



Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit



Beiträge zur Entwicklung von  
Kolonnenpackungen für das  
Absorptionssystem SO<sub>2</sub>-Meerwasser

Sophie Kastelic, BSc

06. November 2020



## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

06. November 2020

A handwritten signature in blue ink that reads 'S. Kastelic'.

---

Sophie Kastelic  
Matrikelnummer: m01135256

Vorgelegt von:

Sophie Kastelic

m01135256

Betreuer/Gutachter:

Dipl.Ing. Marcus Schlager

Dipl.Ing. Dr.mont. Verena Wolf-Zöllner

## **DANKSAGUNG**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mich bei der Abfassung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank kommt meinen Eltern zu, die mir immer wieder Zuversicht gegeben haben, auch in schwierigen Phasen durchzuhalten, mein Ziel konsequent zu verfolgen und mir dabei geholfen haben, positiv gestimmt zu bleiben.

Einen wichtigen Beitrag leistete Dr. mont. Verena Wolf-Zöllner, deren Vorlesung mein Interesse geweckt und mich dazu veranlasst hat, mich näher mit dem Thema beschäftigen zu wollen.

Ich bedanke mich herzlich bei Dipl.-Ing. Marcus Schlager für das enge Betreuungsverhältnis, bei dem er stets Verständnis für meine Fragestellungen zeigte und mir bei Bedarf konstruktive Hilfestellung anbot.

## Kurzfassung

Hochseeschiffe emittieren durch die Verwendung von schwefelhaltigen Treibstoffen gesundheits- und umweltschädliche Rauchgase, die unter anderem Schwefeldioxid enthalten. Um das Ausmaß dieser Schwefelemissionen zu senken, werden Schiffe mit Rauchgasreinigungssystemen wie etwa Gaswäschern ausgestattet. Im Inneren dieser Gaswäscherkolonnen befinden sich Kolonnenpackungen, die einen möglichst effizienten Stoffübergang der Schadgaskomponenten in das Waschwasser gewährleisten sollen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden Untersuchungen der Schwefeldioxid-Abscheidung in Meerwasser an einer Absorptionskolonne im Labormaßstab durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Charakterisierung des Einflusses der variablen Meerwasser-Zusammensetzung. Es wurde festgestellt, dass die Variation der Alkalinität des Meerwassers einen größeren Einfluss auf den Schwefeldioxid -Abscheidegrad ausübt als eine Variation der Salinität. Im gesamten beobachteten Bereich steigt der Abscheidegrad mit Erhöhung der Alkalinität an. Eine Erhöhung der Salinität hingegen führt zunächst zwar ebenfalls zu einem Anstieg des Schwefeldioxid-Abscheidegrades; nach Durchschreiten eines Abscheidegradmaximums führt eine weitere Erhöhung der Salinität zu einer Verringerung der Schwefeldioxid -Abscheidung.

Des Weiteren wurde eine neuartige Methode zur Packungscharakterisierung mittels sog. Testsystemen nach VDI 2761-2 näher betrachtet. Dazu wurde die notwendige Analytik, insb. die nasschemische Bestimmung von gelöstem Kohlenstoffdioxid in der Flüssigphase erprobt. Damit konnte als weiteres wesentliches Ergebnis dieser Arbeit die prinzipielle Durchführbarkeit der standardisierten Messungen nach genannter VDI-Richtlinie mit der vorhandenen Gaswäscher-Pilotanlage des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes gezeigt werden.

## **Abstract**

Ships that use sulfur-rich fuels emit flue gas containing components harmful to human health and environment, such as sulfur dioxide. To reduce the level of sulfur emissions, ships are equipped with flue gas cleaning systems, such as gas scrubbers. Structured column packings are used within these gas scrubbers to ensure the efficient mass-transfer of pollutants between flue gas and washing liquid.

In this work, investigations of the sulfur dioxide separation into sea water were carried out using a laboratory-scale column. The focus lied on the characterization of the influence of variable seawater composition. It was found that the variation of seawater alkalinity overall has a greater influence on sulfur dioxide removal efficiency than variations in seawater salinity. The entirety of measurements shows an increase of sulfur dioxide removal efficiency with increased alkalinity. An increase of salinity at first leads to an increased removal efficiency as well; after reaching a maximum however, removal efficiency is lowered again by further increases in salinity.

Furthermore, a new method for characterizing column packings using so called test systems according to VDI 2761-2 was examined in detail and necessary analytical capabilities, especially the analysis of dissolved carbon dioxide within washing liquids, were implemented. As an additional result of this work the capability of the existing absorption column pilot plant at the Chair of Process Technology and Environmental Protection for conducting standardized mass transfer measurements according to the aforementioned VDI-guideline was shown.

---

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>2</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>3</b>
2.1 Problemstellung .....	3
2.2 Zielsetzung .....	3
<b>3 GRUNDLAGENTEIL (THEORIETEIL).....</b>	<b>4</b>
3.1 Schwefelemissionen und ihre Wirkung auf die Umwelt .....	4
3.1.1 Emissionskontrollgebiete .....	5
3.1.2 Festgelegte Grenzwerte und deren Kontrolle .....	5
3.2 Schwefelemissionen durch Schiffsabgase .....	7
3.2.1 Möglichkeiten zur Verringerung des Schwefelgehaltes im Rauchgas von Schiffen .....	8
3.2.1.1 Rauchgasentschwefelungsverfahren für Schiffe.....	9
3.2.2 Meerwasser-Zusammensetzung: Alkalinität und Salinität .....	11
3.3 Absorptionskolonnen .....	16
3.3.1 Begriffe und Parameter der technischen Gaswäsche.....	16
3.3.2 Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase.....	17
3.3.3 Aufbau eines Gaswäschers .....	19
3.3.4 Berechnungsmodelle der Absorption .....	21
3.3.4.1 Gleichgewichtsmodell/Stoffaustauschkonzept .....	21
3.3.4.2 HTU-NTU-Modell .....	22
3.3.4.3 Weiterführende Modellierungsansätze .....	23
3.4 Kolonnenpackungen und Charakterisierung .....	24
3.4.1 Stofftransport in Kolonnenpackungen nach VDI 2761 .....	25
<b>4 MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>27</b>
4.1 Versuchsstände .....	27
4.1.1 Wäscherkolonne im Labormaßstab .....	27
4.1.2 Pilotanlage zur Packungscharakterisierung .....	30
4.2 Analytik .....	32
4.2.1 Gasanalytik: NDIR und FTIR .....	32
4.2.2 Photometrische Bestimmung der Sulfit-Konzentration .....	33
4.2.2.1 Vorbereitung der Chemikalien .....	35
4.2.2.2 Durchführung der Analyse .....	36

---

4.2.2.3	Vorversuch zur photometrischen Bestimmung der Sulfit-Konzentration ....	37
4.2.3	Titrimetrische Bestimmung der Alkalinität .....	40
4.2.3.1	Vorbereitung der Chemikalien .....	40
4.2.3.2	Durchführung der Analyse .....	41
4.2.3.3	Vorversuch zur titrimetrischen Bestimmung der Alkalinität.....	42
4.2.4	Bestimmung von CO <sub>2</sub> -Konzentrationen einer Flüssigphase .....	44
4.2.4.1	Vorbereitung der Chemikalien .....	47
4.2.4.2	Durchführung der Analyse zur Bestimmung von CO <sub>2</sub> -Konzentrationen in wässriger Lösung .....	48
4.2.4.3	Methodenvalidierung zur Bestimmung von CO <sub>2</sub> -Konzentrationen in wässriger Phase .....	49
4.3	Herstellung des Waschwassers .....	51
4.4	Durchführung der Messreihen .....	54
4.4.1	Kolonne im Labormaßstab.....	54
4.4.2	Pilotanlage zur Packungscharakterisierung .....	55
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>57</b>
5.1	Methodenvalidierung zur Bestimmung von CO <sub>2</sub> -Konzentrationen einer Flüssigphase .....	57
5.2	Ergebnisse der Wäscherkolonne im Labormaßstab .....	58
5.2.1	Messreihe 1: SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in Waschflüssigkeit mit Natriumchlorid NaCl ohne Alkalinität.....	58
5.2.2	Messreihe 2: SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in Waschflüssigkeit mit Alkalinität als NaHCO <sub>3</sub> ohne Salinität .....	59
5.2.3	Messreihe 3: SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in Waschflüssigkeit mit Natriumchlorid und Alkalinität.....	60
5.2.4	Messreihe 4: Instant Ocean mit variabler Alkalinität .....	62
5.3	Gasanalytik zur Packungscharakterisierung mit Testsystem 1 nach VDI 2761 .....	64
<b>6</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>66</b>
6.1	Kolonne im Labormaßstab.....	66
6.2	Photometrische Bestimmung der Sulfit-Konzentration .....	66
6.3	Titrimetrische Bestimmung der Alkalinität .....	67
6.4	Bestimmung von CO <sub>2</sub> -Konzentrationen einer wässrigen Phase .....	68
6.5	Messreihen zum Abscheidegrad in Abhängigkeit der Alkalinität und Salinität an der Kolonne im Labormaßstab.....	69
6.6	Messreihe an der Pilotanlage .....	70

---

---

<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>71</b>
7.1	Ausblick .....	72
<b>8</b>	<b>VERZEICHNISSE</b> .....	<b>73</b>
8.1	Tabellen.....	73
8.2	Abbildungen.....	74
<b>9</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>76</b>

## Nomenklatur und Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
$A_C$	Karbonatalkalität	mg/kg
$A_S$	Kolonnenquerschnittsfläche	m <sup>2</sup>
$A_T$	Gesamtalalität	mg/kg
$E$	Extinktion	1
$F_G$	F-Faktor, spezifische Gasbelastung	Pa <sup>0,5</sup>
$\dot{G}_S$	Molenstrom Gas	mol/s
$H$	Höhe einer Füllkörperkolonne	M
$HTU$	Höhe einer Übertragungseinheit	M
$I$	Intensität	W/m <sup>2</sup>
$I_0$	Eintrittsintensität	W/m <sup>2</sup>
$\dot{L}_S$	Molenstrom Waschflüssigkeit	mol/s
$NTU$	Anzahl an Übertragungseinheiten	1
$S$	Salinität	g/kg
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}_G$	Gasvolumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$\dot{V}_L$	Flüssigkeitsvolumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$X_{aus}$	Austrittsbeladung der Flüssigphase	mol/kg
$X_{ein}$	Eintrittsbeladung der Flüssigphase	mol/kg
$Y_{aus}$	Austrittsbeladung der Gasphase	mol/kg
$Y_{ein}$	Eintrittsbeladung der Gasphase	mol/kg
$a_{eff}$	effektive Stoffaustauschfläche	m <sup>2</sup>
$c$	Konzentration	mol/L
$d$	Breite	M
$c_{in}$	Eintrittskonzentration	mol/L
$c_{out}$	Austrittskonzentration	mol/L
$m$	Masse	Kg
$n$	Stoffmenge	mol
$u_L$	Berieselungsdichte, spezifische Flüssigkeitsbelastung	m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·h)
$u_G$	Gasgeschwindigkeit	m/s
$\beta_{OG}a_{eff}$	Stoffübergangskoeffizient	m/s
$\beta_Ga_{eff}$	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient	m/s
$\beta_La_{eff}$	Flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient	m/s
$\delta_F$	Flüssigseitiger Grenzfilm	M
$\delta_G$	Gasseitiger Grenzfilm	M
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient	1
$\rho_G$	Gasdichte	kg/m <sup>3</sup>

# 1 Einleitung

Mit der Globalisierung und dem damit einhergehenden Transport von Personen und Gütern ist die Frage über die Umweltverträglichkeit von Hochseeschiffen immer mehr in den Vordergrund gerückt. Da Schiffe einen geringen spezifischen Kraftstoffverbrauch im Vergleich zu anderen Verkehrsmitteln aufweisen, gelten sie zwar als relativ umweltfreundlich, jedoch ist die Verwendung von schwefelhaltigem Schweröl als Treibstoff problematisch. Dieser Schwefel gelangt nach Verbrennung des Treibstoffes als umweltschädliches Schwefeldioxid in die Atmosphäre, wo es teilweise zu Schwefeltrioxid und Schwefelsäureaerosol weiterreagiert. Damit gehen eine Vielzahl von Gesundheits- und Umweltschäden einher, insbesondere in stark belasteten Gebieten in der Nähe von Häfen oder Verkehrsrouten. Die International Maritime Organization (IMO) der Vereinten Nationen hat aus diesem Grund eine Reglementierung der Schwefeldioxid-Emissionen durch schrittweise Herabsetzung der Grenzwerte umgesetzt.

Es gibt eine Vielzahl von Ansätzen, die sowohl beim Schiffbau als auch im Betrieb einen Beitrag zu einer umweltfreundlicheren Seeschifffahrt leisten sollen. Um den Gehalt an Schwefeloxiden im Rauchgas zu verringern, werden auf Hochseeschiffen vermehrt sogenannte Scrubber (Gaswäscher) als Abgasnachbehandlungssystem eingesetzt, die die entstandenen Schadstoffe im Rauchgas abscheiden und so die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte sicherstellen. Gaswäscher sollen mit möglichst wenig Waschflüssigkeit so viel des Schadstoffgehaltes wie möglich abtrennen. Eine Voraussetzung dafür ist der optimale Kontakt zwischen Flüssig- und Gasphase durch die Verwendung von geeigneten Packungen und Packungsgeometrien. Trotz einer steigenden Nachfrage, bedingt durch die strengen Grenzwerte der IMO, gibt es derzeit jedoch kein Produkt, das für diesen speziellen Anwendungsfall entwickelt wurde.

Die Entwicklung neuartiger Packungsgeometrien ist aufwändig und erfordert zahlreiche empirische Messungen der hydraulischen Parameter und Stofftransporteigenschaften. Ohne eine standardisierte Charakterisierung ist eine einfache und aussagekräftige Vergleichbarkeit zwischen Packungsgeometrien nicht gegeben und die Extrapolation auf neuartige Packungstypen nur schwer möglich ist.

Aus diesem Beweggrund erschien im Juni 2020 die VDI-Richtlinie 2761-2 [1], die die Vereinheitlichung der Verfahren zur Vermessung von Stofftransporteigenschaften von Kolonnenpackungen zum Ziel hat. Sie gibt Kombinationen von Absorptionssystemen – sogenannten Testsystemen – vor. Mithilfe dieser Testsysteme können die gas- und flüssigkeitsseitige Stofftransportkoeffizienten, sowie die spezifische effektive Phasengrenzfläche voneinander entkoppelt vermessen werden.

## 2 Aufgabenstellung

### 2.1 Problemstellung

In der Arbeitsgruppe Fluidverfahrenstechnik am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes wird aktuell an der Entwicklung neuartiger Packungsstrukturen speziell für den Einsatz in Gaswäscher-Anlagen auf Hochseeschiffen geforscht.

Den Ausgangspunkt für diese Forschungen bildet das Verständnis des Stoffsystems  $\text{SO}_2$ -Meerwasser. Insbesondere die Abhängigkeit des  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrades von der Meerwasser-Zusammensetzung, die nach geographischer Region variieren kann, ist nicht ausreichend geklärt.

Da die VDI-Richtlinie 2761-2 erst kürzlich erschienen ist, ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt, ob Messungen mit den in der Richtlinie vorgegebenen Testsystemen mit dem vorhandenen Messaufbau am Lehrstuhl durchgeführt werden können. Vor allem sind einige der dazu notwendige Analysemethoden, insb. die Bestimmung von gelöstem  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase, zum gegenwärtigen Zeitpunkt in der Arbeitsgruppe Fluidverfahrenstechnik noch nicht erprobt.

### 2.2 Zielsetzung

Mit dieser Arbeit sollen Beiträge zur gegenwärtig am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes stattfindenden Entwicklung neuartiger Packungsgeometrien für die Anwendung in Rauchgaswäschern auf Hochseeschiffen geleistet werden.

Die Zielsetzung der Arbeit ist dabei zweigeteilt. Zunächst soll in Laborexperimenten das Absorptionssystem  $\text{SO}_2$ -Meerwasser charakterisiert werden. Anschließend soll die für standardisierte Messung von Packungseigenschaften nach VDI 2761-2 notwendige Analytik für eine bestehende Versuchsanlage implementiert werden.

Zur Charakterisierung des Absorptionssystems Schwefeldioxid-Meerwasser soll die Abhängigkeit der Meerwasser-Zusammensetzung auf den  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrades untersucht werden. Dazu soll eine Absorptionskolonne im Labormaßstab in Betrieb genommen werden. Geeignete Methoden zur Bestimmung von Alkalinität und Sulfit-Konzentration des Waschwassers sollen identifiziert und implementiert werden. Besonders zu beachten ist die Korrosions- und Sicherheitsproblematik durch die Verwendung von  $\text{SO}_2$ -Gas.

Den zweiten Teil der Arbeit stellt die Betrachtung einer neuartigen Methode zur Packungscharakterisierung mittels sog. Testsystemen nach VDI 2761-dar. Geeignete Analytikmethoden für Messungen nach genannter Richtlinie sollen für eine am Lehrstuhl bereits existierende Gaswäscher-Pilotanlage implementiert werden. Dazu soll insb. die nasschemische Bestimmung von gelöstem Kohlenstoffdioxid im Waschwasser erprobt werden. Weiters soll die Genauigkeit eines vorhandenen FTIR-Spektrometers zur Gasanalytik untersucht werden und die prinzipielle Anwendbarkeit der VDI 2761-2 Richtlinie an der vorhandenen Versuchsanlage erhoben werden.

## 3 Grundlagenteil (Theorieteil)

### 3.1 Schwefelemissionen und ihre Wirkung auf die Umwelt

Der Treibstoff, der heutzutage hauptsächlich für den Betrieb von Schiffen verwendet wird, besteht aus einer Mischung aus Dieselöl und Schweröl, das bei der Raffinierung von Erdöl als Abfallprodukt anfällt. Schweröl wird aus Rückständen in Raffinerien erzeugt und weist eine minderwertige Qualität im Vergleich zu herkömmlichen Marine Diesel auf.

Schiffe stoßen durch die Verwendung von Schweröl als Treibstoff schädliche Schiffsabgase aus. Beprobungen der Luft in deutschen Hafenstädten haben ergeben, dass 60 – 90 % der verkehrsbedingten Schwefeldioxid-Emissionen auf den Verbrauch von Schweröl auf Seeschiffen zurückzuführen ist [2].

Schwefeldioxid hat verschiedene Auswirkungen auf den menschlichen Körper, es führt zu Kopfschmerzen, Übelkeit und Benommenheit, kann aber bei höheren Konzentrationen bis zu starken gesundheitlichen Schäden führen, da es die Bronchien und Lungen schädigt. Bei langfristiger Exposition kann es zur Anämie führen, da die Blutbildung durch Zerstörung des hierfür wichtigen B12-Vitamins beeinträchtigt wird [3].

Schwefeldioxid gilt auch als Hauptverursacher des sauren Regens. Als saurer Regen wird Niederschlag bezeichnet, dessen pH-Wert mit ~ 4,5 niedriger liegt als ein pH-Wert von ~5,5, der sich in reinem Regenwasser mit natürlichem Kohlenstoffdioxid-Gehalt natürlich einstellt. Für saure Niederschläge sind etwa zu zwei Dritteln Schwefeloxide verantwortlich und zu einem Drittel Stickoxide. Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  und Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3$  gelangen als Folge der Verbrennung von Schwefelhaltigem Treibstoff in der Atmosphäre. Sie lösen sich dort in Wasser und bilden schweflige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) beziehungsweise Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Die Säuren sind in Wolken- und Niederschlagswasser enthalten. [4]. Der zweite Verursacher des sauren Regens sind Stickoxide  $\text{NO}_x$ , die bei Verbrennungen hoher Temperaturen aus dem Luftstickstoff entstehen. Diese bilden in der Atmosphäre nach Reaktion mit Wasser und Sauerstoff sowohl salpetrige Säure  $\text{HNO}_2$  als auch Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  [5]. Durch das saure Niederschlagswasser und die hierdurch unterstützte Bodenversauerung wird das Edaphon<sup>1</sup> negativ beeinflusst [6].

---

<sup>1</sup> Bodenflora und -fauna

### 3.1.1 Emissionskontrollgebiete

Die internationale Seeschifffahrtsorganisation IMO hat als Reaktion auf diese Problematik des Schwefelgehaltes in Schiffstreibstoff und -abgasen zahlreiche Maßnahmen beschlossen [7]. Diese betreffen unter anderem die Festlegung von Emissionskontrollgebieten mit einem festgelegten Grenzwert des Schwefelgehaltes im mitgeführten Schweröl und im Rauchgas von Hochseeschiffen.

In den küstennahen *Emissionskontrollgebieten* (Emission Control Areas; ECA) bestehen höhere Anforderungen an den Schwefelgehalt im Kraftstoff, es ist das Mitführen von Schweröl mit einem Schwefelgehalt von über 0,5 m% verboten. In diesen Zonen gelten weiters spezielle Umweltrichtlinien zu Rauchgas-Emissionen, deren Schwefelgehalt 0,10 % nicht überschreiten darf, und zur Abfall- und Abwasserentsorgung der Schiffe. Diese Regelungen wurden von der IMO auf internationaler Ebene zum Schutz vor Verschmutzung der Meeresumwelt durch die Schifffahrt vereinbart und im MARPOL-Übereinkommen festgelegt [8].

Anforderungen an die Rauchgas-Emissionen regelt die Anlage VI von 1997 des MARPOL-Übereinkommens („International Convention for the Prevention of Pollution from Ships“). Sie betrifft Schwefeloxid- und Stickoxid-Emissionen, sowie Kohlenstoffdioxid, Ruß und Feinstaub. Durch Einhaltung dieser Vorgaben sollen die Schwefelemmissionen gemindert und die Luftqualität in den Häfen und in Küstengewässern verbessert werden. Emissionskontrollgebiete mit Schwefelgrenzwerten werden als SECA (Sulphur Emission Control Area) bezeichnet [8].

Es sind einige ECAs laut der IMO festgelegt, diese Zonen sind weltweit:

- die Ostsee,
- die Nordsee, inklusive des Ärmelkanals,
- die nationale Schutzzone in isländischen Gewässern,
- der Küstenstreifen bis 24 Seemeilen vor der kalifornischen Küste,
- der Küstenstreifen bis 200 Seemeilen vor den nordamerikanischen Küsten von Kanada und den USA und
- die Küstengewässer rund um Puerto Rico.

Geplant sind die Einführung weiterer Emissionskontrollgebiete im Mittelmeerraum und in den Küstengewässern rund um Japan [8].

### 3.1.2 Festgelegte Grenzwerte und deren Kontrolle

In den Schwefel-Überwachungsgebieten (SECA) darf der Schwefelgehalt der Abgase der dort verkehrenden Schiffe maximal bei einem Wert von 0,10 % (m/m) liegen.

Außerhalb der Überwachungsgebiete liegt der Grenzwert des Stickoxid-Gehaltes in Schiffsabgasen bei 0,50 % SO<sub>x</sub>, es darf außerdem kein hochschwefeliges Schweröl (maximal 0,50 % Schwefel) befördert werden. Wenn der Schiffsbetreiber keinen niedrighschwefeligen Kraftstoff tanken kann, weil dieser in dem jeweiligen Gebiet nicht verfügbar ist, sind die Versuche ausreichend zu dokumentieren und bei Kontrolle (von der nationalen Behörde in den

jeweiligen Häfen) wirkt dies entlastend. Bei der Einhaltung des Grenzwertes für Schwefel im Abgas (0,50 %) sind keine Ausnahmen zulässig [2, 3].

Die Schwefelanteile beziehen sich auf den Massenanteil von Schwefel im jeweiligen Treibstoff. Beim Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen, wie etwa Scrubbern, werden äquivalent Grenzwerte für den Schwefeldioxid- Anteil in den Schiffabgasen herangezogen, die über eine festgelegte Methode der IMO umgerechnet werden<sup>1</sup> [3].

Zur Messung der Schwefelgehalte in den Schiffsabgasen – und damit, ob die Schwefelgehalte im getankten Treibstoff eingehalten werden – werden an ausgewählten Standorten in der Nähe von Schifffahrtswegen *Schiffabgasmessnetze* eingerichtet. Diese Methode wird angewandt, da die Kontrolle an Bord der einzelnen Schiffe sehr arbeitsintensiv ist, wodurch die Zahl der kontrollierten Schiffe begrenzt ist und nur eine geringe Trefferquote der Verstöße vorliegt.

Bei diesen Messungen wird über die chemische Zusammensetzung der Schiffabgase auf den Schwefelgehalt des Kraftstoffes geschlossen. Die Abgasfahne wird mit Luftströmungen zu Messstationen getragen und dort mit Bestimmung der Gehalte an Schwefeldioxid, Kohlenstoffdioxid und Stickstoffmonoxid der Schwefelgehalt im Kraftstoff abgeschätzt. Die Zuordnung der Abgasfahne zu dem jeweiligen Schiff erfolgt über die Messung der Windrichtung und -geschwindigkeit im Abgleich mit dem AIS (Automatisches Identifikationssystem) Signal der Schiffe, das kontinuierlich die Identität und die Position eines jeden Schiffes wiedergibt. Wird eine auffällige Abgaszusammensetzung gemessen, wird automatisch ein E-Mail an die dafür zuständige Verwaltungsbehörde des Zielortes des Schiffes versendet [2].

Schiffabgasmessnetze sind bereits in vielen europäischen Ländern mit Meerzugang wie Deutschland, Belgien, den Niederlanden, Dänemark, Schweden und Finnland etabliert [2].

---

<sup>1</sup> Das MARPOL-Übereinkommen enthält daher auch eine Umrechnungstabelle, die den Schwefelgehalt dem jeweils gleichwertigen Verhältnis von Schwefeldioxid zu CO<sub>2</sub>-Ausstoß gegenüberstellt

### 3.2 Schwefelemissionen durch Schiffsabgase

Die Schwefelemissionen, die bei Verbrennungsprozessen von schwefelhaltigem Treibstoff freigesetzt werden, liegen in Form von oxidierten Schwefelverbindungen vor. Diese sind Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$ , Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3$  sowie Schwefelsäureaerosol (nebelartige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), welche oft auch summativ als  $\text{SO}_x$  bezeichnet werden. Aus emittiertem Schwefeldioxid entsteht durch Oxidation Schwefeltrioxid, welches in weiterer Folge zu Schwefelsäure reagiert; diese liegt meist in Form von dispergierten flüssigen Schwebeteilchen (Aerosol) in der Luft vor [4].

Generell sind mit Säureaerosolen gesundheitliche Risiken verbunden, wie etwa Bronchialerkrankungen (etwa erhöhtes Lungenkrebsrisiko oder Asthma), anlagentechnisch gesehen besteht ein Risiko der Korrosion bei Entstehen von Schwefelsäure.

Der Gehalt an Schwefeloxiden im Rauchgas ( $\text{SO}_x$ ;  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ ) ist eine direkte Konsequenz des Schwefelgehaltes im Treibstoff. Während der Verbrennung wird dieser im Treibstoff befindliche Schwefel zu Schwefeldioxid oxidiert. Ein kleiner Anteil des Schwefeldioxids von etwa 3 – 5 % oxidiert nach der Gleichung (3-1) im Schiffsmotor zu Schwefeltrioxid:



Die Schwefeloxide des Rauchgases liegen etwa zu 95 % als Schwefeldioxid vor und zu 5 % als Schwefeltrioxid [9]. Dieser Oxidationsprozess erfolgt entweder direkt im Schiffsmotor oder nachfolgend in der Atmosphäre. Der tatsächliche Gehalt ist abhängig von Prozessparametern, wie etwa Temperatur, Druck und Luftüberschuss bei der Verbrennung sowie dem Schwefelgehalt des Treibstoffes.

Im Abgas reagiert Schwefeltrioxid mit Wasserdampf weiter zu Schwefelsäure:



Diese Reaktion tritt erst auf, wenn das Abgas eine Temperatur von 450 °C unterschreitet. Beim Abkühlvorgang entsteht Schwefelsäure-Dampf, der an kühlen Oberflächen bei Erreichen des Taupunktes kondensiert.

Der restliche Anteil an  $\text{SO}_3$  im Rauchgas, der nicht mit Wasserdampf reagiert, reichert sich im Feinstaub in Form von Sulfaten an [10].

### 3.2.1 Möglichkeiten zur Verringerung des Schwefelgehaltes im Rauchgas von Schiffen

Generell kann ein umweltfreundlicherer Schiffsbetrieb vor allem durch einen geringeren Kraftstoffverbrauch erzielt werden. Schiffe verbrauchen mit einem Anstieg der Fahrtgeschwindigkeit exponentiell mehr Kraftstoff. Ein niedriger Kraftstoffverbrauch bedeutet dementsprechend eine verminderte Freisetzung von Schadstoffen. Da aber die Drosselung der Fahrtgeschwindigkeit in der Praxis aus Gründen der Wirtschaftlichkeit meist nicht erwünscht ist, werden andere Methoden der Reduzierung von Schwefelemissionen angewandt.

Der Schwefelgehalt von 0,10 % im Abgas der Schiffe, der in Emissionsüberwachungsgebieten vorgeschrieben ist, kann mit herkömmlichem Schweröl ohne Nahbehandlung der schwefelbelasteten Abgase nicht erreicht werden. Um die Anforderungen an den Schwefelgehalt im Kraftstoff in diesen Emissionskontrollgebieten zu erfüllen, werden Schiffe meist mit Marinediesel betrieben, der aber deutlich teurer als Schweröl ist [11].

Eine Alternative zur Verringerung des Schwefelgehaltes ist der Einsatz von Erdgas (LNG; liquid natural gas) als Brennstoff. Für den Einsatz als Treibstoff wird Erdgas auf  $-162\text{ °C}$  gekühlt, damit es als Flüssigerdgas vorliegt. Aufgrund dieser besonderen Betriebsbedingungen muss die gesamte Maschinenanlage eines Schiffes auf den Betrieb mit Erdgas ausgelegt sein, was bei bereits verkehrenden Schiffen eine kostspielige Umrüstung erfordert. Auch der Transport von LNG ist aufwändiger im Vergleich zu dem des herkömmlichen Marinediesels und daher bietet sich die Verwendung als Brennstoff meist nur auf Flüssiggastankern, bei denen Flüssigerdgas ohnehin als Fracht mitgeführt wird, an. Zudem ist das Betanken mit Erdgas in Häfen derzeit noch nicht flächendeckend möglich. Jedoch ist die Verbrennung von Erdgas im Vergleich zur Verbrennung herkömmlicher Treibstoffe aus einem umwelttechnischen Aspekt erheblich sauberer, bedingt durch die geringen Verunreinigungen und durch geringere Kohlenstoffdioxid-Emissionen wegen eines höheren Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnisses als bei anderen fossilen Brennstoffen. Es wird davon ausgegangen, dass Flüssigerdgas in der Seeschifffahrt langfristig verstärkt Einsatz finden wird [12].

Weitere alternative Kraftstoffe (wie etwa Methanol, Biodiesel, Batterien oder Ultra Low Sulfur Heavy Fuel Oil (kurz ULSHFO) können derzeit noch nicht routinemäßig eingesetzt werden, da die Umsetzung meist an einer flächendeckenden Verfügbarkeit scheitert oder wegen der zu geringen Wirtschaftlichkeit ein herkömmlicher Treibstoff eingesetzt wird. Diese Treibstoffe werden zurzeit nur in Nischenanwendungen eingesetzt [12].

Eine weitere Möglichkeit, den Schwefeloxid-Gehalt im Abgas zu verringern, ist, Schiffe mit Abgasnachbehandlungssystemen, sog. „Scrubber“ oder Wäscher, auszustatten. Der Einbau von Scrubbern ist mit hohen Kosten verbunden und er nimmt vergleichsweise viel Platz in Anspruch, der dann wiederum für den Transport von Ladung fehlt [12]. Trotz dieser Nachteile werden Gaswäscher durch die Einsetzbarkeit für alle Brennstoffe und das Erreichen von

hohen Schwefeldioxid-Abscheidegraden routinemäßig eingesetzt. Meist kommt in Gaswäschern auf Hochseeschiffen Meerwasser als Waschflüssigkeit zur Anwendung.

### 3.2.1.1 Rauchgasentschwefelungsverfahren für Schiffe

Unter Rauchgasentschwefelungsverfahren werden Reinigungstechnologien der  $\text{SO}_2$ - oder der kombinierten  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Abscheidung verstanden.

Generell lassen sich die Technologien zur Abscheidung von Schwefeloxiden aus Rauchgasen in regenerative, nicht-regenerative und sonstige Verfahren einteilen [13].

Für den speziellen Anwendungsfall der Abgaswäsche auf Hochseeschiffen, der im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet wird, wird das Prinzip einer Meerwasser-REA (Rauchgasentschwefelungsanlage) näher beschrieben, das als nasses, nicht-regeneratives Verfahren einzuordnen ist. Der Prozess der Rauchgaswäsche mittels Meerwassers wurde erstmals von der Firma Alstom (damals: ABB-Norwegen) eingesetzt. Diese verwendete die Technologie in Raffineriekraftwerken, die an der Küste gebaut wurden und eine Meerwasserkühlung benötigten [13].

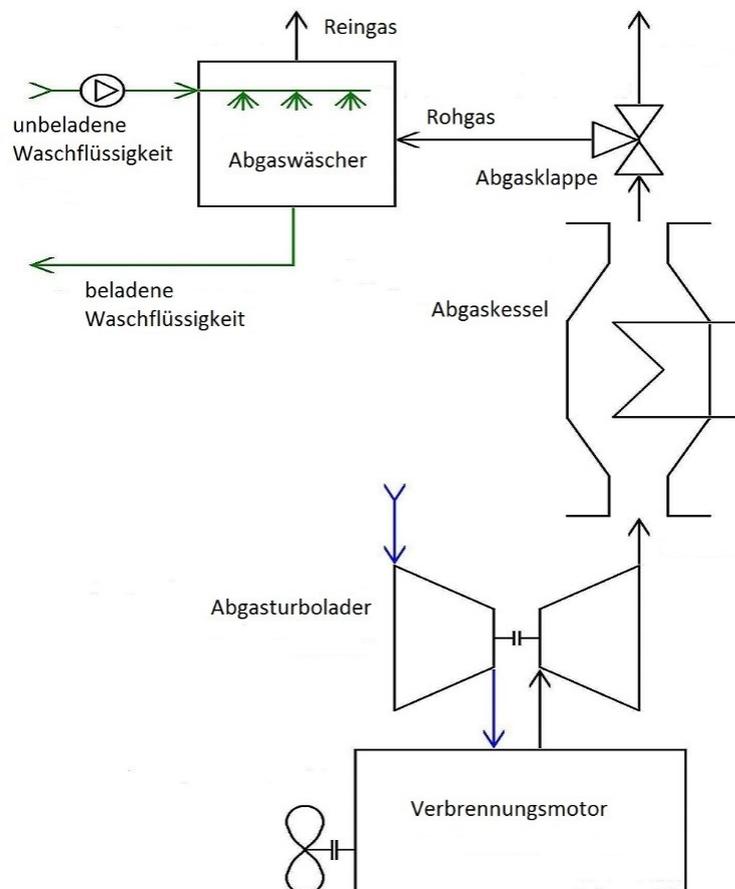


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines einfachen Systems zur Schwefelreinigung [14]

Der prinzipielle Aufbau eines Rauchgasreinigungssystems auf Seeschiffen ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt: Nachdem der schwefelhaltige Treibstoff im Verbrennungsmotor zum Antrieb des Schiffes verbrannt worden ist, durchströmt das entstandene Abgas den Abgasturbolader, ein Nebenaggregat des Verbrennungsmotors mit dem Zweck der Leistungssteigerung. Im nachfolgenden Abgaskessel erfolgt die Heißdampferzeugung, der zum Vorheizen des Schweröls, zur Wohnraumheizung und zur Warmwasserbereitung genutzt wird.

Danach strömt das Rauchgas über eine Abgasklappe, die das Abströmen der Restwärme aus dem Verbrennungsprozess über den Schornstein verhindert, in den Wäscher ein. Darin wird das Meerwasser im Gegenstrom zum Rauchgas durch die Wäscherkolonne geleitet. Schwefeldioxid löst sich im Meerwasser und reagiert mit dem Natrium(hydrogen)karbonat des Meerwassers zu Natriumsulfit und -sulfat. Am Kopf der Wäscherkolonne tritt das Reingas aus, durchströmt einen Tropfenabscheider zur Abscheidung etwaig gebildeter Säureaerosole und wird in die Atmosphäre emittiert.

Bei Eintritt in den Gaswäscher wird das Rauchgas als Rohgas bezeichnet, nach Durchströmen als Reingas. Meerwasser ist als Waschflüssigkeit gut geeignet wegen seiner Verfügbarkeit und den vergleichsweise hohen Abscheidegraden aufgrund seiner Alkalinität, die mit den durch die Absorption von Schwefeloxiden entstehenden sauren Substanzen reagiert.

Das Meerwasser kann dabei in einem geschlossenen (Closed Loop) oder offenem (Open Loop) Kreislauf fließen. In einem geschlossenen Kreislauf wird für die Wäsche Waschflüssigkeit in mehreren Durchläufen verwendet. In diesem Fall hat die Zusammensetzung des Wassers, das das Schiff umgibt, keinen Einfluss auf den Abscheidegrad. Jedoch sinkt der Abscheidegrad mit jedem Durchlauf, da die Alkalinität gebunden und das Waschwasser gesättigt wird. Open Loop-Wäscher verwenden als Waschflüssigkeit frisches Meerwasser, das nach der Rauchgasreinigung behandelt und anschließend ins offene Meer abgelassen wird. Hybridwäscher können je nach Bedarf zwischen den beiden genannten Varianten wechseln. Dies ist notwendig, da in einigen Küstenregionen das Ablassen von Waschwasser reglementiert ist, frisches Meerwasser aber wegen seiner Alkalinität einen höheren Abscheidegrad aufweist und deswegen bevorzugt wird.

Ein wesentlicher Vorteil der Rauchgasreinigung mit Meerwasser ist der geringe anlagentechnische Aufwand. Umstritten hingegen sind ökologische Folgen durch den Betrieb von Rauchgaswäschern als Open-Loop-Systeme, da dadurch einige wasserlösliche und partikelgebundenen Schadstoffe (unter anderem Schwermetalle wie etwa Quecksilber) ins Meer eingeleitet werden [13]. Das Ablassen von Waschwasser, das in Open-Loop-Scrubbern anfällt, wird daher zunehmend als kritisch betrachtet. Zu diesem Sachverhalt gibt es bereits zahlreiche Einzelregelungen, in denen das Ablassen dieses Waschwassers oder gar der Einsatz von Open-Loop-Scrubbern insgesamt verboten wird. Diese Regelungen treten vor allem in Ländern oder Häfen in Kraft, in denen besonders viel Schiffsverkehr vorliegt oder die dortige Flora und Fauna empfindlich oder schützenswert ist. Zu diesen Gebieten zählen unter

anderem die chinesischen Schutzzonen, die Küstengewässer von Malaysia und Kalifornien, die norwegischen Fjorde oder deutsche Binnengewässer wie die Elbe [3].

Zu den Schadstoffgehalten, die sich in Waschwasser nach Durchlaufen der Wäscherkolonne befinden, gibt es derzeit keine gesetzlichen Regelungen. Aus diesem Grund hat das deutsche Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie ein Projekt gestartet mit dem Ziel, den Einsatz von Abgasreinigungsanlagen auf Seeschiffen besser bewerten zu können. Sobald diese Informationen vorliegen, sollen die europäischen und internationalen Regelungen angepasst und verbessert werden [15].

### 3.2.2 Meerwasser-Zusammensetzung: Alkalinität und Salinität

Die *Alkalinität* ist definiert als die quantitative Fähigkeit eines wässrigen Mediums, mit Wasserstoffionen zu reagieren [16]. Sie liegt in Meerwasser durch das Vorhandensein von gelösten Ionen, wie etwa Hydrogenkarbonaten, Karbonaten, und Hydroxiden, natürlich vor. Diese entfernen  $H^+$  - Ionen und senken so die Acidität des Wassers (wodurch der pH-Wert ansteigt). Unter dem Begriff Alkalinität wird nicht nur die Änderung des pH-Wertes verstanden, sondern auch die Fähigkeit des Wassers, Veränderungen des pH-Wertes zu puffern.

Es ist zwischen den Begriffen der Karbonatalkalinität (carbonate alkalinity;  $A_C$ ) und Gesamtalkalinität (total alkalinity;  $A_T$ ) zu unterscheiden.

Die Karbonatalkalinität basiert auf dem Referenzsystem  $CO_2$ , welches im Wasser als Karbonat ( $CO_3^{2-}$ ), Hydrogenkarbonat ( $HCO_3^-$ ) und Kohlensäure ( $H_2CO_3$ ) vorliegt. Hydrogenkarbonate und Karbonate sind Komponenten im Meerwasser, die eine puffernde Wirkung auf den pH-Wert haben. Die Karbonatalkalinität ist wie folgt definiert [17]:

$$A_C = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+] \quad (3-3)$$

Der Faktor 2 vor der Konzentration des Karbonat-Ions  $CO_3^{2-}$  ergibt sich aufgrund der Stöchiometrie: Jedes Mol  $CO_3^{2-}$  kann mit 2 Mol  $H_3O^+$  reagieren, ehe  $CO_2$  entsteht. Das Säurebindungsvermögen von  $CO_3^{2-}$  ist daher doppelt so groß wie jenes von  $HCO_3^-$ .

Etwa 4 % der Alkalinität entsteht durch Borate und andere Ionen mit vergleichsweise niedrigen Konzentrationen [18]. Die Gesamtalkalinität bezieht daher weitere Ionen mit ein, die Auswirkungen auf das Säurebindungsvermögen haben. Die berücksichtigten Ionen sind dabei nicht einheitlich definiert [19]. Eine verbreitete Definition nach Dickson betrachtet Basen von schwachen Säuren als Teil der Gesamtalkalinität [20]:

$$A_T = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+] + [B(OH)_4^-] + 2 \cdot [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + \text{etc. etc.} \quad (3-4)$$

Tabelle 1: Massenanteile schwacher Säuren der Gesamtalkalinität in Meerwasser [21]

Substanz	Chemische Formel	Gehalt in Massenprozent
Kohlensäure	$\text{H}_2\text{CO}_3$	0,0136
Borsäure	$\text{B}(\text{OH})_3$	0,0044
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,0060
Kieselsäure	$\text{Si}(\text{OH})_4$	0,0017
Ammoniak	$\text{NH}_3$	0,00005

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, hat die Kohlensäure (und damit auch deren Dissoziationsstufen) den größten Anteil an schwachen Säuren im Meerwasser. Deswegen wird im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend die Karbonatalkalinität betrachtet, da die Konzentrationen anderer vorliegender Ionen im Vergleich zur Kohlensäure vernachlässigt werden können.

Durch den ergänzenden Umstand, dass in Wasser gelöstes Kohlenstoffdioxid im leicht sauren, im neutralen und im leicht basischen pH-Bereich überwiegend als  $\text{HCO}_3^-$  vorliegt (siehe Prädominanzdiagramm in Abbildung 2), kann obenstehende Definition für die Karbonatalkalinität für die in dieser Arbeit betrachteten Bereiche weiter vereinfacht werden [22]:

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3-5)$$

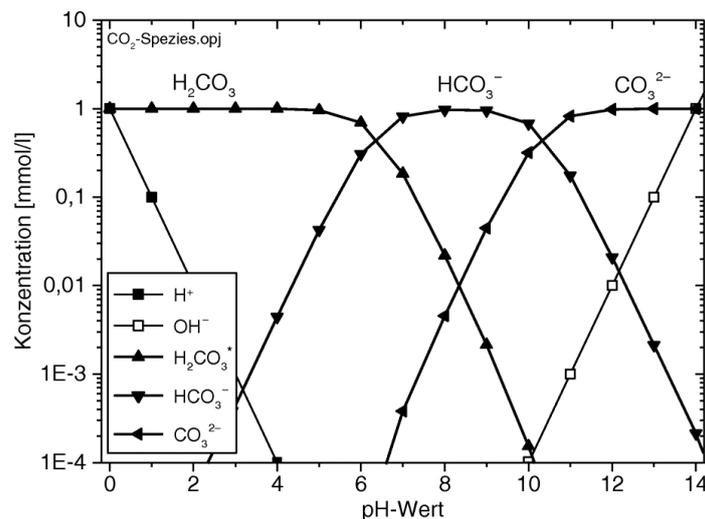


Abbildung 2: Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht in Abhängigkeit des pH-Wertes. Das in Wasser gelöste Kohlenstoffdioxid liegt im pH-Bereich von 4,5 bis 8,2 als Hydrogenkarbonat vor, bei pH-Werten größer 8,2 zusätzlich auch als Karbonat-Ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [22].

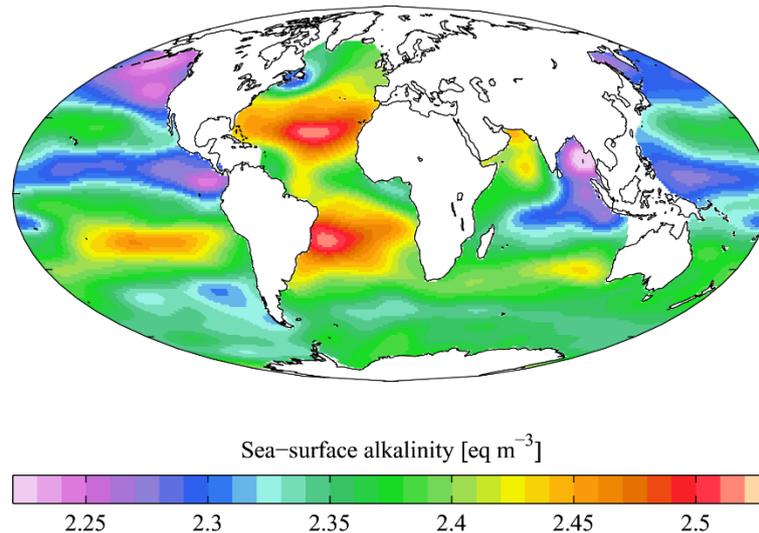


Abbildung 3: Oberflächen-Alkalinität verschiedener Meeres-Regionen in Eq/m<sup>3</sup> (= 1 mmol/L)  
[23]

Die Alkalinität ist nicht in allen Bereichen des Meeres gleich hoch, es treten unter anderem regionale Schwankungen, etwa zwischen Küstengewässern und offenem Meer, auf. Abbildung 3 veranschaulicht, welche Oberflächen-Alkalinität in verschiedenen Meeres-Regionen vorliegt. Die verwendete Einheit ist dabei Eq/m<sup>3</sup> („Equivalents per cubic meter“), die umgerechnet 1 meq/L („milliequivalents per liter“) ergibt. Die Einheit meq/L oder mmol/L bezieht sich auf die Menge einer einprotonigen Säure, mit der titrimetrisch der Alkalinitäts-Gehalt in mmol/L bestimmt werden kann.

Die Alkalinität des Meerwassers in der Nähe von Küsten, Häfen, Flüssen und Flussmündungen wird durch den Zufluss von Frischwasser beeinflusst. Dadurch ergeben sich in verschiedenen Regionen Wässer mit einer großen Schwankung im chemischen Verhalten. Flüsse, die durch kalkreichen Boden oder Kalkspat geflossen sind, weisen eine hohe Alkalinität von etwa 1.500 – 2.000 µmol/L auf, während Flüsse, die durch einen granithaltigen Untergrund fließen, eine niedrigere Alkalinität von 800 – 1.300 µmol/L enthalten [9].

Die Alkalinität im offenen Meer liegt im Schnitt bei etwa 2.200 bis 2.300 µmol/L (dies entspricht etwa 100 – 125 mg/L) [9]. Es treten jedoch weltweit regionale Schwankungen auf. Im Bereich des Golfstroms, Brasilstroms und Kalifornienstroms liegen vergleichsweise hohe Alkalinitäten mit 2.450 – 2.500 µmol/L vor, im Mittelmeer sogar eine durchschnittliche Alkalinität von 2.600 µmol/L [24]. Die Alkalinität des Westaustralienstroms weist einen Gehalt von 2.400 – 2.450 µmol/L auf. Die Alkalinität im antarktischen Zirkumpolarstrom, im südindischen Strom und südpazifischen Strom wird mit 2.350 – 2.400 µmol/L erfasst. Im Bereich des nordpazifischen Stroms/Alaskastroms und des Nordäquatorialstroms bzw. des äquatorialen Gegenstroms liegt eine Alkalinität von 2.250 – 2.350 µmol/L vor [23].

Die *Salinität*  $S$  beschreibt, wie viel Salz in Meerwasser gelöst ist. Sie wird als Massenanteil (g/kg Lösung) angegeben. Die Berechnung erfolgt über die Definition:

$$S = \frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl} + m_{H_2O}} \quad (3-6)$$

Gewässer, die eine Salinität von kleiner als 0,1 % (1 g/kg) aufweisen, werden als Süßwasser bezeichnet, bei Brackwasser liegt die Salinität bei 0,1 - 1,0 %. Ab einer Salinität von 1,0 % (10 g/kg) spricht man von Salzwasser. Die durchschnittliche Salinität des Meerwassers liegt bei 3 – 5 m.‰.

Die wichtigsten gelösten Salzionen haben in den Weltmeeren den jeweils gleichen Anteil, das Verhältnis der Ionen zueinander ist weltweit ähnlich (siehe Tabelle 2). Der Grund dafür ist, dass sie nicht mehr wesentlich von biologischen oder geochemischen Prozessen beeinflusst werden, sobald sie ins Meer eingetragen wurden [25].

Tabelle 2: Die zehn Hauptbestandteile des Salzgehaltes im Meerwasser [25]

Salzion	Chemische Formel	m.‰
Chlorid	$Cl^-$	55,04
Natrium	$Na^+$	30,61
Sulfat	$SO_4^{2-}$	7,68
Magnesium	$Mg^{2+}$	3,69
Calcium	$Ca^{2+}$	1,16
Kalium	$K^+$	1,10
Hydrogenkarbonat	$HCO_3^-$	0,41
Bromid	$Br^-$	0,19
Borat	$BO_3^{3-}$	0,07
Strontium	$Sr^{2+}$	0,04

Es gibt verschiedene Methoden, um die Salinität von Meerwasser zu bestimmen. Viele der Methoden basieren auf der Tatsache, dass sich einige der physikalischen Eigenschaften mit der vorhandenen Menge an gelöstem Salz ändern.

- Die gängigste Methode ist die Bestimmung über die Dichte des Wassers mittels Aräometer, wobei die Temperaturabhängigkeit der Dichte mit einbezogen werden muss. Deswegen sind Aräometer auf 25 °C geeicht und liefern nur in diesem Temperaturbereich ein exaktes Messergebnis [25].
- Eine weitere Methode zur Messung der Salinität basiert auf der Änderung des Brechungsindex mit dem Salzgehalt. Die Bestimmung des Brechungsindex geschieht mithilfe eines Refraktometers [25].

- Die Ermittlung der Salinität kann auch aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen. Die Leitfähigkeit ändert sich mit dem Salzgehalt, da die Ionen der gelösten Salze als frei bewegliche Ladungsträger wirken [25].
- Die Messung kann zudem über die Änderung der Schallgeschwindigkeit, die mit dem Salzgehalt zunimmt, stattfinden [25].

Der Salzgehalt an der Wasseroberfläche weist großräumige Unterschiede auf. Aus diesem Grund ist die Salinität eine wichtige Kenngröße der Ozeanographie, sie wird verwendet zur Bestimmung von Wassermassen und Meeresströmungen. Im Raum der Ostsee, wo die Niederschläge und die Süßwasser-Einspeisung wesentlich größer sind als die Verdunstung, wird das Oberflächenwasser verdünnt und weist somit eine geringere Oberflächensalinität von etwa 10 g/kg auf [26]. Die Verdünnung des Oberflächenwassers führt zu einer stabilen Wasserschichtung; es kommt salzarmes Ostseewasser über salzreicherem Wasser, das aus der Nordsee stammt [26, 27]. Der gegenteilige Effekt tritt im Mittelmeer auf, dort ist die Verdunstung größer als die durch Niederschlag und Einspeisung zugeführte Süßwassermenge, wodurch der Salzgehalt höher liegt. Sobald das Mittelmeerwasser bei Gibraltar aus dem Mittelmeer austritt, sinkt es durch den hohen Salzgehalt – trotz seiner hohen Temperatur – in mittlere Tiefen ab. Es kann aufgrund seiner hohen Salinität quasi im ganzen Nordatlantik identifiziert werden [27].

Einige Gewässer können eine hohe Alkalinität ohne Salinität vorweisen, abhängig von der im Wasser vorliegenden Kalzium-Konzentration. Dies ist etwa bei Küstengewässern mit Frischwasserzufluss aus Gebieten mit kalkreichen Böden oder Kalkspat der Fall [18].



### 3.3.2 Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase

Im Anwendungsfall der Rauchgaswäsche mit Meerwasser tritt eine Chemisorption auf; dabei handelt es sich um eine Absorption mit nachfolgender chemischer Reaktion. Der Stofftransport und die nachgelagerte chemische Reaktion in der Flüssigphase können als eine Sequenz von zwei Teilschritten betrachtet werden, bei der der langsamere der beiden Teilschritte die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses bestimmt.

Ein weit verbreitetes Modell des Stofftransportes zur Auslegung von Packungskolonnen ist das *Zweifilmmodell* („Filmtheorie“). Der Stofftransport kann mithilfe dieses Modells anschaulich, wie in Abbildung 4 dargestellt, beschrieben werden. Bei der Betrachtung des Stofftransportes nach der Filmtheorie gibt es jeweils einen Kern der Flüssig- und Gasphase, in dem die Konzentration der Übergangskomponente als konstant angenommen wird. Auf den beiden Seiten einer gedachten Phasengrenzfläche gibt es einen gaseitigen Grenzfilm  $\delta_G$  und einen flüssigkeitsseitigen Grenzfilm  $\delta_F$ . In diesen Grenzfilmen kommt es zu einem Konzentrationsanstieg oder -abfall hin zur Phasengrenzfläche, der Stofftransport in den Grenzfilmen erfolgt durch Molekulardiffusion. Zwischen der Gas- und der Flüssigphase befindet sich die Phasengrenzfläche, an der die Phasen im Gleichgewicht sind. Je höher die Waschflüssigkeit beim Fortschreiten der Gaswäsche beladen ist, umso kleiner wird Differenz zwischen den Konzentrationen in der Gas- und der Flüssigphase, bis ein Gleichgewicht der Konzentrationen erreicht wird.

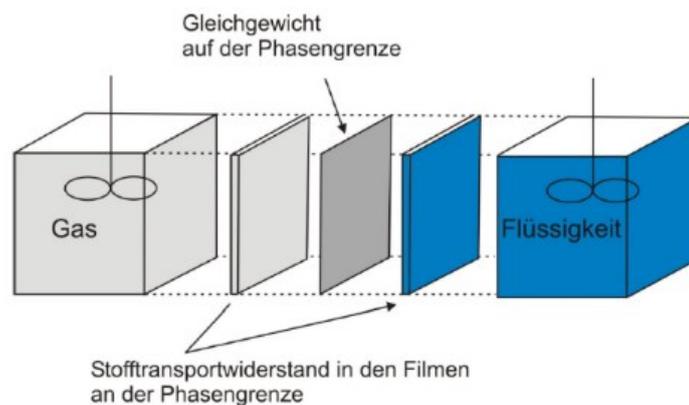


Abbildung 4: Zonen des Stofftransportes nach der Filmtheorie [29]

Bei einer Absorption mit zusätzlicher chemischer Reaktion zwischen einer gasförmigen Übergangskomponente und einem in der Flüssigkeit gelöstem Reaktionspartner laufen nach der Filmtheorie im allgemeinen Fall und bei Annahme einer mittleren Reaktionsgeschwindigkeit, folgende Schritte ab:

- (1) Diffusion der Übergangskomponente aus dem Kern der Gasphase an die Phasengrenzfläche
- (2) Lösen der Übergangskomponente an der Phasengrenzfläche in der Flüssigkeit (= Absorption im engeren Sinne)

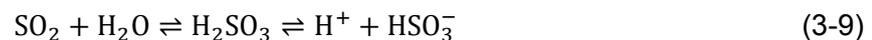
- (3) Transport der Übergangskomponente innerhalb der Reaktionszone durch Diffusion
- (4) Ablauf der chemischen Reaktion
- (5) Abtransport der Reaktionsprodukte vom Reaktionsort und Dispersion im Kern der Flüssigphase

Bei Abweichung vom allgemeinen Fall sind die Schritte nach der Filmtheorie unterschiedlich stark ausgeprägt, weswegen in der theoretischen Betrachtung manche der Schritte vernachlässigt werden können. Die Kenntnis der Stofftransportgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion (Reaktionsgeschwindigkeit) gibt Auskunft darüber, in welcher Zone entsprechend der Filmtheorie die Reaktion vorwiegend abläuft.

- Bei einer langsamen Reaktion erfolgt der Umsatz im gesamten Kern der Flüssigphase
- Bei einer schnellen Reaktion erfolgt der Umsatz im flüssigseitigen Grenzfilm  $\delta_F$
- Bei einer sehr schnellen Momentanreaktion erfolgt die Reaktion bereits an der Phasengrenzfläche

Im Falle der Rauchgasentschwefelung liegen verschiedene simultan ablaufende Reaktionen mit jeweils verschiedenen Dissoziations- und Reaktionskonstanten vor. Die Schwefeloxide des Rauchgases liegen zum Großteil als Schwefeldioxid vor, der Rest als Schwefeltrioxid [9].

Sobald Schwefeldioxid in Wasser als schweflige Säure gelöst ist, liegt es ionisch als erste und zweite Dissoziationsstufe der schwefligen Säure als Hydrogensulfit  $\text{HSO}_3^-$  und Sulfit  $\text{SO}_3^{2-}$  vor.



Schwefeltrioxid reagiert in Kontakt mit Wasser zu Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die in Wasser weiter zu Hydrogensulfat  $\text{HSO}_4^-$  reagiert. Nach einer weiteren Dissoziation liegt schließlich gelöstes Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  vor.

Die Reaktionen des Hydrogensulfits (3-10) und Sulfits (3-6) erzeugen Oxonium-Ionen, welche zu einer Versauerung des Wassers führen. Dieser Effekt wird durch die Bildung der Schwefelsäure aus gelöstem Schwefeltrioxid weiter verstärkt. Dieser Versauerung der Waschflüssigkeit wird zuerst durch die im Meerwasser enthaltene Alkalinität (= Säurebindungsvermögen) entgegengewirkt. Erst nachdem die Pufferkapazität verbraucht ist und der pH auf einen Wert von etwa 3 sinkt, kommt die Dissoziation des Schwefeldioxids zu Sulfit zum Erliegen und die Abscheidung sinkt erheblich (das Washwasser ist „verbraucht“).

Der Washwasserdurchfluss von Abgasreinigungssystemen muss optimal eingestellt werden, sodass sich die größtmögliche Menge an Schwefeldioxid lösen kann und genug

Säurebindungsvermögen im Wasser vorhanden ist, um die Emission auf ein gewünschtes Maß zu senken. Wenn zu wenig Waschwasser verwendet wird, wird die gewünschte Abscheidung von  $\text{SO}_2$  nicht erreicht, zu viel Wasser ist jedoch ineffizient wegen des hohen Energieverbrauch zum Antrieb der Pumpen und führt zu einer korrespondierend größeren Apparateauslegung (Apparategröße und -masse). Bei der Planung einer solchen Anlage ist zusätzlich die Temperatur des Waschwassers zu berücksichtigen, da bei niedrigen Temperaturen die Löslichkeit von Gasen in der Waschflüssigkeit begünstigt ist [9].

Die Temperatur des Waschwassers ist bei Durchlaufen der Wäscherkolonne nicht konstant, sie steigt geringfügig. Dies ist bedingt durch die exotherme Natur von Absorptionvorgängen.

### 3.3.3 Aufbau eines Gaswäschers

Es gibt verschiedene Bauformen an/von Gaswäschern, grundlegend gliedert er sich meist in 6 Bereiche, die in Abbildung 5 dargestellt sind. Diese Bereiche erfüllen von unten nach oben folgende Aufgaben [30]:

- Im Sumpf der Wäscherkolonne sammelt sich die Waschflüssigkeit; diese wird entweder abgezogen (3) oder im Kreislauf geführt,
- im Gaszulauf (1) erfolgt die Aufgabe des Rohgases; durch geeignete Strömungsführung (die z.B. durch gezielt ausgewählte Einbauten erreicht wird) wird eine gleichmäßige Beaufschlagung des inneren Rohrquerschnitts erreicht,
- in der Kontaktstrecke (5) findet der Übertritt des Schwefeldioxids von der Gas- in die Flüssigphase statt; dort befinden sich die Einbauten (Packungen/Füllkörper bzw. Böden),
- in der Waschflüssigkeits-Aufgabe (6) erfolgt der Eintrag und Verteilung der frischen (7) oder rückgeführten Waschflüssigkeit,
- der Tropfenabscheider (9) dient der Abscheidung von mitgerissenen Flüssigkeitstropfen der Waschflüssigkeit und
- am Kopf der Wäscherkolonne tritt der Gasstrom als Reingas (10) aus.

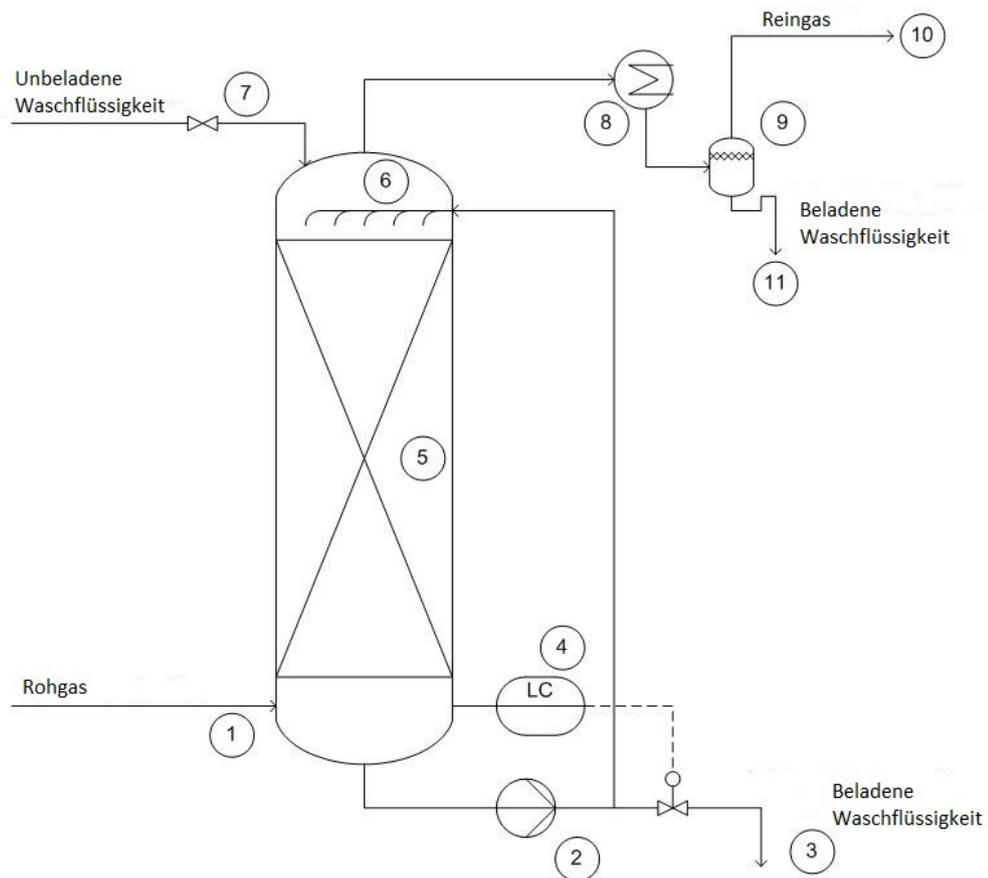


Abbildung 5: Allgemeiner Aufbau eines Gaswäschers [28]

- Legende[28]:
1. Zuführung von zu reinigendem Gas (Rohgas)
  2. Umwälzpumpe
  3. Beladene Waschflüssigkeit
  4. Füllstandsregelung der Waschkolonne
  5. Waschkolonne
  6. Flüssigkeitsverteiler
  7. Unbeladene Waschflüssigkeit
  8. Kopfkondensator
  9. Abscheider
  10. Gereinigtes Gas (Reingas)
  11. Beladene Waschflüssigkeit

In einer Kolonne zur Rauchgaswäsche findet eine Fluid-Fluid-Reaktion statt, bei der beide Phasen (Gas- und Flüssigphase) kontinuierlich durch den Reaktor strömen. Der Stoffübergang ist umso besser, je größer die Grenzfläche ist. Große Oberflächen können durch Dispergieren einer der beiden Phasen oder durch Berieseln verschiedener Einbauten erzeugt werden [28].

Der Aufbau der beiden Gaswäsche-Anlagen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Versuchsdurchführung verwendet werden sind in den Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 im Detail wiedergegeben [28].

Die Berechnung des SO<sub>2</sub>-Abscheidegrades folgt aus dem Zusammenhang

$$\text{Abscheidegrad} = \frac{SO_{2,\text{ein}} - SO_{2,\text{aus}}}{SO_{2,\text{ein}}} \quad (3-11)$$

Dabei ist SO<sub>2, ein</sub> die Konzentration an SO<sub>2</sub> in der Gasphase bei Eintritt des Rohgases in die Wäscherkolonne und SO<sub>2, aus</sub> die Reingas-Konzentration an SO<sub>2</sub> bei Austritt aus der Wäscherkolonne. Der Abscheidegrad beschreibt also die Differenz der SO<sub>2</sub>-Konzentration, die bei Durchlaufen der Wäscherkolonne auftritt, bezogen auf die Eintrittskonzentration im Rohgas und drückt so aus, wie viel des SO<sub>2</sub> aus der Gasphase in die Waschflüssigkeit absorbiert wurde.

Die Berechnung des CO<sub>2</sub>-Abscheidegrades erfolgt analog.

### 3.3.4 Berechnungsmodelle der Absorption

Es existieren verschiedene Berechnungsmodelle, die den Absorptionsvorgang in Gaswäschern rechnerisch annähern. Diese reichen von ersten Abschätzungen, die die Beladungen der Molenströme betrachten (Gleichgewichtsmodell) bis hin zu detaillierten Simulationsmodellen, die verschiedenste Parameter wie etwa den Einfluss der Temperatur oder des pH-Wertes oder die Packungsgeometrie miteinbeziehen. Im Folgenden sind einige dieser Berechnungsmethoden in aufsteigender Komplexität näher beschrieben.

#### 3.3.4.1 Gleichgewichtsmodell/Stoffaustauschkonzept

Mit Kenntnis der Stoffmengenströme an Gas und Waschflüssigkeit sowie der Konzentrationen der Übergangskomponente im Roh- und Reingas lässt sich mit Hilfe einer Stoffbilanz die Menge, die aus der Gasphase in die Waschflüssigkeit absorbiert wird, bestimmen. Mithilfe einer Stoffbilanz der Wäscherkolonne lässt sich errechnen, wie viel der Übergangskomponente aus dem Gasstrom in die Waschflüssigkeit absorbiert und gelöst werden kann.

Das Ergebnis der Stoffbilanz gibt folglich den theoretischen Gleichgewichts-Wert der maximal möglichen Beladung der Waschflüssigkeit mit der Übergangskomponente und dem Reaktionsprodukt bei dem gewählten Betriebspunkt wieder. Weiters ist zu erwähnen, dass mithilfe der Stoffbilanz rein auf Basis der Stoffmengenströme und den Konzentrationen in der Gasphase die Absorption in die Waschflüssigkeit betrachtet wird; weder der pH-Wert noch die Temperatur der Waschflüssigkeit, noch die Kinetik der weiteren Reaktion der Übergangskomponente oder andere Parameter, die in der Praxis Einfluss auf den Absorptionsvorgang nehmen, werden betrachtet.

Bei der Stoffbilanz werden Beladungen als Konzentrationsmaße in der Flüssigphase ( $X_{\text{ein}}$ ,  $X_{\text{aus}}$ ) und in der Gasphase ( $Y_{\text{ein}}$ ,  $Y_{\text{aus}}$ ) verwendet (siehe Abbildung 6).

Die Molenströme an Gas ( $\dot{G}_s$ ) und Waschflüssigkeit ( $L_s^1$ ) werden als konstant angenommen. Weiters werden beim Gleichgewichtsmodell alle Zustände über den gesamten Querschnitt des Apparates als konstant angenommen [31].

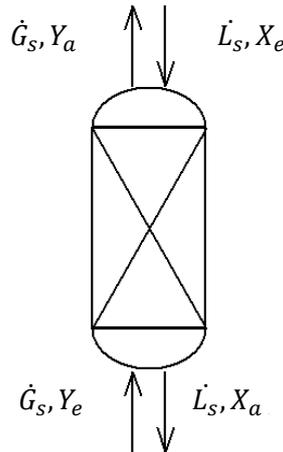


Abbildung 6: Schematische Absorption in einem Gleichgewichtsschritt

Die Bilanzgleichung für den Stofftransport im Gegenstrom lautet [32]:

$$\dot{G}_s \cdot (Y_{ein} - Y_{aus}) = \dot{L}_s \cdot (X_{aus} - X_{ein}) \quad (3-12)$$

Die maximale theoretische Beladung in der Waschflüssigkeit ergibt sich durch Umformen der Formel (3-12) zu:

$$X_{aus} = \frac{\dot{G}_s}{\dot{L}_s} \cdot (Y_{ein} - Y_{aus}) + X_{ein} \quad (3-12a)$$

Mit diesem Zusammenhang erfolgt die Bestimmung der maximalen theoretischen Beladung der austretenden Waschflüssigkeit.

### 3.3.4.2 HTU-NTU-Modell

Die Betrachtung einer idealen Trennstufe bietet sich vor allem bei der Betrachtung und Auslegung von Bodenkolonnen an, bei Packungskolonnen jedoch erfolgt die Betrachtung von Übertragungseinheiten. Das Modell basiert auf der Betrachtung des Stoffüberganges nach der Filmtheorie [33].

Die Höhe einer Füllkörperkolonne  $H$  wird ausgedrückt durch das Produkt aus der Höhe einer Übertragungseinheit  $HTU$  (height of a transfer unit) mal der Anzahl an Übertragungseinheiten  $NTU$  (number of transfer units) [34].

<sup>1</sup> L, da bei einer Absorption die Waschflüssigkeit oft auch als Lösemittel bezeichnet wird

$$H = HTU \cdot NTU \quad (3-13)$$

Die Anzahl an Übertragungseinheiten (NTU) kann als Triebkraftintegral angesehen werden (vergleiche (3-14)). Mit Annahme der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes und dass die Reaktion direkt an der Phasengrenzfläche stattfindet, kann der NTU über den Logarithmus des Verhältnisses der ein- zur austretenden Konzentration der Übertragungskomponente, wie in Gleichung (3-15) angegeben, berechnet werden.

$$NTU = \int_{c_{out}}^{c_{in}} \frac{dc_i}{c_i - c_i^*} \quad (3-14)$$

$$NTU = \ln\left(\frac{c_{in}}{c_{out}}\right) \quad (3-15)$$

Die Höhe einer Übertragungseinheit (HTU) ist ein Maß für die Wirksamkeit einer Übertragungseinheit. Als solches enthält es den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{OG}a_{eff}$ , dividiert durch die Gasgeschwindigkeit  $u_G$ . Je effizienter der Stoffübergang (d.h. je größer  $\beta_{OG}a_{eff}$ ), desto kleiner ist die Höhe einer Übertragungseinheit.

$$HTU = \frac{u_G}{\beta_{OG}a_{eff}} \quad (3-16)$$

Der HTU nimmt zudem auch ab, falls der Volumenstrom der Gasphase verringert wird oder die spezifische Phasengrenzfläche vergrößert wird [33].

### 3.3.4.3 Weiterführende Modellierungsansätze

Für die rechnerische Modellierung von Absorptionsprozessen und weiterführend der Dimensionierung von Kolonnen finden in der Praxis über die beiden genannten Methoden hinaus komplexe Modellansätze Anwendung. Diese erlauben eine detaillierte Berechnung, indem eine Vielzahl an Parametern miteinbezogen. Die Stofftransportvorgänge werden zudem phänomenologischer beschrieben, es erfolgt etwa eine genauere Betrachtung des Reaktionsmechanismus und der Speziesverteilung im Flüssigkeitsfilm. Zusätzlich werden bei weiterführenden Modellierungsansätzen Wärmebilanzen im Bilanzraum berücksichtigt [35–37].

### 3.4 Kolonnenpackungen und Charakterisierung

In der Kontaktzone eines Gaswäscher werden verschiedene Arten von Einbauten verwendet, die zu einem optimalen Phasenkontakt sowie einer Vergrößerung der effektiven Stoffaustauschfläche (zwischen dem Gasstrom und der Waschflüssigkeit) beitragen. Diese Eigenschaften werden durch Verwirbelung erreicht, wobei der Strömungswiderstand gleichzeitig so gering wie möglich gehalten werden soll [38].

Weit verbreitet ist die Verwendung von strukturierten Packungen, Füllköpern oder Böden.

Unter Stoffaustauschböden werden waagrechte Einbauten verstanden, die in bestimmten Abständen innerhalb des Stoffaustauschapparates montiert sind. Eine herabrieselnde Waschflüssigkeit steht als Flüssigkeitsschicht auf den Austauschböden und wird durch Öffnungen mit Gas durchströmt, sodass sich eine intensiv bewegte Sprudelschicht bildet, in der der Stoff- oder Wärmeaustausch stattfindet. Sie werden vorwiegend in Prozessen zur thermischen Trennung von Stoffsystemen (Rektifikation), zu zur Durchführung von Extraktionsvorgängen oder zu Abscheidung von Stoffen aus einem Produktstrom angewandt.

Füllkörper sind unstrukturierte Einbauten, die in der Kontaktstrecke einer Wäscherkolonne lose als Schüttung auf Tragrosten vorliegen. Die Anwendung von Füllköpern erfolgt hauptsächlich in der biologischen Abwasserausbereitung und in der chemischen Industrie unter anderem in Trennsäulen / Rektifikationskolonnen. Bedingt durch die zahlreichen Anwendungsgebiete, gibt es eine Vielzahl von Füllkörperformen. Meist werden Füllkörper in der Form von Hohlzylindern (sogenannten Ringen), aber auch in Sattel- oder Kugelform ausgewählt [38]. Füllkörper können sowohl aus regellosen Schüttungen bestehen, oder aus geordneten (gesetzten) Schüttfüllköpern.

Strukturierte Packungen sind das Resultat der Weiterentwicklung und Optimierung bekannter Füllkörperschüttungen. Dabei handelt es sich um speziell entworfene Behältereinbauten, die vor allem in Absorptionskolonnen und bei Destillationsprozessen Anwendung finden. Strukturierte Packungen werden aus dünnen, gewellten oder gelochten Metallplatten oder aus Drahtnetzen hergestellt, können aber bei einigen Anwendungsfällen und niederen Temperaturen bis etwa 100 °C auch aus Kunststoff bestehen.

Da strukturierte Packungen für jeden Anwendungsfall spezifisch entworfen werden, kann unter Einbezug des geplanten Betriebspunktes, der Verschmutzungsneigung, der Korrosivität der Medien oder der gewünschten Kapazität eine Prozessdurchführung mit optimalem Austausch zwischen den Phasen bei minimalem Druckverlust gewährleistet werden. Durch Anpassung der Ein- und Austrittskanäle, unterschiedliche Kanalneigungen oder Unterstrukturen werden die Geometrien der strukturierten Packungen ideal auf den Prozess abgestimmt [39].

### 3.4.1 Stofftransport in Kolonnenpackungen nach VDI 2761

Auf Basis des zuvor beschriebenen HTU-NTU-Modells kann aus den Gleichungen (3-14) bis (3-16) der volumetrische Stoffdurchgangskoeffizient bestimmt werden:

$$H = HTU \cdot NTU = \frac{u_G}{\beta_{OG} a_{eff}} \cdot \ln\left(\frac{c_{in}}{c_{out}}\right) \quad (3-17)$$

Bei bekannter Packungshöhe  $H$  kann aus Zusammenhang (3-17) der Stoffdurchgangskoeffizient  $\beta_{OG} a_{eff}$  ermittelt werden. Der Stoffdurchgangskoeffizient stellt den Gesamtwiderstand des Phasenübertritts der Übergangskomponente dar.

$$\beta_{OG} a_{eff} = \frac{u_G}{H} \cdot \ln\left(\frac{c_{in}}{c_{out}}\right) \quad (3-18)$$

Zur voneinander unabhängigen Bestimmung des gas- und flüssigseitigen Stofftransportwiderstandes werden in der VDI-Richtlinie 2761 spezielle Absorptionssysteme – sog. Testsysteme – vorgeschlagen, bei denen einer der Phasenwiderstände (d.h. entweder der gas- oder flüssigkeitsseitige Übergang) vernachlässigbar ist. Dadurch können phasenspezifische Stoffübergangskoeffizienten und die effektive Phasengrenzfläche mithilfe dreier solcher Testsysteme bestimmt werden.

In Tabelle 3 sind vier ausgewählte Testsysteme aus VDI 2761 wiedergegeben. Mit den ersten drei Systemen erfolgt die Ermittlung der effektiven Phasengrenzfläche  $a_{eff}$  sowie die unabhängige Bestimmung der phasenspezifischen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_L a_{eff}$  und  $\beta_G a_{eff}$ . Das vierte Testsystem stellt ein Kontrollsystem dar, mit dem ergänzend der Gesamtwiderstand des Stoffüberganges ermittelt werden kann. Diese Stoffsysteme zur Packungscharakterisierung bestehen jeweils aus einem Trägergas, einer Waschflüssigkeit und einer Übergangskomponente.

Tabelle 3: Übersicht der Stoffsysteme zur Bestimmung der Stofftransportparameter

Testsystem	Parameter	Trägergas	Flüssigkeit	Übergangskomponente	
1	$a_{eff}$	Luft	NaOH + H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	[40–42]
2	$\beta_L a_{eff}$	Luft	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	[43, 44]
3	$\beta_G a_{eff}$	Luft	NaOH + H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	[45, 46]
4	$\beta_{OG} a_{eff}$	Luft	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	[44, 45]

Mit System 1 wird die effektive Phasengrenzfläche  $a_{eff}$  mittels Absorption der Übergangskomponente CO<sub>2</sub> aus Luft in eine wässrige NaOH-Lösung bestimmt [40–42]. Bei diesem Testsystem ist der Stofftransport beinahe ausschließlich von der Phasengrenzfläche abhängig.

Mithilfe von System 2 erfolgt die Bestimmung des flüssigseitigen volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_L a_{eff}$ . Bei Verwendung dieses Systems ist  $\text{CO}_2$  aus Luft in Wasser physikalisch zu absorbieren oder mittels Luft aus Wasser zu desorbieren [43, 44].

Die Bestimmung von  $\beta_G a_{eff}$  erfolgt mithilfe von System 3, bei dem eine Chemisorption von  $\text{SO}_2$  in wässrige  $\text{NaOH}$  durchgeführt wird [45, 46]. Aufgrund der augenblicklich auftretenden Reaktion kann die Konzentration der Übergangskomponente an der Grenzfläche und in der Flüssigkeit vernachlässigt werden.

Es besteht des Weiteren die Möglichkeit, ein viertes System ergänzend anzuwenden. Dieses Testsystem 4 dient als Kontrollsystem zur Überprüfung der mit System 1 bis System 3 bestimmten Parameter und wird zur Bestimmung des volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten empfohlen. Dabei erfolgt die physikalische Absorption von  $\text{NH}_3$  aus Luft in Wasser [44, 45]. System 4 kann wahlweise System 3 ersetzen, wobei aus dem bestimmten Stoffdurchgangskoeffizienten  $\beta_{OG} a_{eff}$  mithilfe des mit System 2 bestimmten flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_L a_{eff}$  auf den gasseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten  $\beta_G a_{eff}$  rückgerechnet wird.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Versuchsstände

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Versuchsstände verwendet, ein Gaswäscher im Labormaßstab und eine Pilotanlage (DN 450).

An der Gaswäscher-Kolonne im Labormaßstab erfolgt die Charakterisierung des Schwefeldioxid-Abscheidegrades von der Zusammensetzung der Waschflüssigkeit. Der Vorteil dieser Kolonne besteht in dem einfachen Aufbau und der daraus resultierenden wenig zeitintensiven Einstellung des Gas- und Flüssigkeitsdurchflusses. Weiters weist die klein dimensionierte Kolonne nur einen geringen Betriebsmittelverbrauch auf. Aufgrund der geringen Größe kann sich jedoch kein Gleichgewicht einstellen, es können daher aus den Messergebnissen daher lediglich Trends abgeleitet werden.

An der Pilotanlage werden Versuche zur Packungscharakterisierung durchgeführt. Im Zuge dessen wird  $\text{CO}_2$  bei verschiedene Betriebspunkten in Natronlauge absorbiert. Ein besonderes Augenmerk wird bei dieser Versuchsreihe auf die Gasanalytik gelegt.

#### 4.1.1 Wäscherkolonne im Labormaßstab

Die Versuche zur Charakterisierung des Schwefeldioxid-Abscheidegrades in Abhängigkeit der Alkalinität und Salinität wurden an einer Kolonne im Labormaßstab durchgeführt.

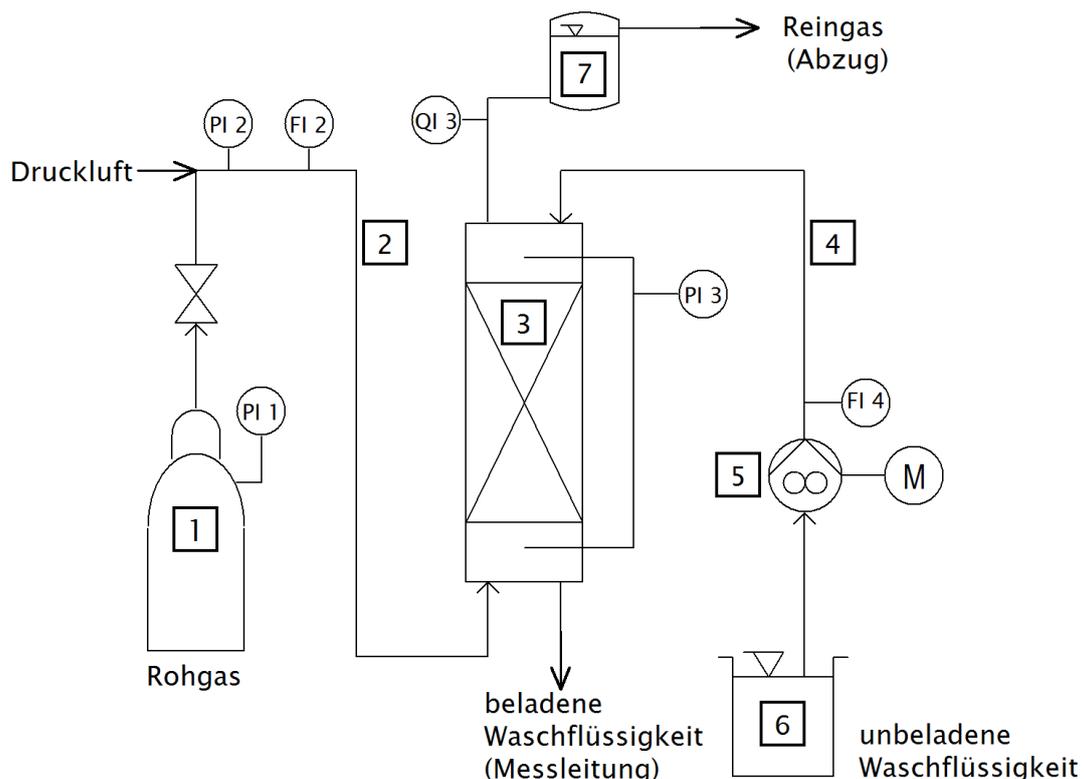


Abbildung 7: Aufbau der Kolonne im Labormaßstab

Tabelle 4: Komponenten des Messaufbaus an der Kolonne im Labormaßstab

Komponente	Beschreibung
1	Druckgasflasche der Firma Linde, gefüllt mit N <sub>2</sub> beladen mit ≈ 1000 ppm SO <sub>2</sub>
PI 1	Druckanzeige der Gasflasche
2	Gasleitung
PI 2	Druckanzeige in der Gasleitung
FI 2	Durchfluss-Anzeige der Gasleitung (Schwebekörper)
3	Wäscherkolonne
PI 3	Anzeige der Druckdifferenz über den Wäscher
QI 3	Anzeige der SO <sub>2</sub> -Konzentration im Abgas (NDIR AEL3020 der Firma ABB)
4	Waschwasser-Leitung
FI 4	Durchfluss-Anzeige in der Waschwasser-Leitung
5	Zahnradpumpe PD 5230 der Firma Heidolph
6	Behältnis mit unbeladenem Waschwasser
7	Kolben gefüllt mit NaOH zur Neutralisation des restlichen SO <sub>2</sub> im Reingas

Der Aufbau der Wäscherkolonne im Labormaßstab ist in Abbildung 7 dargestellt und die Komponenten sind in Tabelle 4 erläutert. Der gesamte Versuchsaufbau befindet sich aus Sicherheitsgründen, um die etwaige Exposition durch giftiges SO<sub>2</sub> zu mindern, in einem 2 x 2,5 m großen Laborabzug.

Auf der linken Seite der Skizze ist eine Druckgasflasche (1) abgebildet, die mit Stickstoff (beladen mit ≈ 1000 ppm SO<sub>2</sub>) gefüllt ist. Die genaue Konzentration ist auf jeder Druckgasflasche vom Hersteller Firma Linde vermerkt, wird aber zusätzlich stichprobenartig während der Messreihen überprüft. Sie ist im Abzug mit einer Kette gegen Umfallen gesichert. Die Gasflasche verfügt am Auslassventil über eine Druckanzeige, die den Druck, der in der Gasflasche herrscht, und damit den „Füllstand“ anzeigt (PI 1). Das Auslassventil verfügt über einen Druckminderer, mit dem der Druck zwischen 0 und 20 bar eingestellt werden kann und somit der Volumenstrom des Rohgases reguliert wird.

Die Gasleitung kann neben Gas aus der Druckgasflasche auch mit Druckluft aus der Druckluftleitung des Labors gefüllt werden. Die Druckluft wird hauptsächlich verwendet, wenn die Kolonne gespült werden soll oder der Flüssigkeitsdurchfluss eingestellt werden soll. Das Einstellen und Spülen dauert einige Minuten; dies mit Druckluft zu tun, hat sicherheitstechnische Gründe, da beim Einstellen der Abzug offensteht und SO<sub>2</sub> giftig ist. Ein weiterer Grund ist, dass so weniger Gas aus der Druckgasflasche verbraucht wird. Die Vorgehensweise bei Verwendung der Druckluft ist gleich wie bei Verwendung von Gas aus einer Druckgasflasche, der einzige Unterschied besteht beim Einstellen, das über ein Gasventil einer Druckluftleitung erfolgt und nicht über einen Druckminderer einer Druckgasflasche.

Zum Einstellen des Rohgasstromes gibt es in der Gasleitung eine Druckanzeige (PI 2) und einen Schwebekörper-Durchflussmesser zur Messung des Durchflusses (FI 2). Sobald für

eine bevorstehende Messung die Einstellung des Betriebspunktes mit Druckluft erfolgt ist, wird mit einem Ventil wieder auf die SO<sub>2</sub>-Druckgasflasche umgeschaltet.

Das zentrale Bauteil der Anlage stellt die Wäscherkolonne (3) dar. Sie besteht aus einem zylindrischen Glasrohr mit etwa 20 cm Durchmesser, das mit 5x5x5 mm Raschig Hohlzylindern mit 1 mm Wandstärke gefüllt ist. Damit die Anlage vor Schäden durch Korrosion geschützt ist, wurde als Material für Kolonne und Schüttung Glas gewählt. Die Hohlzylinder der Schüttung liegen auf einem Rost auf, dessen Maschenweite so gewählt ist, dass die Schüttung an ihrem Platz fixiert ist, aber dem Gasstrom kein zusätzlicher Druckverlust entgegengebracht wird.

Der Rohgasstrom wird an der Unterseite der Kolonne eingeleitet, durchläuft vertikal von unten nach oben die Kolonne samt Schüttung und tritt am Kopf als Reingas wieder aus. Bei Austritt aus der Kolonne wird nach erfolgter Teilstromentnahme mittels eines NDIR die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom gemessen (QI 3). Da das Reingas nach Durchströmen der Waschkolonne noch einen geringen SO<sub>2</sub>-Gehalt aufweist, wird es zum Zweck der Neutralisation durch einen Kolben (7), der mit 2,0 M NaOH gefüllt ist, geleitet.

Die Druckdifferenz des Gasstromes beim Durchströmen der Füllkörper-Schüttung wird mittels eines U-Rohr Manometers bestimmt (PI 3). Es können Druckschwankungen des Gasstromes bis zu  $\pm 30$  mbar erfasst werden.

Auf der rechten Seite der Skizze ist die Vorrichtung zur Förderung des Waschwassers ersichtlich. Das Waschwasser (6) wird mit einer Zahnradpumpe (Fa. Heidolph, 5) in die Förderleitung (4) gedrückt, wobei der Durchfluss (FI 4) mithilfe der Pumpendrehzahl eingestellt wird.

Die Förderleitung endet am Kopf der Wäscherkolonne. Dort wird die Waschflüssigkeit eingebracht und rieselt über die Füllkörper im Gegenstrom zum Gasstrom herab und absorbiert Schwefeldioxid aus dem Rohgas. Am Sumpf der Wäscherkolonne gelangt das Waschwasser in die Messleitung, aus der die Probenahme für die folgende Analytik erfolgt.

Die Leitungen des Messaufbaus sind als Silikonschläuche ausgeführt. Dieses Material eignet sich nicht nur wegen seiner guten Temperatur- und Alterungsbeständigkeit, sondern vor allem wegen des hohen Reinheitsgrades und der Standhaftigkeit gegen mechanische Belastung.

### 4.1.2 Pilotanlage zur Packungscharakterisierung

Die Pilotanlage funktioniert im Wesentlichen analog der Laborkolonnen bzw. umgekehrt. Einen Unterschied im Messaufbau stellt das Vorhandensein einer zusätzlichen vorgeschalteten Kolonne zur Sättigung des Rohgases mit Feuchtigkeit dar. Durch diese Sättigung können in der nachfolgenden Kolonne, die der eigentlichen Gaswäsche dient, konstante Bedingungen gewährleistet werden.

Die Pilotanlage zur Charakterisierung von Packungen ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Kolonne mit 600 mm Innendurchmesser, die links auf der Abbildung dargestellt ist (Sättigungskolonnen), dient zur Sättigung der angesaugten Umgebungsluft mit Feuchtigkeit. Motivation hierfür ist wie erwähnt, dass die Luft beim Durchlaufen der zweiten Kolonne der für die im Zuge dieser Arbeit verwendeten 1,0 M NaOH-Waschflüssigkeit kein Wasser entzieht soll. Dies würde die Konzentration der Natronlauge in der Waschflüssigkeit erhöhen und zu Schwierigkeiten bei der Auswertung führen.

Nach Durchlaufen der Sättigungskolonnen erfolgt fallweise eine Zudosierung von Gasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ; vgl. Tabelle 3). Aufgrund der Größe der Versuchsanlage und des daraus resultierenden großen Gasstromes findet die Zudosierung der Gase aus Gasflaschen mit Reingasen statt. Dieser Schritt der Zudosierung von Gasen wird bei den Vorversuchen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, allerdings übersprungen, da die Methodik und der Versuchsaufbau mit atmosphärischen Kohlenstoffdioxid getestet werden.

Aus Sicherheitsgründen erfolgt die Aufbewahrung der Druckgasflaschen in einem zwangsbelüfteten Gasschrank. Somit wird beim etwaigen Austritt eines konzentrierten Gases dieses kontrolliert abgeleitet.

Die zweite Kolonne (Messkolonne) mit 450 mm Querschnitt ist rechts abgebildet. Der Gasstrom durchläuft die Kolonne im Gegenstrom zur herabrieselnden Waschflüssigkeit, wobei vor und nach der Schüttung jeweils die Gaskonzentration mithilfe eines FTIR-Spektrometers ermittelt und aufgezeichnet wird.

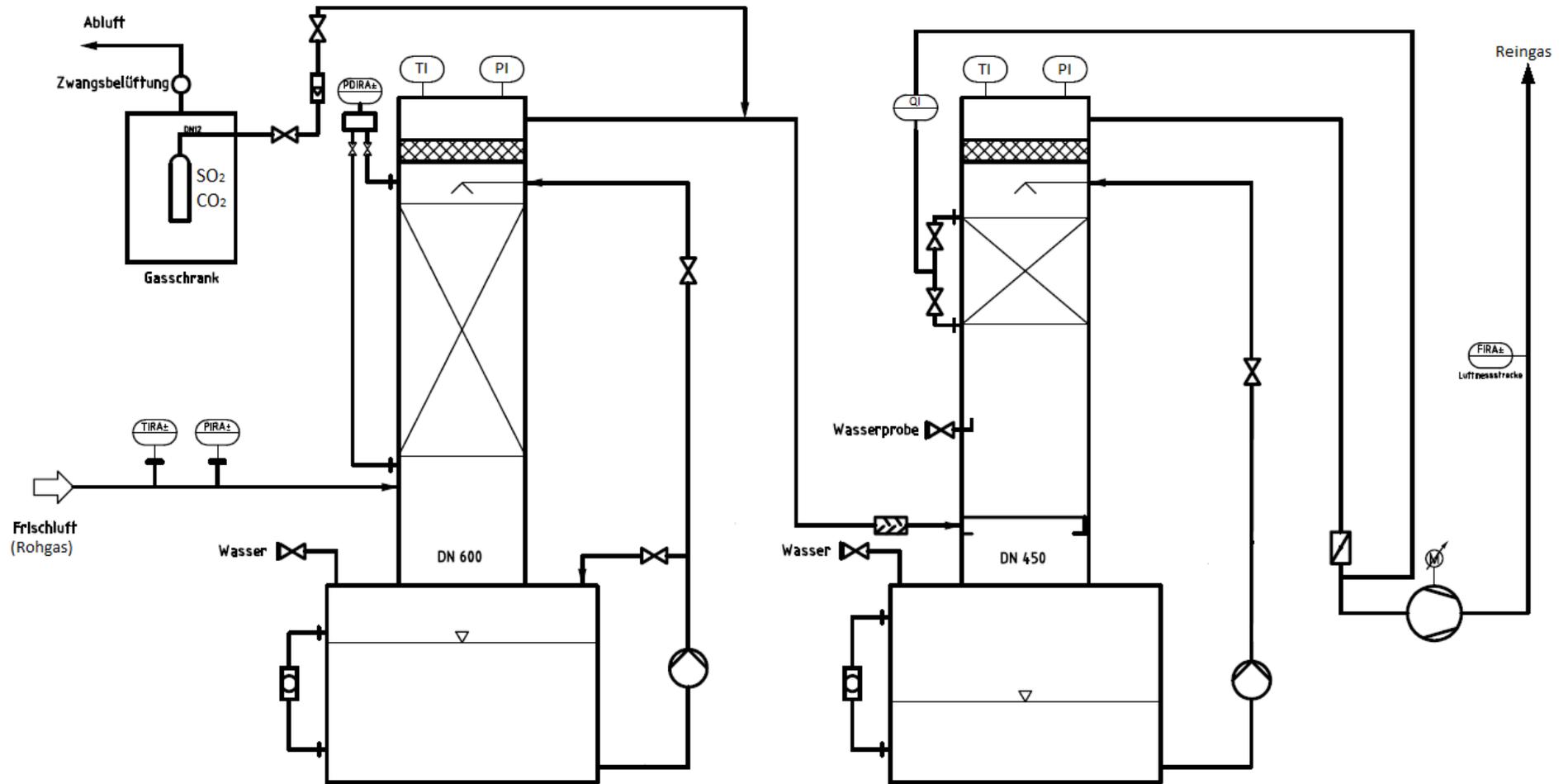


Abbildung 8: Messaufbau der Pilotanlage zur Packungscharakterisierung

## 4.2 Analytik

Um dem Abscheidegrad des Schwefeldioxids ins Waschwasser bei Durchlaufen der Wäscherkolonne quantitativ zu bestimmen, werden Analysen an der Flüssig- und Gasphase jeweils vor und nach Durchlaufen der Wäscherkolonne durchgeführt.

Bei den Versuchen an der Kolonne im Labormaßstab werden die Analysen der Gasphase mithilfe eines NDIR (Nichtdispersiver Infrarot Sensor) durchgeführt. Dabei werden die Konzentrationen an SO<sub>2</sub> im Roh- und Reingas in ppm gemessen.

Die Analyse der Waschflüssigkeit der Wäscherkolonne im Labormaßstab erfolgt jeweils vor und nach der Gaswäsche. Von der Flüssigphase (Waschflüssigkeit) werden vor Durchlaufen der Wäscherkolonne pH-Wert, Temperatur und Alkalinität bestimmt. Nach erfolgtem Absorptionsversuch wird die Waschflüssigkeit nochmals analysiert; diesmal wird zusätzlich zum pH-Wert, der Temperatur und der Alkalinität auch die Sulfit-Konzentration mithilfe eines Photometers bestimmt.

Die Gaskonzentrations-Messungen an der Pilotanlage erfolgt durch ein FTIR-Spektrometer. Die Gaskonzentration wird wieder jeweils im Roh- und im Reingas gemessen.

Die Analyse der flüssigen Phase mittels pH-Messung in der Pilotanlage erfolgt kontinuierlich durch eine in der Zuleitung eingebaute pH-Elektrode.

### 4.2.1 Gasanalytik: NDIR und FTIR

Die Messung der Schwefeldioxid-Konzentration der Gasphase im Zuge der Durchführung der Messreihen an der Kolonne im Labormaßstab erfolgt durch einen NDIR-Gasanalysator (Typs AEL3020, Fa. ABB). Ein nichtdispersiver Infrarot-Gasanalysator (NDIR) nutzt das Prinzip der materialspezifischen Absorptionsstärke von Gasen. Die Identifizierung der Gase sowie die Messung der jeweiligen Konzentrationen basiert dabei auf der nichtdispersiven Absorptionsspektroskopie von infrarotem Licht. Da bei nichtdispersiven Verfahren keine feingliedrige spektrale Zerlegung erfolgt, werden mit Interferenzfiltern gasartenspezifische Wellenlängenbereiche entfernt [47].

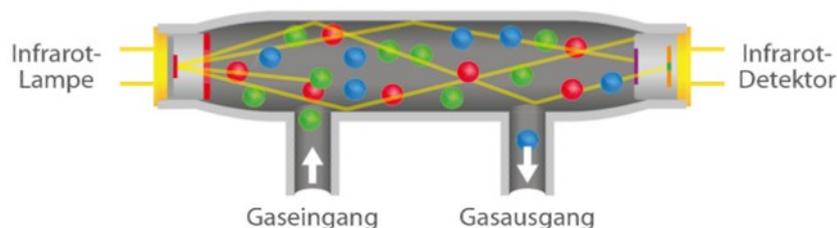


Abbildung 9: Prinzipieller Aufbau eines NDIR-Gasanalysators [47]

Der Aufbau, wie in Abbildung 9 ersichtlich, besteht aus einer Infrarotlampe, die nichtdispersives Infrarotlicht emittiert, einem Gaseingang und Ausgang sowie einem Infrarotdetektor. Das eingeleitete Gas absorbiert die Infrarotstrahlung durch intramolekulare Schwingung. Der Infrarotdetektor misst die Transmission des zu messenden Gasgemisches. Je geringer das empfangene Signal am Detektor, desto höher ist die Konzentration der zu quantifizierenden/messenden Komponente [47].

Bei den Versuchen an der Pilotanlage zur Packungscharakterisierung erfolgt die Bestimmung der Gaskonzentration im Roh- und Reingas mithilfe eines Fouriers-Transformation-Infrarotspektrometers (FTIR-Spektrometer; DX4000, Fa. Gaset). Bei der Messung mit einem FTIR-Spektrometer wird das Spektrum durch eine Transformation eines gemessenen Interferogramms berechnet.

Ein FTIR-Spektrometer besteht aus einer Strahlungsquelle, einem Strahlengang, einem Interferometer, Strahlungsdetektor und einem Rechner. Die Strahlungsquelle stellt ein schwarzer erhitzter Körper dar. Die abgegebene Strahlung wird durch einen Strahlenteiler in zwei Einzelstrahlen geteilt. Einer dieser beiden Strahlen wird auf einen festen Spiegel gelenkt und reflektiert, der andere auf einen schwenkbaren Spiegel. Danach werden beide Strahlen wieder zusammengeführt, wobei sie aufgrund der verschiedenen Weglänge interferieren. Das Interferogramm wird anschließend durch den Rechner über eine Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt [48].

#### 4.2.2 Photometrische Bestimmung der Sulfit-Konzentration

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Sulfit-Konzentration analytisch zu bestimmen. Neben der Iodometrie und Ionenchromatographie findet die Methode der *Photometrie* mit vorhergehender Komplexbildung weit verbreitete Anwendung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird zur Durchführung von Messungen von Sulfit-Konzentrationen ein Spektralphotometer (photoLab 7600 UV-VIS, Fa. WTW) verwendet.

Die photometrische Bestimmung der Sulfit-Konzentration erfolgt nach dem Prinzip der *Extinktionsmessung*, bei der sich eine vorbereitete Lösung je nach zugegebener Sulfit-Menge durch Komplexbildung verfärbt, nach einem bestimmten Zeitraum ein Lichtstrahl durchgeleitet und die Absorption (= Extinktion des Lichtes) gemessen und auf diese Weise die Sulfit-Konzentration der Probe bestimmt wird [49].

Die Photometrie zählt zu den Relativverfahren, d.h. es wird mithilfe einer vorhergehend erstellten Kalibrierkurve auf die tatsächlich vorliegende Konzentration an Sulfit rückgerechnet [49].

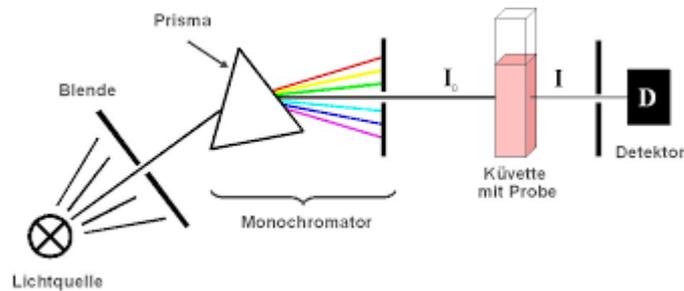


Abbildung 10: Prinzipieller Aufbau eines Photometers [50]

In Abbildung 10 ist das Funktionsprinzip eines Photometers dargestellt. Die Lichtquelle ist in der Regel eine Halogenlampe, die polychromatisches Licht aussendet, welches mit einem Prisma und einem Monochromator in einen monochromatischen Strahl mit einstellbarer Wellenlänge zerlegt wird. Der Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  tritt durch die Küvette mit der Probe, wobei ein Teil des Lichts absorbiert wird und die austretende Intensität  $I$  von Detektor gemessen wird [49].

Das Messprinzip basiert auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz (4-1), welches die Absorption von Licht bei Durchtritt durch ein Medium beschreibt. Im Photometer wird Licht durch eine Küvette der Breite  $d$  geleitet. Diese ist gefüllt mit Probe mit dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ . Das Licht tritt mit der Intensität  $I_0$  in die Küvette ein und tritt mit einer verringerten Intensität  $I$  wieder aus [50].

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4-1)$$

Das Photometer misst nun die Intensität des einfallenden und des austretenden Lichtes, woraus sich der Wert der Extinktion  $E$  bestimmen lässt. Die Extinktion gibt also an, wie stark das Licht beim Durchgang durch ein Medium abgeschwächt wird. Laut dem Lambert-Beer'schen Gesetz (4-1) existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Extinktion  $E$  und der vorliegenden Konzentration  $c$  in der Lösung. Diese Korrelation wird sich bei der Bestimmung der Sulfit-Konzentration mit einem Photometer zunutze gemacht [50].

Nach Durchlaufen der Waschkolonne im Labormaßstab liegt  $\text{SO}_2$  in der Waschflüssigkeit gelöst als Sulfit und Hydrogensulfit vor. Ein Teil des Sulfits, das in der entnommenen Probe der Waschflüssigkeit enthalten ist, reagiert in Kontakt mit Sauerstoff zu Sulfat. Die durch die Gleichung



wiedergegebene irreversible Reaktion von Sulfit zu Sulfat scheint als Bruttoreaktion angeschrieben zwar sehr einfach, sie verläuft jedoch über einen komplizierten Mechanismus, der bisher nicht vollständig aufgeklärt wurde [51].

Um eine Oxidation des Sulfits und somit eine Verfälschung des Messergebnisses zu verhindern, wird die Probe zum Zweck der Stabilisation des Sulfits augenblicklich nach der Probenahme in DTNB (5,5'-Dithiobis-2-nitro-benzoesäure)-Lösung und Essigsäure-Acetat-Puffer überführt.

Mit DTNB reagiert die Probe unter Freisetzung von  $\text{TNB}^-$  (2-nitro-5-thiobenzoat) welches in basischen und neutralen Lösungen weiter zu  $\text{TNB}^{2-}$  reagiert.  $\text{TNB}^{2-}$ , das bei Reaktion des DTNB mit Sulfid gebildet wird, ist als gelb-grüne Färbung wahrnehmbar. Der Grund dafür ist, dass die entstandene Lösung besonders die Komplementärfarbe violett absorbiert, deren Wellenlängenbereich bei 400 – 440 nm liegt. Die gewählte Wellenlänge für die Messung der Sulfid-Konzentration ist 430 nm [52]. Wenn sich DTNB/Puffer-Lösung vollständig verfärbt hat, kann die Extinktion bestimmt werden.

Der Essigsäure-Acetat-Puffer ist ein Puffersystem, das aus Essigsäure und Natriumacetat hergestellt wird. Bei Zugabe von geringen Stoffmengen an Hydroxid ( $\text{OH}^-$ )- oder Oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )-Ionen ändert sich der pH-Wert nur geringfügig [49]. Mithilfe des Essigsäure-Acetat-Puffers wird die Lösung in der Küvette auf pH 5,5 eingestellt, da in diesem Bereich die optische Aktivität des DTNB-Komplexes am höchsten ist [52].

#### 4.2.2.1 Vorbereitung der Chemikalien

Für die Herstellung der *DTNB-Lösung* werden 0,031 g DTNB mit einer Feinwaage eingewogen, in einen 250 ml Maßkolben überführt und anschließend in destilliertem Wasser gelöst. Die DTNB-Lösung ist am Vortag der Messung herzustellen, da es sich erst nach einigen Stunden vollständig löst.

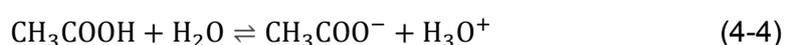
Die DTNB-Lösung ist vorsichtshalber einmal pro Woche neu herzustellen, da Vorversuche gezeigt haben, dass nach einigen Tagen die Reaktion mit den Sulfid-Ionen langsamer erfolgt. Infolgedessen würde bei DTNB, das nicht frisch hergestellt wird, nicht der komplette Sulfid-Gehalt stabilisiert, da in diesem Zeitraum ein Teil zu Sulfat weiter reagiert.

Die Herstellung des *Essigsäure-Acetat-Puffers* erfolgt aus Essigsäure und Natriumacetat. Die benötigten Mengen an Essigsäure und Natriumacetat ergeben sich aus dem gewünschten pH-Wert der Puffer-Lösung. Dieser lässt sich mit der Henderson-Hasselbach-Gleichung berechnen. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Lage des Gleichgewichtes einer Säure-Base-Reaktion.

Für die allgemeine Säure-Base-Reaktion



und für den spezifischen Fall des Essigsäure-Acetat-Gleichgewichtes



mit  $\text{pK}_s = 4,75$  [53] ergibt sich die *Henderson-Hasselbach-Gleichung* zu [54]:

$$\text{pH} = \text{pK}_s - \log_{10} \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad (4-5)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_s - \log_{10} \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad (4-6)$$

Da ein pH-Wert von 5,5 eingestellt werden soll, weil dort die optische Aktivität von DTNB und dessen Reaktionsprodukten am höchsten ist [52], wird die Henderson-Hasselbach-Gleichung des Essigsäure-Acetat-Gleichgewichtes (4-6) auf das Verhältnis der Konzentrationen umgeformt:

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 10^{(\text{pK}_s - \text{pH})} \quad (4-6)$$
$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 10^{(4,75 - 5,5)} \approx 0,1778$$

Um einen Liter des Essigsäure-Acetat-Puffers herzustellen, wird eine Lösung hergestellt, bei dem beide Konzentrationen in diesem Verhältnis vorliegen. Bei der Analyse im Rahmen dieser Arbeit wird ein Puffer verwendet, der durch Lösen von 46,13 g Natriumacetat (wasserfrei) in 0,1 M Essigsäure hergestellt wird. Die richtige Zusammensetzung des Essigsäure-Acetat-Puffers kann über Kontrolle des eingestellten pH-Wertes mit einer pH-Elektrode geprüft werden.

#### 4.2.2.2 Durchführung der Analyse

Mit einer Maßpipette werden je 2 ml DTNB-Lösung und 2 ml des Acetat-Puffers in eine Küvette überführt und durch Schwenken homogenisiert. Dann wird in jede Küvette mit vorgelegter DTNB/Puffer-Lösung 100 µl an Probe überführt<sup>1</sup>. Die Lösung in der Küvette wird anschließend abermals durch Schwenken homogenisiert.

Die Probe nimmt eine gelbe Farbe an. Nach 25 Minuten erfolgt die Messung der Extinktion mittels Photometer. Dazu wird das Photometer auf eine Wellenlänge von 430 nm eingestellt und ein „Zero Blank“ (= Küvette, die nur mit destilliertem Wasser gefüllt ist) als Nullwert eingegeben.

Danach wird mit einer zuvor zu bestimmenden Kalibrationsgeraden (siehe nachstehendes Kapitel 4.2.2.3) aus der gemessenen Extinktion die Sulfit-Konzentration bestimmt.

---

<sup>1</sup> Es ist auf eine Abweichung Unterschied beim Durchführen des Vorversuches (siehe Kapitel 4.2.2.3) zu achten, bei dem aufgrund der höheren Sulfit-Konzentrationen nur 10 ml der Probe in die Küvette überführt werden.

Nach der Messung wird der Inhalt der Küvetten entsorgt. Bei der anschließenden Reinigung der Küvetten ist speziell darauf zu achten, dass diese auch außen sauber sind, da sonst bei der nächsten Messung der Extinktion der gemessene Wert verfälscht wird.

Für jeden Messpunkt wird eine Dreifachbestimmung empfohlen.

#### **4.2.2.3 Vorversuch zur photometrischen Bestimmung der Sulfit-Konzentration**

Eine wichtige Fragestellung, die im Rahmen von Vorversuchen beantwortet wurde, ist, ob der Zeitpunkt der Extinktionsmessung, nachdem die Probe in der DTNB/Puffer-Lösung stabilisiert wurde, einen Einfluss auf den Messwert hat. Der Grund für diese Vermutung liegt darin, dass sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit der Komplexbildung zwischen Sulfit und DTNB unbekannt ist, als auch die Stabilität des gebildeten Komplexes, der für die gelbe Farbe verantwortlich ist und somit die Grundlage für die Bestimmungsmethode darstellt.

Um diesen zeitlichen Verlauf zu untersuchen, wurde die Extinktion nach Überführen der Probe in die DTNB/Puffer-Lösung für unterschiedliche Proben bekannter Zusammensetzung im Abstand von je 5 Minuten 30 Minuten lang gemessen, wodurch sich ein Verlauf nach Abbildung 11 ergibt. Der Verlauf der gemessenen Extinktionen über die Zeit ist bei allen untersuchten Sulfit-Konzentrationen bei der Messung im Zeitraum von 15 bis 30 Minuten abgeflacht, daher wird zur Bestimmung des Sulfit-Gehaltes ein Zeitraum von 25 Minuten gewählt.

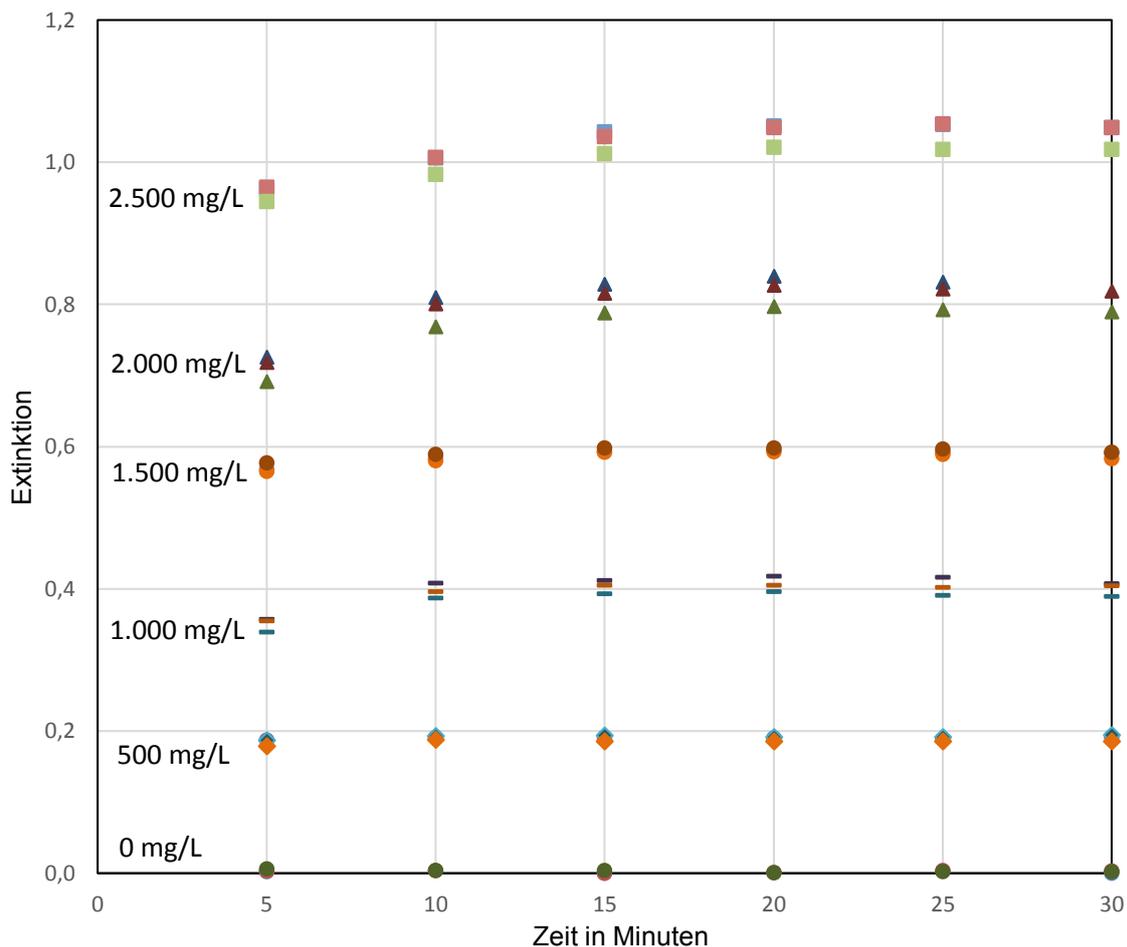


Abbildung 11: Verlauf der Extinktionen von Proben mit verschiedenen Sulfite-Konzentrationen

Vor Beginn der Messungen an der Kolonne im Labormaßstab erfolgt die Erstellung einer *Kalibrationsgerade*. Anhand dieser wird bei den folgenden Messreihen an der Kolonne von der gemessenen Extinktion auf die Konzentration an Sulfite-Ionen rückgerechnet. Zur Erstellung der Kalibrationsgerade wird eine Flüssigphase, die jener bei den späteren Absorptionsversuchen ähnlich ist, hergestellt. So können die Messwerte der Extinktion des Vorversuches und die Messwerte der Extinktion der Absorptionsversuche in der Wäscherkolonne verglichen werden und die Sulfite-Konzentrationen bestimmt werden.

Die Herstellung der Waschflüssigkeit geschieht durch Lösen von 35 g Instant Ocean (Details in Kapitel 4.3) pro Liter destilliertem Wasser und anschließendem Ansäuern jener Salz-Lösung mit 1,0 M Salzsäure auf pH 4,4.

Für die Erstellung der Kalibrationsgerade werden Lösungen verschiedener Sulfite-Konzentrationen hergestellt. Die niedrigste Konzentration ist 0 mg/l (reine Waschflüssigkeit, entspricht dem Referenzwert/Blindwert) und steigt von Probe zu Probe in 500 mg/l-Schritten, bis zu einem Maximalwert von 2500 mg/l.

Die Einwaage des Sulfit erfolgt als Natriumsulfit und wird über die molaren Massen auf die äquivalente Stoffmenge an Sulfit umgerechnet. Das eingewogene Natriumsulfit wird in einen 250 ml Maßkolben überführt und in der Flüssigkeit gelöst. Die genauen Einwaagen und Sulfit-Konzentrationen sind im Anhang in Tabelle 5 aufgelistet.

Die Durchführung der Bestimmung der Sulfit-Konzentrationen erfolgt analog der zuvor in Kapitel 4.2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise.

Die Werte der Extinktionen für die bekannten Sulfit-Konzentrationen sind in Abbildung 12 graphisch dargestellt. Der Datensatz ist im Detailaus in Tabelle 5 im Anhang einsehbar. Es ist ersichtlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Sulfit-Konzentration einer wässrigen Phase und der photometrisch bestimmten Extinktion besteht.

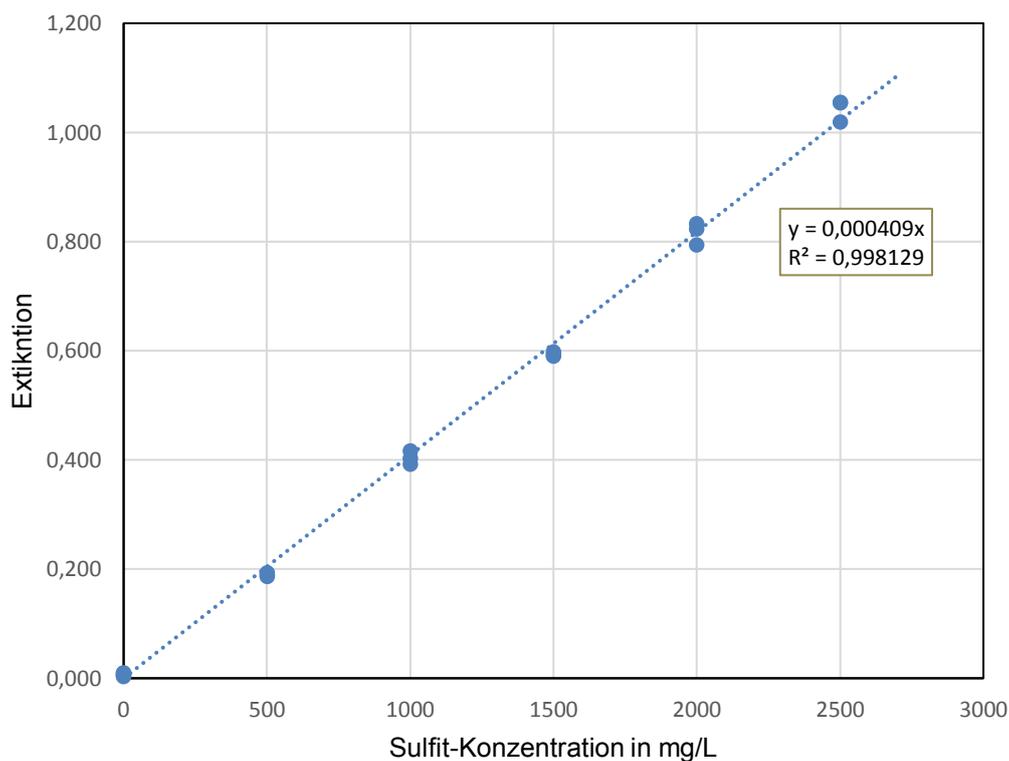


Abbildung 12: Extinktionen der jeweiligen Sulfit-Konzentrationen, gemessen nach 25 Minuten

Durch Verbinden der Punkte mit einer Trendlinie ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Extinktion und der Sulfit-Konzentration, mit dem bei den später folgenden Versuchsreihen die Sulfit-Konzentration in der beladenen Waschflüssigkeit nach Durchlaufen der Wäscherkolonne bestimmt wird:

$$c = \frac{E}{0,0004089} \quad (4-7)$$

### 4.2.3 Titrimetrische Bestimmung der Alkalinität

Die Alkalinität kann quantitativ durch Titration mit einer Säure ermittelt werden, wobei durch Farbumschlag eines Indikators der Umschlagspunkt bestimmt wird. [55]. Im Zuge dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der Gesamtalkalinität nach DIN EN ISO 9963-1 [16].

Die Gesamtalkalinität der Waschflüssigkeit wird gemäß Formel (3-4) bestimmt. Der Endpunkt der Titration bei pH 4,5 – bei dem der Farbumschlag auftritt – entspricht dem Endpunkt für das Wasserstoff- und Hydrogenkarbonat-Ion ( $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ) und erlaubt dadurch die Bestimmung der in der Probe vorliegenden Gesamtalkalinität in mmol/L.

Die Gesamtalkalinität berechnet sich nach Formel (4-8):

$$A_T = \frac{c(\text{HCl}) * V(\text{HCl}) * 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{mol}}}{V(\text{Probe})} \quad (4-8)$$

Dabei ist  $c(\text{HCl})$  die Konzentration der Salzsäure und  $V(\text{HCl})$  das Volumen an Salzsäure, das bei der Titration aus der Bürette abgelassen wird.  $V(\text{Probe})$  ist die wässrige Lösung, deren Alkalinität bestimmt werden soll.

#### 4.2.3.1 Vorbereitung der Chemikalien

Die Herstellung des *Bromkresolgrün-Methylrot-Indikators* erfolgt durch Lösen von 0,200 g Bromkresolgrün und 0,015 g Methylrot in 100 ml Ethanol. Für die Aufbewahrung wird eine braune Glasflasche verwendet.

Die Titration zur Bestimmung der Alkalinität erfolgt mit 0,02 M *Salzsäure*. Es ist empfehlenswert, 1,0 M Salzsäure herzustellen, zu bevorraten und vor Gebrauch zu verdünnen. Für die Herstellung von 0,1 M Salzsäure 100 ml Salzsäure (32 %, 10,2 Mol) mit destilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnen, sodass vorerst 1,0 M Salzsäure vorliegt. Von dieser erneut 100 ml entnehmen und in einem Maßkolben auf 1000 ml 0,1 M HCl abermals verdünnen.

Für die Berechnung der Alkalinität nach Formel (4-8) ist es wichtig, zuvor die genaue Konzentration der Salzsäure zu bestimmen. Dazu wird die Salzsäure mit Natriumkarbonat-Standardlösung mittels visueller Endpunkterkennung eingestellt.

Die Herstellung der *Natriumkarbonat-Standardlösung* mit einer Standardkonzentration  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \sim 0,025 \text{ mol/l}$ , mit der die genaue Konzentration der Salzsäure ermittelt wird, erfolgt durch Lösen von Natriumkarbonat in destilliertem Wasser. Dazu werden 3 bis 5 g Natriumkarbonat bei 250 °C vier Stunden getrocknet und anschließend zum Abkühlen in einem Exsikkator aufbewahrt. Anschließend werden 2,65 g des Natriumkarbonats auf 0,001 g genau abgewogen und der genaue Wert notiert ( $m$ ). Das eingewogene Natriumkarbonat wird in destilliertem Wasser gelöst und in einem Messkolben auf 1000 ml aufgefüllt. Die Lösung ist im Kühlschrank bei 4 bis 8 °C mindestens einen Monat haltbar. Vor Durchführen der Einstellung

empfiehlt es sich, die Natriumkarbonat-Standardlösung auf Raumtemperatur temperieren lassen, da die Lösung im kalten Zustand eine höhere Dichte ausweist als bei Raumtemperatur.

Vorgehensweise zur visuellen Endpunkterkennung (nach DIN EN ISO 9963-1 (1996)): 25,0 ml ( $V_1$ ) der etwa 0,025 mol/l Natriumkarbonat-Standardlösung werden in einen 250 ml Erlenmeyerkolben pipettiert, 75 ml Wasser und etwa fünf bis sieben Tropfen der Bromkresolgrün-Methylrot-Indikator-Lösung zugesetzt. Mit der 0,1 mol/l Salzsäure wird bis zum Farbumschlag bei Verschwinden der grün-blauen Farbe titriert. Das verbrauchte Säurevolumen  $V_2$  wird von der Bürette abgelesen und notiert. Mit derselben Methode erfolgt zuvor eine Blindwertbestimmung mit 100 ml Wasser, aus der sich das verbrauchte Säurevolumen  $V_3$  ergibt.

Die Berechnung der tatsächlichen Stoffmengenkonzentration der nominal 0,10 mol/l Salzsäure erfolgt durch die folgende Formel:

$$c(\text{HCl}, 1) = \frac{m \cdot V_1}{53,00 \cdot (V_2 - V_3)} \quad (4-9)$$

Das Einstellen der Salzsäure ist einmal pro Woche zu wiederholen.

Anschließend wird die eingestellte 0,1 mol/l Salzsäure nochmals 5:1 zu Salzsäure der Konzentration  $c(\text{HCl}) \approx 0,02$  mol/l verdünnt. Dazu werden 100 ml der 0,1 M Salzsäure in einen 500 ml Messkolben pipettiert, anschließend mit destilliertem Wasser aufgefüllt und gut gemischt. Es wird empfohlen, die 0,02 M Salzsäure an jedem Versuchstag frisch zuzubereiten.

Die genaue Stoffmengenkonzentration der nominal 0,02 M HCl wird wie folgt berechnet:

$$c(\text{HCl}, 2) = 0,2 \cdot c(\text{HCl}, 1) \quad (4-10)$$

Dabei ist  $c(\text{HCl}, 1)$  die tatsächliche Stoffmengenkonzentration der nominal 0,1 M Salzsäure und  $c(\text{HCl}, 2)$  die tatsächliche Stoffmengenkonzentration der nominal 0,02 M Salzsäure.

#### 4.2.3.2 Durchführung der Analyse

Der erste Schritt zur Bestimmung der Alkalinität ist die Probenahme. Dazu werden 100 ml mit Hilfe einer Pipette in einen Titrierkolben überführt. Es werden etwa 5 bis 7 Tropfen des Bromkresolgrün-Methylrot-Indikators hinzugegeben, der die Probe blau-türkis färbt, und ein Magnet-Rührstäbchen hineingelegt.

Den Startwert an der Bürette, die mit 0,02 M HCl gefüllt ist, wird abgelesen und notiert. Sobald der Erlenmeyerkolben gefüllt mit der Probe, dem Indikator und dem Magnet-Rührstäbchen unter die Bürette gestellt und der Magnetrührer eingeschaltet ist, kann mit der Titration begonnen werden. Dazu werden langsam Tropfen der Salzsäure-Lösung aus dem Auslasshahn der Bürette in den Erlenmeyerkolben abgelassen, bis sich die Probe von türkis-blau über farblos-grau (Umschlagspunkt) bis hin zu orange-rosa verfärbt. Ein guter Richtwert für die Geschwindigkeit der Titration ist das Ablassen von 1-2 Tropfen Salzsäure-Lösung pro

Sekunde. Dies ist langsam genug, sodass sich das Gleichgewicht zwischen jedem Tropfen einstellen kann und beim Farbumschlag das Ablassen kontrolliert gestoppt werden kann.

Am Punkt des Farbumschlages von blau-türkis zu farblos-grau wird abermals der Wert an der Bürette abgelesen und notiert.

Die Differenz zwischen Start- und Endwert der Titration entspricht dem Verbrauch an 0,02 M HCl. Mit diesem Verbrauch lässt sich mit Hilfe von Gleichung (4-8) die Alkalinität bestimmen.

#### **4.2.3.3 Vorversuch zur titrimetrischen Bestimmung der Alkalinität**

Um die Methode der titrimetrischen Bestimmung der Alkalinität zu prüfen, werden Lösungen bekannter Alkalinität (50 – 100 – 175 – 250 mg  $\text{HCO}_3^-$  pro kg Waschflüssigkeit) hergestellt. Dazu wird für jeden Messpunkt eine bestimmte Masse an  $\text{NaHCO}_3$  eingewogen, die der Alkalinität  $\text{HCO}_3^-$  äquivalent ist; die Umrechnung von der Einwaage an Natriumhydrogenkarbonat auf die Alkalinität erfolgt über die molaren Massen. Die genauen Einwaagen der Messpunkte sind in Tabelle 6 im Anhang im Detail ersichtlich.

Nach Herstellung dieser Lösungen bekannter Alkalinität werden die vorliegenden Konzentrationen an  $\text{HCO}_3^-$  titrimetrisch, aus dem Verbrauch an Salzsäure, bestimmt und nach Formel (4-8) berechnet. Es soll kontrolliert werden, wie sehr die titrimetrisch bestimmten Alkalinitäten mit den Einwaagen übereinstimmen. Damit kann abgeschätzt werden, wie gut die Bestimmung der Alkalinität aus dem Verbrauch an Salzsäure HCl funktioniert. Der Datensatz für diese Messpunkte ist in Tabelle 6 im Anhang ersichtlich und wird im folgenden graphisch ausgewertet (siehe Abbildung 13).

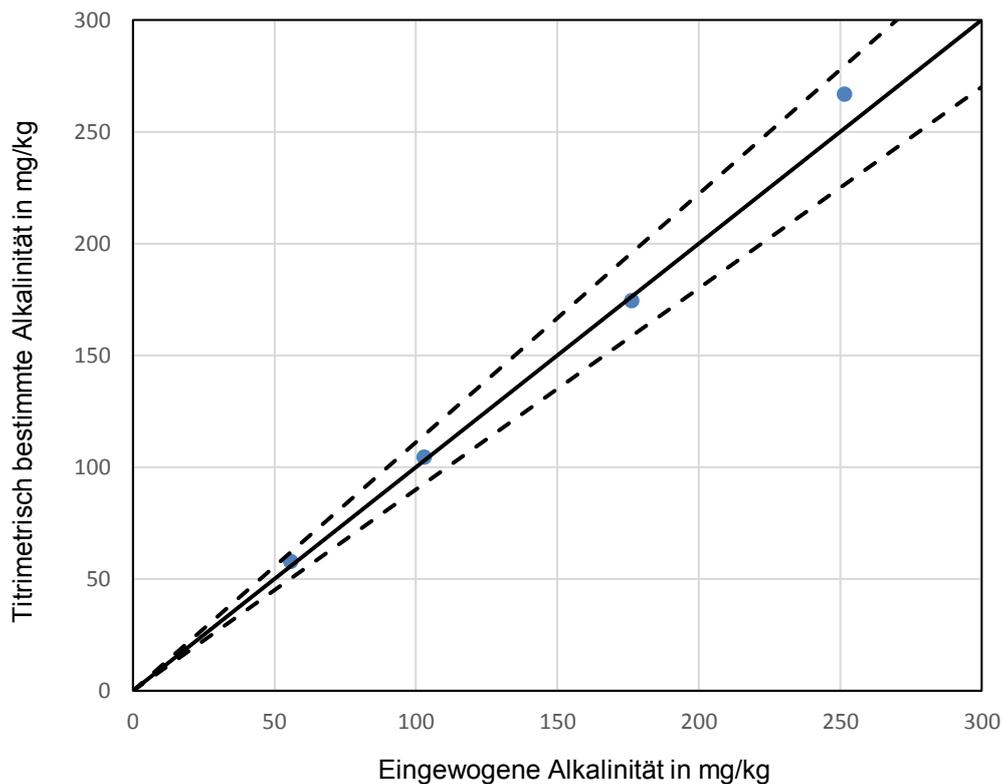


Abbildung 13: Grafischer Vergleich der tatsächlichen (eingewogenen) Alkalinität mit der durch Titration mit Salzsäure bestimmte; Abweichungskorridor:  $\pm 10\%$ ;

Wie aus dem graphischen Vergleich (Abbildung 13) ersichtlich, stimmen die Punkte mit dem erwarteten Wert überein, lediglich 1 Messwert (Alkalinität von 250 mg/kg) ist leicht überbestimmt, liegt jedoch noch im Abweichungskorridor von  $\pm 10\%$ . Die Gegenüberstellung der eingewogenen mit der durch Titration bestimmten Alkalinität zeigt, dass die Methode geeignet ist, die Alkalinität ausreichend genau zu bestimmen.

#### 4.2.4 Bestimmung von CO<sub>2</sub>-Konzentrationen einer Flüssigphase

Es gibt verschiedene mögliche Methoden zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration von Wasser. Es gab in diesem Bereich der nasschemischen Analyse schon einige Vorarbeit von Seiten des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes.

Insbesondere in einer Bachelorarbeit [56] erfolgte die Erprobung vier ausgewählter Methoden. Die Bestimmung des Kohlenstoffdioxid-Gehaltes einer wässrigen Phase wurde

- mittels Fällung und anschließender Titration des Niederschlages,
- mittels Fällung und anschließender Titration der Flüssigphase,
- mittels gravimetrischer Messung und
- mittels volumetrischer Messung durchgeführt.

Keine dieser Methoden lieferte bisher zufriedenstellende Ergebnisse und die Reproduzierbarkeit ist bei keiner der Methoden vollständig gegeben. Aufgrund der hohen Streuung der Messwerte sowie eine systematische Unterbestimmung bei einigen der Methoden ist keine der eben genannten Methoden dazu geeignet, ausreichend genau die CO<sub>2</sub>-Konzentration einer wässrigen Lösung zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der flüssigen Phase beprobt, die von der Arbeitsgruppe ‚Fluid Separation‘ der Ruhr-Universität Bochum aus einer Methode des Chemikers Clemens Winkler<sup>1</sup> weiterentwickelt wurde [57], [58]. Die Arbeitsgruppe hat die Methode als wenig zufriedenstellend bewertet, da bei ihrer Durchführung eine hohe Streuung auftritt. Aufgrund weiterführender Recherche und Betrachtung der Vorgehensweise wurde dennoch die Entscheidung getroffen, diese Methode im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu erproben und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu analysieren.

Die Methode zur analytischen Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in einer flüssigen Phase besteht aus den Schritten der Fällung des absorbierten Kohlenstoffdioxids und der anschließenden Rücktitration der Flüssigphase.

Für die Durchführung der Analyse wird die Probe zuerst in Natronlauge überführt, um das Kohlenstoffdioxid als Karbonat in der Lösung zu fixieren. Die vorliegenden Karbonat-Ionen der Probe werden anschließend gefällt und der gebildete Niederschlag abgetrennt. Die entstandene Klarphase wird mit Säure rücktitriert, um die verbleibende Konzentration an

---

<sup>1</sup> Eine bekannte Methode Winklers wird zur Bestimmung der *Sauerstoff*konzentration wässriger Phasen angewandt und ist allgemein hin vor allem in der Pflanzenkunde als „Winkler-Methode“ bekannt. Diese ist von der folgend beschriebenen Methode zur Maßanalyse von Kohlenstoffdioxid zu unterscheiden.

Lauge, die als Überschuss nach erfolgter Fixierung des CO<sub>2</sub> in Lösung geblieben ist, festzustellen.

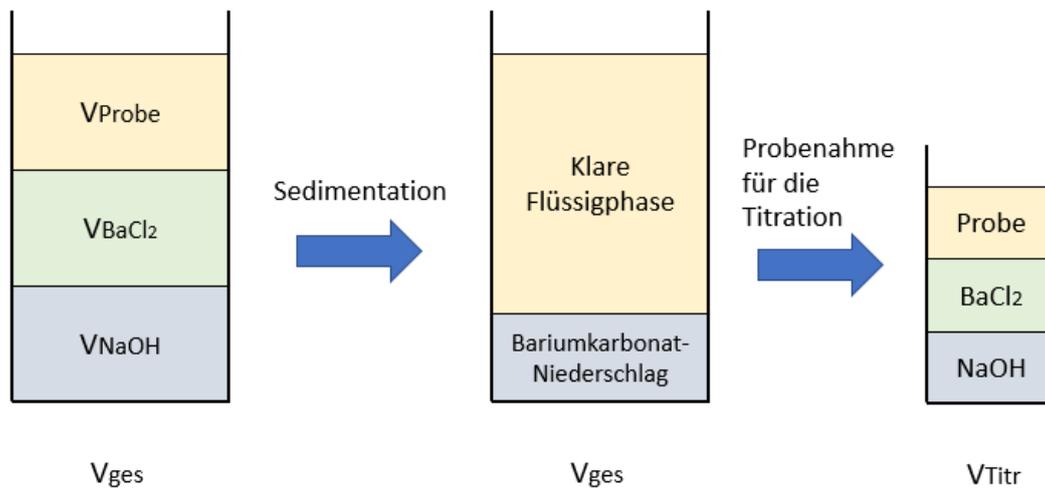


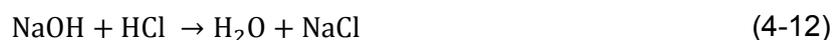
Abbildung 14: Visualisierung der Probe, mit der die Fällung erfolgt ( $V_{\text{ges}}$ ), und der daraus gezogenen Probe, mit der die Titration erfolgt ( $V_{\text{Titr}}$ )

In Abbildung 14 ist die Zusammensetzung der Chemikalien zur Fällung und anschließenden Titration der Probe grafisch dargestellt. Für den ersten Schritt der Bestimmung der Kohlenstoffdioxid-Konzentration wird eine Probe ( $V_{\text{Probe}}$ ) in Natronlauge ( $V_{\text{NaOH}}$ ) überführt, um das Ausgasen des CO<sub>2</sub> zu verhindern. Bei einem pH-Wert zwischen pH 4,5 und pH 8,2 ist die prädominante Spezies Hydrogenkarbonat, bei einem pH > 8,2, der durch Überführen in Natronlauge erreicht wird, liegen Karbonat-Ionen vor (vgl. Abbildung 2). Es reagiert ein absorbiertes CO<sub>2</sub>-Molekül mit je zwei Molekülen Natronlauge bis zum Karbonat-Ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Im nächsten Schritt wird die Probe mit Bariumchlorid-Lösung ( $V_{\text{BaCl}_2}$ ) versetzt, wodurch die Karbonat-Ionen als Bariumkarbonat-Niederschlag ausfallen.



Nach Sedimentation des Bariumkarbonat-Niederschlages erfolgt die Rücktitration der verbliebenen Hydroxid-Ionen der klaren Flüssigphase ( $V_{\text{Titr}}$ ) mit Salzsäure. Die Konzentration an Natronlauge, die nach erfolgter Reaktion noch in Lösung ist, wird bei der Titration (4-12) quantitativ bestimmt. Diese korrespondiert mit der Menge des absorbierten CO<sub>2</sub>.



Die Gleichung zur Bestimmung der Kohlenstoffdioxid-Konzentration (4-17)a ergibt sich aus den Stoffmengen der beteiligten Chemikalien – gelöstem Kohlenstoffdioxid, Natronlauge, Bariumchlorid und Salzsäure – und wird im Folgenden detailliert hergeleitet. Die Bezeichnungen der entnommenen Teilvolumina während aller Arbeitsschritte sind in Abbildung 14 dargestellt.

Das in der Probe gelöste Kohlenstoffdioxid reagiert mit der zugegebenen Natronlauge nach folgender Gleichung zu Karbonat:



Die Stoffmenge an  $\text{CO}_2$ , die durch Titration bestimmt wird, entspricht der Menge an Natronlauge, die bereits mit dem gelösten  $\text{CO}_2$  nach Gleichung (4-13) reagiert ist. Sie ergibt sich durch die Stöchiometrie der Titrationsreaktion zu:

$$2 n_{\text{CO}_2, \text{Titr}} = n_{\text{NaOH}, \text{Titr}} - n_{\text{HCl}} \quad (4-14)$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{Titr}} = \frac{1}{2} \cdot (n_{\text{NaOH}, \text{Titr}} - n_{\text{HCl}}) \quad (4-14)\text{a}$$

Die tatsächliche Kohlenstoffdioxid-Menge der Probe  $n_{\text{CO}_2, \text{ges}}$  steht in Relation zu der aus dem Gesamtvolumen  $V_{\text{ges}}$  entnommenen Titrations-Probe  $n_{\text{CO}_2, \text{Titr}}$  (siehe Abbildung 14). Das tatsächliche Volumen  $V_{\text{ges}}$  steht in einem gewissen Verhältnis zu dem Volumen dieser Teilentnahme  $V_{\text{Titr}}$  wodurch die tatsächliche Kohlenstoffdioxidmenge aus der durch Titration bestimmten Menge um dieses Verhältnis korrigiert werden muss:

$$n_{\text{CO}_2, \text{ges}} = n_{\text{CO}_2, \text{Titr}} \cdot \left( \frac{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{BaCl}_2} + V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Titr}}} \right) = n_{\text{CO}_2, \text{Titr}} \cdot \left( \frac{V_{\text{ges}}}{V_{\text{Titr}}} \right) \quad (4-15)$$

Die in der Probe enthaltene Menge an Natronlauge  $n_{\text{NaOH}, \text{ges}}$  wird analog mit diesem Verhältnis der vorliegenden Volumina aus der bei der Titration verbrauchten Menge  $n_{\text{NaOH}, \text{Titr}}$  umgerechnet:

$$n_{\text{NaOH}, \text{ges}} = n_{\text{NaOH}, \text{Titr}} \cdot \left( \frac{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{BaCl}_2} + V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Titr}}} \right) = n_{\text{NaOH}, \text{Titr}} \cdot \left( \frac{V_{\text{ges}}}{V_{\text{Titr}}} \right) \quad (4-15)\text{a}$$

Damit ergibt sich die enthaltene Stoffmenge an Kohlenstoffdioxid in der Probe aus den Zusammenhängen (4-14)a und (4-15) zu:

$$n_{\text{CO}_2, \text{ges}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{V_{\text{ges}}}{V_{\text{Titr}}} \cdot \left( n_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{Titr}}}{V_{\text{ges}}} - n_{\text{HCl}} \right)$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{ges}} = \frac{1}{2} \cdot \left( n_{\text{NaOH}} - n_{\text{HCl}} \cdot \frac{V_{\text{ges}}}{V_{\text{Titr}}} \right) \quad (4-16)$$

Mit der Stoffmenge an Kohlenstoffdioxid  $n_{CO_2,ges}$  wird die Konzentration an Kohlenstoffdioxid in der Probe  $c_{CO_2,Probe}$  bestimmt:

$$c_{CO_2,Probe} = \frac{n_{CO_2,ges}}{V_{Probe}} = \frac{\left(n_{NaOH} - n_{HCl} \cdot \frac{V_{ges}}{V_{Titr}}\right)}{2 \cdot V_{Probe}} \quad (4-17)$$

$$c_{CO_2,Probe} = \frac{\left(c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot \left(\frac{V_{NaOH} + V_{BaCl_2} + V_{Probe}}{V_{Titr}}\right)\right)}{2 \cdot V_{Probe}} \quad (4-17)a$$

Der erhaltene Zusammenhang (4-17)a wird zur Bestimmung der Kohlenstoffdioxid-Konzentration in wässriger Phase verwendet.

#### 4.2.4.1 Vorbereitung der Chemikalien

Bei der Herstellung aller wässriger Lösungen für diese Analysemethode ist auf eine Vermeidung der Absorption von atmosphärischem  $CO_2$  aus der Luft zu achten. Das Eintragen von  $CO_2$  kann durch mehrere Maßnahmen gemindert werden, wie etwa dem Verwenden einer frisch geöffneten Flasche mit destilliertem Wasser zum Herstellen der Chemikalien, das Rühren der Komponenten beim Lösen zur Herstellung der Lösungen so kurz wie nötig und so ruhig wie möglich zu durchzuführen, ein luftdichtes Verschließen der Aufbewahrungsbehälter sowie die Auswahl von Aufbewahrungsbehältern angemessener Größe, sodass sich möglichst wenig Luft über der Flüssigkeitsoberfläche befindet.

Für die Titration zur Bestimmung der  $CO_2$ -Konzentration und zum Einstellen der Salzsäure HCl und der Natronlauge NaOH wird zur Visualisierung des Umschlagpunktes abermals ein *Bromkresolgrün-Methylrot-Indikator* eingesetzt. Herstellung des Indikators: siehe Kapitel 4.2.3.1

Die Rücktitration erfolgt mit 0,1 M Salzsäure. Es ist empfehlenswert, 1,0 M Salzsäure herzustellen, zu bevorraten und vor Gebrauch zu verdünnen. Herstellung der 1,0 M Salzsäure: siehe Kapitel 4.2.3.1

Für die Berechnung der Kohlenstoffdioxid-Konzentration nach Formel (4-17)a ist es wichtig, die genaue Konzentration der Salzsäure zu bestimmen. Dazu wird die Salzsäure mit Natriumkarbonat-Standardlösung mittels visueller Endpunkterkennung eingestellt (siehe Kapitel 4.2.4.1).

Die Reaktion des Kohlenstoffdioxids zu Karbonat erfolgt mit 0,1 M *Natronlauge*. Es wird empfohlen, Natronlauge mit einer Konzentration von 1,0 mol/L herzustellen, zu bevorraten und vor Gebrauch in einem Messkolben mit destilliertem Wasser zu 0,1 M Natronlauge zu verdünnen. Für die Herstellung der 1,0 M NaOH-Lösung werden 40,009 g NaOH eingewogen

und in einem 1000 ml Maßkolben in destilliertem Wasser gelöst. Davon werden 100 ml mit einer Pipette entnommen und in einem Maßkolben auf 1000 ml 0,1 mol/L NaOH verdünnt.

Für die Bestimmung der genauen Konzentration der Natronlauge wird diese mittels visueller Endpunkterkennung eingestellt. Dazu wird ein bestimmtes Volumen an NaOH mit etwa sieben Tropfen an Indikator-Lösung versetzt und mit der bereits eingestellten(!) 0,1 mol/L Salzsäure bis zum Umschlagspunkt titriert. Die Berechnung der Konzentration erfolgt über den Zusammenhang

$$c_{NaOH} = \frac{1}{V_{NaOH}} (c_{HCl} \cdot V_{HCl}) \quad (4-18)$$

Das Einstellen der Natronlauge sollte für eine gewährleistetete korrekte Messung einmal pro Woche wiederholt werden.

Mithilfe einer *Bariumchlorid-Lösung* werden die in der Probe vorhandenen Karbonat-Ionen zu Bariumkarbonat gefällt. Aus diesem Grund muss zumindest dieselbe Stoffmenge an Barium-Ionen wie die an gelöstem CO<sub>2</sub> in die Probe zugesetzt werden. Die Sättigungskonzentration von Kohlenstoffdioxid liegt bei 20 °C bei 1,6 g/L. Um einen Überschuss an Barium-Ionen zu gewährleisten, wird eine Bariumchlorid-Lösung hergestellt, die eine Kohlenstoffdioxid-Konzentration von 2,0 g/L fällen könnte. 2,0 g/L gelöstes Kohlenstoffdioxid entspricht einer Stoffmengenkonzentration von 45,45 mmol/l. Dementsprechend wird dieselbe Stoffmenge an Bariumchlorid zur Fällung der Karbonat-Ionen benötigt. Da die Probe mit der zu bestimmenden Kohlenstoffdioxid-Konzentration ein vielfaches Volumen der Bariumchlorid-Lösung hat, benötigt die Bariumchlorid-Lösung diesem Volumensverhältnis entsprechend eine mehrfache Stoffmengenkonzentration.

Bei der Analyse, die im Rahmen dieser Arbeit erprobt wird, wurde das fünffache Volumen an Probe unbekannter CO<sub>2</sub>-Konzentration im Vergleich zu dem Volumen der Bariumchlorid-Lösung gewählt. Dementsprechend soll zur Gewährleistung der vollständigen Fällung des Karbonates zumindest eine fünffache Stoffmengenkonzentration in der Bariumchlorid-Lösung vorliegen. Es erfolgt die Herstellung einer Lösung mit einer BaCl<sub>2</sub>-Konzentration von zumindest 227,27 mmol/L. Das entspricht umgerechnet 55 g/L an Bariumchlorid-Dihydrat.

Die Herstellung der Bariumchlorid-Lösung erfolgt durch die Einwaage von 27,75 g BaCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O und anschließendem Auflösen mit destilliertem Wasser in einem 500 ml Maßkolben.

#### 4.2.4.2 Durchführung der Analyse zur Bestimmung von CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in wässriger Lösung

Als Vorbereitung für die Fixierung des gelösten CO<sub>2</sub> und der anschließenden Fällung werden in eine verschließbare 100 ml Glasflasche 50 ml 0,1 M NaOH-Lösung und 10 ml BaCl<sub>2</sub>-Lösung vorgelegt. Die vorliegende Lösung nimmt aufgrund des Vorhandenseins von fein verteiltem Niederschlag eine milchig-weiße Farbe an. Dieser Niederschlag ist das

Resultat der Reaktion von geringsten Mengen an Kohlenstoffdioxid, das in den wässrigen Lösungen durch Absorption von atmosphärischen  $\text{CO}_2$  bereits enthalten ist.

Der erste Schritt der Analyse der  $\text{CO}_2$ -Konzentration ist die Probenahme. Dabei werden 50 ml der Probe direkt in die Glasflasche zu der vorbereiteten  $\text{BaCl}_2$ - $\text{NaOH}$ -Lösung überführt. Dies muss möglichst rasch nach der Entnahme aus der Kolonne geschehen, um eine Absorption von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebung zu verhindern. Die Probe wird mit der  $\text{NaOH}$ -Lösung und der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung durch Schwenken homogenisiert. Bariumkarbonat fällt sofort aus und in der Flüssigkeit wird weißer Niederschlag sichtbar. Die Glasflasche wird luftdicht verschlossen und, bis der Niederschlag vollständig aus der sich nun bildenden Klarphase sedimentiert ist. Vorversuche haben gezeigt, dass dies nach etwa 12 Stunden der Fall ist.

Nach erfolgter Sedimentation werden 50 ml der entstandenen Klarphase mit einer Pipette in einen Erlenmeyerkolben überführt, etwa 7 Tropfen des Bromkresolgrün-Methylrot-Indikators hinzugeben und mit 0,1 M  $\text{HCl}$  bis zum Umschlagspunkt titriert. Der Farbumschlag erfolgt von hellblau-türkis über farblos-grau (Umschlagspunkt) bis hin zu orange-rosa.

Die Bestimmung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Probe erfolgt nach Formel (4-17)a.

Bei der Reinigung der Gläser ist darauf achten, dass der gesamte Bariumkarbonat-Niederschlag entfernt wird. Dazu ist bei Bedarf zusätzlich mit einem Schwämmchen zu reinigen. Bei der Reinigung der Pipetten ist der Bariumkarbonat – Niederschlag schwierig auszuwaschen; bei Bedarf kann er aber mit einem Tropfen  $\text{HCl}$  aufgelöst und ausgespült werden.

Bariumchlorid-Lösungen und -Rückstände sowie Bariumkarbonat-Lösungen und -Rückstände sind als giftige Stoffe getrennt in einem eigenen Gebinde zu sammeln, zu beschriften und vorschriftsmäßig zu entsorgen.

#### **4.2.4.3 Methodvalidierung zur Bestimmung von $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in wässriger Phase**

Um die Methode zur Maßanalyse der Kohlenstoffdioxid-Konzentration zu prüfen, werden Vorversuche durchgeführt, bei denen Lösungen mit bekanntem Gehalt an  $\text{CO}_2$  durch Lösen von Natriumhydrogenkarbonat in destilliertem Wasser hergestellt werden. Da Hydrogenkarbonat stöchiometrisch jedoch nur mit einem Mol an Natronlauge zu einem Mol an Karbonat-Ion reagiert (im Gegensatz zu Kohlenstoffdioxid, das mit 2 Mol Natronlauge reagiert), reagiert nur die Hälfte an Stoffmenge im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  mit der Natronlauge. Daher muss doppelt so viel Stoffmenge an Natriumhydrogenkarbonat als  $\text{CO}_2$ -Äquivalent in der zu untersuchenden Probe gelöst werden.

Da die Konzentration an Hydrogenkarbonat über der Gleichgewichtskonzentration liegt und daher sofort auszugasen beginnt, wird in den Vorversuchen – anders als bei den tatsächlichen Messungen bei der Analyse der Waschflüssigkeit (siehe Abschnitt 4.2.4.2) – das Natriumhydrogenkarbonat zur Fixierung direkt in Natronlauge gelöst, um jegliches Ausgasen

zu verhindern. Anschließend wird Bariumchlorid-Lösung zugesetzt und schlussendlich mit destilliertem Wasser verdünnt (der Grund dafür ist, dass damit die Volumina, denen der tatsächlichen Analyse bei den praktischen Messreihen entsprechen). Die Sättigungskonzentration von  $\text{CO}_2$  in Wasser liegt bei 20 °C bei 1,6 g/l. Die ausgewählten Punkte liegen bei 0 g/l (Blindwert); 0,1875 g/l; 0,5625 g/l und 0,9375 g/l  $\text{CO}_2$ -Äquivalenten.

Das Ergebnis der Methodvalidierung ist in Abschnitt 5.1 dargestellt.

### 4.3 Herstellung des Waschwassers

Die beiden Faktoren, deren Einfluss auf die  $\text{SO}_2$ -Absorption in Waschwasser betrachtet werden soll, sind die Alkalinität und die Salinität. Um festzustellen, in welchem Ausmaß sich die beiden Faktoren Salinität und Alkalinität auf den Abscheidegrad auswirken, erfolgt die Durchführung mehrerer Messreihen, bei denen die Salinität bzw. der Salzgehalt und die Alkalinität jeweils separat und in Wechselwirkung zueinander betrachtet werden. Die Salinität wird durch Zugabe von Natriumchlorid oder Instant Ocean (IO) in destilliertes Wasser eingestellt. Zur Herstellung einer Waschflüssigkeit bestimmter Salinität wird zuerst destilliertes Wasser eingewogen, dann die benötigte Menge an NaCl oder IO berechnet, diese ebenfalls eingewogen, in die Waschflüssigkeit überführt und durch Rühren gelöst.

Durch Umformen der Formel der *Salinität* (3-6) ergibt sich die Masse an Natriumchlorid, welche eingewogen und in destilliertem Wasser gelöst werden muss, damit das Waschwasser einen bestimmten Salzgehalt aufweist:

$$m_{\text{NaCl}} = \left( \frac{S}{1-S} \right) \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4-19)$$

Die Herstellung der Waschflüssigkeit erfolgt bei einigen der Messpunkte mit *Instant Ocean* (IO), einem Produkt aus raffiniertem Meersalz zur Herstellung von künstlichem Meerwasser in Aquarien. Es enthält neben Natriumchlorid eine Vielzahl an weiteren Komponenten, die so auch in realem Meerwasser in der Umwelt vorliegen. Es wird in dieser Arbeit verwendet für die Herstellung der Waschflüssigkeit aus Gründen der einfachen Verfügbarkeit und der garantiert konstanten chemischen Zusammensetzung, die eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei Messreihen an der Kolonne im Labormaßstab gewährleistet. Bei Versuchen, bei denen die Waschflüssigkeit mit Instant Ocean anstelle von Natriumchlorid hergestellt wird, erfolgt die Einwaage analog:

$$m_{\text{IO}} = \left( \frac{S}{1-S} \right) \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4-19)\text{a}$$

Die Alkalinität, die sich bei Lösen des Instant Ocean in destilliertem Wasser einstellt, wird im Zuge eines Vorversuches untersucht. Das Ziel ist es, zu bestimmen, welche Alkalinität sich bei Lösen des Instant Ocean in destilliertem Wasser natürlich einstellt. Die Korrelation zwischen gelöster Menge an Instant Ocean und der Alkalinität, die sich natürlich einstellt, ist eine wichtige Information für die Messreihen, bei denen die Alkalinität mit Zugabe von Chemikalien erhöht oder gemindert werden soll.

Die gewählten Konzentrationen zur Messung der Alkalinität von Instant Ocean-Lösungen sind 0, 15, 25, 35, 45, 55 und 65 g IO/kg Waschflüssigkeit.

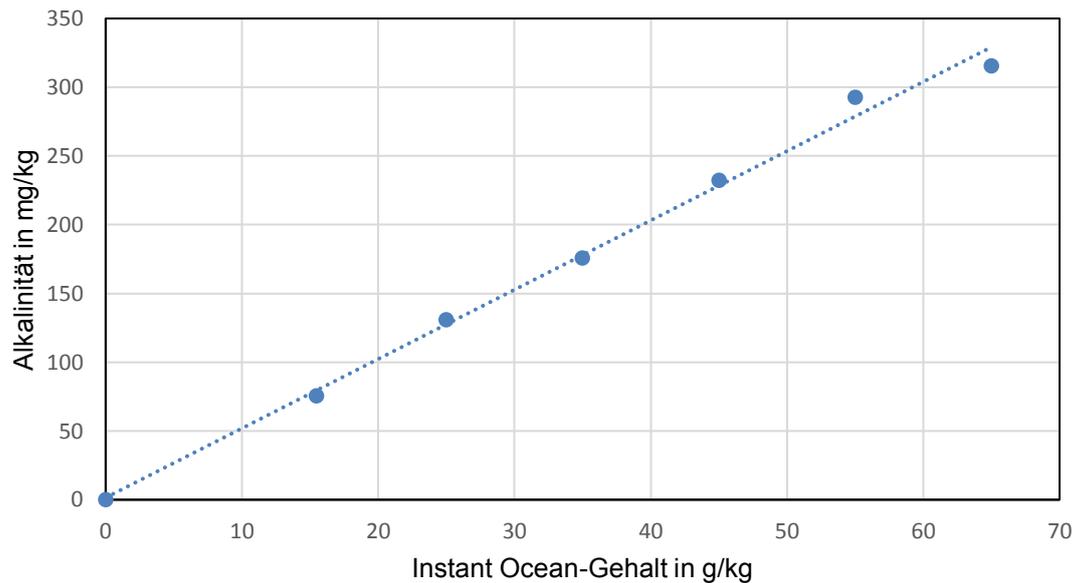


Abbildung 15: Zusammenhang zwischen Instant Ocean-Gehalt und der Alkalinität, die sich bei Lösen in destilliertem Wasser natürlich einstellt

Wie in Abbildung 15 ersichtlich, scheint ein linearer Zusammenhang zwischen der gelösten Menge an Instant Ocean im Waschwasser und der Alkalinität des Waschwassers vorzuliegen. Der Datensatz dieser Messreihe ist in Tabelle 7 im Anhang im Detail einzusehen.

Bei der Waschflüssigkeit, bei der Natriumchlorid NaCl gelöst wurde, ist keine *Alkalinität* vorhanden (0 mg/kg). In der Waschflüssigkeit, die durch Lösen des Instant Ocean hergestellt wurde, stellt sich natürlich je nach Gehalt im Wasser eine gewisse Alkalinität ein. In beiden Fällen ist es für einige der Messreihen wichtig, den Wert der Alkalinität der Waschflüssigkeit zu verändern. Um die Alkalinität zu erhöhen, wird eine der Differenz zur gewünschten Alkalinität entsprechende Stoffmenge an NaHCO<sub>3</sub> eingewogen und in der Waschflüssigkeit gelöst. Da *Natriumhydrogenkarbonat*  $m_{NaHCO_3}$  eingewogen wird, muss über die molaren Massen auf die Stoffmenge an Hydrogenkarbonat umgerechnet werden:

$$m_{HCO_3^-} = A \cdot m_{H_2O} \quad (4-20)$$

$$\begin{aligned} m_{NaHCO_3} &= [A \cdot m_{H_2O}] \cdot \frac{M_{NaHCO_3}}{M_{HCO_3^-}} = \\ &= [A \cdot m_{H_2O}] \cdot 1,377 \end{aligned} \quad (4-21)$$

Wenn die Alkalinität gesenkt werden soll, wird eine Menge an HCl zugegeben, die der Stoffmenge entspricht, um die die Alkalinität verringert werden soll.

Auf Basis von Abbildung 15 erfolgt die Untersuchung von Waschflüssigkeiten aus Instant Ocean-Lösungen, bei denen die Alkalinität variiert wird. Man kann einen solchen Versuchsplan

als ein Viereck visualisieren, wie in Abbildung 16 ersichtlich. Für die Herstellung der gewünschten Waschflüssigkeit wird bei bestimmten Salzgehalten die Alkalinität so angepasst, dass die Messpunkte die Eckpunkte und die Punkte auf den Seiten dieses Vierecks ergeben. Es wird Instant Ocean eingewogen und anschließend die Alkalinität mit Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  erhöht bzw. mit Zugabe von  $\text{HCl}$  gesenkt.

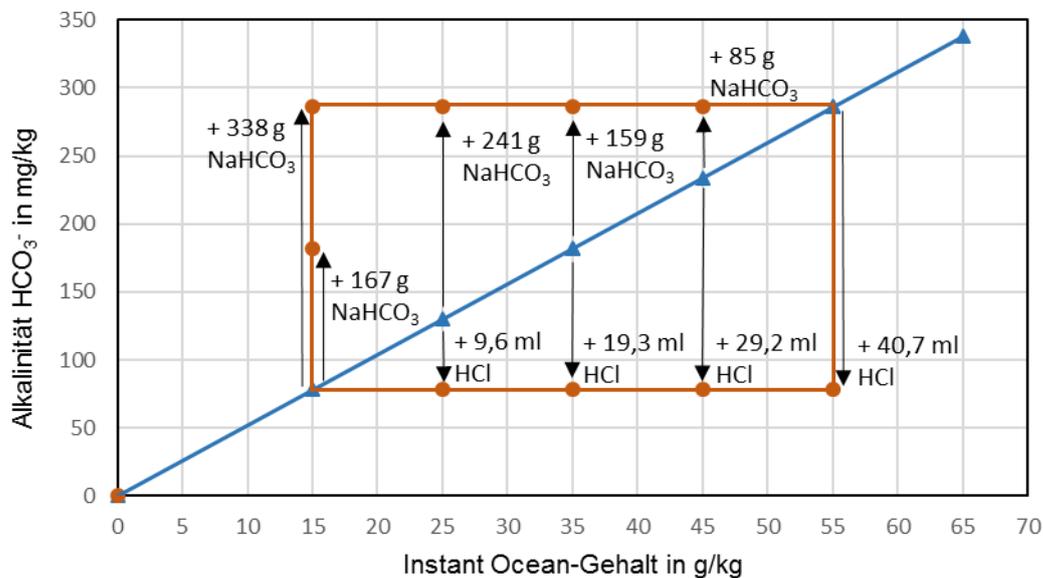


Abbildung 16: Messpunkte der Instant Ocean-Waschflüssigkeit mit variabler Alkalinität. Auf der Diagonalen die Punkte mit reinem Instant Ocean (Dreiecke, blau), im Viereck die Punkte variabler Alkalinität (Kreise, orange)

Die Zusammensetzung des Waschwassers der verschiedenen Messpunkte ist im Detail in Tabelle 8 im Anhang aufgelistet.

## 4.4 Durchführung der Messreihen

### 4.4.1 Kolonne im Labormaßstab

Der erste Schritt der Versuchsdurchführung ist das Herstellen der Waschflüssigkeit für den jeweiligen Messpunkt. Dabei wird die Salinität (Salz- oder Instant-Ocean-Gehalt) und die Alkalinität ( $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration) eingestellt, indem die eingewogenen Komponenten in destilliertem Wasser gelöst werden

Vor Beginn eines jeden Absorptionsversuches wird die Waschflüssigkeit analysiert; dabei wird die Alkalinität, der pH-Wert und die Temperatur bestimmt. Weiters werden die Druckdifferenz über die ruhende Wäscherkolonne und die Umgebungstemperatur notiert.

Als nächstes werden die Volumenströme der Gas- und Flüssigphase sowie der Druck der Gasphase eingestellt. Dies geschieht aus Sicherheitsgründen mit Druckluft. Der Gasdruck wird auf 1 bar eingestellt und der Volumenstrom mithilfe eines Schwebekörper-Durchflussmessers auf 6 L/min. Die gewählte Pumpendrehzahl von 175 rpm gewährleistet einen Durchfluss von 8 L/h (Durchflussmessung mit Schwebekörper).

Der gewählte Betriebspunkt wird für jeden der Versuche an der Wäscherkolonne im Labormaßstab eingestellt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Messwerte zu gewährleisten. Die Wahl fiel auf diesen Gas- und Flüssigkeitsdurchfluss, da sich bei Vorversuchen gezeigt hat, dass bei dem Betriebspunkt etwa zwei Drittel des  $\text{SO}_2$  aus der Gasphase abgeschieden werden. Dadurch ergibt sich ein gewisser Spielraum bei den Messreihen zur Bestimmung des Abscheidegrades.

Nach Einstellen der Versuchsparameter wird vor Beginn der Messung mit Druckluft und der Waschflüssigkeit die Waschkolonne gespült, um etwaige Rückstände vorhergegangener Messungen aus der Kolonne, der Schüttung und den Schläuchen zu entfernen.

Anschließend wird durch Schließen der Druckluftleitung und Öffnen des Ventils der Druckgasflasche auf die Gasflasche, gefüllt mit Stickstoff mit 1000 ppm  $\text{SO}_2$  beladen, umgeschaltet. Sobald sich der angezeigte Wert der  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Reingasstrom am NDIR (QI 3, siehe Abbildung 7) stabilisiert, können alle Messgrößen notiert werden: Druckdifferenz über die Wäscherkolonne, der Durchfluss des Gas- und Flüssigkeitsstromes, der an den beiden Schwebekörper-Durchflussmessern angezeigt wird und die Schwefeldioxid-Konzentration im Abgas an NDIR ablesen.

Der Schwefeldioxid-Abscheidegrad wird über die gemessenen Konzentrationen in der Gasphase mit dem NDIR bestimmt.

Die Probenahme der beladenen Waschflüssigkeit einer Probe von 150 ml erfolgt in ein Becherglas, wobei die Zeit mit der Stoppuhr festgestellt wird. Daraus erfolgt die genaue Bestimmung des Volumenstromes an Waschwasser. Mit dieser Probe wird nach Durchlaufen

der Wäscherkolonne wiederum die Alkalinität, der pH-Wert und Temperatur der Waschflüssigkeit bestimmt. Überdies wird photometrisch der Sulfit-Gehalt bestimmt.

Im Rahmen der Durchführung der Messreihen der vorliegenden Arbeit wird *Schwefeldioxid* als Rohgasstrom verwendet. Es befindet sich in einer Druckgasflasche der Firma Linde, die gefüllt ist mit Stickstoff  $N_2$  als Trägergas und beladen mit etwa 1000 ppm  $SO_2$ . Die exakte Beladung an  $SO_2$  ist auf jeder der gelieferten Druckgasflaschen vermerkt, wird aber bei Anschließen jeder neuen Gasflasche mithilfe des NDIR überprüft.

Bei der Handhabung von Schwefeldioxid ist besonderes Augenmerk auf den Schutz der im Labor befindlichen Personen zu legen. Die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von Schwefeldioxid ist mit  $1 \text{ mL/m}^3$  oder  $2,7 \text{ mg/m}^3$  festgelegt. Bei Überschreiten dieses Wertes können Kopfschmerzen, Übelkeit oder Benommenheit auftreten. In höheren Konzentrationen kann das Gas sogar stark die Bronchien und die Lunge.

Aufgrund der gesundheitsschädlichen Wirkung befindet sich der gesamte Messaufbau inklusive der Gasflasche unter einem verschließbaren Abzug, der mit einer verschließbaren Frontscheibe und geeigneter Lüftungsanlage Während der Versuchsdurchführung die fortwährende Arbeitssicherheit aller im Labor befindlichen Personen garantiert.

#### 4.4.2 Pilotanlage zur Packungscharakterisierung

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wird der Messaufbau und -ablauf für das Stoffsystems  $CO_2$ -NaOH an der Pilotanlage untersucht. Es werden für verschiedene hydraulische Punkte (Betriebspunkte) der  $CO_2$ -Abscheidegrad in Natronlauge gemessen. Ein Betriebspunkt ergibt sich durch Einstellen einer spezifischen Gas- und Flüssigkeitsbelastung (dem F-Faktor und der Berieselungsdichte).

Die Einstellung der Betriebspunkte erfolgt, indem für jeden der gewählten F-Faktoren die Berieselungsdichte variiert wird. Die betrachteten F-Faktoren sind 1; 1,5 und  $2 \text{ Pa}^{0,5}$ . Die Berieselungsdichte wird jeweils von  $10 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$  in 10er Schritten bis  $50 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$  gesteigert. Nach Einstellen des F-Faktors und der Berieselungsdichte empfiehlt es sich abzuwarten, bis sich die Werte des Gas- und der Flüssigkeitsströme für diesen Betriebspunkt stabilisieren. Danach folgt die fallweise Zudosierung von  $CO_2$  aus einer Druckgasflasche; ansonsten besteht das Rohgas aus Umgebungsluft, die bereits atmosphärisches  $CO_2$  enthält.

Sobald sich die Kohlenstoffdioxid-Konzentration im Reingasstrom stabilisiert hat, wird mit dem Notieren der Prozessparameter begonnen. Die Messung und Aufzeichnung der ein- und austretenden Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid erfolgt kontinuierlich mittels FTIR-Spektrometer. Die restlichen Parameter, die zur Versuchsauswertung aufgezeichnet werden, werden am Monitor der zentralen Steuerwarte oder an Messanzeigen in der Anlage abgelesen. Der pH-Wert der NaOH-Lösung wird am Sumpf der Wäscherkolonne abgelesen, um zu überprüfen wie viel der Natronlauge bereits mit absorbiertem  $CO_2$  reagiert ist. Der statische Druck und die Temperatur in der Kolonne werden am Kopf abgelesen, die Feuchtigkeit und Temperatur der mit Wasser gesättigten zwischen Sättiger- und Messkolonne.

An jedem dieser Betriebspunkte wird der Kohlenstoffdioxid-Abscheidegrad aus der Differenz der ein- und austretenden Konzentration im Gasstrom vermessen.

Die übrigen Parameter (Gaseintrittstemperatur, Wasserstrom der Sättigungskolonne, Waschmittelstrom der Wäscherkolonne, Umgebungsdruck, -feuchte und -temperatur) werden am Rechner der zentralen Steuerwarte abgelesen.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Methodenvalidierung zur Bestimmung von CO<sub>2</sub>-Konzentrationen einer Flüssigphase

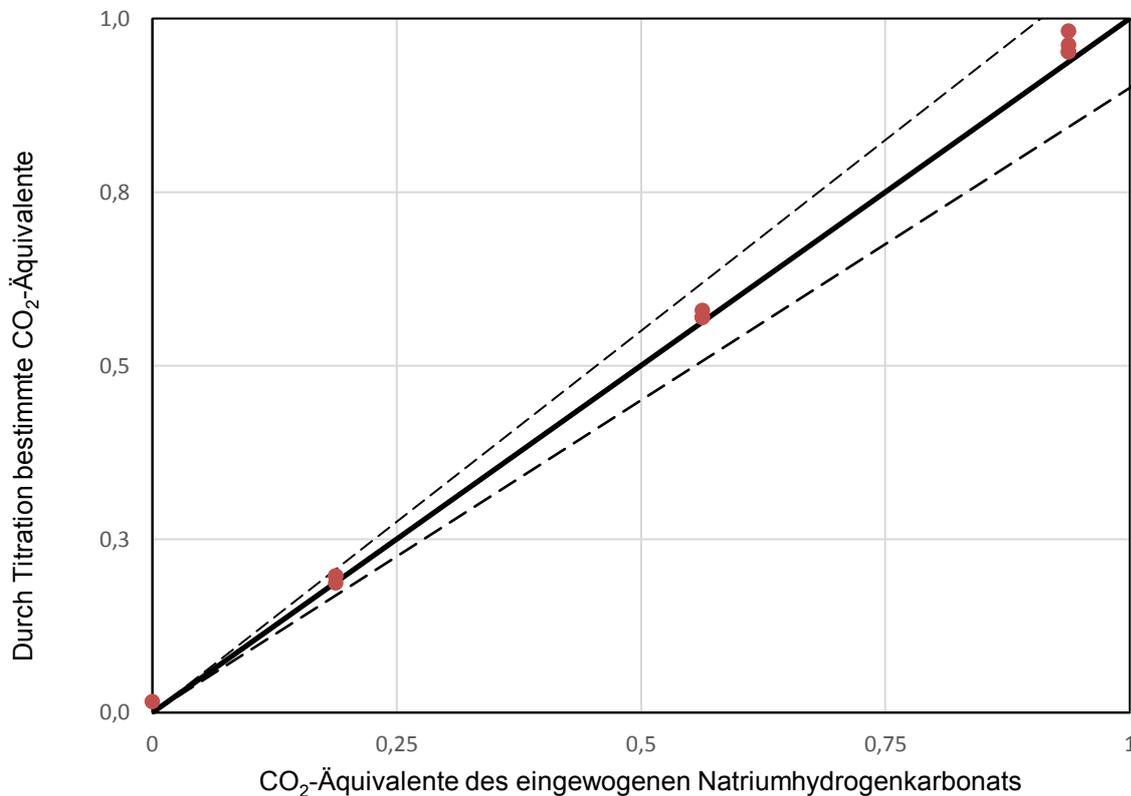


Abbildung 17: Grafischer Vergleich der eingewogenen CO<sub>2</sub>-Äquivalente mit jenen durch Fällung und anschließende Titration bestimmten; Abweichungskorridor:  $\pm 10\%$

Wie aus Abbildung 17 erkannt werden kann, treffen die bestimmten Werte die der bekannten Konzentrationen, lediglich der höchste Messwert des betrachteten Bereiches (0,9375 g/L CO<sub>2</sub>-Äquivalente) zeigt eine leichte Abweichung; er liegt jedoch noch im  $\pm 10\%$  Abweichungskorridor.

Nach Dreifachbestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen überdecken die Messpunkte weitestgehend. In der graphischen Auswertung liegen sie teilweise übereinander, dass sie sich komplett decken.

Es erfolgt tendenzielle eine leichte Überbestimmung, bereits der Nullpunkt (Blindwert) wird auch als zu hoch bestimmt.

## 5.2 Ergebnisse der Wäscherkolonne im Labormaßstab

Im folgenden Abschnitt sind die Daten der Messreihen der Absorptionsversuche an der Wäscherkolonne im Labormaßstab graphisch ausgewertet.

Die ausführlichen Datensätze dieser Messreihen sind in Tabelle 8 im Anhang im Detail vermerkt.

### 5.2.1 Messreihe 1: SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad in Waschflüssigkeit mit Natriumchlorid NaCl ohne Alkalinität

In dieser Messreihe soll der Schwefeldioxid-Abscheidegrad aus der Gasphase allein in Abhängigkeit der Salinität betrachtet werden. Dazu wird Waschflüssigkeit mit einem bestimmten Salzgehalt für jeden Messpunkt durch Einwaage und Lösen des Natriumchlorids in destilliertem Wasser hergestellt. Der Salzgehalt steigert sich von destilliertem Wasser in 5 g/kg-Schritten bis zu 50 g/kg (0 – 50 g/kg).

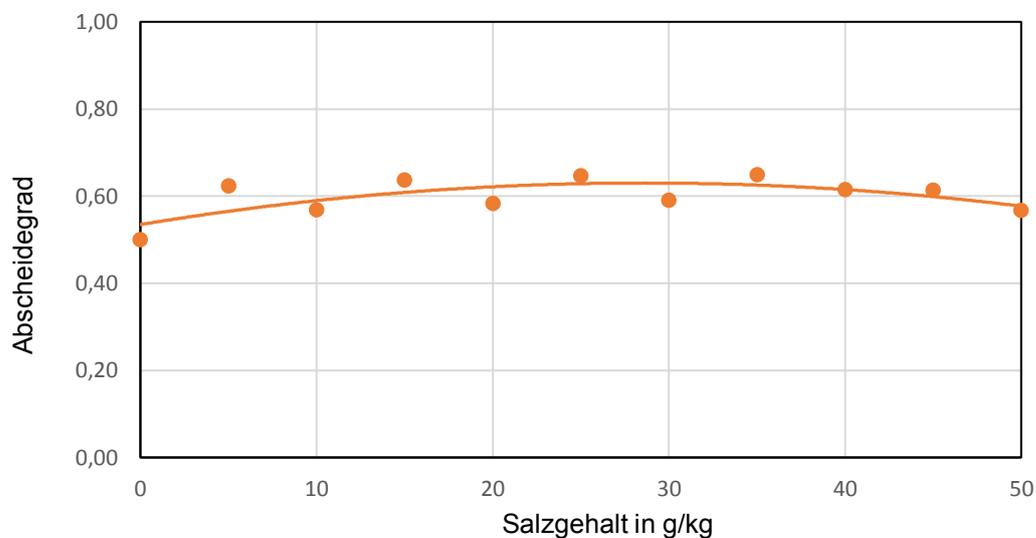


Abbildung 18: Auswertung der Messreihe 1: SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad in Abhängigkeit des Gehaltes an Natriumchlorid

In Abbildung 18 ist der gemessene Abscheidegrad von Schwefeldioxid in Waschflüssigkeit mit verschiedenen Gehalten an Natriumchlorid NaCl dargestellt. Ausgehend von einem SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad von destilliertem Wasser (von etwa 0,5) wirkt sich der ansteigende Salzgehalt vorerst positiv auf den Abscheidegrad aus. Bei Überschreiten von etwa 20 – 30 g/kg durchläuft der Verlauf des Abscheidegrades ein Maximum von 0,65. Anschließend sinkt der Wert des Abscheidegrades wieder ab bis auf unter 60 %.

Insgesamt konnte im betrachteten Bereich des Abscheidegrades in Abhängigkeit des Natriumchlorid-Gehaltes zwischen 0 und 50 g/kg nur ein geringer Einfluss beobachtet werden, der gemessene Abscheidegrad am/beim Maximum des Verlaufes liegt um etwa 30 % höher als der gemessene Abscheidegrad von destilliertem Wasser.

### 5.2.2 Messreihe 2: SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad in Waschflüssigkeit mit Alkalinität als NaHCO<sub>3</sub> ohne Salinität

Bei dieser Messreihe soll der SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad aus der Gas- in die Flüssigphase allein in Abhängigkeit der Alkalinität betrachtet werden. Für die Durchführung dieser Messreihe werden Lösungen mit Alkalinitäten in je 50 mg/L-Schritten hergestellt (0 – 250 mg/kg). Dazu werden Massen an NaHCO<sub>3</sub> eingewogen, die der gewünschten Stoffmenge an HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> für den Messpunkt entsprechen, und in destilliertem Wasser gelöst.

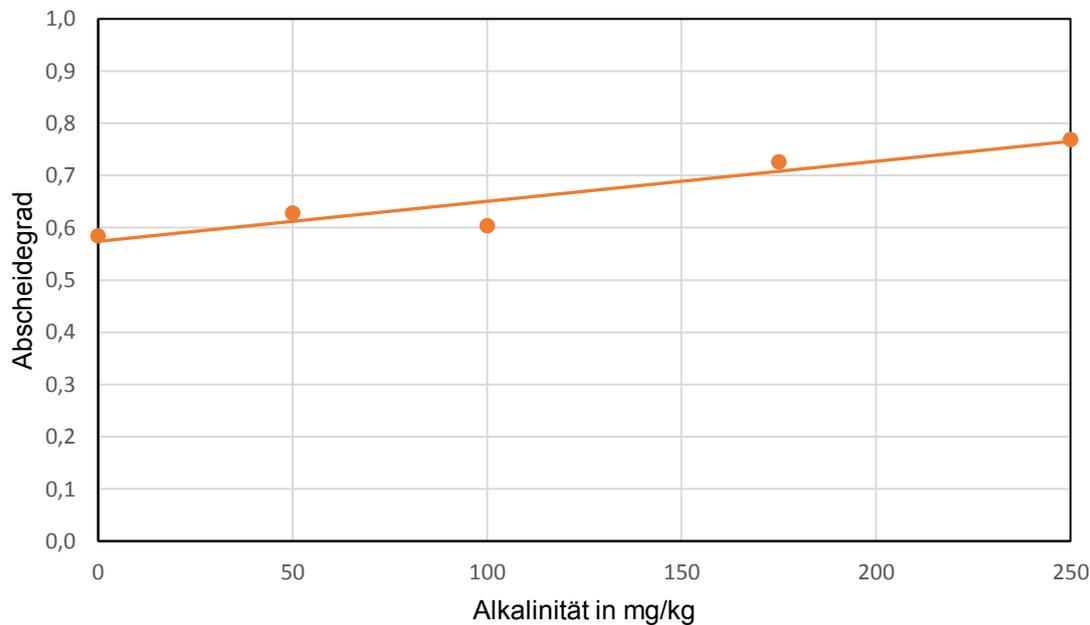


Abbildung 19: Auswertung der Messreihe 2: SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad in Abhängigkeit der Alkalinität; 2 Verläufe wurden an die Messpunkte angepasst: linear (strichlierte Trendlinie) und exponentiell (durchgehende Trendlinie)

In Abbildung 19 ist der Verlauf des SO<sub>2</sub>-Abscheidegrades über verschiedene Alkalinitäten abgebildet. Die Form des Verlaufes ist nicht eindeutig, es lässt sich ein linearer Verlauf vermuten. Im betrachteten Bereich der Alkalinität von 0 bis 250 mg/kg steigt der Abscheidegrad im Gegensatz zum vorherig betrachteten Abscheidegrad über die Salinität (siehe Abbildung 18) durchgehend an.

Insgesamt steigt der Verlauf des SO<sub>2</sub>-Abscheidegrades mit der Alkalinität stetig an, von etwa 60 % bei destilliertem Wasser bis zu knapp 80 % bei einer Alkalinität von 250 mg/kg. Das entspricht einer Steigerung des SO<sub>2</sub>-Abscheidegrades von über 30 %.

### 5.2.3 Messreihe 3: SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad in Waschflüssigkeit mit Natriumchlorid und Alkalinität

Die Durchführung der Messreihe 3 soll die Abhängigkeit des SO<sub>2</sub>-Abscheidegrades für eine Waschflüssigkeit mit einem Salzgehalt in einem Bereich von 15 – 55 g/kg und bei einer Alkalinität von 50 – 200 mg/kg zeigen.

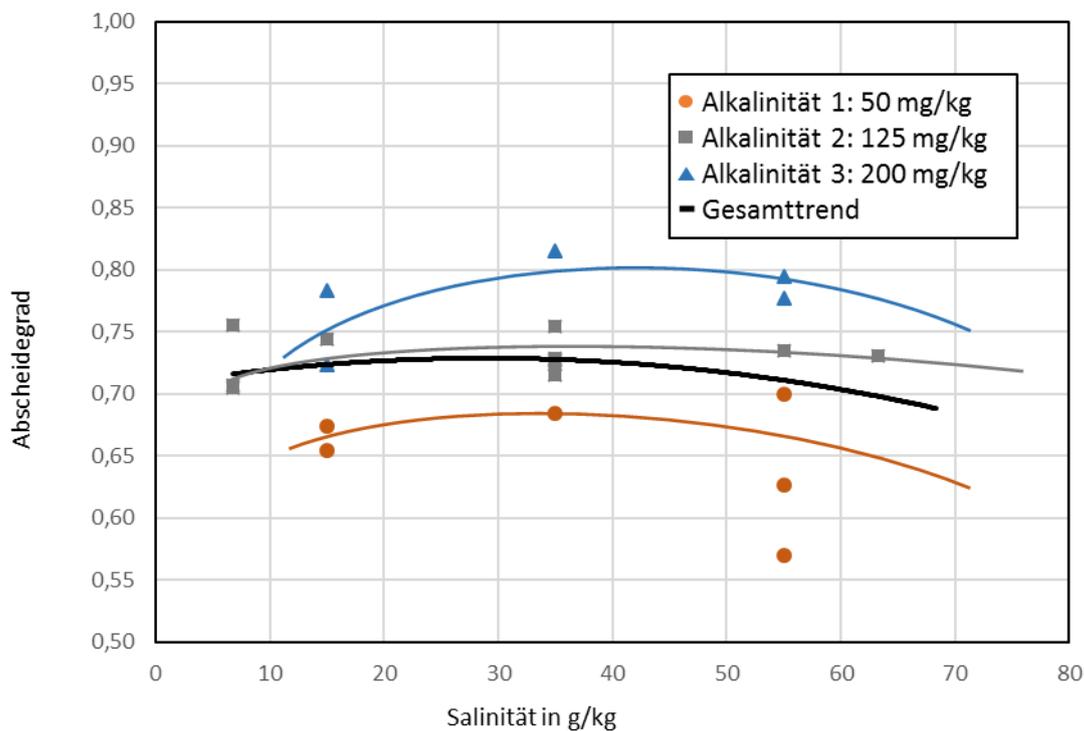


Abbildung 20: Auswertung der Messreihe 3: SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad in Abhängigkeit der Salinität; jeweils für eine konstante Alkalinität

Wie in Abbildung 20 ersichtlich, nimmt mit steigender Alkalinität der SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad deutlich zu; für jede der betrachteten Alkalinitäten wird ein mehr oder weniger stark rechtsgekrümmter Verlauf des SO<sub>2</sub>-Abscheidegrades über die Salinität beobachtet.

Der Verlauf des SO<sub>2</sub>-Abscheidegrades für die niedrigste Alkalinität (50 mg/kg) über die Salinität zieht sich entlang einer Rechtskrümmung. Er verläuft von über 65 % bei einer Salinität von 15 g/kg über ein Maximum von knapp 70 % bei einer Salinität von 35 g/kg. Anschließend fällt der Verlauf mit steigender Salinität ab.

Bei der Waschflüssigkeit mittlerer Alkalinität (125 mg/kg) verläuft der SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad über die Salinität als flacher Bogen, es ist im beobachteten Bereich kein großer Einfluss auf den Abscheidegrad zu beobachten.

In Waschwasser hoher Alkalinität (200 mg/kg) tritt bei Betrachtung der aufgenommenen Daten erneut ein stark gekrümmter Verlauf des SO<sub>2</sub>-Abscheidegrades über die Salinität auf.

Der Gesamttrend ergibt sich aus allen Messpunkten der gesamten Versuchsreihen und zeigt den  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad in Abhängigkeit der Salinität ohne Einbezug der Betrachtung der Alkalinität. Es ist als Gesamttrend ein flacher rechtsgekrümmter Verlauf zu beobachten.

In der folgenden Grafik in Abbildung 21 ist eine alternative Darstellung derselben Messreihe wie in Abbildung 20 zu sehen. Bei dieser Darstellung wurde für drei Salinitäten der jeweilige Verlauf des  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrades in Abhängigkeit der Alkalinität betrachtet.

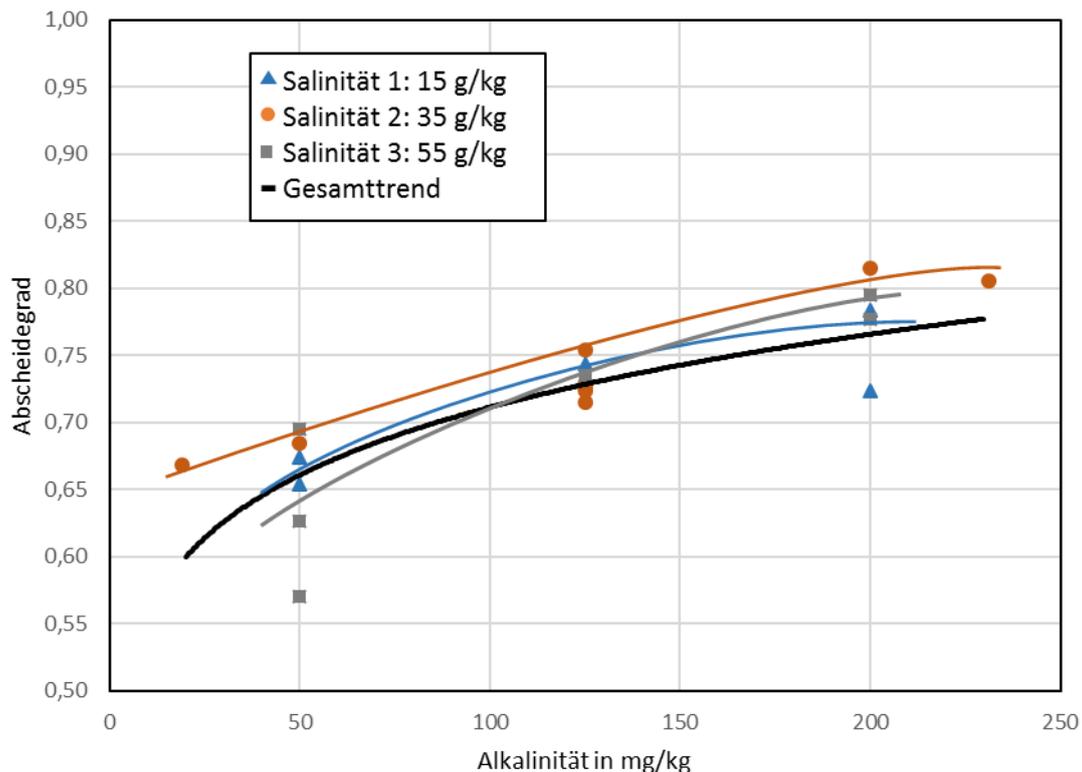


Abbildung 21: Alternative Darstellung zur Auswertung der Messreihe 3:  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad in Abhängigkeit der Alkalinität; jeweils für konstante Salinitäten

Es lässt sich aus den Verläufen der Messpunkte ableiten, dass die Salinität nur einen geringen Einfluss auf den  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad hat. Sowohl auf die Verläufe als auch die Höhe der Abscheidegrade hat die Salinität nur einen geringen Effekt.

Die Verläufe der Salinitäten weisen vor allem in dem Bereich der Alkalinität von 50 – 150 mg/kg keine großen Unterschiede zueinander auf. Die verschiedenen Salinitäten setzen die Abscheidegrade nicht signifikant herauf oder herab (Streuung von 3,5 %). Der Verlauf des  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrades verändert sich nur gering mit steigender Salinität. Für eine Waschflüssigkeit der Salinität von 35 g/kg und Salinität von 55 g/kg ist der Verlauf annähernd linear, für Waschflüssigkeit mit einer Salinität von 15 g/kg ist ein gekrümmter Verlauf zu beobachten.

### 5.2.4 Messreihe 4: Instant Ocean mit variabler Alkalinität

Mit der Waschflüssigkeit, die bei der Messreihe mit Instant Ocean (IO) und Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{HCl}$  hergestellt wird, soll die Zusammensetzung von Meerwasser in der Umwelt möglichst realitätsnah nachgeahmt werden.

Es wird Waschflüssigkeit im Bereich von Instant Ocean-Gehalten von 15 bis 55 g/kg und Alkalinitäten von 78 bis 286 mg/kg hergestellt.

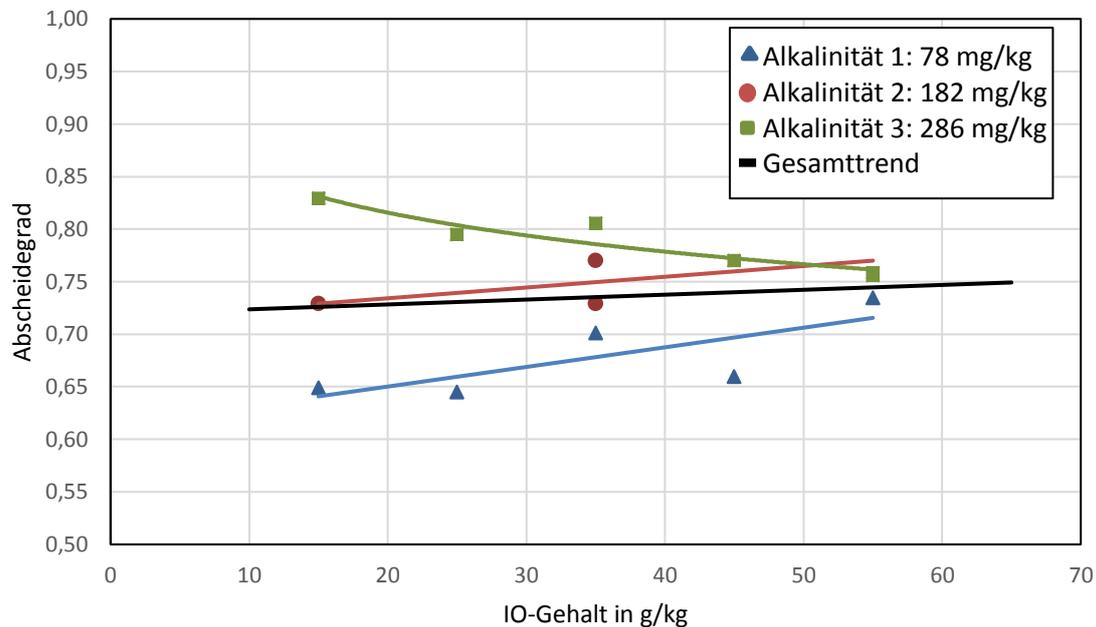


Abbildung 22: Auswertung der Messreihe 4:  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad in Abhängigkeit des IO-Gehaltes der Waschflüssigkeit; jeweils für konstante Alkalinitäten

In Abbildung 22 sind die Verläufe der  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrade in Abhängigkeit des Instant Ocean-Gehaltes der Waschflüssigkeit für drei verschiedene Alkalinitäten dargestellt.

Bei Waschflüssigkeit der Alkalinität 1 (78 mg/kg) und der Alkalinität 2 (182 mg/kg) ist der  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad über den Instant Ocean-Gehalt schwach steigend. Bei beiden Verläufen steigt der  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad im betrachteten Bereich um etwa 10 %. Bei Waschflüssigkeit der Alkalinität 3 (286 mg/kg) ist der Verlauf des Abscheidegrades hingegen schwach fallend.

Insgesamt ist die Streuung der  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrade bei niedrigen Instant Ocean gehalten wie etwa 15 g/kg größer, bei höheren Gehalten wie etwa 55 g/kg ist die Streuung der Abscheidegrade der verschiedenen Alkalinitäten bedeutend geringer.

Der Gesamttrend über alle Messwerte dieser Messreihe verläuft in Form einer Geraden mit leichter Steigung. Insgesamt ist nur ein geringer Effekt des Instant Ocean-Gehaltes auf den  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad zu beobachten.

In Abbildung 23 ist eine alternative Darstellung der Messreihe 4 zur Betrachtung des  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrades in Abhängigkeit des Instant Ocean-Gehaltes und der Alkalinität zu sehen. Bei dieser Betrachtungsweise wird jeweils für konstante Salinitäten die Änderung des Abscheidegrades über die Zunahme der Alkalinität betrachtet.

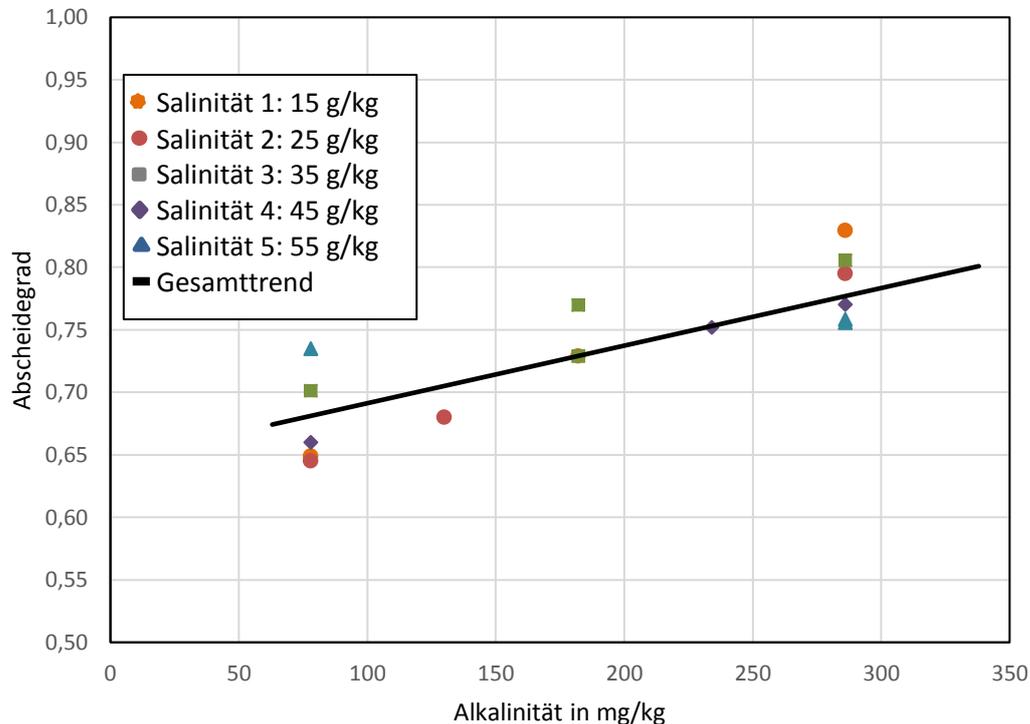


Abbildung 23: Auswertung der Messreihe 4:  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad in Abhängigkeit der vorliegenden Alkalinität in Waschflüssigkeit; jeweils für konstante Instant Ocean-Gehalte

Die Trendlinien der  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrade über die Alkalinität sind für alle Salinitäten linear steigend.

Die Salinitäten scheinen nur eine geringe Auswirkung auf den  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad zu haben, vor allem bei einer Alkalinität von etwa 150 – 200 mg/kg liegen die Verläufe sehr nahe aneinander. Da die Trendlinien der verschiedenen Salinitäten nahe beieinander liegen und sich kreuzen, ist der Übersichtlichkeit halber in dieser Darstellung nur der Gesamttrend eingezeichnet.

### 5.3 Gasanalytik zur Packungscharakterisierung mit Testsystem 1 nach VDI 2761

Das FTIR-Spektrometer misst kontinuierlich im Abstand von zwei Sekunden die Kohlenstoffdioxid-Konzentration des Gasstromes und zeichnet diese auf. Ein Ausschnitt dieser Messung ist in Abbildung 24 zu sehen und wird im folgenden Abschnitt beispielhaft ausgewertet.

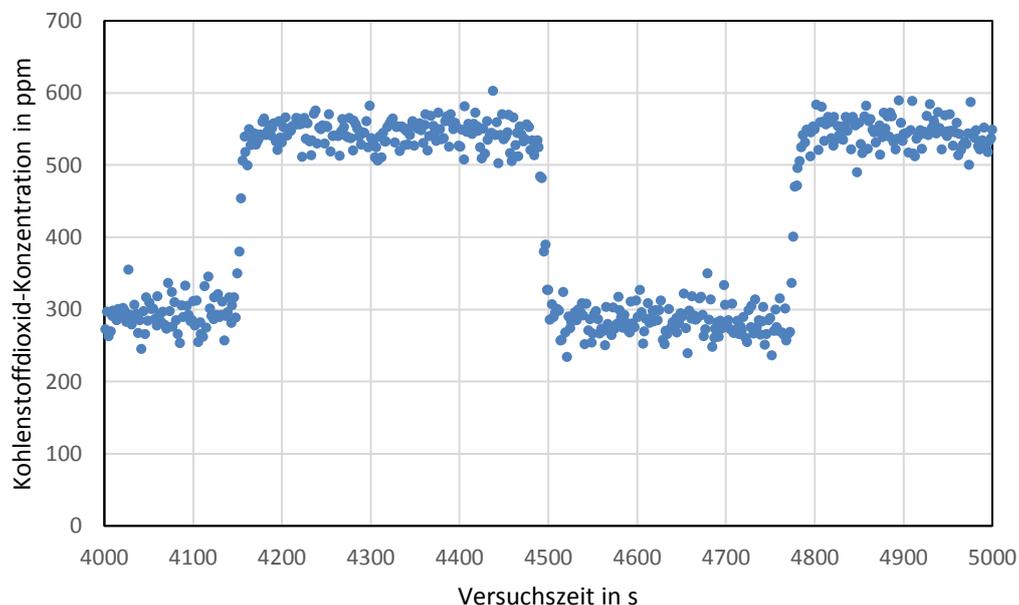


Abbildung 24: Messverlauf der Ein- und Ausgangskonzentration an Kohlenstoffdioxid, bestimmt mithilfe eines FTIR-Spektrometers

In Abbildung 24 ist ein Ausschnitt der durch das FTIR-Spektrometer gemessenen Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen dargestellt.

Die Werte, die bei etwa 500-600 ppm liegen, stellen die Eingangskonzentration an Kohlenstoffdioxid im Rohgas dar. Die Bereiche mit den niedriger liegenden Konzentrationen, bei etwa 300 ppm Kohlenstoffdioxid, sind die Messungen der Konzentration im Reingas.

Zur Berechnung des NTU-Wertes erfolgt die Bestimmung eines Mittelwertes aus den Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen in Roh- und Reingas. Den ersten Schritt stellt die Entfernung etwaiger Ausreißer dar. Danach werden die Randpunkte, die vor und nach der Stabilisierung des Signals auftreten, verworfen. Aus den restlichen Messpunkten, die ein gewisse Schwankung aufweisen, wird nun ein arithmetischer Mittelwert gebildet.

Diese Methode zur Ermittlung des Mittelwertes zur weiteren Berechnung des NTU-Wertes ist an einem Zeitausschnitt in Abbildung 25 schematisch dargestellt.

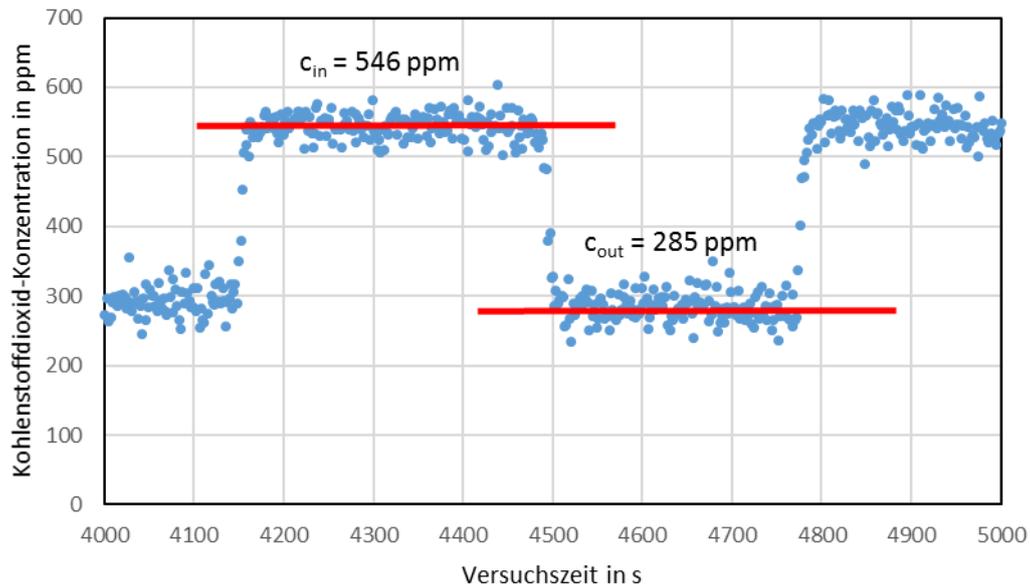


Abbildung 25: Mittelwerte der Kohlenstoffdioxid-Konzentration im Roh- und Reingas, die zur weiteren Berechnung herangezogen werden.

Für diesen beispielhaft bestimmten Punkt ( $B = 30$ ,  $F = 1$ ) ergibt sich die Eingangskonzentration im Rohgas  $c_{in}$  zu 546 ppm und die Ausgangskonzentration im Reingas  $c_{out}$  zu 285 ppm.

Aus diesen bestimmten Ein- und Austrittswerten (in Detail in Tabelle 9 nachzusehen) kann in weiterer Folge laut Formel (3-15) die Anzahl der Übertragungseinheiten NTU bestimmt werden. Die weiterführende Auswertung des Testsystems 1 nach VDI 2761 erfolgt dann nach dem Zusammenhang (3-18), mit dem die effektive Phasengrenzfläche  $a_{eff}$  der Packung bestimmt wird. Dieses ist jedoch nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit.

## 6 Diskussion der Ergebnisse

### 6.1 Kolonne im Labormaßstab

Im Zuge der Untersuchung der Schwefeldioxid-Abscheidung in Meerwasser wurde eine Absorptionskolonne im Labormaßstab in Betrieb genommen. Dabei wurden aufgrund des korrosiven Mediums SO<sub>2</sub> Komponenten aus Glas gewählt.

Als Förderpumpe für die Waschflüssigkeit wurde eine Zahnradpumpe gewählt, da diese einen gleichmäßigen Eintrag der Flüssigkeit mit geringer Druckpulsation gewährleistet. Bei Einschalten des Gas- und Flüssigkeitsstromes vor Beginn der Messungen zeigte sich trotzdem, dass die Volumenströme von Gas und Flüssigkeit großen Einfluss aufeinander ausüben. Je nach Gegendruck muss etwa zum Erreichen eines gewissen Flüssigkeits-Volumenstroms eine andere Drehzahl an der Pumpe eingestellt werden. Dies muss relativ schnell passieren, um nicht bereits vor der eigentlichen Messung zu große Mengen an Flüssigkeit in die Kolonne einzubringen, oder die Füllkörperschüttung durch einen zu hohen Gasstrom zu lockern. Da die Kolonne aus sicherheitstechnischen Gründen in einem geschlossenen Laborabzug aufgebaut war und nur durch die Fenster in dessen Frontscheibe gesteuert werden konnte, bedurfte es zum Anfahren eines gewünschten Betriebspunktes einiges Geschicke des Experimentators.

Es ist zu beachten, dass es über den Verlauf einer Messreihe zu einer Veränderung des Strömungsverhaltens kommen kann, da die Raschig-Hohlzylinder nur als lose Schüttung in der Kolonne liegen. Durch bereits kurzzeitig zu hohe Gasströme kann es zu einer Lockerung oder Umlagerung der Schüttung kommen. Auch bei einer Neubefüllung werden die Strömungsverhältnisse des Gas- und Waschflüssigkeitsstromes verändert. Eine Vergleichbarkeit zu den restlichen Messwerten einer Messreihe wäre dann nicht mehr direkt gegeben.

Die Messung der SO<sub>2</sub>-Konzentration erfolgte mithilfe eines NDIR. Die gemessenen Werte zeigen eine geringe Schwankung und das Gerät zeigt nach Einstellung des Betriebspunktes stabile Werte an. Bei Kontrolle der Genauigkeit, die durch eine Messung der Konzentration, der vom Hersteller Linde beschrifteten Druckgasflasche erfolgt, zeigt sich eine geringe Abweichung von unter 1 %. Daher folgt der Schluss, dass das Messgerät für die Bestimmung der SO<sub>2</sub>-Abscheidegrade geeignet ist. Eine mögliche Fehlerquelle liegt lediglich darin, dass keine Aufzeichnung der Daten erfolgt und die gemessenen Konzentrationen vom Experimentator direkt am NDIR abgelesen und notiert werden.

### 6.2 Photometrische Bestimmung der Sulfit-Konzentration

Die photometrische Bestimmung von Sulfit-Konzentrationen im Waschwasser ist nicht geeignet, es liegen gewisse Faktoren vor, die das Ergebnis verfälschen. Aus diesem Grund hat sich diese Methode als nicht reproduzierbar erwiesen und die Ergebnisse mussten verworfen werden.

Die Oxidation des Sulfits zu Sulfat in wässrigen Lösungen (siehe Reaktionsgleichung (3-19)) kann durch bestimmte Reaktanden beeinflusst werden. Als starke Beschleuniger der Oxidationsreaktion in schwach alkalischen Lösungen erweisen sich verschiedene zweiwertige Metallionen (unter anderem  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ ), während organische Stoffe (wie Glycerin, Glykol oder Methanol) meist als Inhibitoren wirken. [51] Dies ist eine mögliche Fehlerquelle, die in der Versuchsplanung wegen der als kontrolliert angenommenen Versuchsumgebung an der Kolonne im Labormaßstab und der Reinheit der hergestellten Waschflüssigkeit nicht betrachtet wurde. Metallionen können mit modernen Laborgeräten aus der instrumentellen Analytik oder durch Kationennachweise im Reagenzglas nachgewiesen werden. Der Nachweis organischer Stoffe (Kohlenhydrate, Fette oder Eiweiße) erfolgt durch spezifische Nachweisreaktionen der jeweiligen Stoffklasse oder durch moderne instrumentelle Methoden wie die Massenspektroskopie [59].

Eine weitere Fehlerquelle ist neben handwerklichen Flüchtigkeitsfehlern (wie etwa beim Vorlegen der DTNB/Acetat-Puffer-Lösung oder beim Überführen der Probe in ebendiese) eine unzureichende Sauberkeit der Küvetten, da Verschmutzungen bei dieser optischen Methode die gemessene Extinktion verfälschen.

Die Konzentration an Sulfid, die mit dieser Methode gemessen wird, ist in der wässrigen Phase nicht konstant, sondern nimmt durch eine Oxidation zu Sulfat langsam ab. Dadurch kann die Konzentration an Sulfid, die nach erfolgter Absorption von Schwefeldioxid in der wässrigen Phase vorliegt, mit der untersuchten Bestimmung mittels Reaktion mit DTNB und anschließender photometrischer Messung der Extinktion der Probe nicht ausreichend genau bestimmt werden. Die Kalibrationskurve sowie die Analyse der Waschflüssigkeit selbst sind mit diesem systematischen Fehler behaftet.

Wenn die Bestimmung der Sulfid-Konzentration mit einer höheren Genauigkeit geschehen soll, liefert ein anderes Messgerät eventuell genauere Ergebnisse, oder es ist bei der Bestimmung in der derzeitigen Form das Ausmaß der Oxidation zu Sulfat näher zu betrachten. Es sollte recherchiert werden, ob Sulfid in anderen Chemikalien als der verwendeten DTNB-Acetat-Puffer-Lösung eventuell besser fixiert und bestimmt werden könnte.

### 6.3 Titrimetrische Bestimmung der Alkalinität

Als wesentlich für die genaue Bestimmung der Alkalinität hat sich das korrekte Einstellen der Salzsäure erwiesen, sowie das Einstellen gewissenhaft einmal pro Woche zu wiederholen, um die genaue Konzentration der Salzsäure für die anschließende rechnerische Auswertung zur Verfügung zu haben.

Obwohl bei der Durchführung der Analyse im Rahmen dieser Arbeit eine Bürette mit einer Skala von 0,1 ml verwendet wurde (nicht etwa eine Präzisionsbürette, wie in der Norm empfohlen), ist die Bestimmungsmethode auch so geeignet, die Alkalinität in wässrigen Lösungen verlässlich zu bestimmen. Durch Verwendung einer Präzisionsbürette mit einer Skala von 0,05 mL könnte die Genauigkeit der Methode weiter erhöht werden.

Als Alternative zur Verwendung eines Indikators und den damit einhergehenden Schwierigkeiten bei der Erkennung des Farbumschlages könnte eine potentiometrische Titration mit automatisierter Endpunkterkennung angewandt werden, bei der über die Messung des pH-Wertes der Umschlagspunkt rechnerisch bestimmt wird. Diese Methode würde zu einem genaueren Ergebnis führen.

#### **6.4 Bestimmung von CO<sub>2</sub>-Konzentrationen einer wässrigen Phase**

Die Methode der Bestimmung einer Kohlenstoffdioxid-Konzentration in einer wässrigen Phase mittels Fällung und anschließender titrimetrischer Analyse wurde im Zuge eines Vorversuches, wie in 4.2.4.3 beschrieben, validiert. Aus der Korrelation in Abbildung 17 folgt der Schluss, dass die analytische Bestimmung einer Kohlenstoffdioxid-Konzentration durch Fällung und anschließender titrimetrischer Bestimmung geeignet ist, ausreichend genau den CO<sub>2</sub>-Gehalt einer Probe durch Rücktitration zu bestimmen.

Die Bestimmungsmethode wurde von der Arbeitsgruppe ‚Fluid Separation‘ der Ruhr-Universität als unzureichend genau kritisiert, da bei ihrer Durchführung die Werte ein hohes Streuungsmaß zeigten [57]. Die Ungenauigkeit bei der Durchführung ihrer Messungen trat auf, obwohl sie – wie empfohlen – die Probe der wässrigen Phase maschinell und ohne atmosphärischen Luftkontakt direkt in die Natronlauge überführt haben. Die beschriebenen Schwierigkeiten, dass sich die CO<sub>2</sub>-Konzentration vor der Fixierung in der Natronlauge durch Ausgasen oder Absorption von atmosphärischem CO<sub>2</sub> ändert, sind bei der Methodvalidierung, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, trotz der manuell erfolgten Probenahme nicht aufgetreten. Es ist ausreichend, wenn die Probe so rasch wie möglich in die Natronlauge überführt wird, um ein Ausgasen des Kohlenstoffdioxids zu mindern.

Die erprobte Methode der Fällung von Kohlenstoffdioxid und anschließender Titration der Klarphase zeigt ausreichend genaue Ergebnisse. Es liegt jedoch bei den beobachteten Messpunkten eine leichte Überbestimmung vor. Diese resultiert aus der Vorgehensweise der Bestimmung, bei der aus der Rücktitration von Natronlauge die Kohlenstoffdioxid-Konzentration errechnet wird.

Die größte Fehlerquelle besteht in dem Kohlenstoffdioxid, das aus der Luft absorbiert wird. Jede der Komponenten zur Durchführung der Methode basiert auf einer wässrigen Lösung und absorbiert deswegen Kohlenstoffdioxid aus der Luft. Aus diesem Grund ist eine Blindwertmessung empfehlenswert.

Zudem sollte darauf geachtet werden, die vorbereiteten Chemikalien so zu lagern, dass sie luftdicht verschlossen sind und die Größe des Aufbewahrungsgefäßes so zu wählen, dass sich möglichst wenig Luft über dem Flüssigkeitsspiegel befindet.

Zusammenfassend ist das Ergebnis der Methodvalidierung, dass die Bestimmungsmethode der Fixierung in Natronlauge, Fällung des Karbonates mit BaCl<sub>2</sub> und anschließender Rücktitration der Natronlauge in der Klarphase dazu geeignet ist, die

Kohlenstoffdioxid-Konzentration einer wässrigen Phase zu bestimmen und kann unverändert angewendet werden.

## **6.5 Messreihen zum Abscheidegrad in Abhängigkeit der Alkalinität und Salinität an der Kolonne im Labormaßstab**

Bei den Messreihen der Kolonne im Labormaßstab soll die Fragestellung, ob sich bei Veränderung der Salinität und Alkalinität in der Waschflüssigkeit Trends beim Abscheidegrad des  $\text{SO}_2$  beobachten lassen, beantwortet werden. Es wurden die Auswirkungen des Salzgehaltes und der Alkalinität der Waschflüssigkeit sowohl separat als auch zusammen in variablen Gehalten betrachtet. Aufgrund der kleinen Dimensionen des Gaswäschers, kann sich beim Durchlaufen ebendieser kein Gleichgewicht einstellen und somit können bei Messreihen an der Kolonne im Labormaßstab nur Trends abgeleitet und keine quantitativen Aussagen getroffen werden.

Ausgehend vom mittleren Punkt bei einer Salinität von 35 g/kg und einer Alkalinität von 182 mg/kg erfolgt eine Betrachtung der Auswirkung einer Schwankung der Zusammensetzung. Bei Betrachtung der Gesamttrends in Abbildung 22 und Abbildung 23 zeigt sich, dass im Bereich der Salinität  $\pm 50\%$  um den mittleren Punkt (zwischen 17,5 g/kg und 52,5 g/kg) der Abscheidegrad um 7 % ansteigt. Die Änderung des Abscheidegrades über den Bereich fällt gering aus, jedoch liegt er aufgrund seines gekrümmten Verlaufs, wie in Abschnitt 5.2.1 aufgezeigt, lokal in der Mitte des Bereiches höher. Im Bereich der Alkalinität  $\pm 50\%$  um den mittleren Punkt von 91 mg/kg bis 273 mg/kg steigt der Gesamttrend des Abscheidegrades um 13 % an. Deswegen lässt sich bei Betrachtung der Ergebnisse und der Gesamttrends aus Abbildung 22 und Abbildung 23 der Schluss ziehen, dass im beobachteten Bereich der treibende Faktor für die Reduktion des  $\text{SO}_2$  in Waschflüssigkeit, vorwiegend die Alkalinität der Waschflüssigkeit ist, und nur geringfügig die Salinität.

Bei der separaten Betrachtung zeigt sich, dass über den gesamten beobachteten Bereich der Abscheidegrad mit der Alkalinität ansteigt, bei Betrachtung der Salinität jedoch einen rechtsgekrümmten Verlauf aufweist und insgesamt nur wenig Einfluss hat.

Der Beweis der Abhängigkeiten des Abscheidegrades von diesen zwei Parametern hat in dieser Form alle gestellten Anforderungen erfüllt.

Bedingt durch den Umstand, dass für die Durchführung eines Messpunktes an der Kolonne im Labormaßstab nur eine begrenzte Menge an Waschflüssigkeit hergestellt wird, wird nur gewartet, bis sich die Volumenströme des Gas- und Waschflüssigkeitsdurchflusses stabilisiert haben und nicht, bis der Wert der Konzentration, der am NDIR abgelesen wird, komplett konstant ist. Da der Messwert direkt am Gerät vom Experimentator abgelesen wird und kein Messdatenerfassungssystem vorhanden ist, kann die zeitlich leicht schwankende  $\text{SO}_2$ -Konzentration bei einer Bestimmung in dieser Form nur durch Schätzung gemittelt werden.

## 6.6 Messreihe an der Pilotanlage

Der Vorversuch an der Pilotanlage führt zu dem Schluss, dass sie dazu geeignet ist, das Testsystem der Absorption von Kohlenstoffdioxid in Natronlauge zur Packungscharakterisierung zu verwenden. Aus der Durchführung des ersten Testsystems nach VDI 2761 kann geschlossen werden, dass es möglich ist mit dieser Methodik Packungen zu charakterisieren.

Die Messungen an der Pilotanlage weisen in einigen Punkten Verbesserungspotential auf. Anzumerken ist unter anderem, dass das Eingangssignal an CO<sub>2</sub>, das mit dem FTIR-Spektrometer aufgenommen wird, bei etwa 550 – 600 ppm CO<sub>2</sub> liegt. Die atmosphärische Konzentration von Kohlenstoffdioxid liegt jedoch bei einem niedrigeren Wert, je nach Saison zwischen 410 und 430 ppm [60]. Der Grund für diesen hohen Eintrittswert in der Versuchsanlage könnte entweder daran liegen, dass die Halle wegen der unzureichenden Belüftung einen höheren Kohlenstoffdioxid-Gehalt aufweist oder dass das FTIR-Spektrometer unzureichend genau misst oder nicht korrekt kalibriert ist.

Die Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingasstrom wird vom FTIR-Spektrometer erfasst und aufgezeichnet. Die Konzentrationen sind zwar weitgehend stabil (vergleiche die graphische Darstellung der beispielhaften Auswertung in Abbildung 25), jedoch weisen die gemessenen Konzentrationen im Reingas- und im Rohgasstrom auch im stationären Betrieb eine gewisse Streuung auf; sie beträgt bis zu ±10 % im Rohgasstrom und bis zu ± 20 % im Reingasstrom. Bei der Durchführung des Vorversuches wurde dem Rohgasstrom kein zusätzliches Kohlenstoffdioxid zudosiert, es wurde alleinig atmosphärisches Kohlenstoffdioxid verwendet. Der Gedanke dahinter ist, den Messaufbau wie in VDI 2761-2 vorgesehen mit einer möglichst niedrigen Rohgas-Konzentration zu testen. Eine Zudosierung von CO<sub>2</sub> könnte aber zu einer verbesserten Messung des Abscheidegrades führen, da dadurch die relative Streuung der Messpunkte zumindest für das Rohgas weiter verkleinert werden könnte.

## 7 Zusammenfassung

Zur Charakterisierung des Absorptionssystems SO<sub>2</sub>-Meerwasser wurden Untersuchungen der Schwefeldioxid-Abscheidung in Meerwasser an einer Absorptionskolonne im Labormaßstab durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Charakterisierung des Einflusses der variablen Meerwasser-Zusammensetzung. Beim Aufbau der Laborapparatur wurden aufgrund des korrosiven Mediums SO<sub>2</sub> Komponenten aus Glas gewählt. Aus sicherheitstechnischen Gründen fiel weiters die Entscheidung die Kolonne in einem geschlossenen Laborabzug aufzubauen und außerhalb der Messreihen (etwa beim Einstellen des Betriebspunktes) Druckluft als Gasstrom zu verwenden.

An der Laborapparatur wurden SO<sub>2</sub>-Abscheidegrade in künstliches Meerwasser mit einer Salinität zwischen 15 – 55 g/kg und einer Alkalinität zwischen 78 – 286 mg/kg untersucht. Als wesentliche Erkenntnis lässt sich aus den beobachteten Werten ableiten, dass die Alkalinität des Wassers einen größeren Einfluss auf den SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad ausübt als die Salinität. Im gesamten beobachteten Bereich zeigt sich bei separater Betrachtung dieser beiden Einflussfaktoren, dass der Abscheidegrad bei Erhöhung der Alkalinität ansteigt; eine Erhöhung der Salinität hingegen führt zunächst zwar ebenfalls zu einem Anstieg des Schwefeldioxid-Abscheidegrades; nach Durchschreiten eines Abscheidegradmaximums führt eine weitere Erhöhung der Salinität aber wieder zu einer Verringerung der Schwefeldioxid -Abscheidung.

Um eine genaue Analyse der beladenen Waschflüssigkeit zu gewährleisten, wurden nasschemische Methoden zur Bestimmung von Sulfit-Konzentration und Alkalinität eingeführt. Die photometrische Bestimmung der Sulfit-Konzentrationen in der Waschflüssigkeit basiert auf der Bildung eines Farbkomplexes nach Reaktion von Sulfit mit DTNB und anschließender Extinktionsmessung. Diese Bestimmungsmethode liefert zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine ausreichende Genauigkeit. Im Gegensatz dazu funktioniert die titrimetrische Bestimmung der Alkalinität nach DIN EN ISO 9963-1 im gesamten beobachteten Bereich verlässlich und kann unverändert übernommen werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurden weiters mehrere Aspekte zur Implementierung der VDI-Richtlinie 2761-2 mit dem Ziel der Charakterisierung von Kolonnenpackungen bearbeitet. Zur fehlerfreien Anwendung der VDI-Richtlinie ist die Beherrschung der erforderlichen Analytik maßgeblich.

Dazu erfolgte die Erprobung einer Methode zur Bestimmung von in Waschwasser gelöstem CO<sub>2</sub>. Bei dieser Methode wird das gelöste CO<sub>2</sub> zuerst mit Natronlauge als Karbonat fixiert und anschließend mit Bariumchlorid gefällt. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und anschließend kann aus der entstandenen Klarphase die CO<sub>2</sub>-Konzentration durch Rücktitration bestimmt werden. Diese Methode liefert im betrachteten CO<sub>2</sub>-Konzentrationsbereich von 0 – 1,0 g/L reproduzierbare Ergebnisse und ist daher geeignet, unverändert angewendet zu werden.

Abschließend erfolgten an der Gaswäscher-Pilotanlage des Lehrstuhls Vorversuche, mit denen die prinzipielle Eignung des bestehenden Messaufbaus und der vorhandenen Gasanalytik für Messungen nach VDI 2761-2 untersucht wurde. Es konnte festgestellt werden, dass die prinzipielle Anwendbarkeit gegeben ist und die Anlage somit für die Charakterisierung von Kolonnenpackungen nach VDI 2761-2 genutzt werden kann.

## 7.1 Ausblick

Der Abscheidegrad von  $\text{SO}_2$  in Meerwasser wurde in dieser Arbeit in Abhängigkeit der Salinität und Alkalinität untersucht. Andere Einflussfaktoren wie die Temperatur, der pH-Wert des unbeladenen Waschwassers oder die nach Absorption in sauerstoffhaltige Waschflüssigkeit stattfindende Oxidationsreaktion des Sulfit zu Sulfat wurden vernachlässigt. Zur Erstellung eines Modells, das sämtliche dieser Einflussgrößen berücksichtigt, müssen in Zukunft weitere Messungen durchgeführt werden. Der im Zuge dieser Arbeit beschriebene und errichtete Versuchsaufbau mit einer Wäscherkolonne im Labormaßstab kann dazu erneut zur Anwendung gebracht werden.

Die photometrische Bestimmung der Sulfit-Konzentration hat in dieser Arbeit noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert. Daher sollte die Berücksichtigung der Oxidationsreaktion des Sulfit in Betracht gezogen werden. Andernfalls wäre eventuell eine alternative Bestimmungsmethode, wie etwa Ionenchromatographie, von Vorteil.

Die prinzipielle Anwendbarkeit des ersten Testsystems  $\text{CO}_2$ -NaOH nach VDI 2761 an der Pilotanlage des Lehrstuhls der Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes wurde gezeigt. Für das zweite Testsystem – die Ab- bzw. Desorption von  $\text{CO}_2$  in Wasser – wurde mit der Erprobung der dazu notwendigen chemischen Analytik ebenfalls bereits der Grundstein gelegt. Zum jetzigen Zeitpunkt steht damit nur noch die Implementierung des Testsystems  $\text{SO}_2$ -NaOH aus. In naher Zukunft kann die Methode der Packungscharakterisierung nach VDI 2761 am Lehrstuhl angewandt werden, um Stofftransporteigenschaften von bekannten Packungsgeometrien standardisiert zu vermessen. Ergebnisse dieser Versuche sollen in weiterer Folge zur Entwicklung neuartiger Packungsgeometrien für eine Anwendung in Rauchgaswäschern auf Hochseeschiffen verwendet werden.

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Tabellen

Tabelle 1: Massenanteile schwacher Säuren der Gesamtalkalinität in Meerwasser [21] .....	12
Tabelle 2: Die zehn Hauptbestandteile des Salzgehaltes im Meerwasser [25].....	14
Tabelle 3: Übersicht der Stoffsysteme zur Bestimmung der Stofftransportparameter .....	25
Tabelle 4: Komponenten des Messaufbaus an der Kolonne im Labormaßstab.....	28
Tabelle 5: Einwaagen an Natriumsulfit und die vorliegenden Sulfit-Konzentrationen für die Kalibrationskurve des Photometers.....	I
Tabelle 6: Vorversuch zur Methodvalidierung der titrimetrischen Alkalinitätsbestimmung ...	I
Tabelle 7: Korrelation zwischen dem Instant Ocean-Gehalt in der Waschflüssigkeit und der Alkalinität, die sich natürlich einstellt. ....	I
Tabelle 8: Messdaten der Messreihen an der Wäscherkolonne im Labormaßstab (SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in der Waschflüssigkeit variabler Salinität und Alkalinität) .....	II
Tabelle 9: Messpunkte der Versuche an der Pilotanlage zur Bestimmung des NTU.....	III

## 8.2 Abbildungen

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines einfachen Systems zur Schwefelreinigung [14] .....	9
Abbildung 2: Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht in Abhängigkeit des pH-Wertes. Das in Wasser gelöste Kohlenstoffdioxid liegt im pH-Bereich von 4,5 bis 8,2 als Hydrogenkarbonat vor, bei pH-Werten größer 8,2 zusätzlich auch als Karbonat-Ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [22]. .....	12
Abbildung 3: Oberflächen-Alkalinität verschiedener Meeres-Regionen in $\text{Eq/m}^3$ (= 1 mmol/L) [23] .....	13
Abbildung 4: Zonen des Stofftransportes nach der Filmtheorie [29].....	17
Abbildung 5: Allgemeiner Aufbau eines Gaswäschers [28] .....	20
Abbildung 6: Schematische Absorption in einem Gleichgewichtsschritt.....	22
Abbildung 7: Aufbau der Kolonne im Labormaßstab.....	27
Abbildung 8: Messaufbau der Pilotanlage zur Packungscharakterisierung.....	31
Abbildung 9: Prinzipieller Aufbau eines NDIR-Gasanalysators [47] .....	32
Abbildung 10: Prinzipieller Aufbau eines Photometers [50] .....	34
Abbildung 11: Verlauf der Extinktionen von Proben mit verschiedenen Sulfit-Konzentrationen .....	38
Abbildung 12: Extinktionen der jeweiligen Sulfit-Konzentrationen, gemessen nach 25 Minuten .....	39
Abbildung 13: Grafischer Vergleich der tatsächlichen (eingewogenen) Alkalinität mit der durch Titration mit Salzsäure bestimmte; Abweichungskorridor: $\pm 10\%$ ; .....	43
Abbildung 14: Visualisierung der Probe, mit der die Fällung erfolgt ( $V_{\text{ges}}$ ), und der daraus gezogenen Probe, mit der die Titration erfolgt ( $V_{\text{Titr}}$ ).....	45
Abbildung 15: Zusammenhang zwischen Instant Ocean-Gehalt und der Alkalinität, die sich bei Lösen in destilliertem Wasser natürlich einstellt .....	52
Abbildung 16: Messpunkte der Instant Ocean-Waschflüssigkeit mit variabler Alkalinität. Auf der Diagonalen die Punkte mit reinem Instant Ocean (Dreiecke, blau), im Viereck die Punkte variabler Alkalinität (Kreise, orange) .....	53
Abbildung 17: Grafischer Vergleich der eingewogenen $\text{CO}_2$ -Äquivalente mit jenen durch Fällung und anschließende Titration bestimmten; Abweichungskorridor: $\pm 10\%$ .....	57
Abbildung 18: Auswertung der Messreihe 1: $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad in Abhängigkeit des Gehaltes an Natriumchlorid .....	58

Abbildung 19: Auswertung der Messreihe 2: SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in Abhängigkeit der Alkalinität; 2 Verläufe wurden an die Messpunkte angepasst: linear (strichlierte Trendlinie) und exponentiell (durchgehende Trendlinie) .....	59
Abbildung 20: Auswertung der Messreihe 3: SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in Abhängigkeit der Salinität; jeweils für eine konstante Alkalinität.....	60
Abbildung 21: Alternative Darstellung zur Auswertung der Messreihe 3: SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in Abhängigkeit der Alkalinität; jeweils für konstante Salinitäten .....	61
Abbildung 22: Auswertung der Messreihe 4: SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in Abhängigkeit des IO-Gehaltes der Waschflüssigkeit; jeweils für konstante Alkalinitäten .....	62
Abbildung 23: Auswertung der Messreihe 4: SO <sub>2</sub> -Abscheidegrad in Abhängigkeit der vorliegenden Alkalinität in Waschflüssigkeit; jeweils für konstante Instant Ocean-Gehalte .....	63
Abbildung 24: Messverlauf der Ein- und Ausgangskonzentration an Kohlenstoffdioxid, bestimmt mithilfe eines FTIR-Spektrometers .....	64
Abbildung 25: Mittelwerte der Kohlenstoffdioxid-Konzentration im Roh- und Reingas, die zur weiteren Berechnung herangezogen werden. ....	65

## 9 Literatur

- [1] VDI-Richtlinie 2761: Thermische Trennverfahren in der Verfahrenstechnik. VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Ausgabe Juni 2020.
- [2] Bundesamt für Schifffahrt und Hydrographie: Schiffabgasmessnetz, [https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Beobachtungssysteme/Schiffsabgasmessnetz/schiffsabgasmessnetz\\_node.html](https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Beobachtungssysteme/Schiffsabgasmessnetz/schiffsabgasmessnetz_node.html) [Zugriff am: 22.09.2020].
- [3] *Neumeier, F.*: Grenzwerte für Emissionen und Abgas-Vorschriften für Kreuzfahrtschiffe, 2020, <https://www.cruisetricks.de/abgas-vorschriften-fuer-kreuzfahrtschiffe/> [Zugriff am: 23.09.2020].
- [4] *Zevenhoven, R.; Kilpinen, P.*: Control of pollutants in flue gases and fuel gases, Energy Engineering and Environmental Protection publications / Helsinki University of Technology, Department of Mechanical Engineering Heft 4, Helsinki University of Technology, Espoo, 2001.
- [5] *Jansen, W.; Block, A.; Knaack, J.*: Saurer Regen – Ursachen, Analytik, Beurteilung. Metzler, Stuttgart, 1987.
- [6] *Schnelle-Kreis, J.; Sklorz, M.; Herrmann, H. et al.*: Atmosphärische Aerosole: Quelle, Vorkommen, Zusammensetzung. In: Chemie in unserer Zeit 41 (2007), Heft 3, S. 220-230.
- [7] Bundesamt für Schifffahrt und Hydrographie: Schiffsemissionen, [https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Schifffahrt/Umwelt\\_und\\_Schifffahrt/Schiffsemissionen/schiffsemissionen\\_node.html#:~:text=Im%20K%C3%BCstenraum%20und%20Hafenst%C3%A4dten%20belasten,die%20Umwelt%20und%20das%20Klima](https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Schifffahrt/Umwelt_und_Schifffahrt/Schiffsemissionen/schiffsemissionen_node.html#:~:text=Im%20K%C3%BCstenraum%20und%20Hafenst%C3%A4dten%20belasten,die%20Umwelt%20und%20das%20Klima) [Zugriff am: 22.09.2020].
- [8] International Maritime Organization IMO: List of special areas, emission control areas and particularly sensitive sea areas, [http://www.gard.no/Content/26411326/IMO%20MEPC1-Circ778-Rev3\\_Special%20Areas,%20ECAs%20and%20PSSAs%20under%20MARPOL.pdf](http://www.gard.no/Content/26411326/IMO%20MEPC1-Circ778-Rev3_Special%20Areas,%20ECAs%20and%20PSSAs%20under%20MARPOL.pdf) [Zugriff am: 23.09.2020], 2018.
- [9] *Karle, I.-M.; Turner, D.*: Seawater Scrubbing – reduction of SO<sub>x</sub> emissions from ship exhausts. Göteborg University, Dept. of Chemistry, 2007.
- [10] *Wright, A.A.*: Exhaust emissions from combustion machinery, Marine Engineering Practice Series, Inst. Marine Engineering Science and Technology, London, 2009.
- [11] *Meunier, C.*: Mit welchem Kraftstoff fahren Seeschiffe?, 2019, <https://www.umweltbundesamt.de/service/uba-fragen/welchem-kraftstoff-fahren-seeschiffe> [Zugriff am: 22.09.2020].
- [12] *Bubbenzer, C.*: Luftverunreinigung und Energieeffizienz (MARPOL-Anlage VI). Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, <https://www.deutsche-flagge.de/de/umweltschutz/marpol/luft-energieeffizienz#schwefel> [Zugriff am: 23.09.2020].
- [13] *Clift, R.; Seville, J.P.K.*: Gas Cleaning at High Temperatures. Springer Netherlands, Dordrecht, 2012.
- [14] Karl-Heinz Hochhaus: Schematische Darstellung eines einfachen Systems zur Schwefelreinigung, 2012.
- [15] Bundesamt für Schifffahrt und Hydrographie: Scrubber Washwater Survey (SWS) – Projekt: Auswirkungen von Waschwasser aus Abgasreinigungsanlagen bei Seeschiffen auf die Meeresumwelt, [https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Forschung\\_und\\_Entwicklung/Abgeschlossene-Projekte/Scrubber/scrubber\\_node.html](https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Forschung_und_Entwicklung/Abgeschlossene-Projekte/Scrubber/scrubber_node.html) [Zugriff am: 29.09.2020].
- [16] EN ISO 9963-1: Bestimmung der Alkalinität. Deutsche Norm, Ausgabe 1994.

- [17] *Dickson, A.; Goyet, C.*: Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water. Prepared for the U.S. Department of Energy, Special Research Grant Program 89-7A: Global survey of carbon dioxide in the oceans, 1994.
- [18] *Henriksson, T.*: SO<sub>x</sub> Scrubbing of Marine Exhaust Gases. Wärtsilä Finland Oy, Towards green & efficient maritime cluster in the central baltic region,, Talinn, 2013.
- [19] *Zeebe, R.E.; Wolf-Gladrow, D.A. (eds.)*: CO<sub>2</sub> in seawater – Equilibrium, kinetics, isotopes, Elsevier oceanography series 0422-9894 no. 65, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [20] *Dickson, A.G.*: An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *In*: Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers 28 (1981), Heft 6, S. 609-623.
- [21] *Pirson, A. (Hrsg.)*: Die CO<sub>2</sub>-Assimilation / The Assimilation of Carbon Dioxide – In 2 Teilen / 2 Parts, Handbuch der Pflanzenphysiologie / Encyclopedia of Plant Physiology Heft 5, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1960.
- [22] *Wisotzky, F.; Cremer, N.; Lenk, S.*: Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung – Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen, Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [23] *Lee, K.; Tong, L.T.; Millero, F.J. et al.*: Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. *In*: Geophysical Research Letters 33 (2006), Heft 19.
- [24] *Schneider, A.; Wallace, D.W.R.; Körtzinger, A.*: Alkalinity of the Mediterranean Sea. *In*: Geophysical Research Letters 34 (2007), Heft 15.
- [25] *Dietrich, G.*: Allgemeine Meereskunde – Eine Einführung in die Ozeanographie : mit 48 Tabellen. Borntraeger, Berlin, 1992.
- [26] *Madsen, K.; Hojerslev, N.*: Long-Term temperature and salinity records from the Baltic Sea transition zone. *In*: Boreal Environment Research (2009), Heft 14, S. 125-131.
- [27] *Moran, J.M.*: Ocean studies: Introduction to oceanography. American Meteorological Society, Washington, 2011.
- [28] *Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J.*: Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Methoden, Chemische Technik Verfahrenstechnik, Springer, Berlin, 2005.
- [29] *Hertwig, K.; Martens, L.; Hamel, C.*: Chemische Verfahrenstechnik – Berechnung, Auslegung und Betrieb Chemischer Reaktoren, De Gruyter Studium Ser, De Gruyter Inc, Berlin/Boston, 2018.
- [30] *Weiss, S.; Militzer, K.-E.; Gramlich, K.*: Thermische Verfahrenstechnik – Mit 54 Tabellen. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie; Wiley-VCH, Leipzig, 1993.
- [31] *Brauer, H.; Mewes, D.*: Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen, Grundlagen der chemischen Technik, Sauerländer, Aarau, 1971.
- [32] *Schönbacher, A.*: Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse. Springer, Berlin, 2002.
- [33] *Feuerriegel, U.*: Auslegung von Packungskolonnen. *In*: Verfahrenstechnik mit EXCEL – Verfahrenstechnische Berechnungen effektiv durchführen und professionell dokumentieren. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016.
- [34] *Chilton, T.H.; Colburn, A.P.*: Distillation and Absorption in Packed Columns A Convenient Design and Correlation Method. *In*: Industrial & Engineering Chemistry 27 (1935), Heft 3, S. 255-260.
- [35] *Kenig, E.Y.; Schneider, R.; Górak, A.*: Reactive absorption: Optimal process design via optimal modelling. *In*: Chemical Engineering Science 56 (2001), Heft 2, S. 343-350.

- [36] Kenig, E.Y.; Górak, A.: Research on Mass Transfer Columns in Integrated Chemical Processes, 2005.
- [37] Schultes, M.: Research on Mass Transfer Columns: passé? *In: Chemical Engineering & Technology* 36 (2013), Heft 9, S. 1539-1549.
- [38] Wittenberger, W.; Schivizhoffen, E. von: Chemische Laboratoriumstechnik – Ein Hilfsbuch für Laboranten und Fachschüler. Springer, Wien, 1973.
- [39] Hirschberg, H.G.: Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau – Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [40] Weimer, T.; Schaber, K.: Ermittlung effektiver Phasengrenzflächen durch Kohlendioxidabsorption aus Luft. *In: Chemische Technik* (1996), Heft 48, S. 241-249.
- [41] Duss, M.; Meierhofer, H.; Nutter, D.E.: Effective Interfacial Area and Liquid Holdup of Nutter Rings at High Liquid Loads. *In: Chemical Engineering & Technology* 7 (2001), Heft 24, S. 716.
- [42] Wang, C.; Perry, M.; Rochelle, G.T. et al.: Packing characterization: mass transfer properties. *In: Energy Procedia* (2012), Heft 23, S. 23-32.
- [43] Kolev, N.; Nakov, S.: Performance Characteristics of a packing with boundary layer turbulizers – III. Liquid film controlled mass transfer. *In: Chemical Engineering and Processing* (1994), Heft 33, S. 347-442.
- [44] Billet, R.; Mackowiak, J.: Hiflow-Ring ein Hochleistungsfüllkörper für Gas-Flüssig-Systeme. *In: Chemie-Technik* 13 (1984), Heft 12, S. 37-46.
- [45] Hoffmann, A.; Maćkowiak, J.F.; Górak, A. et al.: Standardization of Mass Transfer Measurements. *In: Chemical Engineering Research and Design* 85 (2007), Heft 1, S. 40-49.
- [46] Rejl, J.F.; Linek, V.; Moucha, T. et al.: Methods standardization of mass transfer measurements. *In: Chemical Engineering Research and Design* 87 (2008), Heft 5, S. 695-704.
- [47] Schmidt, S.: Entwicklung von Zweikomponentenverfahren für die nichtdispersive IR-Spektroskopie (NDIR) mit Hilfe von chemometrischen Methoden. Duisburg, Universität Duisburg-Essen, Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades, 2003.
- [48] Günzler, H.; Gremlich, H.-U.: IR-Spektroskopie – Eine Einführung. ebrary, Inc. Wiley; Wiley-VCH, Hoboken, NJ, 2003.
- [49] Latscha, H.P.; Klein, H.A.; Mutz, M.: Allgemeine Chemie – Chemie-Basiswissen I, Springer-Lehrbuch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [50] Zabel, H.: Photometrie: Lambert-Beer-Gesetz, 2020, <https://viamedici.thieme.de/lernmodul/551365/subject/physik/optik/optische+instrumente+und+fotometrie/fotometrie+lambert-beer-gesetz> [Zugriff am: 14.07.2020].
- [51] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A. (Hrsg.): Chemische Reaktionstechnik - Lehrbuch der technischen Chemie. Thieme, Stuttgart, 1992.
- [52] Humphrey, R.; Ward, M.; Hinze, W.: Spectrophotometric determination of sulfite with 4,4'-dithio-dipyridine and 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid). *In: Analytical Chemistry* (1970), Heft 42, S. 698-702.
- [53] Wiechoczek, D.: Das klassische Acetat-Puffersystem. Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie, 2005, <https://www.chemieunterricht.de/dc2/essig/hac-09.htm#:~:text=zu%20einer%20Mischung%20von%20Essigs%C3%A4ure,sonderliche%20pH-Wert%20%C3%A4nderung%20nach%20rechts> [Zugriff am: 18.07.2020].
- [54] McNaught, A.D.; Wilkinson, A.: IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

- [55] *Grasshoff, K.; Kremling, K.; Ehrhardt, M.*: Methods of Seawater Analysis. Wiley-VCH, Hoboken, 2009.
- [56] *Löffler, L.A.*: Experimentelle Methodenentwicklung der CO<sub>2</sub>-Bestimmung in Wasser und NaOH. Leoben, Montanuniversität Leoben, Bachelorarbeit, 2019.
- [57] *Brinkmann, J.; Plate, D.; Grünewald, M. et al.*: Liquid Phase CO<sub>2</sub>-Analytics for Standardized Mass Transfer Characterization in Packed Columns. *In: Chemie Ingenieur Technik* 2019 (2020).
- [58] *Brunck, O.*: Clemens Winklers praktische Übungen in der Massanalyse. Verlag von Arthur Felix, Leipzig, 1910.
- [59] *Wächter, M.*: Stoffe - Teilchen - Reaktionen.
- [60] *Marotzke, J.; Stratmann, M. (Hrsg.)*: Die Zukunft des Klimas – Neue Erkenntnisse, neue Herausforderungen; ein Report der Max-Planck-Gesellschaft, C.H. Beck. Paperback, C.H. Beck, München, 2015.

## Ausführliche Berechnungen und Datensätze

Tabelle 5: Einwaagen an Natriumsulfit und die vorliegenden Sulfit-Konzentrationen für die Kalibrationskurve des Photometers

Konzentration Sulfit mg/L	Einwaage an Natriumsulfit g(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )/250 mL	Tatsächliche Sulfit-Konzentration mg/L	Extinktion nach 25 Minuten			Mittelwerte der Extinktion
			-			-
0	0	0	-0,002	0,004	0,002	0,001
500	0,197	501	0,189	0,192	0,186	0,189
1000	0,394	1001	0,416	0,391	0,402	0,403
1500	0,590	1499	0,592	0,589	0,597	0,593
2000	0,787	2000	0,832	0,822	0,793	0,816
2500	0,984	2500	1,053	1,054	1,018	1,042
0	0	0	0,008	0,005	0,009	0,007

Tabelle 6: Vorversuch zur Methodvalidierung der titrimetrischen Alkalinitätsbestimmung

Eingewogene Masse an NaHCO <sub>3</sub> mg	Masse an Waschflüssigkeit kg	Tatsächliche Alkalinität HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/kg	Verbrauch an HCl bei der Titration ml	Bestimmte Alkalinität nach Formel (4-8) mg/kg
171	1,2056	103,03	8,15	104,59
102	1,3283	55,78	4,5	57,75
453	1,3081	251,55	20,8	266,93
302	1,2448	176,33	13,6	174,53

Tabelle 7: Korrelation zwischen dem Instant Ocean-Gehalt in der Waschflüssigkeit und der Alkalinität, die sich natürlich einstellt.

Instant Ocean-Gehalt g/kg	Alkalinität mg/kg
0	0
15	78
25	130
35	182
45	234
55	286
65	338

Tabelle 8: Messdaten der Messreihen an der Wäscherkolonne im Labormaßstab (SO<sub>2</sub>-Abscheidegrad in der Waschflüssigkeit variabler Salinität und Alkalinität)

#	Natriumchlorid- Gehalt g/kg	IO- Gehalt g/kg	Alkalinität HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/kg	SO <sub>2,ein</sub> ppm	SO <sub>2,aus</sub> ppm	Abscheidegrad -
1	0	0	0	997	498	0,50
2	10	0	0	997	430	0,57
3	30	0	0	997	408	0,59
4	50	0	0	997	432	0,57
5	20	0	0	997	416	0,58
6	40	0	0	997	384	0,61
7	5	0	0	996	375	0,62
8	15	0	0	996	362	0,64
9	25	0	0	996	352	0,65
10	35	0	0	996	349	0,65
11	45	0	0	996	385	0,61
12	0	0	100	996	395	0,60
13	0	0	50	996	370	0,63
14	0	0	250	996	230	0,77
15	0	0	175	996	273	0,73
16	0	0	0	996	414	0,58
17	15	0	200	996	275	0,72
18	15	0	50	996	325	0,67
19	55	0	50	n.a.	n.a.	n.a.
20	35	0	18,9,	996	330	0,67
21	35	0	125	996	245	0,75
22	55	0	200	996	222	0,78
23	35	0	125	996	275	0,72
24	63,28	0	125	996	268	0,73
25	35	0	231,07	996	194	0,81
26	35	0	125	996	284	0,71
27	6,72	0	125	1015	300	0,70
28	35	0	200	1015	188	0,81
29	55	0	125	1015	269	0,73
30	35	0	50	1015	320	0,68
31	15	0	125	1015	260	0,74
32	35	0	125	1015	275	0,73
33	6,716	0	125	1015	297	0,71
34	55	0	50	1015	379	0,63
35	35	0	125	1015	277	0,73
36	15	0	200	1015	220	0,78
37	35	0	125	1015	278	0,73
38	15	0	50	1015	351	0,65
39	55	0	200	1015	208	0,80
40	6,716	0	125	1015	248	0,76
41	55	0	50	1015	435	0,57
41A	55	0	50	1015	309	0,70
42	15	0	200	n.a.	n.a.	n.a.
43	0	35	*	1000	230	0,77
44	0	55	*	1000	244	0,76
45	0	15	*	1000	351	0,65
46	0	0	*	1000	533	0,47
47	0	45	*	1000	248	0,75
48	0	25	*	1000	320	0,68

#	Natriumchlorid- Gehalt g/kg	IO- Gehalt g/kg	Alkalinität HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/kg mg/kg	SO <sub>2,ein</sub> ppm	SO <sub>2,aus</sub> ppm	Abscheidegrad -
49	0	65	*	1000	253	0,75
50	0	35	*	1015	275	0,73
51	0	55	*	1015	245	0,76
52	0	15	182	1015	275	0,73
53	0	0	0	1015	535	0,47
54	0	35	286	1015	197	0,81
55	0	55	78	1015	269	0,73
56	0	15	286	1015	173	0,83
57	0	25	286	1015	208	0,80
58	0	45	286	1015	233	0,77
59	0	25	78	1015	360	0,65
60	0	45	78	1015	345	0,66
61	0	35	78	1015	303	0,70

\*selbst einstellend aus der zugegebenen Menge an IO

Tabelle 9: Messpunkte der Versuche an der Pilotanlage zur Bestimmung des NTU

B	F	v <sub>G</sub>	C <sub>in</sub>	C <sub>out</sub>	NTU = ln(C <sub>in</sub> /C <sub>out</sub> ) -
m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> *h	Pa <sup>0,5</sup>	m/s	ppm	ppm	
10	1	0,93	541	297	0,599
20	1	0,93	537	290	0,617
30	1	0,93	546	285	0,651
40	1	0,93	536	273	0,674
50	1	0,93	543	261	0,731
10	2	1,86	561	417	0,297
20	2	1,86	549	404	0,305
30	2	1,86	550	414	0,283
40	2	1,86	541	409	0,281
50	2	1,86	539	401	0,297
10	1,5	1,39	557	407	0,314
20	1,5	1,39	570	395	0,367
30	1,5	1,39	557	397	0,337
40	1,5	1,39	576	386	0,400
50	1,5	1,39	555	368	0,412