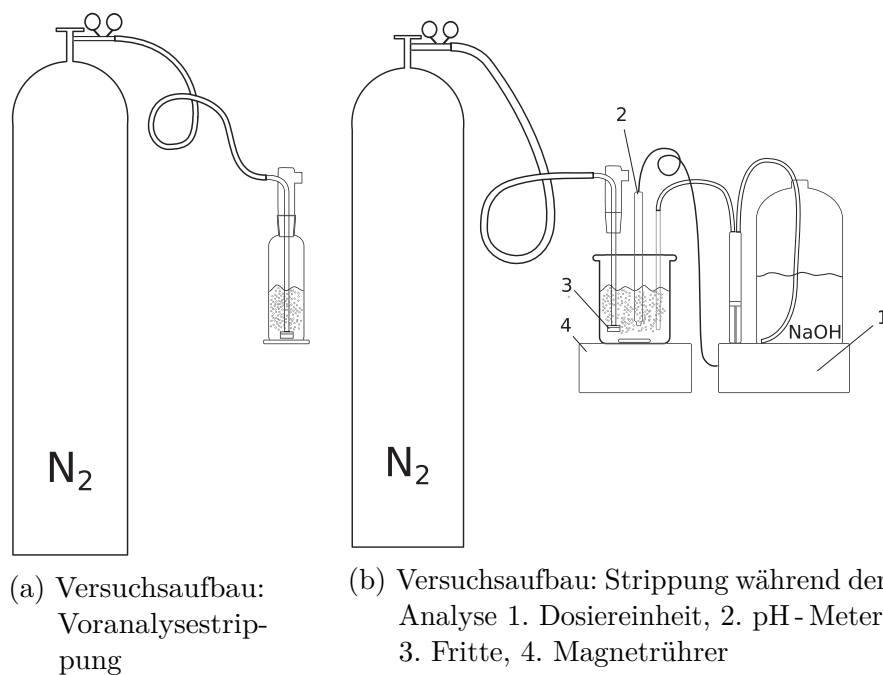


Abb. 7.1: Strippen Versuchsbau

7.1.2.2 Durchführung

Zur Analyse werden jeweils ca. 100 g der Messlösungen in ein Becherglas abgefüllt (entspricht bei Raumtemperatur ca. 100 ml). Diese Menge wird zur späteren Auswertung benötigt.

Zur Durchmischung während der Titration kommt ein Magnetührstab in das Becherglas. Das Becherglas wird auf den Magnetührer gestellt und der pH-Wert der Probe mittels Titrino internen pH-Meter gemessen. Anschließend wird 1 M HCl-Lösung zugegeben bis sich ein pH-Wert um die 2 eingestellt hat.

Am Titrino wird eine 0,1 M NaOH-Lösung als Titrierlösung bereitgestellt und die Methode *det*² als Titrationsmethode ausgewählt.

Zur Analyse wird der Dosierschlauch in den Messbecher getaucht. Die *Start*-Taste startet die automatische Titration. Nach Erreichen des festgelegten Endpunktes bei pH 11,5, stoppt die Titration und die Titrierdaten werden dem PC übergeben. Das installierte Ausgabeprogramm *Venus*[®] gibt eine Datei im pdf-Format aus, auf dem die Wendepunkte der Titration abzulesen sind. Je nach Experiment werden die unterschiedlichen Wendepunkte abgelesen und der Auswertung übergeben.

Nach Beendigung der Titration wird die Messlösung in einem dafür bereitgestellten Flüssigabfallbehälter gefüllt und der pH-Meter inklusive Dosierschlauch mit destilliertem Wasser gespült.

² *det* entspricht einer eingespeicherten Titrationsmethode, die der Handtitration nachempfunden ist

7.1.3 Analyse mittels *Nanocolor*[®] Schnelltest

Es werden zwei unterschiedliche Messreihen angesetzt. Einerseits werden jeweils 100 ml Messlösung 1 und Messlösung 2, dessen Herstellung in Kapitel 7.1.1 beschreiben ist, in ein Messbecher gefüllt und mit 10 ml HCl versetzt und andererseits werden je 100 ml Messlösung 1 und Messlösung 2 in ein Messbecher gefüllt und mit so viel HCl versetzt, dass sich ein pH-Wert von ca. 2 einstellt.

Von diesen Lösungen werden jeweils 200 µl in die Fertig-Küvetten *Nanocolor*[®] Schnelltest pipetiert, mit dem zugehörigen Reagenz versetzt, verschlossen und geschüttelt. Nach 15 min Reaktionszeit wird die Probe mit dem *Nanocolor*[®] Photometer gemessen.

7.2 Experimentauswertung

7.2.1 Titration

Die Titration verläuft wie in Kapitel 6.2.4.1 beschrieben.

Wird die Titration ohne Vorbereitung d.h. ohne Strippung durchgeführt weist die Kurve drei Wendepunkte auf. Die Abbildung 7.2 zeigt eine Ammoniak-Wasserprobe aus den Stoffaustauschversuchen. Dieses Beispiel zeigt die Carbonatproblematik, da nicht eindeutig zu erkennen ist, welche Spezies wie viel Milliliter NaOH verbraucht.

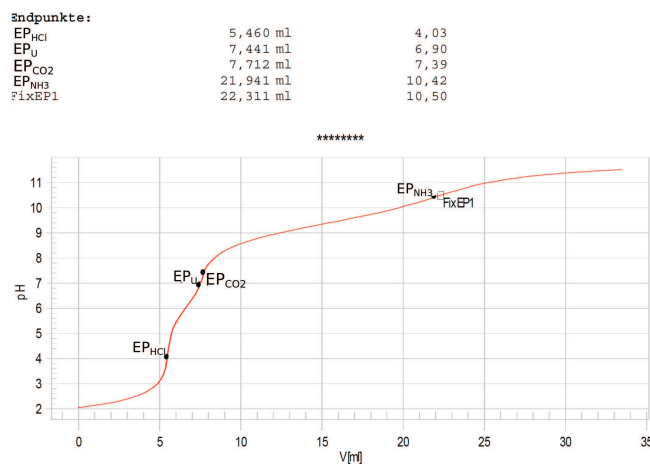
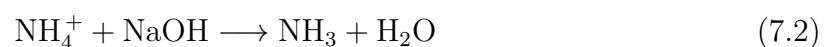
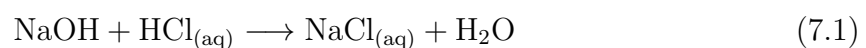


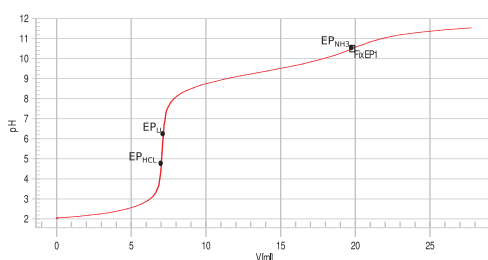
Abb. 7.2: Titrationskurve Ammoniak-Wasser Probe

Die Titration verläuft nach Gleichung (7.1) und (7.2), wobei (7.1) die Neutralisierung des überschüssigen HCl darstellt und Gleichung (7.2) die Umwandlung von Ammonium in Ammoniak.

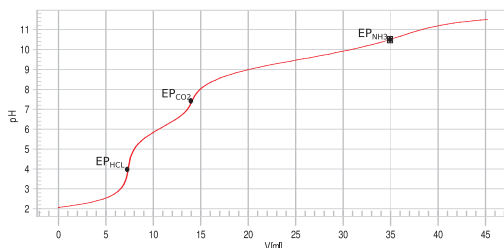


Zur Untersuchung der Problematik des gelösten CO_2 wurden zwei Lösungen mit NH_4Cl angesetzt und analysiert. In der einen Lösung wurde das NH_4Cl mit destilliertem Wasser versetzt, in der anderen mit Leitungswasser. Die in Abbildung 7.2 dargestellte Kurve stammen aus diesen Versuchen. In Abbildung 7.3a ist die Titrationskurve der NH_4Cl -Lösung in destilliertem Wasser zu sehen. Hier sind die zwei relevanten Wendepunkte (EP) gut erkennbar. Der Wendepunkt $EP1$ ist nicht relevant und stammt aus einer Unstetigkeit der Kurve. Unstetigkeiten können durch zu schnelle Zugabe der Titrationslösung NaOH an Stellen großer Steigung der Kurve auftreten. Aufgrund unzureichender Durchmischung erscheint plötzlich eine negative Steigung auf der ebenfalls ein Wendepunkt diagnostiziert wird. Dieses Phänomen ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

Der Vergleich zwischen Abbildung 7.3a und 7.3b zeigt die Einstellung eines weiteren



(a) Titrationskurve NaCl gelöst in destilliertem Wasser



(b) Titrationskurve NaCl gelöst in Leitungswasser

Abb. 7.3: Titration deiner NH_4Cl -Lösung mit NaOH

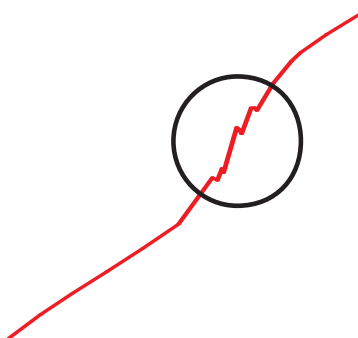


Abb. 7.4: Unstetigkeit einer Titrationskurve

Wendepunktes bei $\text{pH } 7,4$. Dieser Wendepunkt ist dem gelösten CO_2 zuzurechnen, dieser

tritt bei destilliertem Wasser nicht auf.

Deutlich wird die Problematik des gelösten Kohlenstoffdioxids im Vergleich der Einwaage NH_4Cl mit der aus der Titration berechneten Konzentration nach Gleichung (7.3) wobei t dem Titer entspricht, der in Kapitel 7.2.1.3 erläutert wird.

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NaOH}}(\text{pH}10,5) - V_{\text{NaOH}}(\text{pH}4,4)}{V_{\text{Probe}}} \cdot \frac{M_{\text{NaOH}}}{t} \quad (7.3)$$

Tabelle 7.1: Berechnung der NH_4Cl Lösung in destilliertem Wasser

	Probe [ml]	EP_{HCl} [ml NaOH]	EP_{NH_3} [ml NaOH]	c_{NH_3} Titration [mol/ m ³]	c_{NH_3} Einwaage [mol/ m ³]	Abwei- chung [%]
AC1-0	100,92	1,98	6,83	4,32	4,45	2,94
AC1-1	100,22	1,65	7,20	4,98	5,04	1,17
AC1-2	99,97	1,68	10,42	7,86	7,85	-0,07
AC1-3	99,65	1,57	9,08	6,77	7,32	7,40
AC1-4	100,70	1,65	15,58	12,43	13,37	7,01
AC1-5	100,5	1,58	9,87	7,41	9,30	20,28
AC1-6	99,98	1,68	12,32	9,56	10,10	5,32
AC1-8	100,87	1,44	15,49	12,51	13,71	8,80
AC1-9	100,17	1,61	18,93	15,54	17,17	9,50
D1	130,77	8,73	22,02	10,12	10,15	0,30
D2	129,32	9,05	22,19	10,13	10,15	0,22
D3	130,25	10,02	23,31	10,17	10,15	-0,16

Zu sehen ist der auftretende Fehler im Vergleich der NH_4Cl Konzentration laut Einwaage und der NH_4Cl Konzentration ohne Offset in Tabelle 7.2. In destilliertem Wasser tritt kein gelöste Kohlenstoffs auf. Daher ergeben die Ergebnisse der Titration im Vergleich zur Einwaage nahezu die selben Werte, die Abweichung ist gering. Deren Mittelwert liegt bei $3,85 \pm 3,86$, zu sehen in Abbildung 7.5. Die Probe AC 1-5 in Tabelle 7.1 wird als Ausreißer behandelt und nicht gewertet.

7.2.1.1 Mathematische Eliminierung des CO_2 / HCO_3^- Puffersystems

Der Wendepunkt EP_{CO_2} kann durch Ermittlung eines Offsets rechnerisch vermieden werden. Die Daten werden aus der Analyse von 10 reinen Leitungswasserproben mit HCl auf einen pH-Wert von 2,5-3 angesäuert und mit NaOH titriert.

Die Berechnung folgt Gleichung (7.4)

$$\text{Offset} = \frac{V_{\text{NaOH}}(\text{pH}10,5) - V_{\text{NaOH}}(\text{pH}4,4)}{V_{\text{Probe}}} \left[\frac{\text{ml}_{\text{NaOH}}}{\text{ml}_{\text{Probe}}} \right] \quad (7.4)$$

Aus den 10 Proben wurde der Mittelwert berechnet. Dieser Mittelwert wird bei der Berechnung der Ammoniakkonzentration in Leitungswasser herangezogen.

Tabelle 7.2: Berechnung des NH₃ Gehalts in einer NH₄Cl Lösung mit Leitungswasser

	Probe [ml]	WP pH 4,4	WP pH 10,5	c _{NH3} ohne Offset [mol/ m ³]	c _{NH3} inkl Offset [mol/ m ³]	c _{NH3} Einwaage [mol m ³]	Abwei- chung %
ACLW1-0	101,95	0,51	13,38	11,34	5,64	6,42	12,08
ACLW1-1	102,52	1,06	11,19	8,88	3,18	5,29	39,88
ACLW1-2	100,75	1,11	12,09	9,80	4,10	5,01	18,09
ACLW1-3	100,47	1,16	11,22	9,00	3,30	4,28	22,84
ACLW1-4	101,34	1,03	15,51	12,84	7,14	7,56	5,58
ACLW1-5	101,16	1,09	9,95	7,86	2,17	2,77	21,80
ACLW1-6	100,86	1,18	17,15	14,22	8,53	10,38	17,83
ACLW1-7	103,39	1,12	18,70	15,27	9,58	10,85	11,74
ACLW1-8	101,66	0,75	21,51	18,35	12,66	13,98	9,45
ACLW1-9	100,16	0,70	25,33	22,09	16,40	17,54	6,54
L1	130,37	11,86	28,96	13,07	9,78	10,10	3,12
L2	130,20	8,32	23,67	11,75	8,46	10,10	16,22
L3	130,17	8,83	25,21	12,54	9,25	10,10	8,34

Tabelle 7.3: Berechnung des Offsets

Proben- benennung	Probe [ml]	Wendepunkt bei pH 4,4	Wendepunkt pH 10,5	Offset [ml _{NaOH} / ml ^{Probe}]
LW BH 1.0	100,046	0,506	6,656	0,061
LW BH 1.1	105,785	0,735	7,595	0,064
LW BH 1.2	103,946	0,897	7,733	0,066
LW BH 1.3	100,212	1,031	7,784	0,067
LW BH 1.4	104,492	0,839	7,947	0,068
LW BH 1.5	102,724	0,9224	7,989	0,069
LW BH 1.6	100,595	1,042	7,299	0,062
LW BH 1.7	100,255	1,12	7,381	0,062
LW BH 1.8	100,559	1,044	7,339	0,063
LW BH 1.9	101,019	0,953	6,05	0,050
Mittelwert				0,063

Für die Berechnung der Ammoniakkonzentration ergibt sich somit Gleichung (7.5).

$$c_{NH_3} = \left(\frac{V_{NaOH}(pH10,5) - V_{NaOH}(pH4,4) - \text{Offset}}{V_{Probe}} \right) \cdot \frac{M_{NaOH}}{t} \quad (7.5)$$

In Tabelle 7.2 ist der Offset zur Konzentrationsbestimmung schon berücksichtigt. Vergleicht man den Mittelwert der einzelnen Abweichungen von 12,80 ±6,50 mit dem des destillierten Wassers aus Tabelle 7.1 ergibt sich für Leitungswasser eine weitaus ungünstigere, d.h. höhere Abweichung.

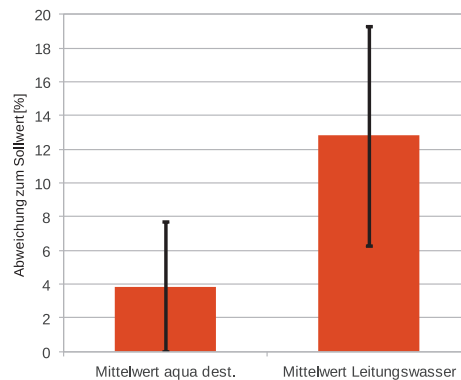


Abb. 7.5: Vergleich Leitungswasser- und Proben aus destilliertem Wasser

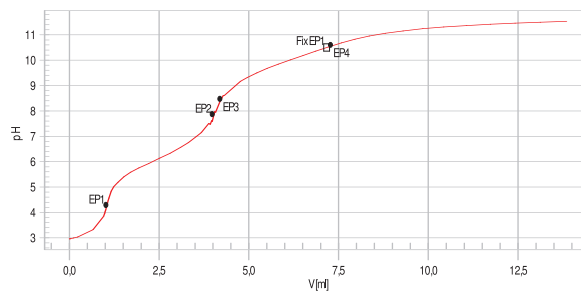


Abb. 7.6: Titration einer Leitungswasserprobe zur Offset Bestimmung

7.2.1.2 Technische Eliminierung des CO_2 / HCO_3^- Puffersystems

Über Strippen findet tatsächlich eine Eliminierung des Puffersystems CO_2 / HCO_3^- statt. Dabei wird mittels Einblasens von N_2 gelöstes CO_2 ausgetrieben. Vergleicht man die Titrationskurve ohne Strippen-Prozess in Abbildung 7.3b mit jener der gestrippten Probe (Abbildung 7.7) ist die Eliminierung des EP_{CO_2} eindeutig zu erkennen. In Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse bzw. Berechnung der Titration dargestellt. Durch die Strippen ist eine Abweichung zum eingewogenen Wert von nur 3,5 % gemessen worden.

Der Strippen-Prozess während der Titration führt zu einer Glättung der in Abbildung 7.4 gezeigten Unstätigkeiten. Das Strippen mit Stickstoff bewirkt also eine bessere Durchmischung der Ammoniak Lösung als nur durch den Magnetrührer. Die gute Durchmischung führt zu einer annähernden Gleichverteilung des Titrationsmittels NaOH in der Probe. Somit treten keine zusätzlichen Wendepunkte auf. Die dazugehörigen Titrationsprotokolle befinden sich im Anhang.

Ein Vorteil des Strippen-Prozesses gegenüber der Offset-Methode ergibt sich aufgrund der zeitlichen Änderung des Carbonatgehaltes in der Probe. Eine Versuchsreihe, die in Abbildung 7.8 illustriert ist, zeigt die Zunahme der detektierten Konzentration bei

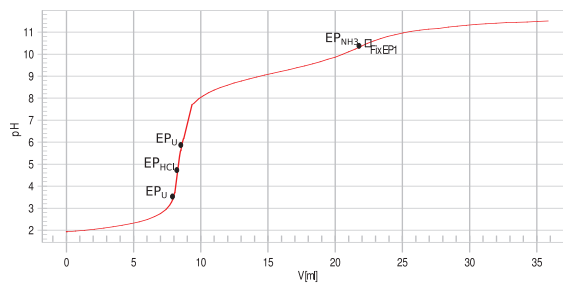


Abb. 7.7: Leitungswasser Probe mit NH_4Cl unter vorhergehender Strippung

Tabelle 7.4: Berechnung des NH_3 Gehalts in einer NH_4Cl Lösung unter vorhergehender Strippung

	Probe [ml]	EP HCl	EP NH ₃	c_{NH_3} Titration [mol _{NH₃} / m ³]	c_{NH_3} Einwaage [mol _{NH₃} / m ³]	Abweichung %
L5	129,25	8,28	21,84	10,45	10,10	-3,55

Leitungswasser-Ammoniak Proben und Proben aus destilliertem Wasser und Ammoniak. Die vermeintliche Konzentration der Leitungswasser-Ammoniak Proben erhöht sich innerhalb von 28 Stunden von $12,3 \pm 3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ auf $17,5 \pm 6 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ (Erhöhung von 42%). Noch ausgeprägter findet man diese Erhöhung bei einer Probe aus destilliertem Wasser. Sie zeigt gleich nach dem Ansetzen eine Konzentration von $11,7 \pm 3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ und nach 28 Stunden eine Erhöhung um 62% ($19,0 \pm 5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$). Diese Beobachtung legt nahe, dass sich selbst bei geschlossenen Probengefäßen eingeschlossene Luftbestandteile lösen können. Auf Basis der bisherigen Messergebnisse wird die Erhöhung dem CO_2 Puffersystem zugeschrieben.

Diese Versuchsreihe relativiert das Einsatzgebiet der rechnerischen Glättung der Titrationskurve mittels Offsets, da sich dieser im Laufe der Zeit verändert. Die Bestimmung eines zeitlich variablen Offsets gestaltet sich in der Praxis als zu zeitintensiv und ist daher nicht empfehlenswert.

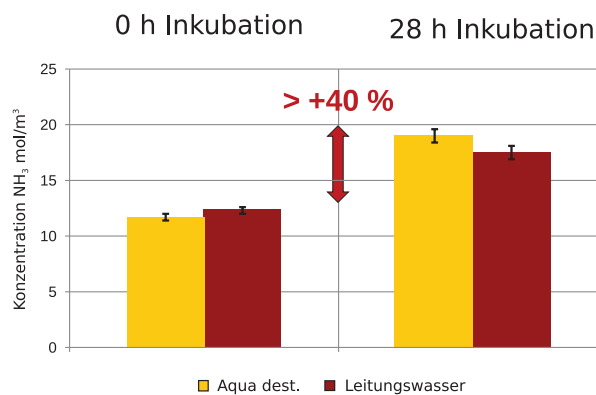


Abb. 7.8: Änderung der vermeintlichen NH_3 Konzentration mit der Zeit

7.2.1.3 Titerbestimmung

Ein Titer, bezeichnet als t in Gleichung (7.3) und Gleichung (7.5), zeigt das Verhältnis zwischen *IST* und *SOLL* Molarität der Titrationslösung an und erhöht die Genauigkeit signifikant. Der Titer ist bei jeder neuen Lösung zu bestimmen. Steht eine Lösung eine längere Zeit muss der Titer erneut bestimmt werden. Es ist möglich, dass sich die Konzentration mit der Zeit verändert. Wegen einer Verdunstung oder Aufnahme von Wasser oder Luftbestandteilen.

Zur Bestimmung wird eine Ursubstantz, im Fall von NaOH, Kaliumphthalat verwendet. Kaliumphthalat ist nicht hygroskopisch und löst sich sehr gut in Wasser, daher ist es ideal geeignet zur Bestimmung des Titers von NaOH. Dazu werden drei Messbecher mit ca. 0,4 g Kaliumphthalat gewogen, die zum Austreiben von möglicherweise gebundenem Wasser für einer Stunde bei 105 °C in den Trockenschrank kommen. Anschließend werden sie erneut gewogen. Das trockene Kaliumphthalat wird mit ca. 100 ml destilliertem Wasser aufgefüllt und mittels NaOH titriert. Im Wasser dissoziiert Kaliumphthalat zu zweifach negativem Phthalat und H^+ Ionen. Der Wendepunkt der Titrationskurve gibt das genaue Volumen von 0,1 M NaOH-Lösung an, die notwendig ist um entstandene H^+ Ionen zu neutralisieren. Aus dem Volumen und dem *SOLL* Verbrauch wird der Titer bestimmt.

7.2.2 Photometrischer Schnelltest

Die zweite untersuchte Methode zur Detektierung von Ammoniak in Wasserproben ist der photometrische Schnelltest *Nanocolor*[®] der Firma *Macherey-Nagel*.

Bei der Analyse einer Sumpfwasserprobe ist eine Ammoniumkonzentration von 0 bis 40 $\frac{mg_{NH_4^+}}{l}$ zu erwarten. Dafür bietet sich der *Nanocolor*[®] Ammonium-50 Test an, dessen Messbereich zwischen 1 und 50 $\frac{mg_{NH_4^+}}{l}$ liegt. Bei der Analyse der Proben aus der Kolonne ist mit höheren Konzentrationen zu rechnen, zwischen 100 und teilweise 400 $\frac{mg_{NH_4^+}}{l}$. Hierfür ist der *Nanocolor*[®] Ammonium-200 gut geeignet. Sein Messbereich liegt zwischen 50 und 200 $\frac{mg_{NH_4^+}}{l}$ und bei Bedarf muss die Probe verdünnt werden.

Zur Berechnung der Verdünnung kann das Massenerhaltungsgesetz nach Gleichung (7.6) herangezogen werden.

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad (7.6)$$

Zur Überprüfung des Messverfahrens wurden jeweils zwei Leitungswasserproben und zwei Proben aus destilliertem Wasser mit einer definierten Menge Ammoniumchlorid versetzt. Jeweils eine der zwei Proben wurde leicht angesäuert, sodass sich ein pH-Wert von ca. 2 einstellt. Die Anderen (eine Leitungswasserproben und eine Probe mit destilliertem Wasser) wurden entsprechend der Versuchsprobe zur Vermessung der Füllkörper bzw. Packungen stark angesäuert, sprich 10 ml 1M HCl pro 10 ml Probe. Die Ergebnisse der photometrischen Bestimmung sind in Tabelle 7.5 und 7.6 dargestellt.

Aus dem Vergleich der Abweichungen aus Tabelle 7.5 und 7.6 sind zwei Trends zu erkennen. Einerseits verfälscht die starke Ansäuerung das Ergebnis, es tritt ca. 3 mal größere Abweichung auf. Auf dies wird in der Gebrauchsanweisung der Schnelltest Küvetten hingewiesen. Andererseits ist im destillierten Wasser nur ein Viertel der

Tabelle 7.5: Gegenüberstellung der Messergebnisse des *Nanocolor*[®] Ammonium-200 bei starker Ansäuerung einer Leitungswasserprobe sowie einer Probe aus destilliertem Wasser

Proben- medium	$c_{\text{NH}_4^+}$ <i>Nanocolor</i> [®] [mg/l]	$c_{\text{NH}_4^+}$ laut Einwaage [mg/l]	Abweichung %
Leitungswasser	204	172	15,7
Aqua dest.	180	172	4,4

Tabelle 7.6: Gegenüberstellung der Messergebnisse des *Nanocolor*[®] Ammonium-200 bei leichter Ansäuerung einer Leitungswasserprobe sowie einer Probe aus destilliertem Wasser

Proben- medium	$c_{\text{NH}_4^+}$ <i>Nanocolor</i> [®] [mg/l]	$c_{\text{NH}_4^+}$ laut Einwaage [mg/l]	Abweichung %
Leitungswasser	161	169	4,7
Aqua dest.	173	176	1,7

Abweichung im Vergleich zu Leitungswasser zu erkennen. Dargestellt ist dies ebenfalls in Abbildung 7.9.

Die in Abbildung 7.10 abgelichteten Küvetten sind die oben genannten. Die *Nanocolor*[®] Ammonium-50 sind jene mit hellgrüner Färbung, sie entsprechen einer geringeren Konzentration Ammonium. Die *Nanocolor*[®] Ammonium-200 weisen eine höhere Konzentration auf und sind somit auch dunkler.

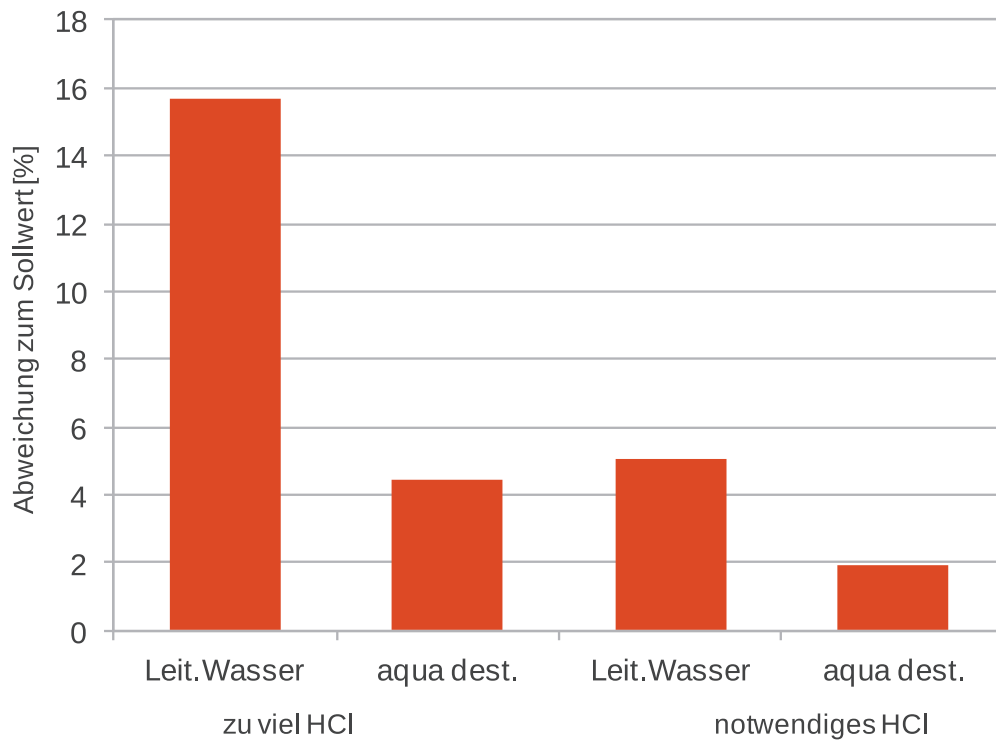


Abb. 7.9: Gegenüberstellung aller Messungen des *Nanocolor*® Ammonium-200 Schnelltests



Abb. 7.10: Schnelltest

8 Diskussion

Beim Vergleich der quantitativen Bestimmungen von NH_3 in destilliertem Wasser und Leitungswasser für alle drei angewandten Verfahren (Titration mit mathematischer Eliminierung des $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ Puffersystems (Offset), Titration mittels tatsächlicher Eliminierung des $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ Puffersystems (Strippung) und der photometrischen Bestimmung mittels *Nanocolor*[®] Schnelltest) wird ersichtlich, dass die Bestimmung in destilliertem Wasser sowohl richtiger als auch präziser ausfällt.

Um den Analysefehler von Leitungswasser, welches als Absorbat Anwendung findet, weitgehend zu minimieren, muss ein passendes Korrekturverfahren ausgewählt werden.

Die Entscheidung fällt zwischen der volumetrischen Methode mit Strippung mittels N_2 und der Photometrischen mittels *Nanocolor*[®] Schnelltests. Die Bestimmung mittels Offset wird nicht in die engere Wahl genommen, da der Offset eine zeitlich veränderbare Größe ist. Eine Bestimmung mit Hilfe der Offset-Variante würde viel Kalibrierungszeit in Anspruch nehmen und darüber hinaus wären exakte Aufzeichnungen über die verstrichene Zeit zwischen Probennahme und Titration notwendig.

Der Schnelltest ist präzise und richtig, bei ihm steht jedoch die Zeitersparnis den etwas höheren Kosten durch Anschaffung eines Spezialphotometers und der Einwegküvetten gegenüber. Die Titration scheint kostengünstiger zu sein jedoch darf der Verbrauch des Strippgases N_2 sowie die Anschaffung eines Titrierautomaten nicht vernachlässigt werden.

Müsste sowohl ein Titrierautomat als auch ein Spektrometer angeschafft werden, wird aufgrund der Zeitersparnis zur Verwendung des *Nanocolor*[®] Schnelltests geraten.

9 Zusammenfassung

Diese Arbeit umfasst eine Beschreibung der verschiedenen Kolonnentypen mit Schwerpunkt auf Füllkörper- und Packungskolonnen. In einem eigenen Kapitel, Kapitel 3 Füllkörper und Packungen, wird auf die Eigenheiten der unterschiedlichen Füllkörper eingegangen. Die Vielzahl der Füllkörper und Packungen reicht von unterschiedlichen Materialien, wie Metall, Keramik und Kunststoff bis zu den unterschiedlichsten Formen wie Zylinder, Kugeln, Sättel, mit oder ohne Aussparungen, mit oder ohne Stegen, oder in Igeloptik. Packungen weisen in ihrer Form ebenfalls Unterschiede auf, diese reichen von einfachen im Zickzack gebogenen Gitterflächen bis hin zu komplizierten Entwicklungen mit Bögen und Verstrebungen. Ziel dieser Füllkörper- und Packungsausführungen ist die Bereitstellung einer möglichst großen benetzbaren Oberfläche. Je größer die benetzbare Oberfläche, um so wahrscheinlicher ist ein höherer Abscheidegrad im Einsatz einer Kolonne, da die tatsächliche Oberfläche nicht mit der Benetzbaren übereinstimmt. Sie kann theoretisch oder experimentell bestimmt werden. Die experimentelle Bestimmung führt über Stoffaustauschversuche.

Die Beschreibung der theoretischen Grundlagen zum Stoffübergang sind in Kapitel 4 *Absorption* genauer beschrieben. Der Stoffdurchgang ist im Falle der Absorption bei hohem Konzentrationsunterschied, großer Austauschfläche, guter Löslichkeit und daraus folgend niedriger Temperatur bevorzugt.

Füllkörper und Packungen werden einerseits aufgrund des hohen Abscheidegrades und andererseits wegen ihrer vielseitigen Einsatzmöglichkeit weiterentwickelt. Füllkörper und Packungen weisen eine sehr gute Abscheideleistung auf. Wie wirkungsvoll sie im Vergleich zueinander sind, muss im Einzelfall vermessen werden. Bei der Vermessung wird der HTU- und NTU - Wert eruiert. Die Bestimmung dieser Werte erfolgt anhand einer Absorption von Ammoniak aus Luft in Wasser.

Zur Berechnung der HTU und NTU - Werte müssen die Ammoniakkonzentration in der ein- und austretenden Flüssigkeits- und Gasphase bekannt sein. Die Probenahme der ein- und austretenden Gasphase erfolgt direkt ober und unterhalb der Packungs- bzw. Füllkörpereinheit. Die speziell dafür entwickelte Messlanze ist essentiell um das Eindringen von Wasser in die Messleitung sowie in das Messgerät zu verhindern. Der Aufbau und die Wirkungsweise der Messlanze ist in Kapitel 6 erläutert und in Abbildung 6.1 dargestellt. Dringt Wasser in die Messleitung sowie in das Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR), das als Messgerät zur NH_3 -Bestimmung im Gas dient ein, wird die Messung verfälscht, aufgrund eines NH_3 Lösevorganges und der zugehörigen Querempfindlichkeit des FTIRs.

Mit der quantitativen Bestimmung der ein- und austretenden Flüssigphase beschäftigt sich der Hauptteil dieser Arbeit. Der hydrochemische Hintergrund wird in Kapitel 6 ausführlich erläutert. Des Weiteren beschreibt dieses Kapitel die Möglichkeiten der Ammo-

niakdetektion in einer wässrigen Flüssigphase. In diesem werden auch jene beschrieben die im Kapitel 7 zur Auswertung führen.

Im Kapitel 7 *Auswertung* und 8 *Diskussion* werden drei unterschiedliche Verfahren zur Ammoniakbestimmung in Leitungswasser verglichen. In den ersten beiden Fällen handelt es sich um eine volumetrische Methode. Die Titration wird mittels Titrationsautomat *Titrino*[®] der Firma *Methrom* durchgeführt. Bei der Titration einer Leitungswasserprobe ergibt sich das Problem des gelösten CO₂s. Dies würde ohne rechnerische Elimination oder Austreiben mittels N₂, also tatsächlicher Elimination, mitdetektiert werden und führt zu einem falschen Analysewert.

Die rechnerische Elimination wird in dieser Arbeit als Abzug des Offsets beschrieben. Der Offset ist eine Blindprobe des Leitungswassers. Dieser Wert wird bei der Berechnung der Ammoniakkonzentration abgezogen um so die Netto-Konzentration zu erhalten. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der zeitlichen Abhängigkeit des Offsets. Die reale Elimination führt über die Vorabstrippung mit N₂. Aufgrund der angesäuerten Probe liegt das Carbonat in Form von Kohlendioxid vor und kann mittels Einblasen von Stickstoff, ausgetrieben werden. Diese Art der Elimination des Kohlenstoffes erweist sich als sehr wirkungsvoll.

Das dritte untersuchte Verfahren stellt ein Photometrisches dar. Es wurde die Präzision und Genauigkeit des *Nanocolor*[®]-Schnelltests der Firma *Macherey-Nagel* untersucht. Diese Tests sind bei Benutzung laut Gebrauchsanweisung sehr gut zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak in einer Leitungswasserprobe geeignet.

Im Vergleich ist sowohl die photometrische als auch die volumetrische Methode mit Stripung gut für die Bestimmung von Ammoniak in einer Leitungswasserprobe geeignet. Unter dem Blickwinkel der Investitionskosten und Betriebskosten muss beachtet werden, dass im Falle der Bestimmung mittels *Nanocolor*[®]-Schnelltests eine Anschaffung des Spezialphotometers und der Fertigküvetten notwendig ist. Im Falle der Bestimmung mittels Titration und Stripung muss ein Titrationsautomat und laufend Stickstoff bereitgestellt werden.

Vergleicht man den Zeitaufwand der Analyse, so ist die photometrische Methode gegenüber der Volumetrischen mit Stripung begünstigt.

Formelzeichen

1 Arabische Buchstaben

A	Fläche	m^2
c	Molardichte des Strömenden Mediums	-
D	Diffusionskoeffizient	$\frac{m^2}{s}$
E	Extinktionfaktor, Potential	-, mV
F	Faradaykonstante	$\frac{C}{mol}$
\dot{G}	Gasvolumenstrom	$\frac{m^3}{h}$
H	Henrykonstante	Pa
HUT	Höhe der theoretischen Stufe	m
I	Intensität des Lichtstrahls	$\frac{W}{m^2} = \frac{kg}{s^3}$
j	Stoffstromdichte	$\frac{mol}{m^2 s}$
k	Stoffdurchgangswiderstand	$\frac{s}{m}$
\dot{L}	Lösungsmittelvolumenstrom	$\frac{m^3}{h}$
L	Wegstrecke	m
l	Wegstrecke durch die Probe	m
M	Molarität	$\frac{mol}{l}$
m	Steigung der Gleichgewichtsgeraden	-
N	Anzahl	-
NTU	Anzahl der theoretischen Stufen	-
\dot{n}	Stoffstrom	$\frac{mol}{s}$
n	Wertzahl	$\frac{1}{m}$
p	Druck	Pa
R	Gaskonstante	$\frac{J}{molK}$
T	Temperatur	K
t	Titer, Zeit	-, s
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{m^3}{h}$
V_{NaOH}	zudosiertes Volumen NaOH	ml
w	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
X	Beladung in der Flüssigphase	$\frac{mol_i}{mol_T}$
x	Stoffanteil in der Flüssigphase	$\frac{mol_i}{mol_{ges}}$
x,y	Länge	m
Y	Beladung in der Gasphase	$\frac{mol_i}{mol_T}$
y	Stoffanteil in der Gasphase	$\frac{mol_i}{mol_{ges}}$
Z	Höhe	m

2 Griechische Buchstaben

α	spez. Oberfläche	$\frac{m^2}{m^3}$
β	Widerstandskoeffizient	$\frac{m}{s}$
δ	Schichtdicke	m
γ	Aktivitätskoeffizienten	-
ϵ	molarer Absorptionskoeffizient	$\frac{dm}{mol \cdot cm} = \frac{cm^2}{mol}$
λ	bei einer bestimmten Wellenlänge	
η	Benetzungsgrad	-
ρ	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$
ν	kinetische Viskosität	$\frac{m^2}{s}$

3 Indizes

aq	in wässriger Lösung
a	Austritt
e	Eintritt
g	Gas
ges	Gesamt
i,j	Komponenten
l	Liquid
og	overall gas
ol	overall liquid
ph	Phasengrenze
Q	Querschnitt
T	Trägerstrom
*	im Gleichgewicht
0	Anfang

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bodenelemente nach [3]	4
2.2	Öffnungselemente nach [17]	4
2.3	Ventilböden von Sulzer	5
2.4	Blasensäule nach [18]	5
2.5	Venturiwäscher nach [18]	6
2.6	Sprühwäscher nach [18]	7
3.1	Füllkörper- und Packungskolonnen nach [18]	8
3.2	Füllkörperformen	9
3.3	Mellapack von Sulzer	12
4.1	Gegenstrom Versuchsanlage nach [17]	15
4.2	Das Henry Gesetz beschreibt die Löslichkeit unter einer Bedingung der stark verdünnten Lösung. Das Raoult Gesetz beschreibt die Löslichkeit in gesättigter Lösung. Das reale Verhalten verläuft zwischen den beiden Gesetzen. Abbildung nach [17]	18
4.3	Diagramm zur Erläuterung des Stoffüberganges nach [21]	19
4.4	Darstellung des Stoffüberganges anhand der Filmtheorie und der Triebkräfte nach [21]	20
5.1	R und I- Schema der Absorptionsanlage, nach <i>RVT</i>	27
5.2	Druckverlustdiagramm einer 50-0 Füllkörperschüttung der Firma <i>RVT</i> mit variierenden Berieselungsdichten (0, 20, 40, 60) wobei a die Staugrenze und b die Flutgrenze darstellt, nach [7]	29
5.3	Vergleich des HTU-Wertes über F-Faktor der 50-0 Füllkörperschüttung der Firma <i>RVT</i> mit variierenden Berieselungsdichten (10, 20, 40) nach [7]	30
6.1	Gasmesssonde	32
6.2	FTIR Anzeige mit Calmet	34
6.3	Verteilung von Ammoniak zwischen Gas- und Flüssigphase unter Berücksichtigung des pH-Wertes nach [19]	35
6.4	Kohlensäureformen in Konzentrationsanteilen nach [15]	36
6.5	Flüssigkeits-Probensammler	37
6.6	verbauter Flüssigkeits-Probensammler	37
6.7	N ₂ Strippung	39
6.8	GP 736 Titrino, <i>Methrom</i> [®]	40

7.1	Strippen Versuchsbau	45
7.2	Titrationsskurve Ammoniak-Wasser Probe	46
7.3	Titration einer NH_4Cl -Lösung mit NaOH	47
7.4	Unstetigkeit einer Titrationsskurve	47
7.5	Vergleich Leitungswasser- und Proben aus destilliertem Wasser	50
7.6	Titration einer Leitungswasserprobe zur Offset Bestimmung	50
7.7	Leitungswasser Probe mit NH_4Cl unter vorhergehender Strippung	51
7.8	Änderung der vermeintlichen NH_3 Konzentration mit der Zeit	51
7.9	Gebenüberstellung aller Messungen des <i>Nanocolor</i> ® Ammonium-200 Schnelltests	54
7.10	Schnelltest	54

Tabellenverzeichnis

4.1	Absorptions-Anwendungsbeispiele	14
7.1	Berechnung der NH_4Cl Lösung in destilliertem Wasser	48
7.2	Berechnung des NH_3 Gehalts in einer NH_4Cl Lösung mit Leitungswasser	49
7.3	Berechnung des Offsets	49
7.4	Berechnung des NH_3 Gehalts in einer NH_4Cl Lösung unter vorhergehender Strippung	51
7.5	Gegenüberstellung der Messergebnisse des <i>Nanocolor</i> [®] Ammonium-200 bei starker Ansäuerung einer Leitungswasserprobe sowie einer Probe aus destilliertem Wasser	53
7.6	Gegenüberstellung der Messergebnisse des <i>Nanocolor</i> [®] Ammonium-200 bei leichter Ansäuerung einer Leitungswasserprobe sowie einer Probe aus destilliertem Wasser	53

Literaturverzeichnis

- [1] ATKINS, P. W. und J. DE PAULA: *Physikalisch Chemie*. Wiley-VCH, 4. Aufl., 2006.
- [2] BÖCKMANN, M.: *Laplace-Transformation I: Grundlagen*. Westfälische Wilhelms-Universität Münster Fachbereich Mathematik. Accessed: 2013-11-04.
- [3] DIALER, K., U. ONKEN und K.LESCHONSKI: *Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik*. Hanser, 1986.
- [4] DUDENVERLAG: *Kolonne, die*. <http://www.duden.de/rechtschreibung/Kolonne>. Accessed: 2013-08-27.
- [5] *EN ISO 11732:2005. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Ammoniumstickstoff - Verfahren mittel Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion*, Feb. 2005.
- [6] *EN ISO 5667-3:2012. Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*, Nov. 2007.
- [7] FLEISCHHAUER, W.: *Taschenbuch der Verfahrenstechnik*. Hanser, 3. Aufl., 2007.
- [8] IGNATOWITZ, E.: *Chemietechnik*. Europa-Lehrmittel, 13. Aufl., 2013.
- [9] JOHAM, M.: *Untersuchungen des Stofftransportes in Füllkörpern unter Anwendung moderner Programme*. Dissertation der Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, 2006.
- [10] KRAUME, M.: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, 2012.
- [11] MACHEREY-NAGEL GMBH & Co. KG: *NANOCOLOR-Photometrische Wasseranalytik*. <http://www.mn-net.com/tabid/10610/Default.aspx>. Accessed: 2013-10-08.
- [12] MAĆKOWIAK, J.: *Modellierung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergang in Kolonnen mit klassischen und gitterförmigen Füllkörpern*. Chemie Ingenieur Technik, 2008.
- [13] MORTIMER, C. E. und U. MÜLLER: *Chemie*. Thieme, 2010.
- [14] R.A.VAUCK, W. und H. A. MÜLLER: *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 10. Aufl., 1994.

- [15] ROHMANN, U.: *Wasserchemie für Ingenieure*. Deutscher Verein des GAS- und Wasserfaches e.V., Oldenburgverlag, 1993. Grundlagen des "Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts".
- [16] RUMP, H. H.: *Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden*. Wiley-VCH, 3. Aufl., 1998.
- [17] SATTLER, K.: *Thermische Trennverfahren*. VCH, 1995.
- [18] SCHÜNDER, E.-U. und F. THURNER: *Desorption Absorption Extraktion*. vieweg, 1995. Original: Desorption Absorption Extraktion, Thieme, 1986.
- [19] SIGG, L.: *Aquaristische Chemie*. vdf Hochschulverlag AG, 4. Aufl., 1996.
- [20] SKOOG, D. A. und J. J. LEARY: *Instrumentelle Analytik*. Springer, 1996.
- [21] S.WEISS, K.-E.MILITZER und K.GRAMLICH: *Thermische Verfahrenstechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1993.
- [22] *OeNORM M 6242. Wasseruntersuchung; Bestimmung von Ammonium, Potentiometrische Methode*, Sep. 1989.