

# **Chlorabsorption an fallenden Tropfen und Übertragung auf Wasservorhänge**

Vom Fachbereich Sicherheitstechnik der Bergischen Universität – Gesamthochschule  
Wuppertal zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte  
Dissertation

von

**Diplom-Ingenieur Frank Engelhardt**

aus Wolfen (Sachsen-Anhalt)

Gutachter: 1. Univ.-Prof. Dr. S. Hartwig  
2. Univ.-Prof. Dr. D. Filges

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juni 2002

D 468

## Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Professor Hartwig für die Anregung des Themas und die stete Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit. Für die Anfertigung des zweiten Gutachtens bin ich Herrn Professor Filges dankbar.

Des weiteren möchte ich allen Kollegen im Fachgebiet für regen Gedankenaustausch und praktische Ratschläge, insbesondere Frauke Binder für die Unterstützung bei chemischen Fragen, danken. Mein Dank gilt auch Georgina Wien, Mike Heimbächer und Dirk Brockmann, die mir im Rahmen von Studienarbeiten experimentelle Daten bereitstellten.

Die Promotion wurde von der Friedrich-Naumann-Stiftung mit Mitteln des Ministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Für die in diesem Rahmen geleistete finanzielle und ideologische Förderung möchte ich mich bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls der BASF AG, insbesondere den Herren Dr. Bender, Dr. Giesbrecht und Dr. Hölemann für Anregungen, Dr. Schläfer und Dr. Schmid für die Ermöglichung der Absorptionsversuche mit Chlor sowie den Labormitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und praktischen Ratschläge.

Zu guter letzt danke ich Frau Gerlach, Anna, Ute und ganz besonders Maike, die durch fleißige Korrekturarbeiten sehr zum erfolgreichen Gelingen beigetragen haben.

## Zusammenfassung

Zur Minderung der Auswirkungen bei Störfallfreisetzungen von gefährlichen Schwergasen können Wasservorhänge eingesetzt werden. Meist wird deren dynamischer Effekt – die Impulsübertragung des Wassers auf die Gasphase – ausgenutzt, der eine Senkung der Konzentration bewirkt. Innerhalb der vorliegenden Arbeit steht der physiko-chemische Effekt der Absorption des freigesetzten Gases durch die versprühte Flüssigkeit im Vordergrund. Dieser wird am Beispiel von Chlor untersucht.

Die Absorption des Chlors führt zu einer Reduzierung dessen Menge in der Gasphase und somit zur Minderung der Konzentration jenseits des Wasservorhangs. Bei Versprühen reinen Wassers ist die Absorption nur schwach ausgeprägt. Der Einsatz von geeigneten Zusatzstoffen soll durch chemische Umsetzungen die Absorption wesentlich verstärken.

Die Experimente zur Absorption können nicht großskalig durchgeführt werden, da zum einen Chlor sehr giftig ist und zum anderen sich eine Abgrenzung der einzelnen auftretenden Effekte nicht realisieren lässt. Deshalb erfolgen die Versuche mit fallenden Einzeltropfen in einem speziell entwickelten Absorptionsrohr, wobei nach den Parametern Chlorkonzentration, Tropfengröße, Fallhöhe und Zusatzstoffe unterschieden wird. Die Ergebnisse werden unter Verwendung theoretischer und empirischer Ansätze der Stoffübertragung auf den Wasservorhang übertragen.

Für abwärtsgerichtete Wasservorhänge ist, aufgrund der kurzen Kontaktzeit zwischen versprühter Flüssigkeit und chlorhaltiger Gasphase, die Absorption nur sehr schwach ausgeprägt. Da bei aufwärtsgerichteten Wasservorhängen die Kontaktzeit länger ist, wird deutlich mehr Chlor absorbiert. In diesem Fall kann der Einsatz dotierter Wasservorhänge (vorzugsweise Natriumthiosulfat) erheblich zur Senkung der Chlorkonzentration beitragen. Die höchsten Absorptionsströme können bei Freisetzung in stark bebautem Gelände auftreten, wenn es zu einer Eindämmung der Chlorwolke und somit zur Ausbildung hoher Chlorkonzentrationen kommt.

## Abstract

Water Curtains are often used to mitigate the hazardous effects due to a release of Heavy Gases. In general their dynamical effect – the momentum transfer from the water to the gaseous phase – is considered leading to a decreasing concentration. In this study the physico-chemical effect of absorption of the released gas by the sprayed liquid is investigated at the example of chlorine.

The absorption of the chlorine leads to a reduction of its amount in the gaseous phase and therefor mitigates the concentration behind the water curtain. Spraying pure water the absorption effect is low. This is why the absorption shall be enhanced by chemical reactions through use of additives to the water.

The absorption experiments can't be carried out on a large scale because of the toxicity of chlorine. Furthermore a separation of the different occurring effects is not possible. This is the reason for the experiments being carried out with single falling drops in a special absorption tube, investigating the influences of chlorine concentration, drop size, falling height and chemical additives. The experimental results have been transferred to the absorption in water curtains using theoretical and empirical methods of mass transfer.

For water curtains directed downwards the absorption is very poor because of the short contact time between the sprayed liquid and the chlorine gas. However the contact time is increased for upwards directed water curtains. Thus significantly more chlorine is absorbed. In this case the use of water curtains with chemical additives (sodium thiosulfate preferred) contributes significantly to a decrease in the concentration of chlorine. The highest absorption rates can occur in the case of a release in a heavily built-up area, when the chlorine is retained by the buildings, forming a high concentration.

## Résumé

L'utilisation de rideaux d'eau permet de diminuer les effets d'une libération accidentelle de gaz lourds dangereux. Généralement on met à profit l'effet dynamique du rideau d'eau - l'impulsion de l'eau sur la phase gazeuse - qui produit une baisse de la concentration en gaz. L'effet physico-chimique de l'absorption du gaz dégagé à travers le liquide pulvérisé se trouve au premier plan de la dissertation présente. Ce phénomène est examiné à l'exemple du chlore.

L'absorption du chlore conduit à une réduction de sa quantité dans la phase gazeuse et ainsi à la diminution de sa concentration de l'autre côté du rideau d'eau. L'absorption de chlore n'est que faiblement prononcée lorsque simplement de l'eau douce est pulvérisée. C'est pourquoi il faut essayer d'augmenter sensiblement l'absorption par la voie chimiques au moyen d'additifs appropriés.

Les expériences d'absorption ne peuvent être effectuées à grande échelle, vu que d'une part le chlore est très toxique et que de l'autre il n'est pas possible de différencier les effets des facteurs intervenants. C'est ainsi que les essais s'effectuent avec des gouttes dans un tuyau d'absorption, spécialement conçu pour ces expériences. L'influence des paramètres tels que la concentration de chlore, la taille des gouttes, la hauteur de chute et les différents additifs peuvent ainsi être observés. Les résultats obtenus sont transposés aux rideaux d'eau par le biais de modèles théoriques et empiriques sur les transferts de matière.

L'absorption de rideaux d'eau descendants n'est que très faible en raison de la courte durée de contact entre le liquide pulvérisé et le chlore en phase gazeuse. Le chlore est sensiblement plus absorbé par les rideaux d'eau ascendant, vu que ceux-ci ont une durée de contact nettement plus longue. Dans ce cas l'utilisation d'eau avec des additifs (de préférence du thiosulfate de sodium) contribue fortement à la diminution de la concentration de chlore en phase gazeuse. On trouve les plus grands flux d'absorption lors d'une libération sur terrain fortement bâti, lorsque le nuage de chlore est endigué par les bâtiments et que l'on rencontre de très fortes concentrations.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Schwergase und Störfälle .....	4
3	Wasservorhänge .....	5
3.1	Aufbau des Wasservorhanges .....	5
3.2	Einflußgrößen des Wasservorhanges .....	6
3.3	Überlegungen zur Einsatzmöglichkeit mit chemischen Zusätzen .....	10
4	Chlor .....	11
4.1	Physikalische Eigenschaften .....	11
4.2	Chemische Eigenschaften .....	14
4.3	Toxikologie .....	15
5	Absorptionsprozesse .....	18
5.1	Beschreibung der Vorgänge bei der Absorption .....	19
5.2	Physikalische Absorption .....	24
5.2.1	Zweifilmtheorie .....	25
5.2.2	Penetrationstheorie .....	26
5.2.3	Empirische Ansätze .....	28
5.3	Chemische Absorption .....	29
5.3.1	Theoretischer Ansatz .....	29
5.3.2	Verstärkung der Stoffübertragung .....	32
5.4	Beschreibung der Einflüsse einzelner Größen .....	32
6	Zusatzstoffe .....	34
6.1	Physikalische Eigenschaften .....	35
6.2	Chemische Reaktionen mit Chlor .....	36
6.3	Auswahlkriterien für die Zusatzstoffe .....	37
7	Versuchsbeschreibung .....	42
7.1	Versuchsaufbau für die Tropfenexperimente .....	42
7.1.1	Gasversorgung .....	43
7.1.2	Absorptionsrohr .....	43
7.1.3	Tropftrichter .....	44
7.1.4	Tropfaufsatz .....	46
7.1.5	Tropfenzähler .....	46
7.1.6	Sperschicht .....	46
7.2	Durchführung der Tropfenexperimente .....	47
7.3	Analytik .....	50
7.3.1	Physikalische Absorption .....	51
7.3.2	Chemische Absorption .....	52

8	V Versuchsergebnisse zur Chlorabsorption .....	53
8.1	Qualitative Beschreibung der Stoffübertragungseffekte bei den Experimenten .....	53
8.1.1	Tropfenbildung .....	53
8.1.2	Flugphase .....	54
8.1.3	Aufprall der Tropfen .....	56
8.1.4	Wechselwirkung mit der Sperschicht .....	56
8.2	Aufbereitung der Meßwerte .....	57
8.3	Physikalische Absorption .....	63
8.4	Chemische Absorption .....	69
8.4.1	Kaliumiodid .....	69
8.4.2	Natriumthiosulfat .....	75
8.4.3	Natriumhydroxid .....	80
8.5	Gemeinsame Darstellung und Beurteilung der Ergebnisse .....	85
8.5.1	Chlorkonzentration in der Gasphase .....	85
8.5.2	Tropfengröße .....	86
8.5.3	Verstärkung des Stoffübergangs .....	88
8.5.4	Konzentration der Zusatzstoffe in der Lösung .....	93
8.5.5	Grad der Sättigung .....	94
8.5.6	Beurteilung der Zusatzstoffe .....	95
9	Übertragung der Absorptionsprozesse auf Wasservorhänge .....	96
9.1	Parameter der Freisetzungsquelle .....	96
9.2	Transport des Chlors zum Wasservorhang .....	96
9.3	Auslegung des Wasservorhanges bezüglich der Absorptionskapazität .....	96
9.4	Betriebsbedingungen für Wasservorhänge .....	99
9.5	Absorption im Wasservorhang .....	105
9.5.1	Berechnungen für Konfiguration A .....	108
9.5.1.1	Einmischung des Chlors am Boden beim abwärtsgerichteten Wasservorhang .....	109
9.5.1.2	Einmischung des Chlors über die gesamte Höhe beim abwärtsgerichteten Wasservorhang .....	111
9.5.1.3	Einmischung des Chlors am Boden beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang .....	115
9.5.2	Berechnungen für Konfiguration B .....	119
9.5.2.1	Einmischung des Chlors am Boden beim abwärtsgerichteten Wasservorhang .....	119
9.5.2.2	Einmischung des Chlors über die gesamte Höhe beim abwärtsgerichteten Wasservorhang .....	119
9.5.2.3	Einmischung des Chlors am Boden beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang .....	122
9.5.3	Absorption bei eingedämmter Chlorwolke .....	125
9.6	Ergebnisvergleich .....	129
10	Beurteilung der Minderung der Konzentration durch den Wasservorhang .....	130
11	Schlußbemerkungen .....	135
	Literaturverzeichnis .....	138
Anhang	Zusammenstellung der wichtigsten Formelzeichen .....	144





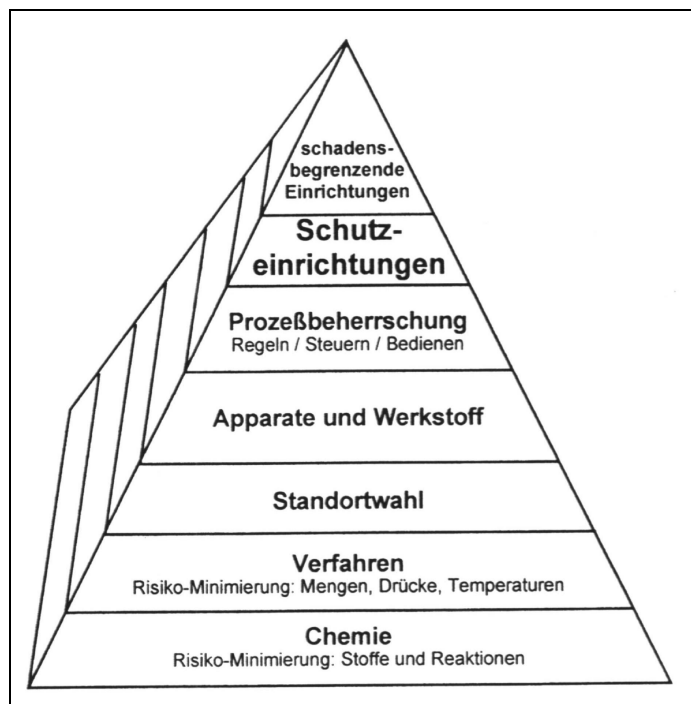
## 1 Einleitung

Chlor ist eine der wichtigsten Grundchemikalien und deshalb wirtschaftlich und technisch sehr bedeutend (vgl. *Hartwig, 1999*). Durch seine hohe Toxizität ist es aber auch außerordentlich gefährlich, so daß schon bei sehr geringen Konzentrationen massive Gesundheitsschäden auftreten. Das sicherheitstechnische Dilemma der Verbindung von umfangreichem Einsatz und der starken Giftigkeit erfordert geeignete Einrichtungen zur Minderung der Schäden bei einer Freisetzung.

In Deutschland herrscht ein vergleichsweise hoher Sicherheitsstandard; Störfälle sind seltene Ereignisse. Dies ist Resultat umfangreicher Sicherheitskonzepte, die bei der Errichtung und beim Betrieb von Anlagen, bei Lagerbehältern und auch im Transportwesen Berücksichtigung finden. Zur Umsetzung dieser Konzepte kommen organisatorische Maßnahmen, aber auch technische Einrichtungen, wie Sicherheitsventile, Entlastungstanks oder in letzter Zeit sicherheitsorientierte PLT-Schutzeinrichtungen (Prozeßleittechnik-Einrichtungen) zur Anwendung. Der Umfang der Überlegungen zur Störfallvermeidung ist in Bild 1.1 dargestellt. In der Spitze der dort dargestellten Pyramide sind schadensbegrenzende Einrichtungen angeführt, denn trotz der guten Ausstattung kommt es immer wieder zu Störfällen. Chlor bildet diesbezüglich keine Ausnahme, wie eine massive Freisetzung von 5 bis 6 Tonnen im spanischen Flix im Jahre 1996 belegt (*Marco, Pena und Santamaría, 1998*).

Aufgrund der hohen Inhaltsmengen in verschiedenen Bereichen des Chlorstoffzyklus (vergl. *Hartwig, 1999*) kann bei einer störfallbedingten Freisetzung nicht gewährleistet werden, daß die natürliche Verdünnung ausreicht, die Konzentration auf unbedenkliche Werte zu senken. Die natürliche Verdünnung erfolgt durch die umgebende Luft, sie ist bei Schwergasen prinzipiell nicht stark ausgeprägt. Die Installation geeigneter technischer Einrichtungen zur Minderung der Schäden eingetretener Chlorfreisetzungen ist deshalb unerlässlich. Hierbei können Wasserschleier zur Anwendung kommen. Ansätze zu deren Wirkungsweise und Auslegung findet man bei *Heudorfer, Hartwig und Barth (1986)*. Der anzustrebende Minderungsgrad ist dabei stark stoffabhängig. Für die meisten explosionsgefährlichen Stoffe reicht eine Minderung der Konzentrationen in den Prozent-Bereich aus, um die untere Explosionsgrenze zu unterschreiten. Für stark toxische Stoffe, wie das hier betrachtete Chlor,

muß eine ein bis zwei Größenordnungen geringere Konzentration erreicht werden, um Schäden zu vermeiden.



**Bild 1.1:** Sicherheitskonzept für eine Chemieanlage (Schmidt und Giesbrecht, 2000, S.297)

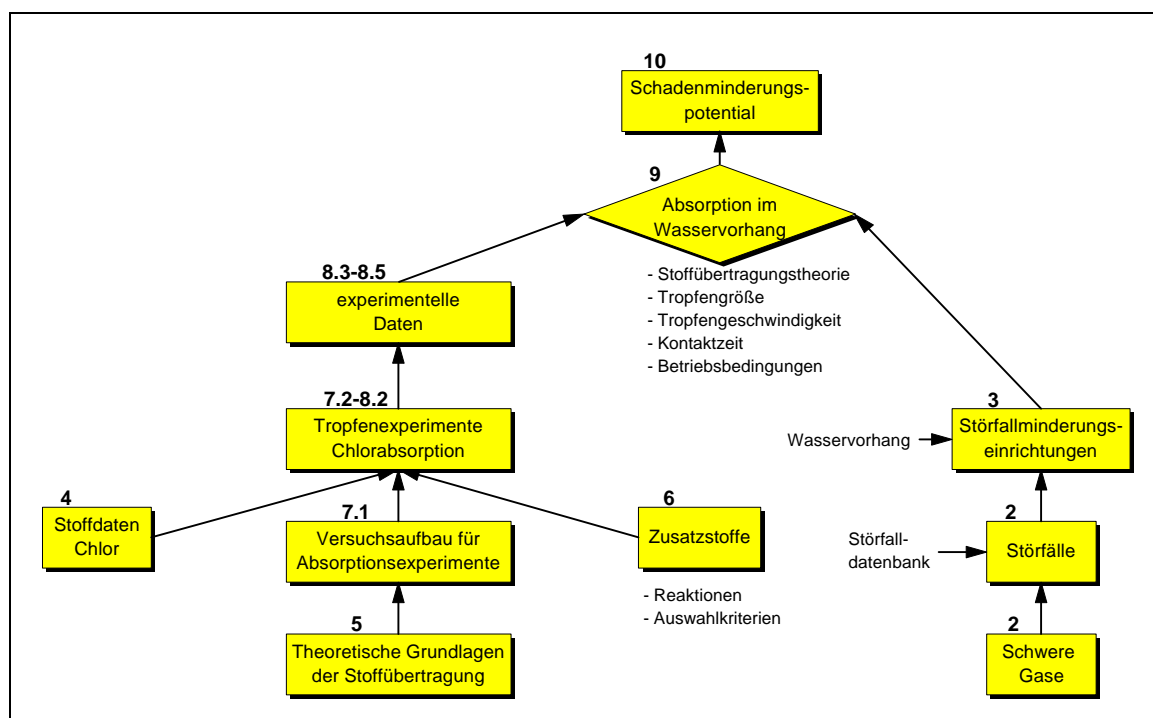
Durch Versprühen reinen Wassers in Wasserschleiern ist eine ausreichende Verdünnung teilweise nicht erreichbar (Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986, S.0-1f). Es wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit technischer Einrichtungen zur Schwergasverdünnung durch chemische Umsetzungen des Schadgases zu erhöhen (z.B. Barth, 1989). Bisher wurden allerdings keine entsprechenden Untersuchungen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb für Chlor die Wirksamkeit der Dotierung von Wasserschleiern mit geeigneten Substanzen untersucht. Die Wirkung beruht in diesem Falle auf Absorptionsprozessen. Teilweise können Erfahrungen mit industriellen Wäschern verwendet werden, aber eine direkte Übertragung ist aufgrund anderer Randbedingungen nicht ohne weiteres möglich.

Wird Chlor in einem Wasserschleier mit reinem Wasser absorbiert, spricht man von physikalischer Absorption – das Chlor wird in dem Wasser gelöst, bleibt aber nahezu vollständig als  $\text{Cl}_2$ -Molekül vorhanden. Um den Effekt der Absorption und somit die Minderung der Konzentration in der Gasphase zu verstärken, können dem Wasser Zusatzstoffe zugegeben werden, die eine schnelle chemische Reaktion mit dem gelösten Chlor eingehen und dadurch die Absorptionsrate erhöhen. Dies wird als che-

mische Absorption bezeichnet. Die Auswahl geeigneter Zusatzstoffe muß dabei unter Berücksichtigung deren jeweiligen Gefährlichkeit und der der Reaktionsprodukte erfolgen. Für die Reaktion von Chlor mit Natriumhydroxid-Lösungen gibt es einige Untersuchungen (z.B. *Spalding, 1962*), aber für andere Zusatzstoffe sind keine Daten verfügbar.

Die bei einem praktischen Einsatz, also während eines Störfalls, vorliegenden Bedingungen, das sind eine sehr kurze Kontaktzeit verbunden mit einer instationären Stoffübertragung und stattfindenden chemischen Reaktionen, machen experimentelle Untersuchungen notwendig. Die Kontaktzeit zwischen der den Wasserschleier bildenden flüssigen Phase und dem Gas liegt maximal im Sekundenbereich. Die Art und vor allem auch die Umsätze der auftretenden chemischen Reaktionen und somit die entstehenden Chlorverbindungen hängen von den dem Wasser zugesetzten Stoffen ab.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Abschätzung der konzentrationsenkenden Wirkung geeigneter Zusätze in Wasservorhängen aufgrund von Absorptionsprozessen. Dazu werden Experimente an Einzeltropfen durchgeführt und die Ergebnisse anschließend unter Verwendung üblicher Modelle und empirischer Ansätze der Stoffübertragung auf Wasservorhänge übertragen. Bild 1.2 verdeutlicht diese Vorgehensweise und somit die Struktur der Arbeit.



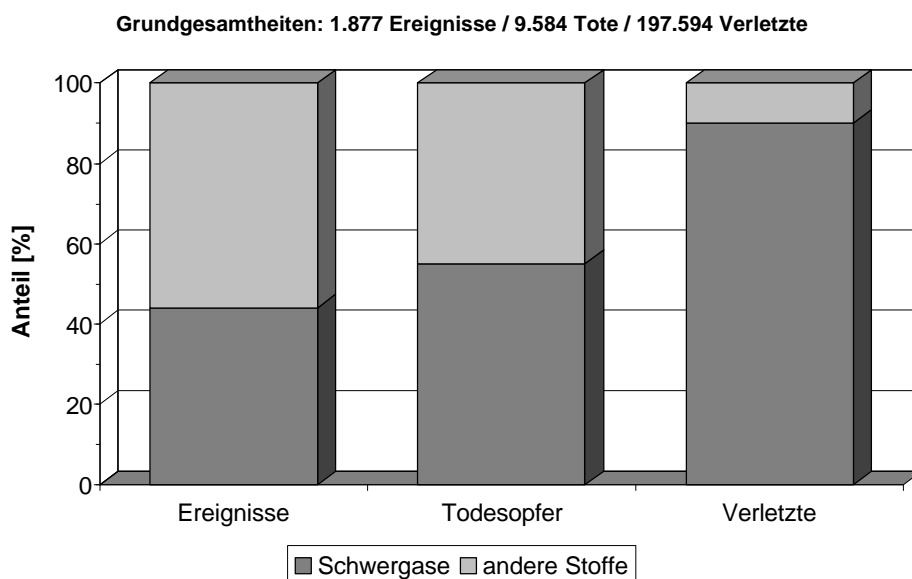
**Bild 1.2:** Übersicht über die Struktur der Arbeit mit Angabe der entsprechenden Kapitelnummern

## 2 Schwergase und Störfälle

Schwere Gase sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine höhere Dichte als die umgebende Luft besitzen. Dies kann auf unterschiedlichen Effekten beruhen (*Hartwig, 1989*):

- höheres Molekulargewicht (z.B. Chlor),
- tiefe Temperaturen (z.B. LNG),
- Bildung von Aerosolwolken (z.B. Ammoniak),
- Bildung von Polymerisationsprodukten (z.B. Fluorwasserstoff).

Ein wesentliches Merkmal von Schwergasen ist, daß sie sich bodennah ausbreiten. Dies macht sie hinsichtlich toxischer Wirkungen oder Zündfähigkeit besonders heimtückisch, da sie z.B. Kellerräume oder Bodensenken auffüllen und sich dort bis in gefährliche Konzentrationsbereiche anreichern können. Eine ausführliche Beschreibung der spezifischen Gefahren von Schwergasen findet man bei *Hartwig (1989)*. Es ist statistisch abgesichert, daß bei Unfällen mit schweren Gasen größere Schäden eintreten als bei Unfällen mit anderen Stoffen, wie in Bild 2.1 dargestellt wird (*Klumpe, 1996*). Während der Anteil der registrierten Ereignisse 44% beträgt, liegt der der Toten mit 55% und der der Verletzten mit sogar 90% höher.



**Bild 2.1:** Anteil der Schwergasstörfälle und derjenigen mit Beteiligung anderer Stoffe an der Gesamtzahl der Ereignisse und den dabei aufgetretenen Todesopfern und Verletzten (*Klumpe, 1996, S.2*)

### 3 Wasservorhänge

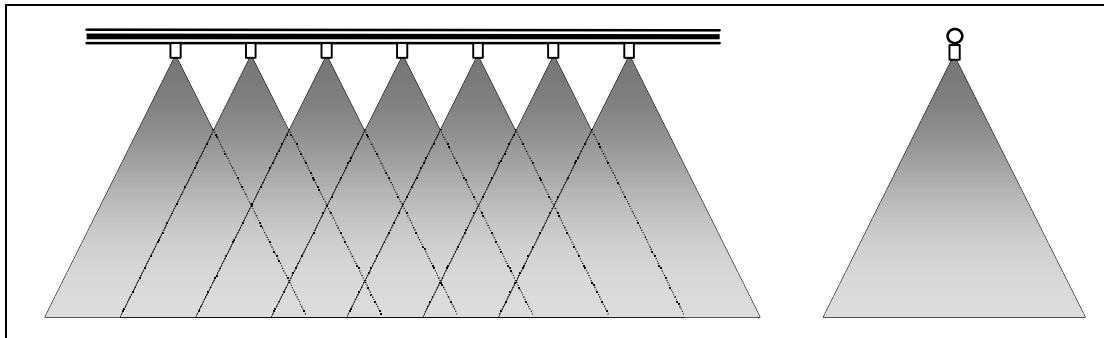
Um die Auswirkungen von Schwergasstörfällen zu verringern, werden häufig Wasservorhänge eingesetzt. Diese zählen zu einer Gruppe technischer Einrichtungen, die zur Erzeugung von Wasserschleiern verwendet werden. Hydroschilde und Sprühstrahlrohre gehören ebenfalls zu dieser Gruppe.

Hydroschilde können zur Minderung der Auswirkungen bei Schwergasfreisetzungen, aber auch als Hitzeschutz im Brandfalle genutzt werden. Sprühstrahlrohre finden zusätzlich noch in der aktiven Brandbekämpfung als Löschgerät Verwendung.

Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie der einzelnen Geräte und deren Sprühbilder sind unterschiedliche theoretische Ansätze zur Modellierung notwendig. Die Wirkungsweise und Effizienz der verschiedenen Einrichtungen wurde in einigen Studien untersucht (z.B. *Stein und Humann, 1992, Engelhardt, 1996*). Insbesondere sei hier auf großskalige Feldversuche mit Kohlendioxid verwiesen (*Hartwig et al. 2000, Puls, Engelhardt und Hartwig, 2001*). Eine detaillierte Modellierung liegt aber bislang nur für den Wasservorhang vor (*Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986*). Die innerhalb der vorliegenden Arbeit unter Verwendung dieses Modelles durchgeführten Berechnungen können nicht ohne weiteres auf andere Geräte übertragen werden.

#### 3.1 Aufbau des Wasservorhanges

Der Wasservorhang als Gerät ist ein mit linear angeordneten Düsen bestücktes Rohr, mit dem Wasser versprüht wird. Der durch das Sprühen gebildete gleichnamige Wasservorhang ist in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Düsen und vom Sprühwinkel demzufolge ein mehr oder weniger dichter und voluminöser Wasserschleier. Die kegelförmigen Sprühbilder der einzelnen Düsen überlagern sich und bilden etwas vereinfacht betrachtet einen planaren und somit zweidimensionalen Wasservorhang (vgl. Bild 3.1).

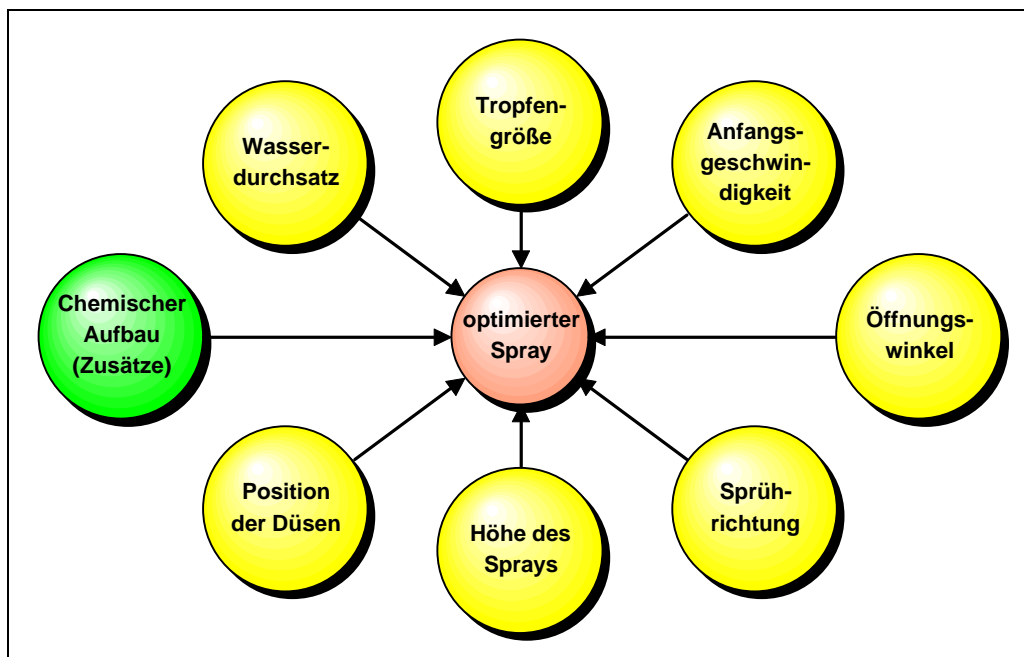


**Bild 3.1:** Schematische Darstellung eines abwärtsgerichteten Wasservorhanges (Front- und Seitenansicht)

### 3.2 Einflußgrößen des Wasservorhanges

Die Effizienz des Einsatzes von Wasservorhängen zur Minderung der Auswirkungen bei Schwergasfreisetzungen wird an der Konzentrationssenkung des Schwergases gemessen. Diese ist stark abhängig von den Betriebsparametern des Wasservorhanges (vgl. Bild 3.2). Dabei ist zwischen zwei verschiedenen Wirkungen zu unterscheiden:

- dynamische Wirkung und
- physiko-chemische Wirkung.



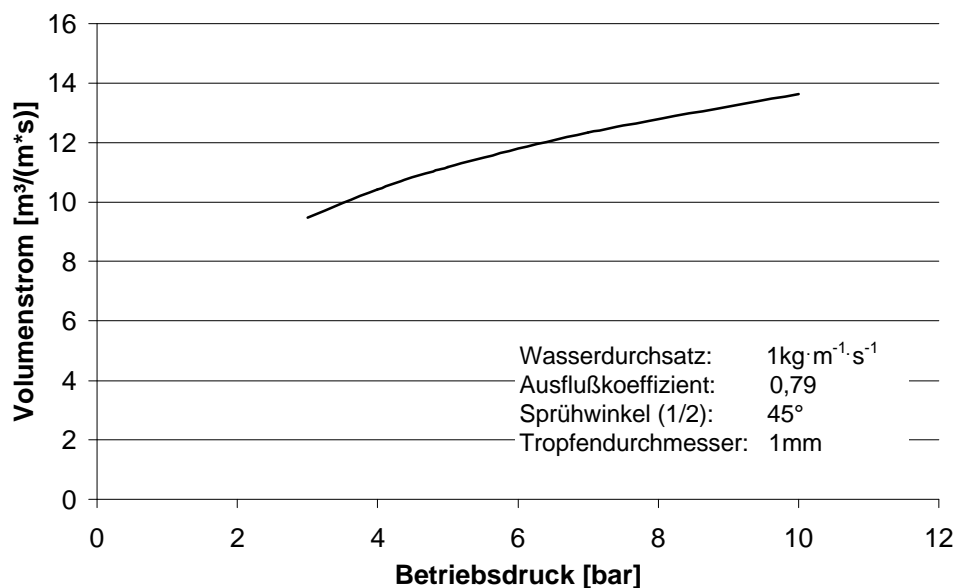
**Bild 3.2:** Einflußparameter bei Wasservorhängen (nach Hartwig, 2000, S.32)

Die physiko-chemische Wirkung von Wasservorhängen beruht auf im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Absorptionsprozessen. Sie ist stoffabhängig, sowohl hinsichtlich des freigesetzten Gases als auch der versprühten Flüssigkeit. Die Diskussion der Betriebsparameter bezüglich dieses Effektes erfolgt in Kapitel 9.4 unter Einbeziehung der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit.

Die dynamische Wirkung von Wasservorhängen beruht auf der Impulsübertragung der versprühten Flüssigkeit auf die Gasphase. Das freigesetzte Schwergas wird verdünnt, da auch umgebende Luft eingemischt wird. Entscheidend für die Minderung der Konzentration ist deshalb die Menge der eingemischten Luft. Der Einfluß wichtiger Betriebsparameter des Wasservorhangs soll im Folgenden angegeben werden. Sämtliche Berechnungen beruhen dabei auf dem Modell von *Heudorfer, Hartwig und Barth (1986)*.

### **Anfangsgeschwindigkeit**

Beim Betreiben von Wasservorhängen führt eine Druckerhöhung zu größeren Anfangsgeschwindigkeiten der Tropfen und somit größeren Gasvolumenströmen (vgl. Bild 3.3). Mit steigendem Druck wird der Zuwachs beim Gasvolumenstrom jedoch geringer. Die Düsengeometrie besitzt über den Ausflußkoeffizienten ebenfalls Einfluß auf die Anfangsgeschwindigkeit der Tropfen. Der Wasserstrom sollte möglichst wenig behindert werden.

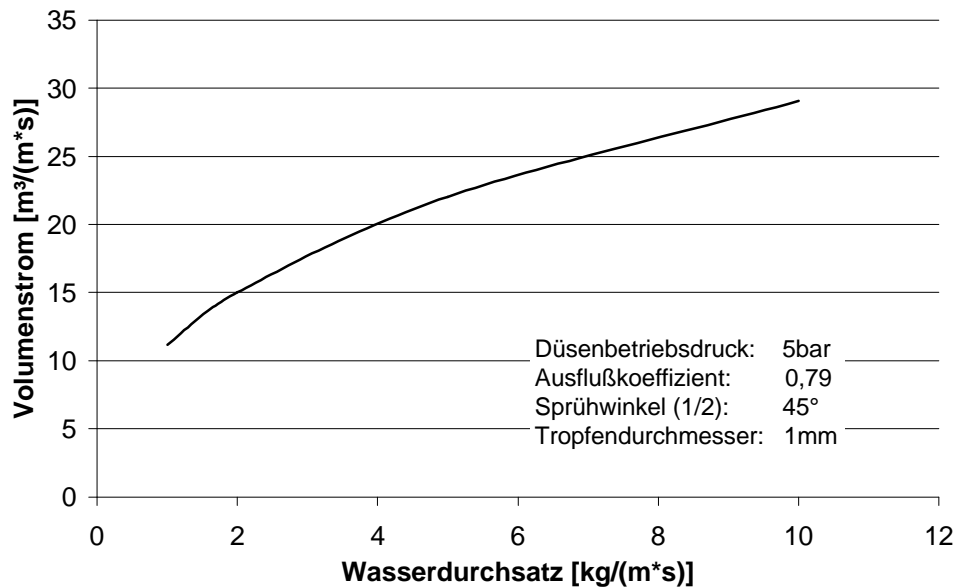


**Bild 3.3:** Volumenstrom des eingemischten Gases in Abhängigkeit vom Betriebsdruck des Wasservorhanges für den abwärtsgerichteten Wasservorhang (berechnet nach *Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986*)

### **Wasserdurchsatz**

Größere Wasserdurchsätze erhöhen den Impuls und führen deshalb zu größeren Gasvolumenströmen. Auch hier gilt: mit steigendem Wasserdurchsatz wird der Zuwachs beim Gasvolumenstrom geringer (vgl. Bild 3.4).

Der Wasserdurchsatz kann nicht beliebig erhöht werden, da er durch die Kapazität der Wasserversorgung bestimmt wird.



**Bild 3.4:** Volumenstrom des eingemischten Gases in Abhängigkeit vom Wasserdurchsatz des Wasservorhanges für den abwärtsgerichteten Wasservorhang (berechnet nach Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986)

### **Abstand der Düsen**

Die Düsen sind so anzuordnen, daß sich ein homogener Wasservorhang ausbilden kann. Störungen verringern die Wirkung des Wasservorhanges.

### **Höhe des Wasservorhanges**

Die Höhe ergibt sich beim abwärtsgerichteten Wasservorhang aus der Installationshöhe, wobei diese nicht beliebig hoch gewählt werden kann, damit Windeinflüsse nicht überwiegen. Beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang ergibt sich die Höhe aus dem Sprühvorgang.

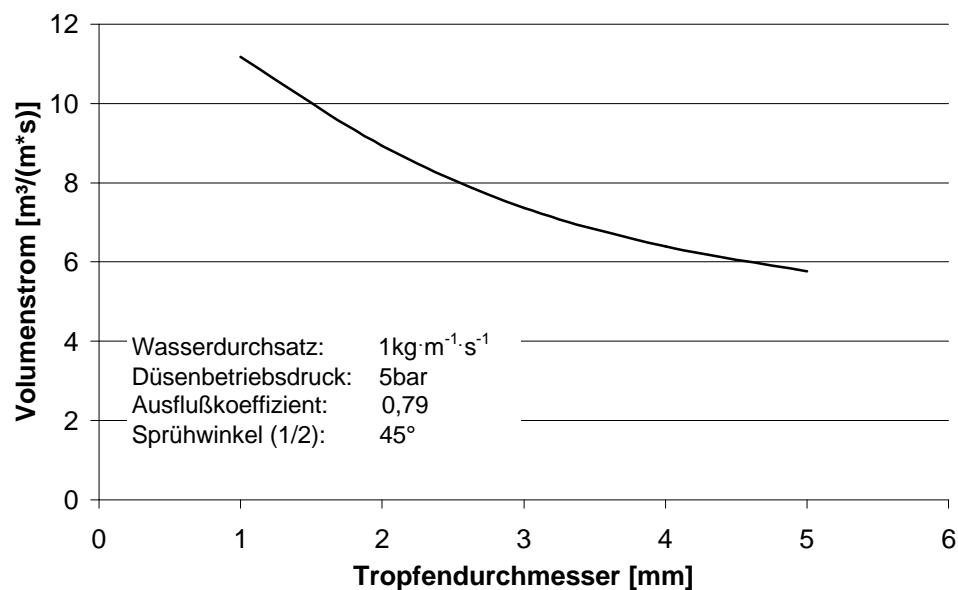
### **Öffnungswinkel**

Je größer der Öffnungswinkel ist, desto stärker wird die Gaseinmischung. Die Stabilität des Wasservorhanges nimmt jedoch mit zunehmendem Öffnungswinkel ab, so daß dieser nicht beliebig vergrößert werden kann.



### Tropfengröße

Der Einfluß der Tropfengröße auf den Volumenstrom des eingemischten Gases ist in Bild 3.5 dargestellt. Die Tropfen sollten möglichst klein sein, wobei unter einem Durchmesser von 1mm die Windanfälligkeit des Wasservorhanges stark zunimmt (vgl. *Stein und Humann, 1992*). Deshalb wurden für diesen Bereich keine Werte berechnet.



**Bild 3.5:** Volumenstrom des eingemischten Gases in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser für den abwärtsgerichteten Wasservorhang (berechnet nach *Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986*)

### Sprührichtung

Wasservorhänge werden überwiegend abwärtssprühend eingesetzt. Die Düsen werden dazu in einer bestimmten Höhe installiert. Vorteile dieser Anordnung sind die sehr geringe Beeinträchtigung im Bodenbereich (z.B. Verkehr), die Nutzung bestehender Rohrbrücken als Träger für den Wasservorhang und die geringe Verstopfungsgefahr der Düsen, da deren Öffnungen nach unten zeigen. Es besteht auch die Möglichkeit, einen Wasservorhang aufwärtsgerichtet zu betreiben. Die Düsen müssen in diesem Falle in Bodenhöhe installiert sein, damit die Schwergaswolke den Wasservorhang nicht unterlaufen kann. Die Vorteile dieser Anordnung bestehen in der vollständigen Impulsübertragung der Tropfen auf die Gasphase und im besseren Zugriff auf die Düsen zu Wartungszwecken. Wesentlicher Nachteil ist die erhöhte Verstopfungsgefahr der Düsen.

Durch die vollständige Impulsübertragung beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang ist der Gasvolumenstrom etwas größer als für die andere Sprührichtung.

### **3.3 Überlegungen zur Einsatzmöglichkeit mit chemischen Zusätzen**

Das Versprühen von Zusätzen mit dem Wasser zum Erreichen einer chemischen Umsetzung mit dem freigesetzten Chlor im Wasservorhang und somit zur Senkung der Konzentration dieses Schadstoffes in der Gasphase, macht eine ausreichende Versorgung mit dem Zusatzstoff erforderlich. Die wesentlichen Anforderungen an die Zusatzstoffe werden in Kapitel 6.3 erörtert. Ein zentraler Punkt ist dabei, eine schnelle chemische Reaktion mit dem Chlor zu ermöglichen.

*Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die Verwendung des Begriffes Wasservorhang hier formell nicht korrekt ist, da eine Lösung versprüht wird.*

Grundsätzlich stellt die Zumischung von Zusatzstoffen kein Problem dar. Um eine schnelle und weitgehend homogene Vermischung mit dem Wasser erreichen zu können, müssen die Zusätze aber in flüssiger Form vorliegen. Sie können z.B. als hochkonzentrierte Lösung in einem Tank bereitgestellt und dann beim Einsatz mit Wasser vermischt werden. Ein Prozeß entsprechend der Erzeugung von Schaum im Bereich Feuerwehrtechnik sollte anwendbar sein. Bei aggressiven Substanzen (z.B. Natronlauge) ist mit Verschleiß bei den Zumischgeräten zu rechnen. Innerhalb von Industrieanlagen stellt das Bereitstellen von konzentrierten Lösungen in entsprechenden Tankbehältern oft kein Problem dar. Eine finanziell interessante Situation ergibt sich, wenn der Stoff anderweitig im Betrieb verwendet wird und ein entsprechender Pufferbehälter genutzt werden kann. Natürlich muß dann auch gewährleistet werden, daß gegebenenfalls die erforderliche Menge der Lösung zur Verfügung steht.

Der Betrieb der anderen technischen Geräte zur Erzeugung von Wasserschleiern könnte ebenfalls mit Zusatzstoffen erfolgen. Dann wäre auch eine mobile Verwendung dotierter Wasserschleier möglich, da das Hydroschild und das Sprühstrahlrohr flexibler einsetzbar sind. Der mobile Einsatz ist verknüpft mit der Forderung, verschiedene Schadgase bekämpfen zu können. Deshalb müßten unterschiedliche Zusätze verfügbar sein, um sie stoffspezifisch einsetzen zu können.

## 4 Chlor

Als typischer Vertreter der Schwergase wurde Chlor für diese Untersuchung ausgewählt, wegen seiner technischen und wirtschaftlichen Bedeutung (vgl. *Hartwig, 1999*) sowie der spezifischen Gefährlichkeit.

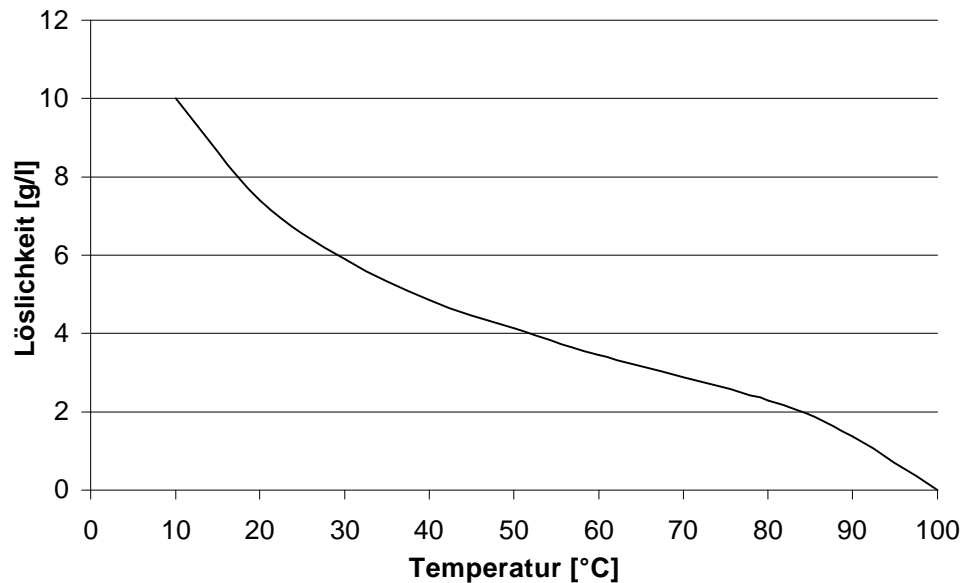
Chlor war bereits Untersuchungsschwerpunkt in einem umfangreichen Forschungsprojekt des Fachgebietes: "Ermittlung, Bewertung und Vorschläge zur Minderung der Risiken bei der Produktion, Lagerung, Transport und Verarbeitung schwerer Gase, insbesondere: Stoffzyklus Chlor" (*Hartwig und Klumpe, 1996* und *Hartwig, 1999*). Wegen der Wichtigkeit der stoffspezifischen Grundlagen auch für die vorliegende Arbeit sollen diese hier noch einmal angeführt werden. Strukturell und inhaltlich wird sich dabei stark an die o.g. Studie gehalten. Die Angaben sind aus sicherheitstechnischer Sicht und unter Störfallgesichtspunkten zusammengestellt und werden hier durch relevante Größen der Stoffübertragung ergänzt.

### 4.1 Physikalische Eigenschaften

Eine wesentliche physikalische Eigenschaft des Chlors, das unter Normalbedingungen gasförmig vorliegt, wurde schon genannt. Es ist die durch die hohe molekulare Masse ( $M = 71\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) bedingte hohe Gasdichte, die bewirkt, daß Chlor ein Schwergas ist. Diese beträgt bei  $20^\circ\text{C}$  etwa  $3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Relativ zur Luft entspricht dies einem Faktor von 2,5.

Eine für die Stoffübertragung bedeutsame Eigenschaft ist die Löslichkeit in Wasser, die die Kapazität des Stoffübergangs darstellt. Es gibt etwas voneinander abweichende Werte in der Literatur, die von *Battino (1983)* zusammengestellt wurden. Innerhalb dieser Arbeit werden die von *Whitney und Vivian (1941)* ermittelten Werte verwendet, die bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  und einem Partialdruck des Chlors von einem Bar eine Löslichkeit von 7,4g Chlor je Liter Wasser ergeben. Die Löslichkeit ist stark temperaturabhängig: mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab (vgl. Bild 4.1).

Mit anderen Lösungsmitteln werden entsprechend andere Löslichkeiten erreicht (vgl. Kapitel 6). Dieser Effekt bildet die Grundlage für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente.



**Bild 4.1:** Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Chlor in Wasser (nach *Hass und Schmittinger, 1975, S.323*)

Weitere Stoffgrößen sind in Tabelle 4.1 angeführt. Die Angabe der Daten erfolgt unter Berücksichtigung des für die Versuche relevanten Temperaturbereichs, der bei etwa 20°C liegt.

**Tabelle 4.1:** Wichtige physikalische Eigenschaften von Chlor

Molmasse	M	71 [g · mol <sup>-1</sup> ]	
Schmelzpunkt	T <sub>Schmelz</sub>	-100,98 [°C]	<i>Hass und Schmittinger, 1975</i>
Siedepunkt	T <sub>S</sub>	-34,05 [°C]	<i>Hass und Schmittinger, 1975</i>
Dampfdruck	p	6,6 [bar]	<i>Böttger et al., 1927</i>
Löslichkeit	L	7,4 [g · l <sup>-1</sup> ]	<i>Whitney und Vivian, 1941</i>
Henry-Konstante	H	530 [bar]	nach <i>Whitney und Vivian, 1941</i>
Selbstdiffusionskoeffizient	D <sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub></sub>	6,13E-6 [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	<i>Kugler et al., 1968</i>
Diffusionskoeffizient in Luft	D <sub>Cl<sub>2</sub>/Luft</sub>	1,24E-5 [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	<i>Kugler et al., 1968</i>
Diffusionskoeffizient in Wasser	D <sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub>	1,50E-9 [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	<i>Kugler et al., 1968</i>
Verdampfungsenthalpie	Δ <sub>v</sub> H	232,5 [kJ · kg <sup>-1</sup> ]	<i>Böttger et al., 1927</i>
dynamische Viskosität	η	1,327E-5 [kg · m <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ]	<i>D'Ans Lax, 1992</i>
kinematische Viskosität	ν	4,45E-6 [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	nach <i>D'Ans Lax, 1992</i>
Dichte	ρ	3 [kg · m <sup>-3</sup> ]	<i>Hass und Schmittinger, 1975</i>

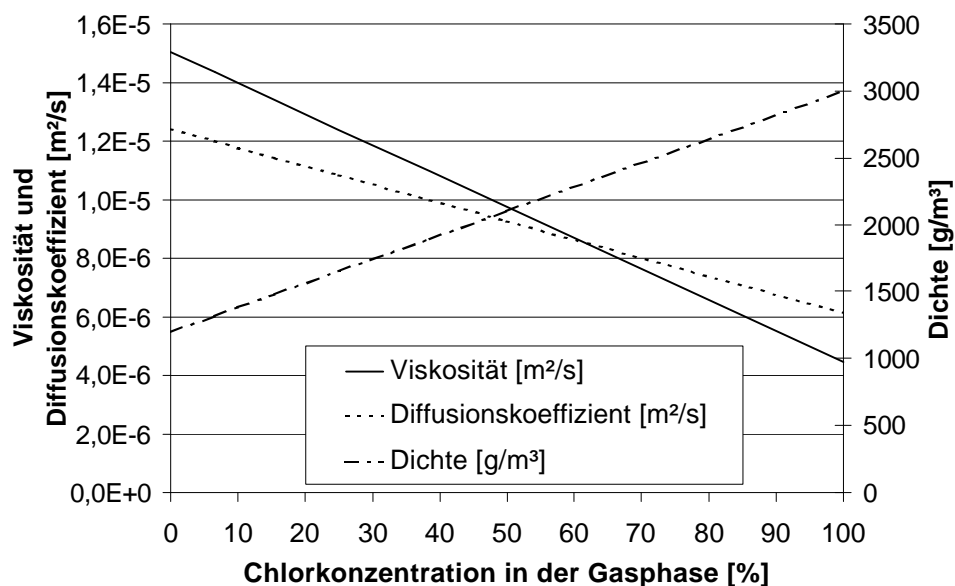
Bei der Stoffübertragung hat die Konzentration bzw. der Partialdruck der übertragenen Komponente eine große Bedeutung. Die Gasphasenkonzentration hat Einfluß auf stoffspezifische Größen wie Viskosität, Dichte und Diffusionskoeffizient. In Tabelle 4.2 sind für die relevanten Chlorkonzentrationen die entsprechenden Werte und in Bild 4.2 deren Verlauf graphisch dargestellt. Besteht die Gasphase aus reinem Chlor, werden die Daten aus Tabelle 4.1 herangezogen. Ist kein Chlor in der Gasphase vorhanden, werden die entsprechenden Größen für Luft berücksichtigt. Dazwischen wird jeweils ein linearer Verlauf angenommen, da keine anderen Werte zur Verfügung stehen. Bei 20°C beträgt die Dichte der Luft  $1,2\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  und die kinematische Viskosität etwa  $1,5\cdot 10^{-5}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

Im Falle des Diffusionskoeffizienten wird von der Eigendiffusion des Chlors (100%-Chlorkonzentration) und dem Diffusionskoeffizienten von Chlor in Luft (0%-Chlorkonzentration) ausgegangen. Mit steigender Konzentration sinkt der Diffusionskoeffizient, er sinkt über den gesamten Konzentrationsbereich (0-100%) auf etwa die Hälfte des Wertes für 0% Chlor.

Bei der Dichte ist natürlich ein Anstieg mit der Chlorkonzentration zu verzeichnen, da Chlor ein Schwergas ist. Die kinematische Viskosität sinkt mit steigender Konzentration. Aus Dichte und kinematischer Viskosität läßt sich die dynamische Viskosität berechnen.

**Tabelle 4.2:** Stoffspezifische Größen in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration in der Gasphase

Größe		Einheit	Werte				
Chlorkonzentration in der Gasphase	$c_{\text{Cl,G}}$	[%]	0 (Luft)	10	25	50	100
Chlorkonzentration in der Gasphase	$c_{\text{Cl,G}}$	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$	0 (Luft)	4,22	10,56	21,12	42,24
Dichte der Gasphase	$\rho_{\text{G}}$	$[\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$	1200	1380	1650	2100	3000
Viskosität der Gasphase	$\nu_{\text{G}}$	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$	1,50E-5	1,40E-5	1,24E-5	9,75E-6	4,45E-6
Diffusionskoeffizient des Chlors in der Gasphase	$D_{\text{Cl,G}}$	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$	1,24E-5	1,18E-5	1,08E-5	9,27E-6	6,13E-6



**Bild 4.2:** Stoffspezifische Größen in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration in der Gasphase

## 4.2 Chemische Eigenschaften

Chlor steht bezüglich der Reaktionsfähigkeit nach Fluor an der zweiten Stelle aller nichtmetallischen Elemente. Die darauf beruhenden chemischen Eigenschaften des Chlors besitzen im Rahmen dieser Arbeit eine große Bedeutung, da durch chemische Umsetzungen eine Intensivierung der Absorptionsprozesse angestrebt wird.

Im Vordergrund stehen die Reaktionen mit den Zusatzstoffen und die mit der toxischen Wirkung des Chlors verbundenen Reaktionen. Es treten unabhängig davon verschiedene gefährliche Reaktionen auf, wie Chlor-Eisenbrand und die Chlorknallgasreaktion. Diese werden nicht berücksichtigt, da sie zwar bei der Unfallentstehung relevant sind, aber bezüglich der Minderung keine primäre Bedeutung besitzen. Eine umfangreiche Übersicht gefährlicher Reaktionen mit Chlor ist bei *Roth und Weller* zu finden.

Für Absorptionsprozesse relevante spezifische chemische Eigenschaften und Reaktionen sind im Kapitel 6.2 beschrieben. Eine in diesem Zusammenhang besonders bedeutsame Reaktion ist die Hydrolysereaktion des Chlors:



Die darauf beruhende erhöhte Reaktivität des Chlors bei Feuchtigkeit hat gegensätzliche Wirkungen. Einerseits kann es örtlich aufgrund der gebildeten aggressiven Substanzen – Chlorwasserstoff und hypochlorige Säure – zu höheren Schäden kommen, andererseits wird die Beseitigung des Chlors aus der Gasphase gefördert,

da die entstehenden Substanzen leicht kondensieren und somit an Mobilität verlieren. Bilanziell wird die Minderung stärker als der Schaden beurteilt.

### **4.3 Toxikologie**

Umfangreiche Erläuterungen zur toxikologischen Wirkung von Chlor findet man bei *Henschler (1970)* und in der Gefahrstoffdatenbank der *BIA*. Die angeführten Daten sind wichtig für anzustrebende Minderungsgrade der auszuliegenden technischen Einrichtungen und sollen auch das Schädigungspotential des Chlors verdeutlichen.

Chlor besitzt stark ausgeprägte gewebsschädigende Eigenschaften, wobei eine resorptive Wirkung nicht auftritt. Chemisch beruht die toxikologische Wirkung des Chlors im wesentlichen auf dessen Hydrolysereaktion (Gleichung (4.1)), die die Bildung von Salzsäure und hypochloriger Säure zur Folge hat. Betroffen von der Wirkung sind deshalb vor allem Schleimhäute (Augen, Nase, Mund und Atemtrakt), bei denen, wegen ihres erhöhten Feuchtigkeitsgehaltes, die ätzende Wirkung der Salzsäure sowie die oxidierende Wirkung der hypochlorigen Säure zu Gewebsschädigungen führt.

Schädigungen bei inhalativer Aufnahme – der Atemtrakt ist Hauptaufnahmeweg (*BIA*) – treten wegen des direkten Wirkungszusammenhanges schon unmittelbar nach der Aufnahme ein. Diese akuten Wirkungen sind (*Henschler, 1970, Meyer-Hammer und Antweiler, 1976*):

- stechender Schmerz, Brennen, Rötung und Tränen der Augen,
- Kopfschmerzen, Schwindel, Angstzustände, Übelkeit, Erbrechen,
- Reizung von Nase, Rachen, Luftröhre und Bronchien.

Zudem können Folgekrankheiten wie:

- Bronchopneumonie (Form der Lungenentzündung),
- Emphysem (Eindringen von Luft durch Verletzungen der Lunge oder Bronchien in benachbartes Gewebe),
- Bronchiektasen (Erweiterung der Bronchien)

hervorgerufen werden.

Die Stärke der Schädigung hängt natürlich entscheidend von der Chlorkonzentration und der Expositionsdauer ab. Für Kurzzeitexpositionen sind in Abhängigkeit der Chlorkonzentration in der Tabelle 4.3 die entsprechenden Symptome zusammengestellt.

**Tabelle 4.3:** Wirkung geringer Chlorkonzentrationen auf den Menschen bei Kurzzeitexposition im Experiment (aus *Henschler, 1970, S.2*)

Chlorkonzentration		Symptome	Quelle
ppm	mg·m <sup>-3</sup>		
0,02 – 0,05	0,06 – 0,15	Geruchsschwelle für junge, gesunde Personen	<i>Rupp, Henschler, 1967</i>
0,27	0,81	untere Grenze der Geruchswahrnehmung	<i>Tachirow, 1957</i>
0,5	1,5	geruchlos	<i>Lehmann, 1887</i>
0,5 – 5	1,5 – 15	Geruchsschwelle	<i>Smolczyk, 1930</i>
1	3	unschädlich, schon etwas reizend, aber unbedenklich und wenig lästig	<i>Lehmann, 1887</i>
1 – 2	3 – 6	Arbeit nicht gestört	<i>Matt, 1889</i>
2 – 3	6 – 9	Arbeit noch möglich, Aufenthalt aber lästig	<i>Matt, 1889</i>
4	12	Arbeit unmöglich	<i>Matt, 1889</i>
17	51	Grenze des Erträglichen	<i>Herbst, 1926</i>

Bei Störfallfreisetzungen ist insbesondere die Wirkung höherer Chlorkonzentrationen zu berücksichtigen. Obwohl im Falle des Chlors auch Daten aus früheren Unfällen und auch aus dessen Einsatz als Kampfgas im 1. Weltkrieg vorhanden sind, existieren für höhere Konzentrationsbereiche keine zuverlässigen Informationen (*HSE, 1990*).

Wesentlich für die Wirkung ist die aufgenommene Dosis, also eine Größe, in die Konzentration und Zeit einfließt. Entsprechende Dosis-Wirkungs-Zusammenhänge werden aus Tierversuchen abgeleitet. Beispielfhaft soll hier die von der *HSE (1990)* aufgestellte Dosisfunktion angeführt werden:

$$D = 1,08 \cdot 10^5 \text{ ppm}^2 \cdot \text{min} = \int_0^t c_{Cl,G}^2(t) dt \quad \text{mit: } D \quad - \text{ Dosis,} \\ c_{Cl,G} \quad - \text{ Chlorkonzentration in der Gasphase,} \quad (4.2) \\ t \quad - \text{ Expositionszeit.}$$

Diese Funktion wird bei der Risikobetrachtung im Rahmen der Beurteilung von Betriebsstandorten zur Abschätzung des Schädigungspotentials für Personen in der Umgebung verwendet. Die möglichen Effekte sind (*HSE, 1989*):

- in medizinischer Hinsicht ernste Lage für alle Exponierten,
- ein beträchtlicher Anteil der Exponierten benötigt medizinische Betreuung,
- einige der Exponierten sind ernsthaft verletzt und benötigen eine anhaltende Behandlung und
- mögliche Todesfälle bei sehr anfälligen Exponierten.



Zur Beurteilung von Störfällen werden von den amerikanischen Institutionen AIAH und NIOSH entsprechende Konzentrationswerte definiert. Dies sind im ersten Fall ERPG-Werte (Emergency Response Planning Guidelines for Air Contaminants) und im zweiten Fall IDLH-Werte (Immediately Dangerous to Life or Health). Die chlor-spezifischen Konzentrationswerte sind in der folgenden Tabelle 4.4 angeführt.

**Tabelle 4.4:** Konzentrationswerte zur Beurteilung von Chlorstörfällen

Name	Konzentrationswert [ppm]	Beschreibung
ERPG-1	1	bei nahezu allen Exponierten höchstens schwache und vorübergehende Gesundheitseffekte (maximale Expositionszeit: 1Stunde)
ERPG-2	3	bei nahezu allen Exponierten keine irreversiblen oder ernstesten Gesundheitseffekte und Symptome, die die Fähigkeit für eigene Schutzaktionen einschränken (maximale Expositionszeit: 1Stunde)
ERPG-3	20	bei nahezu allen Exponierten keine lebensbedrohlichen Gesundheitseffekte (maximale Expositionszeit: 1Stunde)
IDLH	25	Fluchtmöglichkeit gegeben, keine lebensgefährlichen oder irreversiblen Schäden (maximale Expositionszeit: 30Minuten)

Zur Abschätzung von Auswirkungen bei größeren Kollektiven werden sogenannte Probit-Funktionen verwendet, deren Grundlage die Lognormalverteilung bildet (vgl. *Finney, 1971*). Diese sind stoffspezifisch und für einen interessierenden Effekt zu definieren. *Klumpe (1996)* hat für Chlor verschiedene Probit-Funktionen für den Effekt: „Todesfolge bei Chlorgasinhalation“ zusammengetragen. Die entsprechende Funktion von *van Heemst (1990)* ergibt für eine Expositionszeit von 30min folgende Verteilung für die letalen Konzentrationen (LC):

LC10: 241ppm (10% der Exponierten sterben),

LC50: 485ppm (50% der Exponierten sterben),

LC90: 975ppm (90% der Exponierten sterben).

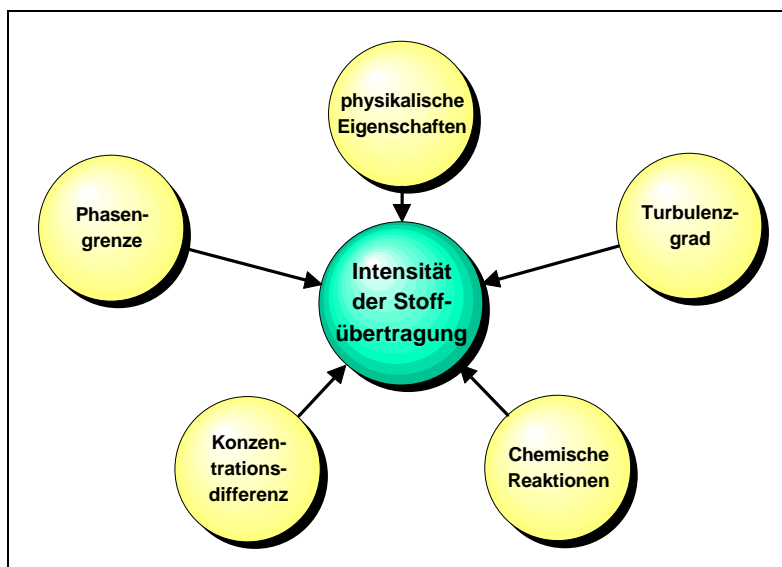
Bei einer Chlorkonzentration von 0,1% über 30min sterben also mehr als 90% der Exponierten.

## 5 Absorptionsprozesse

Die Absorption ist ein Teilbereich der Stoffübertragungsprozesse. Unter Absorption im Sinne der Stoffübertragung versteht man die Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit (*Schlünder und Thurner, 1995*). Wesentlich dabei ist, daß das Gas die Phasengrenze passiert. Wie schon erwähnt, läßt sich zwischen physikalischer und chemischer Absorption unterscheiden. Während bei erstgenannter Form das gelöste Gas unverändert in der Flüssigkeit vorliegt, findet bei letzterer eine chemische Umsetzung mit in dem Lösungsmittel vorhandenen Substanzen statt.

Die Intensität der Stoffübertragung zwischen zwei fluiden Phasen, meist angegeben als Stoffstromdichte  $\dot{n}$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ], ist abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Phasen, der Konzentrationsdifferenz, der Phasengrenzfläche und dem Turbulenzgrad (*Coulson und Richardson, 1999, S.507*). Des weiteren wird sie auch durch stattfindende chemische Reaktionen des übertragenen Stoffes beeinflusst (vgl. Bild 5.1).

Neben der Stoffstromdichte ist der Stoffübergangskoeffizient  $k$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] bzw. dessen dimensionslose Form als Sherwood-Zahl  $Sh$  [-] ein Maß für die Intensität der Stoffübertragung. Bilanzell gesehen ist auch der Stoffstrom  $\dot{N}$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ] von Interesse. Diese Größen werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.



**Bild 5.1:** Einflußfaktoren, die die Intensität der Stoffübertragung bestimmen

Einer Analyse von Stoffübertragungsvorgängen in technischen Apparaten – und dazu gehören die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Wasserschleier ebenso wie das für die Experimente verwendete Absorptionsrohr – liegen immer idealisierende Annahmen zugrunde (*Schlünder, 1984*). Die theoretischen Modelle zur Beschreibung der Stoffübertragung, die in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben werden, beruhen deshalb auf einer Vielzahl von Vereinfachungen und Bedingungen. Eine sehr umfangreiche Auflistung der notwendigen Bedingungen findet man bei *Uribe-Ramírez und Korchinsky (2000)*. Einige der Bedeutendsten sollen hier angeführt werden:

- Die Tropfen sind kugelförmig.
- Der Fluß ist achsensymmetrisch und stationär.
- Die physikalischen Eigenschaften in der Flüssigphase sind konstant (z.B. Viskosität, Diffusionskoeffizient).
- Die Stoffströme sind sehr gering, radiale konvektive Flüsse werden vernachlässigt.
- Der Kern der flüssigen Phase ist komplett durchmischt und die Konzentration ist homogen verteilt.

Es kann sich also bei der Betrachtung von Stoffübertragungsprozessen nur um überschlägige Berechnungen handeln, weil praktisch sehr komplexe Vorgänge stattfinden und einige Parameter unbekannt sind.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Absorption von Chlor betrachtet wird, sind die Formeln in den folgenden Kapiteln stoffspezifisch angegeben. Die angeführten Überlegungen sind jedoch für alle Gase gültig.

### 5.1 Beschreibung der Vorgänge bei der Absorption

Eine bestimmte Konzentration des Chlors an der Phasengrenze in der Gasphase ( $c_{Cl,G}^i$ ) erzeugt immer eine entsprechende Konzentration an der Phasengrenze in der Flüssigphase ( $c_{Cl,L}^i$ ). Unter Verwendung des Partialdruckes in der Gasphase und des Molenbruches in der Flüssigphase, wird diese Bedingung durch das Henry'sche Gesetz beschrieben:

$$p_{Cl,G}^i = H_{Cl} \cdot x_{Cl,L}^i \quad \text{mit: } p - \text{Partialdruck,} \quad i - \text{Phasengrenze,} \quad (5.1)$$

$$\text{und: } x_{Cl,L}^i = \frac{n_{Cl,L}^i}{n_{ges,L}^i} \quad \begin{array}{l} H - \text{Henrykonstante,} \\ x - \text{Molenbruch,} \\ n - \text{Stoffmenge,} \end{array} \quad \begin{array}{l} Cl - \text{Chlor,} \\ G - \text{Gasphase,} \\ L - \text{Flüssigphase,} \\ ges - \text{gesamt.} \end{array} \quad (5.2)$$

Steht die Lösung im Gleichgewicht mit der Gasphase, gilt diese Beziehung nicht nur an der Phasengrenze sondern im gesamten System (vgl. Bild 5.2, für  $t_2 \gg t_0$ ):

$$x_{Cl,L} = \frac{n_{Cl,L}}{n_{ges,L}}. \quad (5.3)$$

Für Chlor beträgt im entsprechenden Temperaturbereich (ca. 20°C) die Henrykonstante etwa 500bar (*Brauer, 1971*). Berechnet man sie aus den Werten von *Whitney und Vivian (1941)*, ergeben sich 530bar. Das heißt, auf ein Chlormolekül in der Flüssigphase kommen 530 Wassermoleküle, wenn der Partialdruck des Chlors in der Gasphase 1bar beträgt. Chlor stellt also einen sehr geringen Anteil dar, so daß die gesamte Stoffmenge der Lösung nahezu der des Wassers entspricht:

$$n_{ges,L} \approx n_{H_2O}. \quad (5.4)$$

Diese Beziehung erlaubt eine Umrechnung auf Konzentrationen, deren Verwendung hier geeigneter erscheint. Die molare Konzentration des Wassers ( $c_{H_2O}$ ) kann über dessen Dichte ( $\rho$ ) und molare Masse ( $M$ ) ermittelt werden:

$$c_{H_2O} = \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000kg \cdot m^{-3}}{18g \cdot mol^{-1}} = 55,56kmol \cdot m^{-3}. \quad (5.5)$$

Wenn man berücksichtigt, daß die Konzentration ( $c$ ) proportional der Stoffmenge ist, läßt sich daraus die molare Konzentration für Chlor in der Lösung ( $c_{Cl,L}$ ) über:

$$\frac{n_{Cl,L}}{n_{H_2O}} \approx \frac{n_{Cl,L}}{n_{ges,L}} = \frac{c_{Cl,L}}{c_{ges,L}} \approx \frac{c_{Cl,L}}{c_{H_2O}} \quad (5.6)$$

und Gleichung (5.3) berechnen:

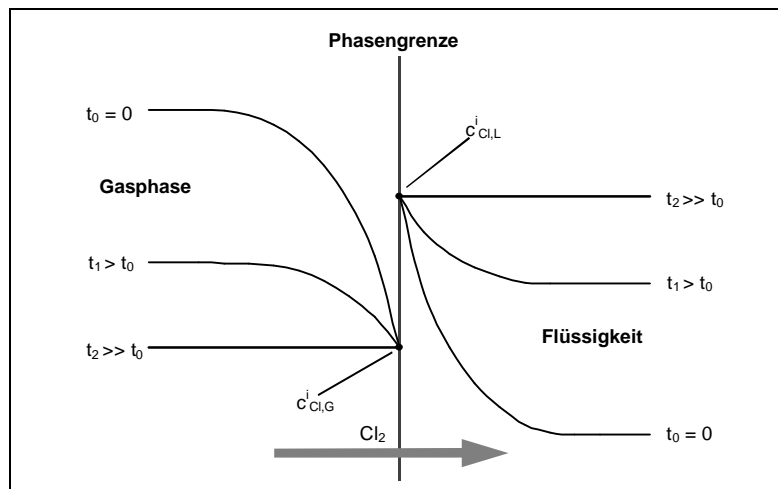
$$c_{Cl,L} = \frac{n_{Cl,L}}{n_{ges,L}} \cdot c_{H_2O} = x_{Cl,L} \cdot c_{H_2O} = \frac{P_{Cl,G}}{H_{Cl}} \cdot c_{H_2O} = \frac{1bar}{530bar} \cdot 55560mol \cdot m^{-3} \approx 105mol \cdot m^{-3}. \quad (5.7)$$

Die Konzentration des Chlors in der Gasphase wird aus dem molaren Volumen ( $V_M$ ) erhalten. Dies beträgt  $22,06l \cdot mol^{-1}$  bei 0°C und demzufolge etwa  $23,7l \cdot mol^{-1}$  bei 20°C. Wenn man als Druck in der Gasphase 1bar beibehält, ergibt sich:

$$c_{Cl,G} = \frac{1}{V_M} = \frac{1}{23,7l \cdot mol^{-1}} = 0,04224mol \cdot l^{-1} \approx 42,2mol \cdot m^{-3}. \quad (5.8)$$

Übertragen auf die Ausgangssituation heißt das, daß eine Chlorkonzentration in der Gasphase von  $42,2mol \cdot m^{-3}$  eine Konzentration in der Flüssigphase von  $105mol \cdot m^{-3}$  bedingt. Dies gilt zumindest an der Phasengrenze, im Gleichgewicht für das ganze System.

Bei der Absorption nutzt man diesen Effekt, denn durch das anfänglich zugunsten des Chlors in der Gasphase verschobene Gleichgewicht wird eine Übertragung des Chlors auf die Flüssigphase hervorgerufen, um das Gleichgewicht herzustellen. Diese Stoffübertragung verläuft mit einer bestimmten Intensität, die abhängig von den eingangs des Kapitels 5 schon angeführten Parametern ist (vgl. Bild 5.1) und mit zunehmender Annäherung an das Gleichgewicht abnimmt. Bild 5.2 verdeutlicht den zeitlichen Einfluß auf den Verlauf der örtlichen Konzentrationen bei der Absorption. Zum Zeitpunkt  $t_2$  wird das Gleichgewicht erreicht.



**Bild 5.2:** Verlauf der örtlichen Konzentrationen des übertragenen Chlors für verschiedene Zeiten (nach Brauer, 1971, S.124)

Für die Stoffübertragung gilt der Stoffhaltungssatz, der sich in allgemeiner Form angeben läßt als (Mersmann, 1986):

$$\frac{\partial c_{Cl}}{\partial t} - D_{Cl} \cdot \Delta c_{Cl} + \mathbf{n}^* \cdot \nabla c_{Cl} - \dot{r}_{Cl} = 0 \quad \text{mit: } \begin{array}{ll} t & \text{- Zeit,} \\ D & \text{- Diffusionskoeffizient,} \\ \mathbf{n}^* \cdot \nabla c & \text{- Konvektionsstrom,} \\ \dot{r} & \text{- Reaktionsrate.} \end{array} \quad (5.9)$$

Dabei sind die zeitliche und örtliche Änderung der Konzentration sowie Konvektionsströme und chemische Reaktionen in dieser Reihenfolge berücksichtigt. Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modellen werden die Konvektionsströme nicht berücksichtigt ( $\mathbf{n}^* = 0$ ). Sie gelten zwar für konvektive Zustände, in der Nähe der Phasengrenze wird aber von molekularer Diffusion ausgegangen.

Findet in einem System eine Stoffübertragung statt, ist dieser ein Widerstand entgegengesetzt, der auf die hydrodynamischen Bedingungen in unmittelbarer Umgebung der Phasengrenze zurückgeführt wird (Brinkmann, Warnecke und Prüss, 1996).

Wesentliche Parameter sind dabei die Diffusionskoeffizienten des zu übertragenden Chlors ( $D_{Cl}$ ) in den beiden Phasen. Zur mathematischen Berücksichtigung des Transportwiderstandes der jeweiligen Phase wird der Stoffübergangskoeffizient  $k$  definiert. Dazu bedient man sich des Fick'schen Ansatzes. Dieser lautet für die Stoffstromdichte (*Brauer, 1971*):

$$\dot{n}_{Cl} = -D_{Cl} \cdot \left( \frac{\partial c_{Cl}}{\partial y} \right) \quad \text{mit: } \begin{array}{l} \dot{n} \quad - \text{Stoffstromdichte,} \\ y \quad - \text{Abstand von der Phasengrenze.} \end{array} \quad (5.10)$$

Setzt man für den Konzentrationsgradienten die Konzentrations- und Distanzdifferenzen ein, ergibt sich:

$$\dot{n}_{Cl} = \frac{D_{Cl}}{\Delta y} \cdot \Delta c_{Cl} = k \cdot \Delta c_{Cl}, \quad (5.11)$$

wobei  $k$  für beide Phasen zu definieren ist. Die Stoffstromdichte ist aus Gründen der Stofferhaltung zu beiden Seiten der Phasengrenze identisch:

$$\dot{n}_{Cl} = \dot{n}_{Cl,L} = \dot{n}_{Cl,G}. \quad (5.12)$$

Unter Berücksichtigung der Konzentrationsdifferenzen in den Phasen gilt deshalb (*Brinkmann, Warnecke und Prüss, 1996*):

$$\dot{n}_{Cl} = k_L \cdot (c_{Cl,L}^i - c_{Cl,L}^b) = k_G \cdot (c_{Cl,G}^b - c_{Cl,G}^i) \quad \text{mit: } \begin{array}{l} b \quad - \text{Kernphase (großer Abstand} \\ \quad \quad \quad \text{von der Phasengrenze),} \\ i \quad - \text{Phasengrenze.} \end{array} \quad (5.13)$$

Liegt der Widerstand der Stoffübertragung weitgehend in der Flüssigphase, ist die Konzentration überall in der Gasphase konstant ( $c_{Cl,G} = c_{Cl,G}^i = konst$ ). Es bildet sich also gaseitig kein Gradient im Bereich der Phasengrenze aus. Demzufolge ergibt sich aus der Konzentration in der Gasphase über das Henry'sche Gesetz unmittelbar die Konzentration an der Phasengrenze in der Flüssigphase ( $c_{Cl,L}^i$ ). Bei der Absorption von Chlor in Wasser ist dieser Ansatz verwendbar.

Werden dem Wasser Zusatzstoffe zugegeben, mit denen das Chlor reagiert, wird der flüssigkeitsseitige Transportwiderstand kleiner und der gaseitige gewinnt zunehmend an Bedeutung. Im extremen Fall kann der flüssigkeitsseitige Widerstand vernachlässigt werden, wenn die absorbierte Komponente unmittelbar an der Phasengrenze abreagiert und somit der Widerstand durch die flüssigkeitsseitige Diffusion praktisch nicht vorhanden ist. In Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten in der Gasphase und der Reaktionsgeschwindigkeit in der Flüssigphase, kommt es in der Gasphase in der Nähe der Phasengrenze zu einer Abreicherung ( $c_{Cl,G}^i < c_{Cl,G}$ ).

Bei den beiden angeführten Grenzfällen befindet sich der gesamte Transportwider-

stand in einer Phase. Man spricht dann nicht vom Stoffübergangskoeffizient  $k$ , sondern vom Stoffdurchgangskoeffizient  $K$ . Dieser gilt für den Gesamtwiderstand beider Phasen, der sich additiv aus den Einzelwiderständen zusammensetzt. Es gilt daher:

$$K_L = \left( \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H \cdot k_G} \right)^{-1} \text{ und} \quad (5.14)$$

$$K_G = \left( \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \right)^{-1}. \quad (5.15)$$

Bezogen auf den ersten Grenzfall (der Stoffübertragungswiderstand liegt vollständig in der flüssigen Phase), kann der zweite Summand der Gleichung (5.14) vernachlässigt werden. Für den zweiten Grenzfall, bei dem sich der Widerstand ausschließlich in der Gasphase befindet, entfällt der zweite Summand der Gleichung (5.15).

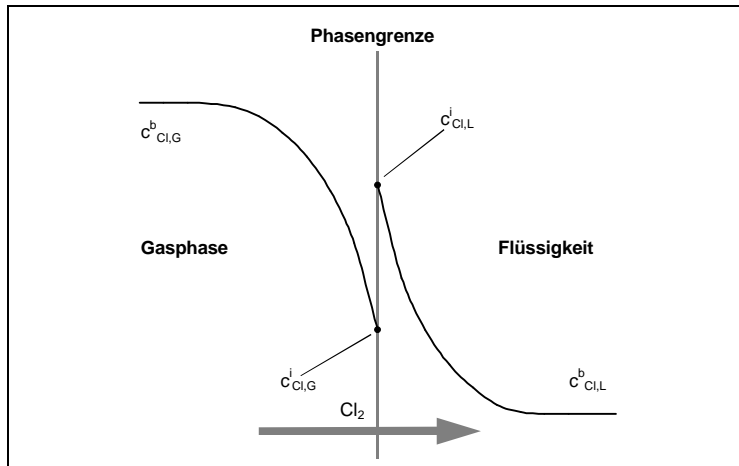
Meistens tritt ein Widerstand jedoch in beiden Phasen auf. Problematisch ist, daß die zur Berechnung der einzelnen Stoffübergangskoeffizienten notwendigen Konzentrationen an der Phasengrenze ( $c_{Cl,L}^i, c_{Cl,G}^i$  - vgl. Gleichung (5.13)) nicht bekannt sind. Zur besseren Handhabbarkeit werden dann auch hier Stoffdurchgangskoeffizienten verwendet und die Einzelwiderstände auf eine Phase projiziert (*Baerns, Hofmann und Renken, 1992*). Allerdings verändern sich durch die Widerstände in beiden Phasen die Grenzflächenkonzentrationen, da auf beiden Seiten der Phasengrenze ein Konzentrationsgradient auftritt. Dieser muß bei der Berechnung formal in eine Phase gelegt werden. Eine ausführliche Erläuterung der Beziehung zwischen Stoffübergangs- und Stoffdurchgangskoeffizienten findet man bei *Brauer (1971)*.

Die Gleichungen für die Stoffstromdichte unter Verwendung der Stoffdurchgangskoeffizienten lauten:

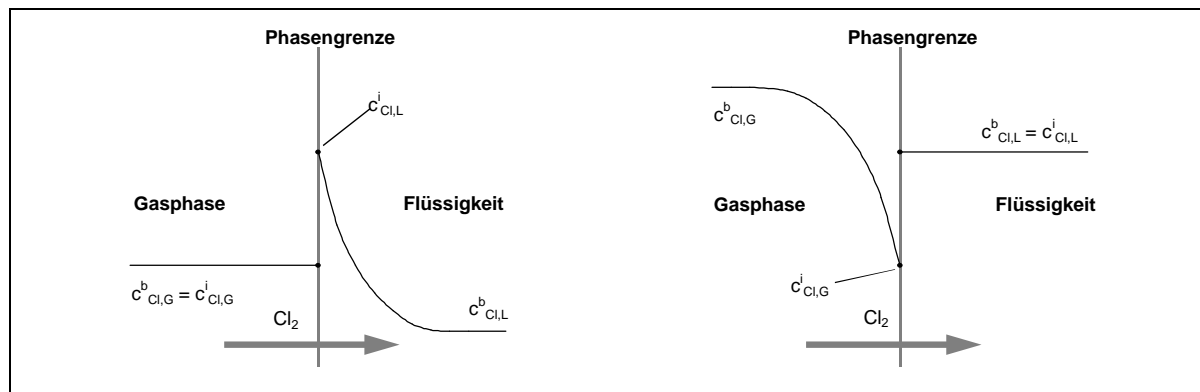
$$\dot{n}_{Cl} = K_L \cdot \left( \frac{c_{Cl,G}^b}{H_{Cl}} - c_{Cl,L}^b \right) \text{ bzw.} \quad (5.16)$$

$$\dot{n}_{Cl} = K_G \cdot (c_{Cl,G}^b - H_{Cl} \cdot c_{Cl,L}^b). \quad (5.17)$$

Der Vorteil dieser Gleichungen gegenüber der Beziehung (5.13) besteht darin, daß die unbekanntenen Konzentrationen an der Phasengrenze eliminiert sind. Die letzten beiden Gleichungen und die Gleichung (5.13) verdeutlichen, daß nahezu sämtliche Einflußgrößen bei der Stoffübertragung über den Stoffübergangs- bzw. Stoffdurchgangskoeffizienten abgedeckt werden müssen. Der Zusammenhang zwischen den beiden Koeffizienten wird in den Bildern 5.3 und 5.4 dargestellt.



**Bild 5.3:** Stoffübergang mit Berücksichtigung von Transportwiderständen in beiden Phasen (nach Mersmann, 1986, S.176)



**Bild 5.4:** Stoffübergang mit Berücksichtigung von Transportwiderständen in jeweils nur einer Phase (nach Mersmann, 1986, S.176)

## 5.2 Physikalische Absorption

Die Absorption von Chlor in Wasser wird als rein physikalisch angesehen. Die auftretende Reaktion des Chlors mit dem Wasser (Hydrolysereaktion, vgl. Kapitel 4.2) kann vernachlässigt werden, da das Chlor nahezu vollständig molekular in der Lösung vorliegt. Auch bei stärkerer Reaktion würde man von physikalischer Absorption sprechen, da kein anderer Stoff zugegen ist.

Für die physikalische Absorption existieren verschiedene Modelle, wobei hier die beiden gängigsten beschrieben und verwendet werden sollen. Es handelt sich zum einen um die Zweifilmtheorie und zum anderen um die Penetrationstheorie. Der Unterschied zwischen diesen Theorien besteht darin, daß bei der Zweifilmtheorie von einem stationären Stoffübergang ausgegangen wird und bei der Penetrationstheorie von einem instationären. Beiden Theorien liegen stark vereinfachte Modellvorstellungen zugrunde. Deshalb sind zusätzlich empirische Ansätze vorhanden, die im An-



schluß an die theoretischen Modelle beschrieben werden.

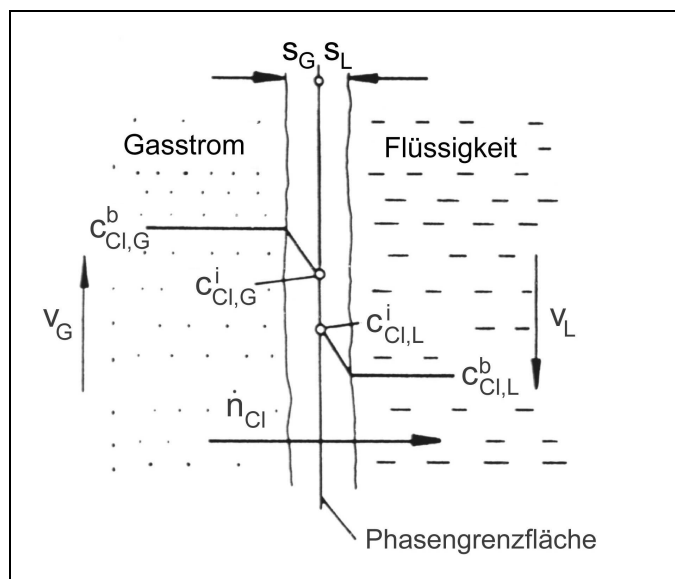
Umfangreiche Ausführungen zur physikalischen Absorption geben z.B. *Brauer (1971)* oder *Mersmann (1986)*.

### 5.2.1 Zweifilmtheorie

Die Zweifilmtheorie wurde von *Whitman (1923)* entwickelt. Es wird von der folgenden Vereinfachung der allgemeinen Form des Stoffhaltungssatzes entsprechend Gleichung (5.9) unter Berücksichtigung stationärer Zustände und Abwesenheit von Konvektion und chemischer Reaktion ausgegangen:

$$0 = D_{Cl,j} \cdot \frac{d^2 c_{Cl,j}}{dy^2} \quad \text{mit: } j = L, G. \quad (5.18)$$

Dem Modell liegt die Annahme zugrunde, daß Konzentrationsunterschiede und somit Transportwiderstände nur in sehr dünnen Schichten ( $s$ ) zu beiden Seiten der Phasengrenze auftreten. Außerhalb dieser Schichten gelten die Phasen als ideal durchmischt. In Bild 5.5 ist der Konzentrationsverlauf in den Phasen dargestellt.



**Bild 5.5:** Zweifilmtheorie, Konzentrationsverlauf in den Phasen (nach *Schlünder, 1984, S.54*)

Der Stofftransport in den Grenzschichten und somit durch die Phasengrenze erfolgt ausschließlich durch molekulare Diffusion. Im Falle der physikalischen Absorption von Chlor kann, wie in Kapitel 5.1 erläutert, der Transportwiderstand der Gasphase vernachlässigt werden; die gaseitige Grenzschicht fällt weg. Für den Stoffübergangskoeffizienten in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht ( $k_L$ ), der zugleich Stoff-

durchgangskoeffizient ist, gilt für molekulare Diffusion:

$$k_L = \frac{D_{Cl,L}}{s_L}. \quad (5.19)$$

Für die Stoffstromdichte ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (5.13):

$$\dot{n}_{Cl} = \frac{D_{Cl,L}}{s_L} \cdot (c_{Cl,L}^i - c_{Cl,L}^b). \quad (5.20)$$

Die Stoffstromdichte ist nach diesem Modell proportional dem Diffusionskoeffizienten. Problematisch für die praktische Anwendung muß die unbekannte Dicke der Grenzschicht ( $s_L$ ) gesehen werden. Das Modell ist per Definition nur für sehr kleine Stoffstromdichten und lange Diffusionszeiten gültig.

### 5.2.2 Penetrationstheorie

Im Gegensatz zur Zweifilmtheorie wird hier die im Stofferhaltungssatz (Gleichung (5.9)) enthaltene zeitliche Abhängigkeit gemäß dem zweiten Fick'schen Gesetz in beiden Phasen berücksichtigt:

$$\frac{\partial c_{Cl,j}}{\partial t} = D_{Cl,j} \cdot \frac{\partial^2 c_{Cl,j}}{\partial y^2} \quad \text{mit: } j = L, G. \quad (5.21)$$

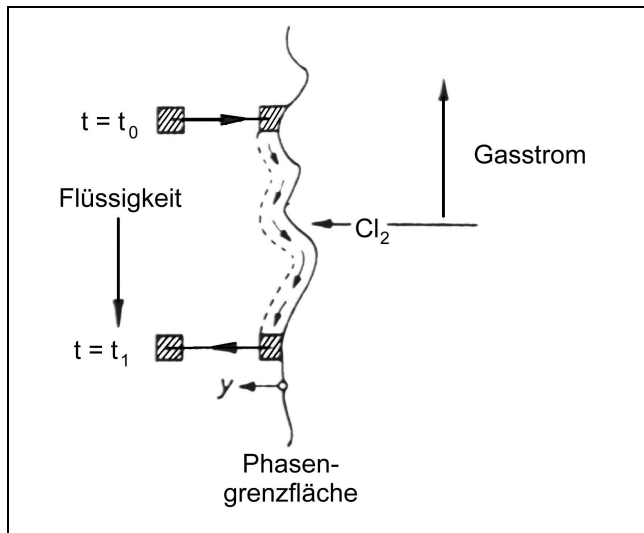
Es wird also ein instationärer Stofftransport zugrunde gelegt. Deshalb ist diese Theorie speziell für kurze Kontaktzeiten zwischen Gas und Flüssigkeit geeignet (*Mersmann, 1986*). Die Theorie wurde von *Higbie (1935)* entworfen und zur hier verwendeten Form von *Danckwerts (1950)* weiterentwickelt.

Dem Modell liegt die Annahme zugrunde, daß die Flüssigkeit aus vielen kleinen Elementen besteht. Diese Elemente gelangen zu einem Zeitpunkt  $t_0$  aus dem Kern der Flüssigphase an die Phasengrenze und verweilen dort eine bestimmte Zeit (bis  $t_1$ ), in der eine instationäre Diffusion stattfindet. Danach gelangen sie mit erhöhter Konzentration der absorbierten Komponente in die Kernphase der Flüssigkeit zurück, wo sie sich mit dieser vermischen. Der Vorgang ist in Bild 5.6 verdeutlicht.

Die Verweildauer der Elemente an der Phasengrenze wird als stochastisch angesehen. Die zugehörige Altersverteilungsfunktion lautet:

$$p(t) = \frac{1}{t} \cdot e^{-1/t}, \quad t \geq 0. \quad (5.22)$$

Mit  $t$  wird die mittlere Verweildauer der Elemente an der Phasengrenze bezeichnet.



**Bild 5.6:** Zur Erläuterung der Penetrationstheorie (nach Brauer, 1971, S.532)

Unter Berücksichtigung entsprechender Randbedingungen kann die Lösung der zugrunde gelegten Differentialgleichung (5.21) für die örtliche Konzentration in der Flüssigkeit ermittelt werden (vgl. Brauer, 1971). Benutzt man wieder Gleichung (5.13) als Ansatz für die Stoffstromdichte, ergibt sich für den Stoffübergangskoeffizienten:

$$k_L = \sqrt{\frac{D_{Cl,L}}{t}}. \quad (5.23)$$

Bei Verwendung des Ansatzes von Higbie (1935), der vom regelmäßigen Austausch der Fluidelemente nach festen Diffusionszeiten ( $t_1 = t_D$ ) ausgeht, ergibt sich:

$$k_L = \sqrt{\frac{4 \cdot D_{Cl,L}}{p \cdot t_D}}. \quad (5.24)$$

Der Stoffübergangskoeffizient ist also der Wurzel des Diffusionskoeffizienten proportional. Hierin besteht der Unterschied zur Zweifilmtheorie, bei der der Stoffübergangskoeffizient dem Diffusionskoeffizienten direkt proportional ist (vgl. Gleichung (5.19)).

Für die Stoffstromdichte ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (5.23):

$$\dot{n}_{Cl} = \sqrt{\frac{D_{Cl,L}}{t}} \cdot (c_{Cl,L}^i - c_{Cl,L}^b). \quad (5.25)$$

Analog zur Zweifilmtheorie besteht bei der praktischen Anwendung das Problem, daß die mittlere Verweildauer der Fluidelemente an der Phasengrenze unbekannt ist und experimentell ermittelt werden muß.

### 5.2.3 Empirische Ansätze

Wie üblich in der Strömungstechnik und bei Übertragungsprozessen, bedient man sich auch bei der Stoffübertragung entsprechender Ähnlichkeitsgesetze. In diesem Fall kommt die Sherwood-Zahl ( $Sh$ ) zur Anwendung.

Sherwood-Zahlen sind die dimensionslosen Stoffübergangskoeffizienten, die in den entsprechenden theoretischen Ansätzen berücksichtigt sind. Die Definition der Sherwood-Zahl lautet:

$$Sh_j = \frac{k_j \cdot d}{D_{Cl,j}} \quad \text{mit: } j - L, G, \quad (5.26)$$

$d$  - (Tropfen-)Durchmesser.

Die Stoffübertragung ist wesentlich von den Strömungsverhältnissen und verschiedenen Stoffgrößen, wie der Viskosität, abhängig. Bei den theoretischen Ansätzen muß dies alles vom Stoffübergangskoeffizienten abgedeckt werden (vgl. Kapitel 5.1). Diese Abhängigkeiten müssen natürlich auch im empirischen Ansatz berücksichtigt werden. Die Berechnung der Sherwood-Zahl erfolgt deshalb unter Einbeziehung der Reynolds- und der Schmidt-Zahl. Die Reynolds-Zahl ( $Re$ ) charakterisiert den Zustand der Strömung:

$$Re_j = \frac{v_j \cdot d}{\mathbf{n}_j} \quad \text{mit: } j - L, G, \quad (5.27)$$

$v$  - Relativgeschwindigkeit,  
 $\mathbf{n}$  - kinematische Viskosität.

Die Schmidt-Zahl ( $Sc$ ) ist eine stoffspezifische Größe, sie ist das Verhältnis aus der kinematischen Viskosität ( $\mathbf{n}$ ) und dem Diffusionskoeffizienten der betrachteten Phase.

$$Sc_j = \frac{\mathbf{n}_j}{D_{Cl,j}}. \quad (5.28)$$

Aus experimentellen Ergebnissen sind eine Vielzahl von Beziehungen abgeleitet worden (z.B. *Ranz und Marshall, 1952*). Die meisten davon besitzen die folgende Form:

$$Sh = \mathbf{a} + \mathbf{b} \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}. \quad (5.29)$$

Die Konstanten  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  weichen bei den einzelnen Untersuchungen voneinander ab. Durch den ersten Summanden wird der rein diffusive Transport berücksichtigt, durch den zweiten der konvektive Anteil, der den diffusiven bei vielen technischen Anwendungen stark übertrifft. Bei *Coulson und Richardson (1999, S.541)* sind Größenordnungen für diese Werte angegeben:

$$\mathbf{a} \approx 2 ; \quad 0,3 \leq \mathbf{b} \leq 1.$$

### 5.3 Chemische Absorption

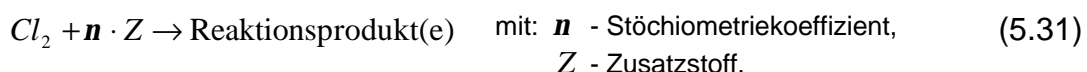
Zusätzlich zum physikalischen Anteil findet bei der chemischen Absorption eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel statt. Dies führt in jedem Falle zu einer Erhöhung des Absorptionsstromes, da durch das Abreagieren der gelösten Komponente das treibende Konzentrationsgefälle erhöht und aufrecht erhalten wird (vgl. *Brinkmann, Warnecke und Prüss, 1996*). Ausführliche Beschreibungen lassen sich in der Stoffübertragungsliteratur nachlesen, z.B. bei *Mersmann (1986)*, *Sherwood, Pigford und Wilke (1975)* oder *Astarita, Savage und Bisio (1983)*.

#### 5.3.1 Theoretischer Ansatz

Bei der Chemisorption ist neben dem Einfluß der Stoffübertragungswiderstände in den beiden Phasen auch der der chemischen Reaktion zu berücksichtigen. Die Diffusionsgleichung muß deshalb um den Reaktionsterm erweitert werden:

$$\frac{\partial c_{Cl,j}}{\partial t} = D_{Cl,j} \cdot \frac{\partial^2 c_{Cl,j}}{\partial y^2} + \dot{r}_{Cl,j} \quad \text{mit: } \begin{array}{l} j - L, G, \\ \dot{r} - \text{Reaktionsrate,} \\ D - \text{Diffusionskoeffizient.} \end{array} \quad (5.30)$$

Die Geschwindigkeit der auftretenden chemischen Reaktion ist ein entscheidendes Kriterium bezüglich des Stoffübergangs. Bei langsamen Reaktionen bleibt die Stoffstromdichte unverändert (*Baerns, Hofmann und Renken, 1992*). Lösungsmittel, die solch langsame Reaktionen mit der zu absorbierenden Komponente eingehen, sind in Anbetracht der kurzen Kontaktzeit in Wasserschleiern nicht geeignet. Für die vorliegende Arbeit sind deshalb ausschließlich Stoffe geeignet, deren wäßrige Lösungen eine schnelle, im Sinne der Stoffübertragung **momentane Reaktion** mit dem gelösten Chlor ermöglichen. Die Auswahl der Zusatzstoffe erfolgt nach den in Kapitel 6 beschriebenen Kriterien. Des weiteren werden die Reaktionen irreversibel und zweiter Ordnung, also bimolekular postuliert. Dies ist bestätigt für Natriumhydroxid (*Spalding, 1962*), das als potentieller Zusatzstoff betrachtet wird. Die spezifischen Reaktionen der Zusatzstoffe sind nach deren Auswahl in Kapitel 6 angegeben, werden aber prinzipiell durch folgendes Reaktionsschema abgedeckt:

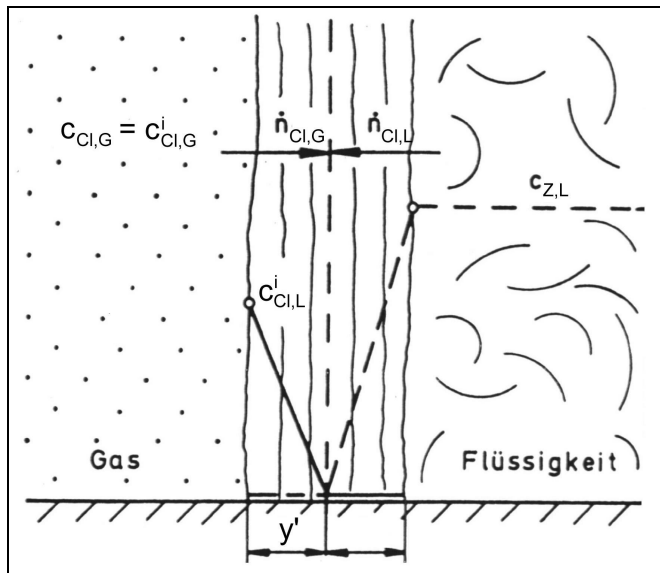


Die Reaktionsrate dieser Umsetzung läßt sich angeben als:

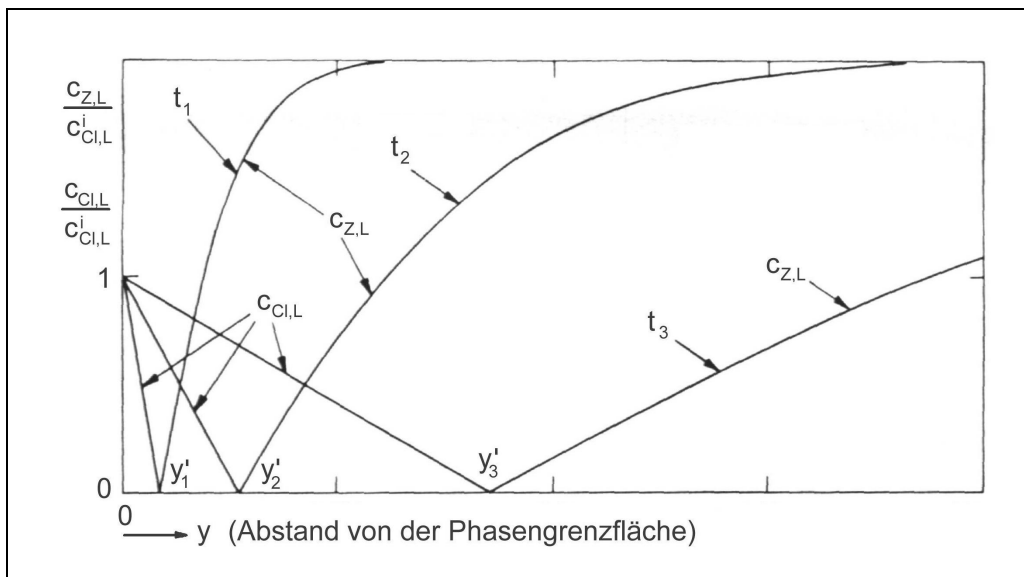
$$\dot{r}_{Cl} = k_{II} \cdot c_{Cl} \cdot c_Z \quad \text{mit: } \begin{array}{l} k_{II} - \text{Reaktionsgeschwindigkeitskonstante} \\ \text{für Reaktion zweiter Ordnung.} \end{array} \quad (5.32)$$

Für den Fall sehr schneller Reaktionen ( $k_{II}$  sehr groß) können die beiden Reaktions-

partner nicht nebeneinander existieren. Es bildet sich also eine schmale Reaktionszone aus, die als  $y'$  dargestellt ist (vgl. Bild 5.7). Anfangs befindet sich die Reaktionszone an der Phasengrenze, mit Verarmung des Zusatzstoffes in diesem Bereich durch die schnelle Reaktion wandert die Reaktionszone von der Phasengrenze ins Innere der Flüssigkeit (Bild 5.8).



**Bild 5.7:** Konzentrationsverlauf für sehr schnelle Reaktion (nach Schlünder, 1984, S.109)



**Bild 5.8:** Zeitlicher Konzentrationsverlauf in der Flüssigkeit (nach Sherwood, Pigford und Wilke, 1975, S.324)

Der Konzentrationsverlauf der einzelnen Komponenten  $c_{j,L}(y)$  wird durch die Diffusion bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner in der Lösung besitzen

also einen entscheidenden Einfluß auf den Stoffübergang. Es ist wichtig zu wissen, in welcher Form die wäßrigen Lösungen der Zusatzstoffe vorliegen (Dissoziation etc.). Spaltet sich der Stoff in mehrere Ionen auf, müssen diese einzeln zur Reaktionszone diffundieren. Daraus wird auch deutlich, daß die Stöchiometrie der Umsetzung von großer Bedeutung für den Stoffübergang ist. Können durch ein Molekül des Zusatzstoffes mehrere Moleküle Chlor umgesetzt werden, wirkt sich dies sofort als Erhöhung der Absorptionsrate aus.

Die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich nicht sehr stark und liegen im Bereich  $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (vgl. Kapitel 6.1). Die chemische Reaktion hat hierbei keinen Einfluß. Deshalb ergeben sich aus den Diffusionsgleichungen (5.30) folgende Lösungen:

$$c_{Cl,L} = A + B \cdot \operatorname{erf} \frac{y}{2 \cdot D_{Cl,L} \cdot t} \quad \text{für: } 0 \leq y \leq y', \quad (5.33)$$

$$c_{Z,L} = E + F \cdot \operatorname{erf} \frac{y}{2 \cdot D_{Z,L} \cdot t} \quad \text{für: } y' \leq y \leq \infty, \quad (5.34)$$

mit:  $\operatorname{erf}$  - Fehlerfunktion,  
 $A, B, E, F$  - Koeffizienten.

Die beiden Gleichungen müssen an der Stelle  $y = y'$  gekoppelt werden. Dort gilt:

$$c_{Cl,L}(y') = c_{Z,L}(y') = 0. \quad (5.35)$$

*Sherwood, Pigford und Wilke (1975)* leiten unter der Voraussetzung  $D_{Cl,L} \approx D_{Z,L}$  daraus folgende Näherung für den Stoffübergangskoeffizienten ab:

$$k_L = \frac{1}{\sqrt{r}} \cdot \left( 1 + r \cdot \frac{c_{Z,L}^0}{\mathbf{n} \cdot c_{Cl,L}^i} \right) \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot D_{Cl,L}}{\mathbf{p} \cdot t_D}} \quad \text{mit: } r = \frac{D_{Z,L}}{D_{Cl,L}}, \quad (5.36)$$

$t_D$  - Diffusionszeit,  
 $c_{Z,L}^0$  - Anfangskonzentration Zusatzstoff,  
 $c_{Cl,L}^i$  - Chlorkonz. an der Phasengrenze.

Das Konzentrationsverhältnis  $c_{Z,L}^0 / c_{Cl,L}^i$  hat großen Einfluß auf den Stoffübergangskoeffizienten, da dadurch die Lage der Reaktionszone ( $y'$ ) bestimmt wird. Je höher die Konzentration des Zusatzstoffes in der Lösung ist, desto näher liegt die Reaktionszone an der Phasengrenze. Für die Stoffstromdichte ergibt sich unter Verwendung von Gleichung (5.24):

$$\dot{n}_{Cl} = \frac{1}{\sqrt{r}} \cdot \left( c_{Cl,L}^i + \frac{r}{\mathbf{n}} \cdot c_{Z,L}^0 \right) \cdot k_L^0 \quad \text{mit: } k_L^0 \text{ - Stoffübergangskoeffizient physikalische Absorption.} \quad (5.37)$$

Aus der Gleichung wird ersichtlich, daß die Stoffstromdichte nicht proportional zur Chlorkonzentration in der Gasphase ist. Bei physikalischer Absorption war dies der

Fall. So können auch bei geringer Gasphasenkonzentration hohe Absorptionsströme erreicht werden. Zu beachten ist, daß die zu übertragende Komponente durch das Gas an die Phasengrenze transportiert werden muß. Der Widerstand in der Gasphase kann somit entscheidend werden. Ein Kriterium für diesen ist der Stoffübergangskoeffizient in der Gasphase. Er liegt im Bereich von  $k_G = 10^{-3}$  bis  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Für Abschätzungszwecke verwendet man häufig  $10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Schlünder, 1996).

Da die chemische Absorption aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit diffusionskontrolliert ist, besteht die gleiche Abhängigkeit bezüglich der Phasengrenzfläche wie bei der physikalischen Absorption.

### 5.3.2 Verstärkung der Stoffübertragung

In der Praxis ist die Verstärkung des Stoffübergangs  $E$  im Vergleich zur physikalischen Absorption von großem Interesse. Diese wird für die hier vorausgesetzten momentanen Reaktionen definiert als:

$$E = 1 + \frac{D_{Z,L}}{D_{Cl,L}} \cdot \frac{c_{Z,L}^0}{\mathbf{n} \cdot c_{Cl,L}^i} = \frac{k_L}{k_L^0} \quad (5.38)$$

Der Gleichung kann entnommen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluß auf die Verstärkung des Stoffübergangs hat. Vielmehr sind die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten und Konzentrationen entscheidend, letztere unter Berücksichtigung der Stöchiometrie. Gleichung (5.38) beschreibt den Transportwiderstand in der Flüssigkeit. Sie gilt nur, wenn gasseitig genügend Chlor an der Phasengrenze vorhanden ist. Insbesondere bei geringen Gasphasenkonzentrationen kann der Gasphasenwiderstand limitierend für die Absorptionsrate werden.

### 5.4 Beschreibung der Einflüsse einzelner Größen

Die theoretischen Grundlagen der Stoffübertragung sollen für die bei den Experimenten relevanten Parameter noch einmal zusammenfassend dargestellt werden.

#### *Gasphasenkonzentration*

Mit steigender Chlorkonzentration in der Gasphase nimmt der Partialdruck zu und somit auch das treibende Konzentrationsgefälle. Es ist in jedem Fall mit einer Erhöhung der Absorptionsrate zu rechnen. Die Gasphasenkonzentration hat Einfluß auf stoffspezifische Größen wie Viskosität, Dichte und Diffusionskoeffizient (vgl. Kapitel 4.1).



### *Tropfengröße*

Gemäß dem Sherwood-Ansatz (Gleichung (5.29)), der Definition der Stoffstromdichte (Gleichung (5.13)) sowie Gleichung (5.26) als Kopplungsbeziehung ergibt sich für die Stoffstromdichte folgende Abhängigkeit:

$$\dot{n}_{Cl} \sim d^{-1/2}. \quad (5.39)$$

Es ist also mit einem Anstieg der Stoffstromdichte mit sinkendem Tropfendurchmesser zu rechnen. Betrachtet man den Stoffstrom, wird der Einfluß der Phasengrenze (Oberfläche) bedeutsam. Für einen einzelnen Tropfen nimmt der Stoffstrom mit zunehmendem Tropfendurchmesser zu, da mit zunehmender Größe auch die Oberfläche wächst. Bezieht man den Stoffstrom jedoch auf das gleiche Lösemittelvolumen, nimmt die gesamte Oberfläche mit wachsendem Tropfendurchmesser ab, weil viele kleine Tropfen eine größere Oberfläche erzeugen als wenige große. Für den volumenbezogenen Stoffstrom ergibt sich:

$$\dot{N}_{Cl}^V \sim d^{-3/2}. \quad (5.40)$$

### *Kontaktzeit*

Hier ist zwischen stationärem und instationärem Transport zu unterscheiden. Grundsätzlich nimmt die absorbierte Menge mit steigender Kontaktzeit zu, aber während bei stationärer Betrachtung der Absorptionsstrom konstant bleibt (konstante Sherwood-Zahl), sinkt er bei instationärer Betrachtung mit zunehmender Zeit aufgrund des sinkenden Konzentrationsgefälles (je kürzer die Kontaktzeit, desto größer die Sherwood-Zahl).

### *Tropfengeschwindigkeit*

Die Tropfengeschwindigkeit hat über die Reynolds-Zahl Einfluß auf die Sherwood-Zahl. Für die Stoffstromdichte ergibt sich daraus entsprechend dem bei der Tropfengröße beschriebenen Schema:

$$\dot{n}_{Cl} \sim v^{1/2}. \quad (5.41)$$

Bei Tropfen kommt es, verglichen mit starren Kugeln, aufgrund der fluiden Oberfläche zu höheren Geschwindigkeiten (*Rybszcynski, 1911*). Allerdings wirken Formänderungen verzögernd.

## 6 Zusatzstoffe

Zur Verstärkung des Absorptionsvorganges können dem Wasser Zusatzstoffe beigemischt werden, die durch das Auftreten chemischer Reaktionen die Stoffübertragung verstärken. Im folgenden sollen einige Stoffe angeführt werden, deren wäßrige Lösungen das Absorptionsvermögen für Chlor erhöhen (vgl. *Hass und Schmittinger, 1975*):

- Natriumthiosulfat (Fixiersalz, Natriumhyposulfit, Antichlor),
- Natriumhydroxid (Natronlauge),
- Calciumhydroxid,
- Calciumcarbonat,
- Kaliumiodid.

Des weiteren sind auch einige nichtwäßrige Lösungsmittel grundsätzlich geeignet, deren Einsatz aber vor allem wegen der spezifischen Gefährlichkeit dieser Lösungsmittel – es handelt sich hierbei vor allem um Schwermetall- und Schwefelchloride – kategorisch ausgeschlossen wird.

Bevor die einzelnen Zusätze in den folgenden Kapiteln näher betrachtet werden, ist eine weitere Einschränkung zu treffen: für einen ausreichenden Reaktionsumsatz ist eine relativ hohe Löslichkeit der Zusatzstoffe im Wasser notwendig. Das ermöglicht zum einen das Bereitstellen von Lösungen in konzentrierter Form, die dann – ähnlich einem Schaummittel – im Einsatz dem Wasser vor dem Versprühen zugemischt werden können. Zum anderen stehen sich als Niederschläge absetzende Moleküle nicht für eine schnelle Reaktion zur Verfügung. Von den oben angeführten Stoffen sind die beiden Calciumverbindungen schwerlöslich. Die Löslichkeitsprodukte betragen  $8,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$  für Calciumcarbonat und  $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$  für Calciumhydroxid. Insofern sind sie als Zusatzstoffe nicht geeignet und werden nicht weiter berücksichtigt.

## 6.1 Physikalische Eigenschaften

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, ist für die hier geforderten schnellen Reaktionen der Diffusionskoeffizient in der wässrigen Lösung eine wesentliche Größe. Dieser ist vergleichsweise wenig stoffabhängig und liegt in der Größenordnung  $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Die vorhandene Abhängigkeit ergibt sich vor allem aus der Molekülgröße und zwischenmolekularen Kräften mit dem Lösungsmittel. Unter letztgenanntem Aspekt fällt auch die Abhängigkeit vom Zustand des Stoffes in der Lösung; z.B. für Elektrolyte gelten besondere Bedingungen.

**Tabelle 6.1:** Diffusionskoeffizienten der Zusatzstoffe in wässrigen Lösungen

Stoff	Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	Quelle
NaOH; $\text{OH}^-$	3,43E-9	<i>Hikita et al., 1973</i>
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,50E-9	Annahme
KI	1,70E-9	<i>Banse et al., 1937</i>

Der Diffusionskoeffizient für Natriumhydroxid bzw. das für die Reaktion relevante Hydroxid-Ion ist sehr groß. Für Natriumthiosulfat bzw. das Thiosulfat-Ion konnte in der Literatur kein Diffusionskoeffizient gefunden werden. Dieser wird im üblichen Bereich angenommen und dem des Chlors gleichgesetzt.

Wie schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt, hat auch die Löslichkeit der Zusätze in Wasser eine erhebliche Bedeutung. Die verbliebenen drei Substanzen besitzen alle eine recht hohe Löslichkeit im relevanten Temperaturbereich von  $20^\circ\text{C}$ , die in der folgenden Tabelle angegeben sind.

**Tabelle 6.2:** Löslichkeiten der Zusatzstoffe in wässrigen Lösungen

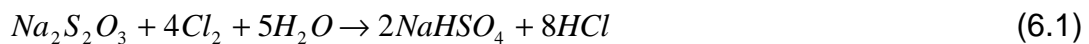
Stoff	Löslichkeit [ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	Löslichkeit [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	Quelle
NaOH	1260	31,5	<i>BIA</i>
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	570	3,6	<i>Du Maire et al., 1928</i>
KI	1270	7,7	<i>Banse et al., 1937</i>

## 6.2 Chemische Reaktionen mit Chlor

Die Reaktionen der Zusatzstoffe mit dem Chlor für die Umsetzung in wäßrigen Lösungen sollen hier angeführt werden. Deren Beurteilung hinsichtlich der Stoffübertragung erfolgt dann im folgenden Kapitel.

Für die beiden Natriumverbindungen lassen sich die Reaktionen sehr eindeutig angeben:

*Natriumthiosulfat:*



*Natriumhydroxid:*

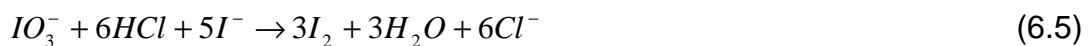


Beim Kaliumiodid ist die Betrachtung etwas umfangreicher.

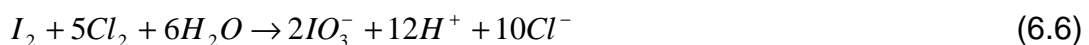
*Kaliumiodid:*



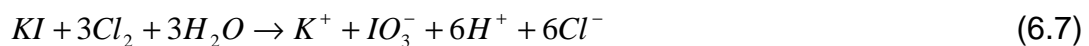
Die Bildung des Iods erfolgt dabei über das Iodat-Ion:



Tritt Chlor im Überschuß auf, reagiert das entstandene Iod weiter gemäß:



Bei den Experimenten zur Chlorabsorption ist von einem Chlorüberschuß auszugehen, so daß die Umsetzung zusammengefaßt werden kann zu:



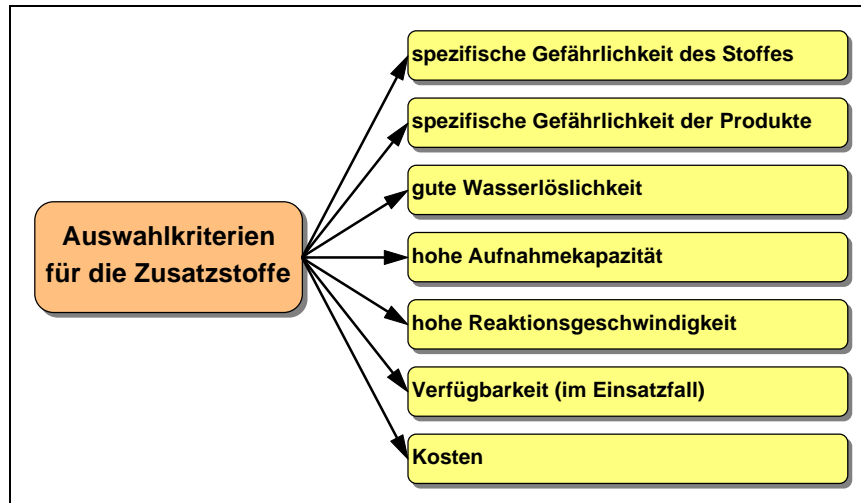
Die bei der Absorption auftretenden Reaktionen der Zusatzstoffe mit dem Chlor sollen bezüglich der Kinetik alle als zweiter Ordnung betrachtet werden. Bei der Reaktion des Natriumthiosulfats ist die Richtigkeit dieser Annahme nur schwer zu beurteilen, da die Reaktion sicher über einige Zwischenschritte verläuft. Beim Kaliumiodid ist dies nach Gleichung (6.3) nachvollziehbar, bei Betrachtung der anderen Reaktionen kann keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird für die Reaktionen aller drei Zusatzstoffe als ausreichend hoch eingeschätzt. Von der Reaktion des Chlors mit Natriumhydroxidlösung ist bekannt, daß sie mit hoher Geschwindigkeit abläuft (*Spalding, 1962*) und die beiden anderen Zusatzstoffe finden in der quantitativen Chloranalytik Anwendung, was eine schnelle Reaktion voraussetzt.

### 6.3 Auswahlkriterien für die Zusatzstoffe

Neben der eingangs des Kapitels 6 schon betrachteten spezifischen Gefährlichkeit möglicher Zusatzstoffe sind hinsichtlich der praktischen Anwendung im Wasser-schleier eine ganze Reihe von Bedingungen bei der Auswahl der Zusatzstoffe zu berücksichtigen (vgl. Bild 6.1). Dazu zählen auch die in Kapitel 6.1 angeführten **Löslichkeiten in Wasser**.

Grundsätzlich wird eine möglichst große Steigerung der Absorptionsrate angestrebt. Wegen der kurzen Kontaktzeit des Chlors mit der versprühten Lösung im Wasser-schleier, die maximal im Sekundenbereich liegt, ist deshalb eine **hohe Reaktionsgeschwindigkeit** bei der stattfindenden Umsetzung der Stoffe erforderlich.



**Bild 6.1:** Kriterien zur Auswahl geeigneter Zusatzstoffe

Die **spezifische Gefährlichkeit** der verbliebenen Stoffe bzw. deren Reaktionsprodukte bei der Umsetzung mit Chlor liegt deutlich unter der der eingangs genannten nichtwäßrigen Lösungsmittel. Trotzdem sind mit den Zusätzen und den Reaktionen stoffliche Gefahren verbunden. Bei der Reaktion von Kaliumiodid mit Chlor entsteht Iod. Dieses ist toxikologisch nicht unproblematisch. Vorteil ist die geringe Löslichkeit

des Iod in Wasser. Bei hohem Umsatz würde es ausfallen, es wäre somit leicht abtrennbar. Bei der Reaktion mit Natriumthiosulfat entsteht Salzsäure, allerdings nur entsprechend dem Umsatz der Reaktion. In der praktischen Anwendung dürfte dies daher nicht problematisch sein. Bei Natriumhydroxid sieht es etwas anders aus, da hier der Gefahrstoff von Anfang an vorhanden ist, insbesondere hinsichtlich der Bereitstellung der Zusätze als konzentrierte Lösung. Auch das entstehende Reaktionsprodukt: Natriumhypochlorit (Bleichlauge) ist ein Gefahrstoff.

Eine weitere grundlegende Bedingung ist eine **hohe Aufnahmekapazität** für Chlor. Diese ist von zwei verschiedenen Parametern abhängig: der Konzentration der Zusatzstoffe in der Lösung und der Stöchiometrie der Umsetzung. Der Konzentration der Zusatzstoffe ist neben der Löslichkeit eine praktisch bedingte Obergrenze gesetzt. Diese ergibt sich aus dem hohen Wasserdurchsatz von Wasserschleiern, die ein Versprühen von etwa 0,1molaren Lösungen sinnvoll erscheinen läßt; für Natriumhydroxid sind auch höher konzentrierte Lösungen vorstellbar. Die Löslichkeit liegt notwendigerweise bei allen Zusätzen weit über dieser Grenze, damit die Zusätze in konzentrierter Form vorgehalten werden können.

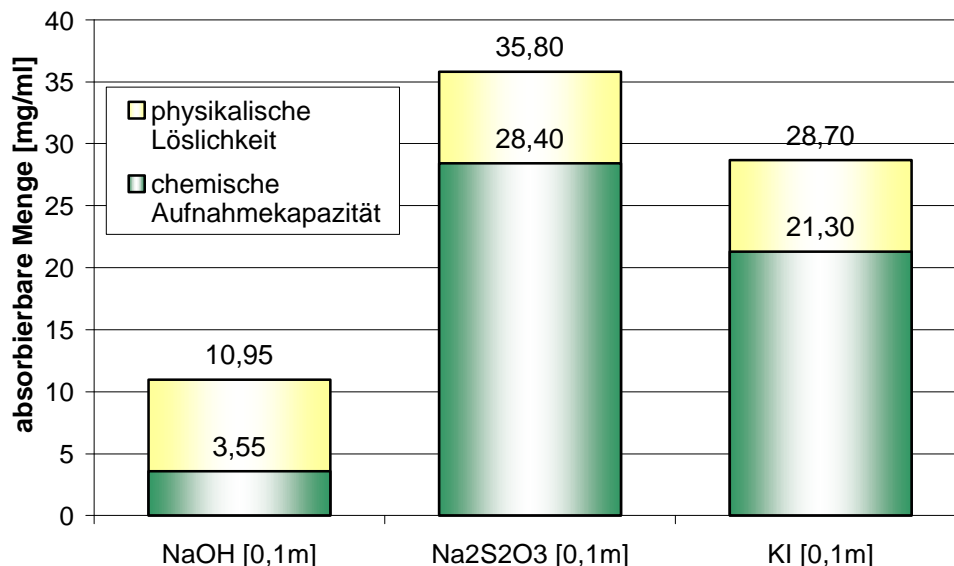
Zur Beurteilung der Zusatzstoffe hinsichtlich der Stöchiometrie der jeweiligen chemischen Umsetzungen sind die Reaktionsgleichungen heranzuziehen (vgl. Kapitel 6.2). Die günstigste Stöchiometrie ist bei Natriumthiosulfat vorhanden, da ein Thiosulfat-Ion 4 Chlormoleküle umsetzen kann. Bei Kaliumiodid ist die Stöchiometrie von der zur Verfügung stehenden Chlormenge abhängig; maximal können von einem Iodid-Ion 3 Moleküle Chlor umgesetzt werden. Im ungünstigsten Fall entspricht die Stöchiometrie der von Natriumhydroxid: zur Umsetzung eines Chlormoleküles sind jeweils 2 Ionen notwendig.

Die Aufnahmekapazitäten für die 0,1molaren Lösungen und zum Vergleich für die 1molaren Lösungen der einzelnen Zusätze sind in Tabelle 6.3 angeführt. Sie sind unterschieden nach rein chemischer Absorption und gesamter Absorption. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die physikalische Löslichkeit in den Lösungen, der in reinem Wasser entspricht und der Partialdruck des Chlors 1bar beträgt.

**Tabelle 6.3:** Aufnahmekapazitäten für Chlor in Wasser sowie 0,1 und 1molaren wäßrigen Lösungen der betrachteten Zusatzstoffe

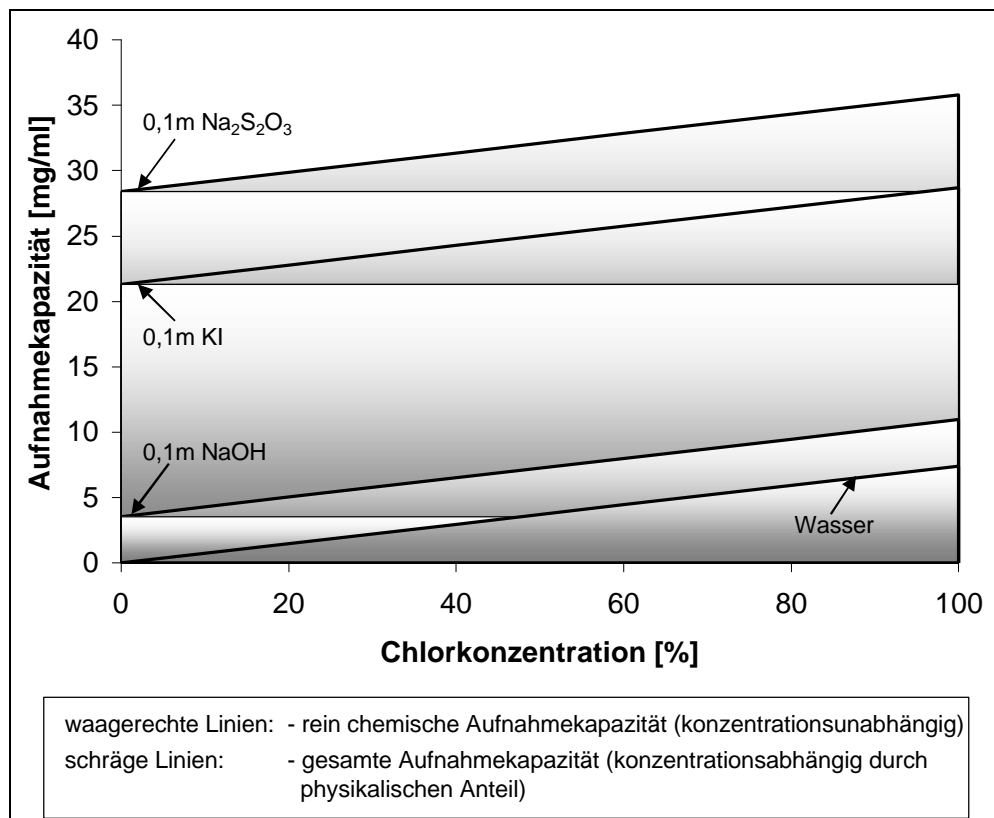
Stoff	chemisch absorbierbare Menge [ $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ]	gesamte absorbierbare Menge [ $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ]
H <sub>2</sub> O		7,40
NaOH [1m]	35,50	42,90
NaOH [0,1m]	3,55	10,95
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [1m]	284,00	291,40
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [0,1m]	28,40	35,80
KI [1m]	213,00	220,40
KI [0,1m]	21,30	28,70

Die chemisch absorbierbare Menge Chlor liegt bei den 1molaren Lösungen sehr weit über der physikalischen Löslichkeit. Bei den 0,1molaren Lösungen macht sich die Stöchiometrie der Umsetzung sehr stark bemerkbar, wobei für Kaliumiodid von dem günstigeren Fall ausgegangen wurde. Für Natriumhydroxid ist der chemische Anteil kleiner als die physikalische Löslichkeit, so daß sich die Gesamtkapazität nicht drastisch erhöht. Bei den anderen beiden Lösungen sind die chemischen Anteile deutlich höher als die physikalischen. Bild 6.2 soll die entsprechenden Anteile für die 0,1molaren Lösungen noch einmal verdeutlichen.

**Bild 6.2:** Chemische Aufnahmekapazitäten der 0,1molaren Lösungen im Vergleich zur aufgesetzten physikalischen Löslichkeit

Es darf nicht vergessen werden, daß die Abbildung ausschließlich für einen Partialdruck von etwa 1bar gültig ist. Dies entspricht bei normalen Umgebungsbedin-

gungen einer Chlorkonzentration von 100%, also einer reinen Chloratmosphäre. Während die chemische Kapazität unabhängig vom Partialdruck und somit von der Konzentration des Chlors in der Gasphase ist, liegt für die physikalische Löslichkeit eine lineare Abhängigkeit vor, die sich aus dem Henry'schen Gesetz ergibt. Mit abnehmender Chlorkonzentration wächst also die Bedeutung der chemischen Aufnahmekapazität. Die physikalische Kapazität nimmt ab und deren Anteil an der gesamten Aufnahmekapazität sinkt entsprechend. Je geringer die Chlorkonzentration wird, desto wichtiger wird die Chemisorption und somit die Reaktionsgeschwindigkeit, und die Aufnahmekapazität der einzelnen Lösungsmittel. Letztere ist nur von der Konzentration des Zusatzstoffes in der Lösung abhängig. Verdeutlicht wird der diskutierte Sachverhalt durch Bild 6.3.



**Bild 6.3:** Aufnahmekapazität der 0,1molaren Lösungen in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration

Die Aufnahmekapazität eines Lösungsmittels ist abhängig davon, ob der Stoff auch in der gedachten Form und Konzentration in der Lösung vorhanden ist und vor allem bleibt. Die entsprechenden Kriterien sind also die Langzeitstabilität der Substanzen bzw. die **Verfügbarkeit**. Diese ist ganz sicher von den Umgebungsbedingungen der Lagerung abhängig. Anstrebenswert ist in jedem Fall der Austausch der Substanzen



in sinnvollen Zeiträumen, um die Wirkung während eines Einsatzes zu gewährleisten.

Des Weiteren sollen die **Kosten** in die Betrachtung einfließen. Wegen des enormen Gefährdungspotentials von Chlor darf diesen aber keine Priorität beigemessen werden. Berücksichtigung finden hier allerdings nur die Chemikalienkosten, diverse Installationen wie Vorratsbehälter oder Zumscheinrichtungen werden finanziell nicht berücksichtigt. Um die Kosten miteinander vergleichen zu können, ist zunächst eine Bezugsgröße zu benennen: die Aufnahmekapazität. Es wird also der Preis für kapazitätsäquivalente Lösungen berechnet (Tabelle 6.4).

**Tabelle 6.4:** Preise für kapazitätsäquivalente Lösungen der einzelnen Zusatzstoffe

Stoff	chemisch absorbierbare Menge [mg · ml <sup>-1</sup> ]	Preis [DM · kg <sup>-1</sup> ]	Faktor der Sättigung (Stöchiometrie)	kapazitäts-äquivalente Konzentration [mol · l <sup>-1</sup> ]	Preis (kapazitäts-äquivalente Lösung) [DM · l <sup>-1</sup> ]
NaOH	3,55	10	8	0,8	0,320
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,40	13,6	1	0,1	0,337
KI	21,30	100	1,333	0,133	2,213

Kaliumiodidlösung ist mit über DM 2,20 pro Liter mit Abstand der teuerste Stoff. Die Lösungen der beiden Natriumverbindungen liegen etwa gleich, bei ca. 30 Pfennig pro Liter. Die zugrundegelegten Basispreise beziehen sich auf mittelgroße Gebinde. Bei Abnahmen in Großmengen ist der Basispreis sicher zu unterbieten, das Verhältnis zwischen den Stoffen wird aber in etwa gleich bleiben.

Bei der zusammenfassenden Beurteilung der einzelnen Parameter schneidet Natriumthiosulfat am besten ab. Für Kaliumiodid ist vor allem aufgrund des hohen Preises der praktische Einsatz als eher unwahrscheinlich zu bewerten, es treten keine Vorteile auf, die diese Preisdifferenz rechtfertigen könnten. Natriumhydroxid müsste theoretisch etwas konzentrierter versprüht werden als die anderen Lösungen, um einen vergleichbaren Effekt zu erzeugen. Das erhöht die Gefahren beim Umgang mit diesem Zusatz. Eine Anwendung ist aber denkbar.

Trotz der unterschiedlichen Bewertung sind mit allen drei Zusätzen experimentelle Versuche zur Chlorabsorption durchgeführt worden.

## 7 Versuchsbeschreibung

Die Experimente zur Chlorabsorption wurden mit fallenden Tropfen verschiedener Lösungsmittel in einem speziell entwickelten Absorptionsrohr durchgeführt. Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung werden in den folgenden Kapiteln detailliert beschrieben.

Zur quantitativen Abschätzung der auftretenden Effekte und zur Überprüfung der Analysemethoden sind einige Absorptionsversuche an vergleichsweise großen und flachen Flüssigkeitsoberflächen vorgenommen worden, da hierbei der Versuchsaufbau weniger komplex und das Versuchsergebnis wesentlich einfacher zu erhalten war. Auch zur Ermittlung einer geeigneten Sperrschicht (vgl. Kapitel 7.1) wurde die gleiche Versuchsanordnung benutzt. Auf eine detaillierte Beschreibung wird verzichtet, da diese Oberflächenversuche als Testexperimente zu betrachten sind.

Die entsprechende Infrastruktur für die Experimente zur Chlorabsorption bildete ein Chemielabor der BASF AG im Werk Ludwigshafen.

### 7.1 Versuchsaufbau für die Tropfenexperimente

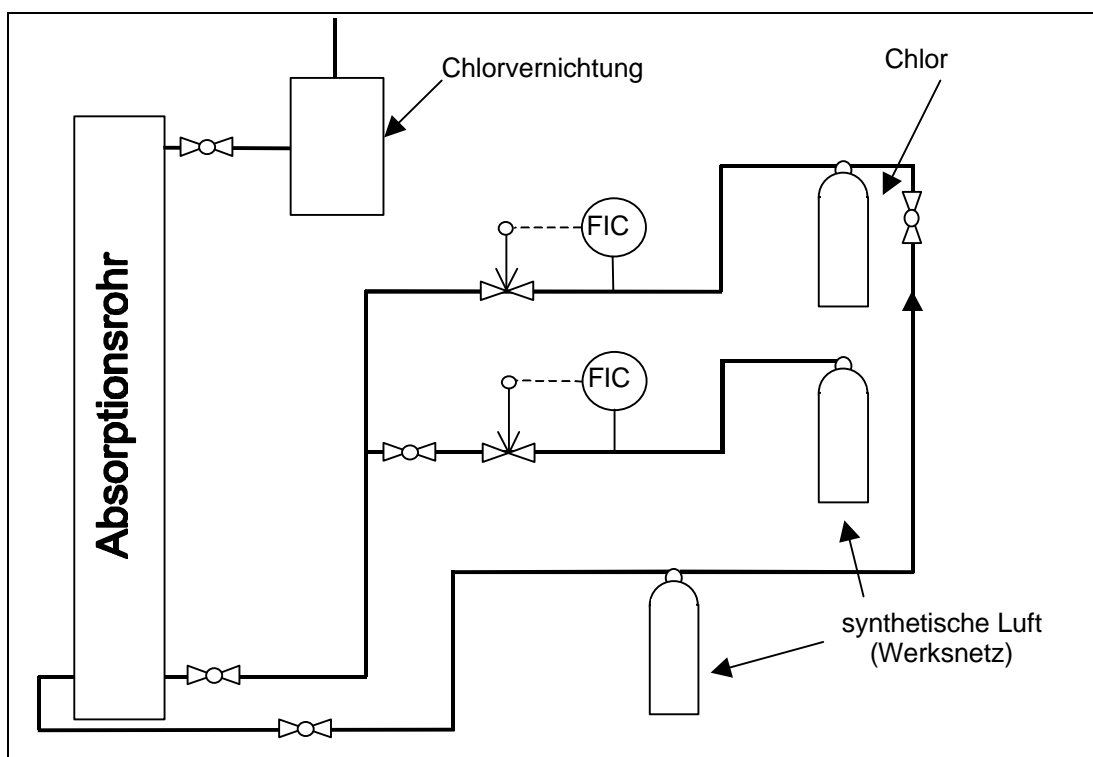
Absorptionsexperimente an Tropfen werden üblicherweise in vertikalen Röhren durchgeführt (*Sherwood, Pigford und Wilke, 1975*). Zur Durchführung der Versuche ist jedoch eine Vielzahl weiterer Komponenten notwendig. Dazu zählen z.B. eine geeignete Gasversorgung und eine Vorrichtung zur Abführung und Vernichtung der Gasphase nach den einzelnen Experimenten. Dies ist insbesondere bei Versuchen mit Chlor ein unverzichtbarer Bestandteil, da das Chlor wegen seiner hohen Toxizität nicht an die umgebende Luft abgeführt werden kann.

Eine Übersicht über den Aufbau der Versuche zur Chlorabsorption durch Tropfen ist in Bild 7.1 gegeben. Die Versuchsanordnung wurde im Labor des Fachgebietes „Gefährliche Stoffe“ im Fachbereich Sicherheitstechnik der Universität Wuppertal durch Experimente mit Kohlendioxid getestet und optimiert (*Wien, 2000; Brockmann, 1999*). Kohlendioxid weist strömungsmechanisch ähnliche Eigenschaften wie Chlor auf, ist aber weitaus weniger gefährlich und deshalb leichter zu handhaben.

### 7.1.1 Gasversorgung

Die Gaszufuhrregelung erfolgte zur Eichung über einen handelsüblichen elektronischen Gasflußregler mit sehr hoher Genauigkeit (Fa. MKS). Damit wurden Rotameter geeicht und die Gaszuführung dann über diese geregelt, da der elektronische Gasflußregler auf Dauer nicht für das sehr aggressive Chlor geeignet ist.

Die Versorgung mit synthetischer Luft erfolgte über das BASF-Werksnetz. Die Chlorversorgung wurde durch eine Stahlflasche realisiert. Da das Labor über einen Anschluß zur Chlorvernichtung verfügt, konnte das Chlor nach Versuchsende entsprechend abgeleitet werden.

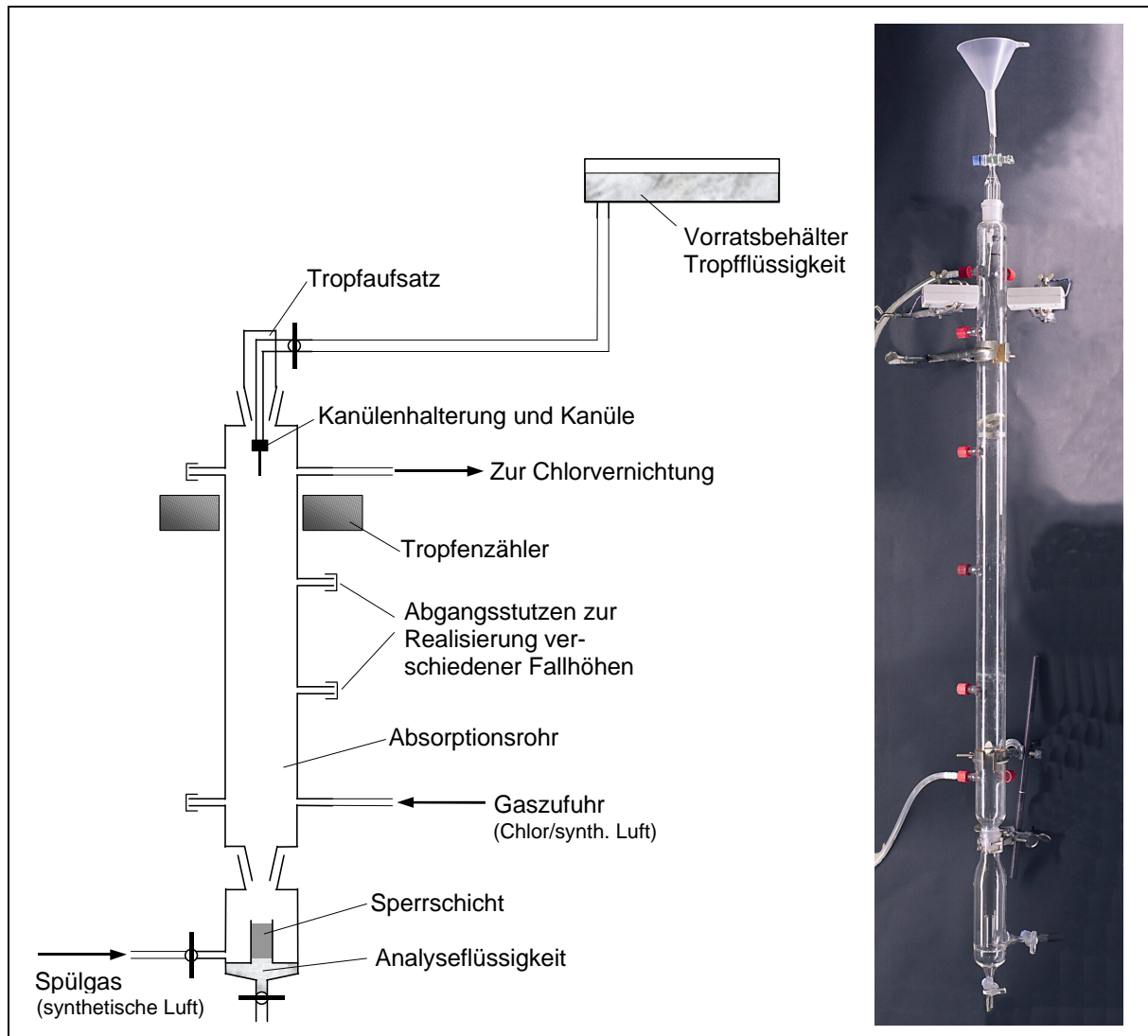


**Bild 7.1:** Versuchsaufbau und Gaslaufplan der Tropfenversuche zur Chlorabsorption

### 7.1.2 Absorptionsrohr

Kernstück des Aufbaus sind das Absorptionsrohr und die unmittelbar angeschlossenen Komponenten (vgl. Bild 7.2). Das Absorptionsrohr ist ein etwa 1m langes, vertikal angeordnetes Glasrohr. Dieses verfügt am oberen Ende über einen Anschluß für den Tropfaufsatz. Seitlich sind in verschiedenen Höhen Anschlüsse für Gasleitungen vorhanden, um unterschiedlich hohe Chlorfüllungen realisieren zu können. Der unterste Anschluß diente der Gaszufuhr, darüberliegende Anschlüsse wurden als Abgänge zur Chlorvernichtung genutzt. Am unteren Ende des Absorptionsrohres ist ein

Anschluß für einen speziellen Tropftrichter vorhanden.



**Bild 7.2:** Absorptionsrohr und zugehörige Komponenten für die Tropfenexperimente zur Chlorabsorption

### 7.1.3 Tropftrichter

Der Tropftrichter (vgl. Bild 7.3) nimmt die Tropfen nach der Fallphase auf. Er ist in einen inneren und äußeren Bereich geteilt. Der innere Bereich besitzt ein Volumen von etwa 60ml und ist zu Beginn eines jeden Versuches mit einer Sammelflüssigkeit und einer flüssigen Sperrschicht gefüllt (zur Auswahl und Funktion der Sperrschicht werden im Anschluß Erläuterungen gegeben). Der Einsatz der Sammelflüssigkeit ist versuchstechnisch bedingt und dient zur Ermöglichung einer variablen Gestaltung der Zutropf- und Sperrschichtmengen. Bei den in die Auswertung der Absorptionsversuche eingegangenen Werten wurde die Sammelflüssigkeit durch 40ml destillier-

tes Wasser gebildet, um zusammen mit dem Tropfwasser ein ausreichendes Probengesamtvolumen für die Analyse zu erhalten und um die Sperrschicht sparsam verwenden zu können. Sammel- und Tropfflüssigkeit ergeben zusammen die Analyseflüssigkeit.

Durch seinen Aufbau ist der Tropftrichter geeignet, Quereinflüsse bei den Versuchen zu minimieren. Er besitzt im äußeren Bereich ein Reservoir, das Spritzwasser und von der Tropfflüssigkeit verdrängte Sperrschicht aufnimmt. Es ist von großer Bedeutung, das Spritzwasser zu eliminieren, da sonst zu starke Verfälschungen der Meßwerte auftreten. Tropfen zerplatzen teilweise an der Oberfläche, Fragmente spritzen an den Gefäßrand und laufen langsam herab. Dadurch kommt es zu extrem erhöhten Kontaktzeiten und Oberflächen. Wenn diese Flüssigkeitsteile anschließend bei der Analyse berücksichtigt werden, sind erhöhte Werte zu verzeichnen, die Meßwertverfälschungen darstellen. Außerdem wird durch die gewählte Konstruktion auch die Kontaktfläche und somit der Stoffaustausch zwischen der Sperrschicht und der Sammel- bzw. Analyseflüssigkeit reduziert. Testexperimente haben gezeigt, daß zwischen Analyseflüssigkeit und Sperrschicht keine signifikanten Transportprozesse stattfinden.



**Bild 7.3:** Tropftrichter für Absorptionsversuche mit Sammel- und Sperrflüssigkeit (Die Sammelflüssigkeit wurde violett eingefärbt, die darüber liegende Sperrschicht ist farblos.)

#### 7.1.4 Tropfaufsatz

Die Tropfenbildung erfolgt durch den oben am Absorptionsrohr montierten Tropfaufsatz. Dieser besitzt einen Anschluß zum Vorratsbehälter der Tropfflüssigkeit. Zur Tropfenbildung werden verschiedene Kunststoffkanülen verwendet, um unterschiedliche Tropfengrößen erzeugen zu können. Die Zutropffrequenz läßt sich durch einen Hahn einstellen.

#### 7.1.5 Tropfenzähler

Etwas unterhalb der Kanülenspitze des Tropfaufsatzes ist am Absorptionsrohr eine Lichtschranke installiert, die als Tropfenzähler verwendet wird. Mit dessen Hilfe werden Zutropffrequenz und Tropfmenge kontrolliert. Um ein zuverlässiges Funktionieren zu gewährleisten, muß der Tropfenzähler genau justiert werden.

#### 7.1.6 Sperrschicht

Die Sperrschicht hat die Aufgabe, die Tropfflüssigkeit nach der Fallphase von der Gasphase zu trennen. Für die Auswahl einer als Sperrschicht geeigneten Flüssigkeit müssen deshalb folgende grundlegenden Anforderungen erfüllt sein:

- kleinere Dichte als Wasser bzw. Tropfflüssigkeit,
- nicht mit der Tropfflüssigkeit mischbar,
- Durchlässigkeit für die Tropfen,
- möglichst geringes Absorptionsvermögen für Chlor.

Die Forderung nach der geringeren Dichte bezogen auf die Tropfflüssigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß, wegen der per se leichteren Gasphase, die Tropfflüssigkeit immer nach oben abzugrenzen ist. Eine weitere, damit verbundene Bedingung ist, daß sich Tropf- und Sperrflüssigkeit nicht miteinander vermischen, da sonst eine Abgrenzung nicht möglich ist. Die Tropfflüssigkeit ist im einfachsten Falle Wasser und ansonsten eine wäßrige Lösung der in Kapitel 6 ausgewählten Zusatzstoffe. Prinzipiell kommen deshalb als Sperrschicht nur hydrophobe Substanzen in Frage. Naheliegend ist die Verwendung einfacher aliphatischer Verbindungen (in Betracht wurden u.a. Heptan, Paraffin, diverse Öle etc. gezogen). Eingeschränkt wird die Stoffauswahl durch die Forderung nach der Durchlässigkeit für die Tropfen. Bedingung für die Sperrschichtsubstanz ist deshalb eine dynamische Viskosität im Bereich  $10^{-1} \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Entscheidend für die weitere Auswahl ist die Stoffübertragungs-

charakteristisch für das von den Tropfen aufzunehmende Chlorgas. Das Absorptionsvermögen dafür sollte gering sein. Ein weiteres Kriterium ist die möglichst geringe Stoffübertragung zwischen der Sperrschicht und dem Tropfwasser, insbesondere vor dem Hintergrund des turbulenten Zustandes beim Auftreffen der Tropfen auf die Sperrschicht. Hierzu wurden entsprechende Versuche durchgeführt.

Als geeignete Sperrschicht für die Tropfversuche zur Chlorabsorption hat sich Paraffinöl erwiesen (vgl. Tabelle 7.1). Dabei wurde in Abhängigkeit von der Tropfengröße dessen Viskosität variiert. Für die größeren Tropfen mußte ein etwas dickflüssigeres Paraffin verwendet werden, da sonst zu starke Verwirbelungen beim Aufprall der Tropfen aufgetreten wären. Bei Verwendung des dickflüssigen Paraffins bei den kleinen Tropfen war der Widerstand hingegen zu stark, so daß die Tropfen nur sehr schwer in die Sperrschicht ein- und diese durchdringen konnten.

**Tabelle 7.1:** Untersuchung der Eignung verschiedener Substanzen als Sperrschicht für die Versuche zur Chlorabsorption

Sperrschichtsubstanz	geringere Dichte	keine Mischbarkeit	Durchlässigkeit	geringes Absorptionsvermögen <sup>3)</sup>
Paraffinöl (dünnflüssig)	+	+	+	-
Paraffinöl (dickflüssig)	+	+	(+) <sup>2)</sup>	-
Nähmaschinenöl	+	+	+	--
Teflonöl	-	+	-	--
Heptan	+	(+) <sup>1)</sup>	+	--
Cyclohexan	+	(+) <sup>1)</sup>	+	--

<sup>1)</sup> Mit zunehmender Chlorbelastung nimmt die Trennung ab  
<sup>2)</sup> Durchlässigkeit für Tropfen mit einem Durchmesser kleiner 3mm eingeschränkt  
<sup>3)</sup> Alle Substanzen absorbieren Chlor (Verfärbung bei Chlorkontakt)

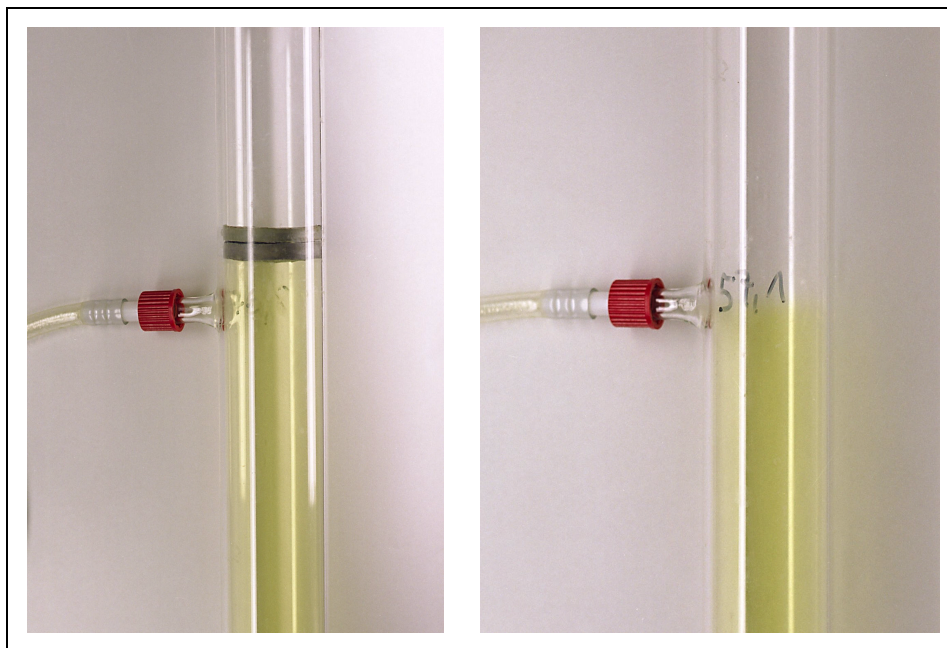
## 7.2 Durchführung der Tropfenexperimente

An der Stoffübertragung des Chlors auf die Tropfen im Absorptionsrohr sind verschiedene Effekte beteiligt (vgl. *Sherwood, Pigford und Wilke, 1975, S. 225f*). Einen wesentlichen Einfluß auf die Stoffübertragung hat deshalb nicht nur der zu untersuchende Flug der Tropfen, sondern auch die unvermeidbaren vorangehenden und nachfolgenden Vorgänge (vgl. Kapitel 8.1). Es ist wichtig, Versuche mit vergleichbarem Versuchsablauf zu Grunde zu legen, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Dies erfordert ähnliche Tropfmengen, Zutropffrequenzen und Verweildauern im

Tropftrichter. Der verwendete Versuchsaufbau wurde so konstruiert, daß durch Vergleichsversuche die einzelnen Effekte zu separieren sind. Vor allem wurde mit verschiedenen Chlorfüllständen im Absorptionsrohr gearbeitet, damit Differenzwerte der Absorptionsmengen gebildet werden konnten. Die Eignung dieses Vorgehens zur Ermittlung der Meßwerte ließ sich durch Experimente mit Kohlendioxid verifizieren (Heimbächer, 2001).

Wegen des Schwergaseffektes, den Chlor aufweist, war es sehr einfach, verschiedene definierte Chlorfüllstände in dem Absorptionsrohr zu erzeugen. Dazu wurde das Chlor von unten in das Absorptionsrohr eingeleitet und verdrängte von dort aus die Luft. So stieg die Füllhöhe des Chlors in dem Rohr bis zu der Öffnung, an der die Leitung zur Chlorvernichtung angeschlossen war. In dieser Höhe entstand eine definierte Gastrennung, mit einer Übergangsbreite von nur einigen Millimetern. Dies konnte im Fall von Chlor wegen dessen gelb-grünlicher Färbung sehr gut beobachtet werden (vgl. Bild 7.4).

Unterstützt wurde die Gastrennung noch durch Gummischeiben mit einer zentralen Durchgangsöffnung, die etwas oberhalb des Entnahmeabganges positioniert waren. Diese verringerten die Durchmischung der Gasphase und unterstützten somit die Stabilität der Gasschichtung während des Zutropfens. Auch ohne die Scheiben blieb die Schichtung weitgehend erhalten.



**Bild 7.4:** Präzise Trennung der Gasphase zur Erreichung der verschiedenen effektiven Fallhöhen mit (links) und ohne (rechts) Gummischeiben (Anmerkung: Der Effekt läßt sich nicht bei schwarz/weiß Darstellung dieses Bildes erkennen.)



Die Gesamthöhe des Tropfenfalles wird für die einzelnen Tropfengrößen immer konstant gehalten, damit die Aufprallgeschwindigkeit und somit die Stoffübertragung beim Eintritt in die Sperrschicht und bei der Durchdringung dieser weitgehend identisch sind. Die sich aus dem Chlorfüllstand ergebende Fallstrecke, die die Tropfen in der Chloratmosphäre zurücklegen, wird deshalb als **effektive Fallhöhe** bezeichnet.

Es wurden Versuche in Abhängigkeit von Chlorkonzentration, Tropfengröße, effektiver Fallhöhe (Kontaktzeit, Tropfengeschwindigkeit) und Lösungsmittel durchgeführt. Die Größen wurden entsprechend den in Tabelle 7.2 angegebenen Werten variiert. Der theoretische Einfluß der einzelnen Parameter ist bereits in den Kapiteln 5 und 6 beschrieben worden.

**Tabelle 7.2:** Variation charakteristischer Parameter bei den durchgeführten Absorptionsexperimenten

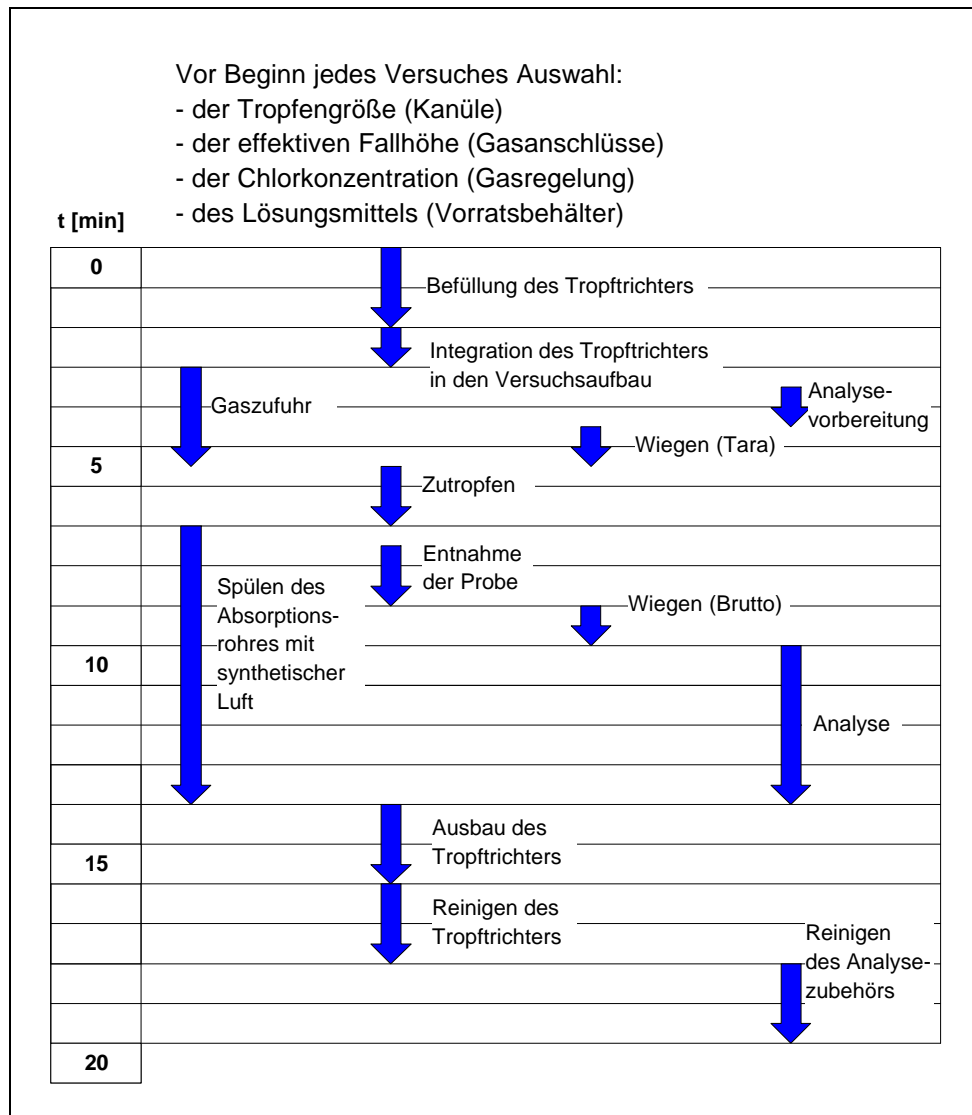
Tropfengröße [mm]	2,65; 3,51; 4,62
Chlorkonzentration [%]	10; 25; 50; 100
effektive Fallhöhe [cm]	39,6; 78,8; ca. 108
Lösungsmittel	H <sub>2</sub> O; 0,1m NaOH; 0,1m KI; 0,1m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Für die mittlere Tropfengröße ( $d = 3,51\text{mm}$ ) wurden nur für die Chlorkonzentrationen 10% und 100% Werte ermittelt. Um den Einfluß der Konzentration der Zusatzstoffe erfassen zu können, wurden zusätzlich mit 1molaren Lösungen Versuche durchgeführt.

Trotz der sehr unterschiedlich gewählten Parameter der zu untersuchenden Größen, wurde der Versuchsablauf weitgehend konstant gehalten. Die einzelnen Schritte des Versuchsablaufes sind im folgenden Ablaufdiagramm (Bild 7.5) dargestellt und erfolgten in einem zeitlichen Rahmen von etwa 20 Minuten.

Einige Vorgänge sind nicht im Ablaufdiagramm enthalten, da sie versuchsübergreifend durchzuführen waren. Dazu zählten:

- die Herstellung der Gasversorgung (täglich vor Beginn der Versuche),
- das Herstellen bzw. Bereitstellen der zuzutropfenden Lösungsmittel,
- die Vorbereitung der Analyse,
- das Herstellen bzw. Bereitstellen der Analysesubstanzen und
- das Ermitteln von Blindwerten.



**Bild 7.5:** Ablaufdiagramm der einzelnen Tropfenexperimente zur Chlorabsorption

### 7.3 Analytik

Von Interesse bei den Experimenten zur Chlorabsorption ist die durch die Tropfen aufgenommene Menge an Chlor. Bei der chemischen Absorption entspricht dies, aufgrund der vorliegenden schnellen chemischen Reaktionen, auch der umgesetzten Menge an Chlor. Es muß also die Menge des entstandenen Reaktionsproduktes erfaßt werden. Bei der Stoffübertragung geht jeder Zusatzstoff mit dem Chlor eine charakteristische Reaktion ein, so daß unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen (Gleichungen (6.1) bis (6.7)). Deshalb muß die Analyse in Abhängigkeit der Zusatzstoffe erfolgen. Für den Fall der physikalischen Absorption ist ebenfalls eine spezifische Analyse durchzuführen.

Alle Analysen sind naßchemischer Natur, deren Grundlage verschiedene Titrations

bilden. Sie wurden im wesentlichen nach den Beschreibungen von *Gübeli (1967)* ausgeführt. Dazu waren entsprechende Analysegeräte und Maßlösungen bereitzustellen. Als Analysegerät kam ein Titrierautomat der Firma Metrohm zur Anwendung, der manuell kontrolliert betrieben wurde. Zur Zugabe definierter Mengen Analysechemikalien wurden diverse Dosiergeräte verwendet.

Die Verifikation der Meßwerte erfolgte durch Testanalysen und anhand der Ermittlung von Blindwerten.

### 7.3.1 Physikalische Absorption

Die Analyse ist vom pH-Wert abhängig, da das Chlor in dessen Abhängigkeit unterschiedlich in der Lösung vorliegt. Macht man die Lösung alkalisch, wird das Chlor als hypochlorige Säure in der Lösung gebunden. Ansonsten ist es nahezu vollständig molekular in der Lösung vorhanden. Zu einem sehr geringen Teil findet die Hydrolysereaktion statt (Gleichung (4.1)), so daß die Lösung schwach in den sauren Bereich umschlägt. Daraus ergeben sich zwei unterschiedliche Analysen:

**Im sauren und neutralen Bereich** (Ansäuern mit  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$ ):

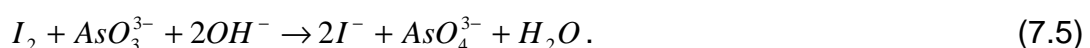
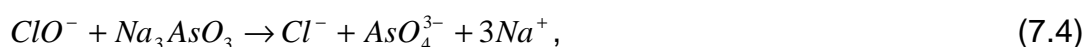
Das Chlor wird mit Kaliumiodidlösung (KI) umgesetzt und das entstehende Iod mit Natriumthiosulfat ( $Na_2S_2O_3$ ) titriert, als Indikator dient Stärke. Die folgenden Reaktionen beschreiben die Umsetzungen bei der Analyse:



Das gesamte aktive Chlor wird mit der Analyse erfaßt, da Iodid auch von Hypochlorit umgesetzt wird, bei gleicher Stöchiometrie. Der hydrolysierte Anteil des absorbierten Chlors ist demzufolge im Analyseergebnis enthalten.

**Im alkalischen Bereich** (Zugabe von NaOH):

Eine definierte Menge Natriumarsenit ( $Na_3AsO_3$ ) kann mit Iodlösung rüctitriert werden:



Als Puffer dient Natriumhydrogencarbonat und als Indikator Stärke.

### 7.3.2 Chemische Absorption

#### **Natriumhydroxid:**

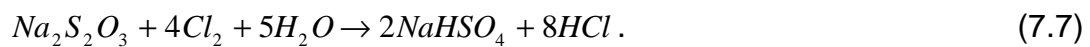
Es kann die gleiche Analyse angewendet werden, wie bei der physikalischen Absorption im alkalischen Bereich. Durch die Hydroxid-Ionen wird das Chlor zu Hypochlorit umgesetzt:



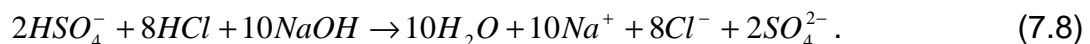
und die Analyse erfolgt entsprechend den Gleichungen (7.4) und (7.5).

#### **Natriumthiosulfat:**

Bei der Reaktion mit Chlor entsteht Chlorwasserstoff:



Zur Analyse kann deshalb eine einfache Säure-Base-Titration zur Anwendung kommen; der gebildete Chlorwasserstoff wird mit Natronlauge umgesetzt. Es ist zu beachten, daß das Hydrogensulfat mit erfaßt wird. Deshalb muß der erhaltene Wert um 20% gemindert werden. Als Indikator dient Phenolphthalein. Die Titration erfolgt gemäß:



#### **Kaliumiodid:**

Durch Chlor wird das Iodid zu Iod umgewandelt. Bei der Analyse reagiert das entstandene Iod mit Natriumthiosulfat, entsprechend der physikalischen Absorption im sauren Bereich (Gleichung (7.2)). Das bei Chlorüberschuß gebildete Iodat wird zunächst zu Iod umgesetzt und entsprechend mit erfaßt.

## 8 Versuchsergebnisse zur Chlorabsorption

Es soll wegen der unterschiedlichen theoretischen Ansätze wieder zwischen physikalischer und chemischer Absorption unterschieden werden. Die Ergebnisse der physikalischen Absorption (Kapitel 8.3) werden genutzt, um anschließend die Erhöhung der Stoffübertragung durch die jeweiligen Zusätze zu ermitteln (Kapitel 8.4). Ein Ergebnisvergleich zwischen den einzelnen Lösungsmitteln und eine ausführliche Beurteilung der Meßwerte wird in Kapitel 8.5 gegeben.

Zunächst soll jedoch die Vorgehensweise bei der Bearbeitung der Rohdaten dargestellt werden.

### **8.1 Qualitative Beschreibung der Stoffübertragungseffekte bei den Experimenten**

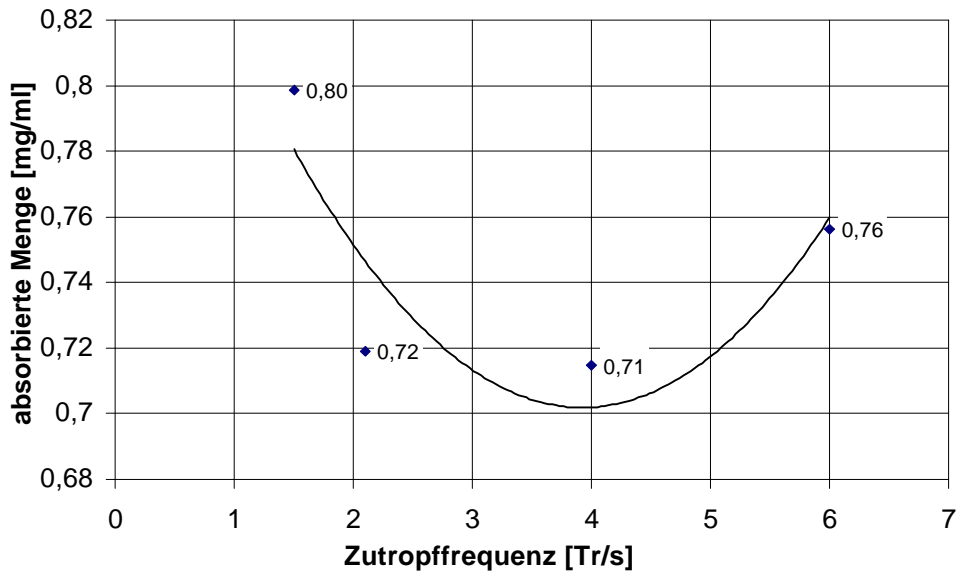
Wie schon in Kapitel 7.2 erwähnt, setzt sich die gesamte Absorption aus verschiedenen Effekten zusammen. Im einzelnen sind dies:

- Tropfenbildung,
- Flugphase,
- Aufprall der Tropfen,
- Wechselwirkung mit der Sperrschicht.

Die Effekte und deren Auswirkung auf die Meßwerte sollen im folgenden kurz beschrieben werden, da sie wesentlich für die nachfolgende Korrektur der Werte sind.

#### **8.1.1 Tropfenbildung**

Je länger sich die Tropfen während der Tropfenbildung an der Kanülenspitze bilden, desto mehr Stoff wird übertragen. Dies kann nur in einem begrenzten Bereich untersucht werden, da eine bestimmte Probemenge zur Analyse notwendig ist und die Versuchsdauer aufgrund der anderen auftretenden Effekte nicht beliebig variiert werden darf. Die Abhängigkeit der volumenbezogenen absorbierten Menge von der Zutropffrequenz ist exemplarisch in Bild 8.1 dargestellt. Im linken Bereich der Kurve ist der Effekt der Tropfenbildung zu erkennen. Der ansteigende rechte Teil der Kurve ist auf einen anderen, weiter unten beschriebenen Effekt zurückzuführen.



**Bild 8.1:** Einfluß der Zutropffrequenz auf die volumenbezogene absorbierte Menge (große Tropfen,  $d = 4,62\text{mm}$ )

Die in die Auswertung einfließenden Experimente wurden mit Zutropffrequenzen von etwa 2 Tropfen pro Sekunde (große Tropfen,  $d = 4,62\text{mm}$ ) bis 3,5 Tropfen pro Sekunde (kleine Tropfen,  $d = 2,65\text{mm}$ ) durchgeführt.

Zur Stoffübertragung während der Tropfenbildung kommt es allerdings nur bei Versuchen, bei denen die volle Höhe des Absorptionsrohres zur Chlor-Begasung ausgenutzt wird, da nur in diesem Falle die sich bildenden Tropfen Kontakt mit dem Chlor haben.

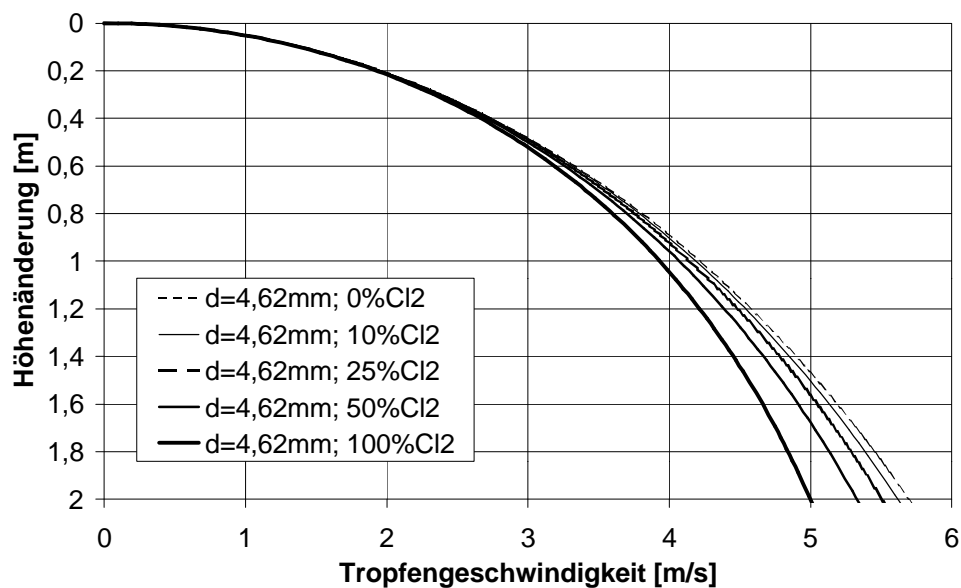
### 8.1.2 Flugphase

Während der Flugphase soll Stoff übertragen werden. Es handelt sich hierbei um den für die Auswertung der Versuche relevanten Anteil. Anzustreben ist ein möglichst hoher Anteil der Stoffübertragung während der Flugphase an der gesamt aufgenommenen Menge Chlor, damit die Quereinflüsse der anderen Bereiche nicht dominieren. Die Diskussion der Menge des in dieser Phase absorbierten Chlors ist wesentlicher Bestandteil der Kapitel 8.3 bis 8.5.

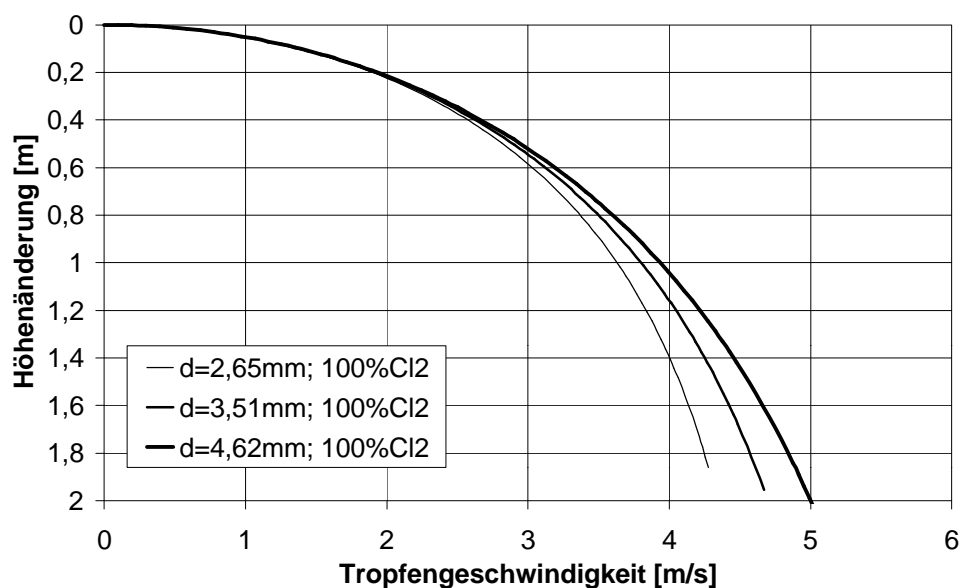
Die Stoffübertragung erfolgt in Abhängigkeit von den verschiedenen bei den Experimenten variierten Parametern (Tropfengeschwindigkeit, Tropfengröße, Chlorkonzentration in der Gasphase sowie ggf. Art und Konzentration von Zusatzstoffen, vgl. Kapitel 7.2). Die Tropfengeschwindigkeit wird dabei sowohl von der Chlorkonzentration als auch von der Tropfengröße beeinflusst.

### Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Chlorkonzentration

Die Tropfengeschwindigkeit ist von der Dichte und der Viskosität der Gasphase und somit von der Chlorkonzentration abhängig. Die folgende Abbildung verdeutlicht den Einfluß der Zusammensetzung der Gasphase auf die Tropfengeschwindigkeit. Die Berechnung wurde mit einem speziellen EDV-Algorithmus durchgeführt (Schulz, Duesterbeck und Fritsching, 1994).



**Bild 8.2:** Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Gasphase, beispielhaft dargestellt für die größten bei den Experimenten erzeugten Tropfen ( $d = 4,62\text{mm}$ )



**Bild 8.3:** Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Tropfengröße, beispielhaft dargestellt für eine reine Chloratmosphäre

### ***Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Tropfengröße***

Auch in Abhängigkeit des Tropfendurchmessers kommt es zu unterschiedlichen Tropfengeschwindigkeiten, wie Bild 8.3 entnommen werden kann. Die Geschwindigkeit nimmt mit wachsendem Tropfendurchmesser zu.

#### **8.1.3 Aufprall der Tropfen**

Das Eindringen der Tropfen in die Sperrschicht erzeugt teilweise ein Zerplatzen der Tropfen und Spritzen von Tropfenfragmenten. Hierbei wird auch im Bereich der Phasengrenze Gas/Paraffin Turbulenz hervorgerufen, so daß mit einer Erhöhung der durch das Paraffin absorbierten Menge Chlor aus der Gasphase gerechnet werden muß. Die Intensität der Turbulenz und somit die der Stoffübertragung steigt mit der Zutropffrequenz. Außerdem kann sich durch den Aufprall kurzzeitig die Oberfläche der Tropfen vergrößern. Diese Effekte sind Ursache für den ansteigenden Verlauf der Kurve in Bild 8.1 bei höheren Zutropffrequenzen, der durch die Stoffübertragung während der Tropfenbildung nicht erklärt werden konnte.

#### **8.1.4 Wechselwirkung mit der Sperrschicht**

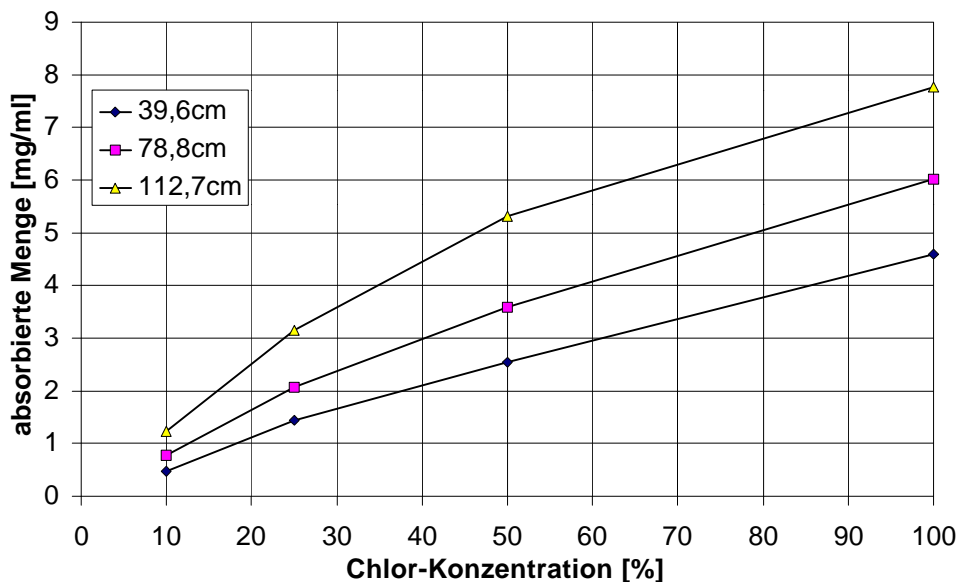
Ohne Grenzflächenturbulenz an der Phasengrenze Analyseflüssigkeit/Sperrschicht findet nur eine vernachlässigbare Übertragung des Chlors zwischen den Phasen statt. Bei den Tropfversuchen muß davon ausgegangen werden, daß Chlor von der Sperrschicht an die Tropfen übertragen wird oder/und auch umgekehrt. Dies erfolgt aber für die einzelnen Chlorkonzentrationen bei den verschiedenen effektiven Fallhöhen immer in gleicher Weise, da durch die einheitliche Gesamtfallhöhe die ausschlaggebende Aufprallgeschwindigkeit der Tropfen weitgehend identisch ist und deshalb der Effekt herausgerechnet werden kann (vgl. Kapitel 8.2).

Des Weiteren ist festzuhalten, daß hauptsächlich der physikalisch gelöste Anteil des Chlors in das Paraffin übertragen werden kann, da das restliche Chlor chemisch umgesetzt ist. Eine Übertragung der Reaktionsprodukte ist eher unwahrscheinlich, da diese stärker in der Flüssigphase gebunden sind.



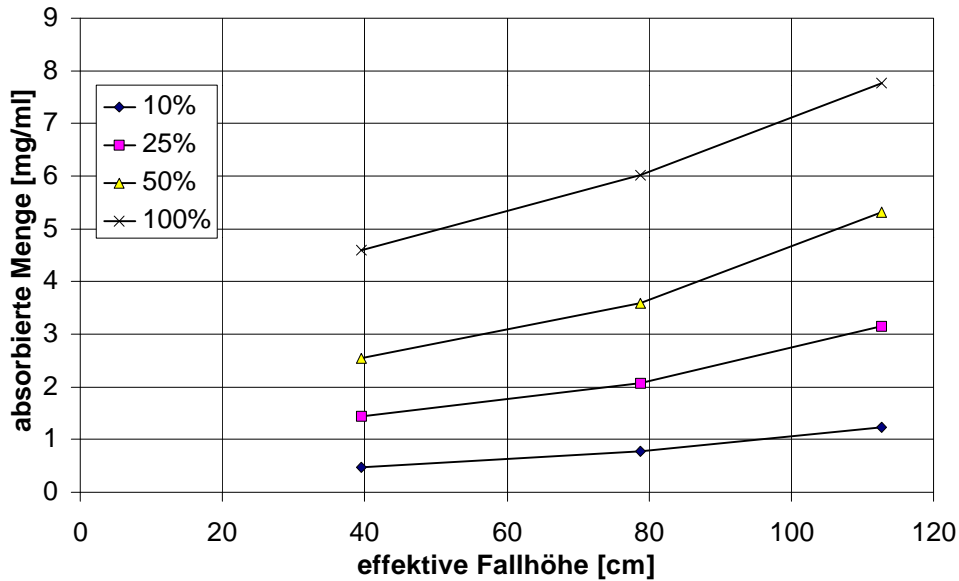
## 8.2 Aufbereitung der Meßwerte

Bei Betrachtung der experimentellen Ergebnisse und unter Berücksichtigung der verschiedenen im vorangegangenen Kapitel 8.1 beschriebenen Effekte der Stoffübertragung, die bei Experimenten auftreten, wird deutlich, daß die Meßwerte nicht nur die Absorption während der Flugphase widerspiegeln, sondern durch Nebeneffekte verfälscht sind. Deshalb ist eine Bereinigung der Werte erforderlich, die im Folgenden am Beispiel der Experimente mit 0,1molarer Natriumthiosulfatlösung als Zusatzstoff dargestellt werden soll. Im Bild 8.4 sind zunächst die tatsächlich gemessenen, volumenbezogenen Absorptionen  $m_{Cl,ex}^V$  in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration dargestellt.



**Bild 8.4:** Originale Meßwerte der volumenbezogenen Absorptionen bei den Versuchen mit 0,1molarem Natriumthiosulfat als Lösungsmittel, für große Tropfen ( $d = 4,62\text{mm}$ ), in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration und für verschiedene Fallhöhen

Die Absorption während der Flugphase entspricht den Differenzwerten der Messungen der einzelnen effektiven Fallhöhen. Deshalb sind im folgenden Bild 8.5 die Meßwerte noch einmal in Abhängigkeit dieser Größe dargestellt.



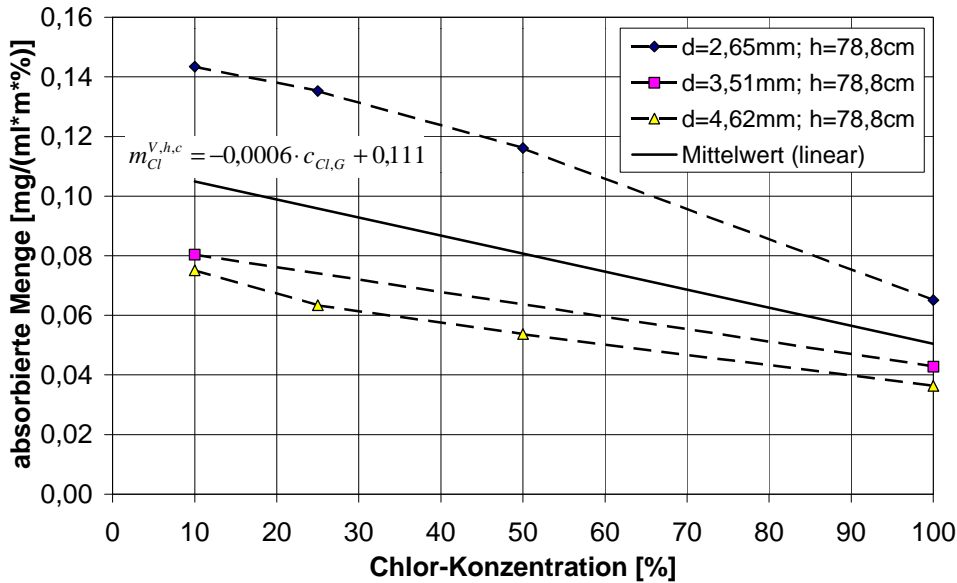
**Bild 8.5:** Originale Meßwerte der volumenbezogenen Absorptionsmenge bei den Versuchen mit 0,1molarem Natriumthiosulfat als Lösungsmittel, für große Tropfen ( $d = 4,62\text{mm}$ ), in Abhängigkeit von der effektiven Fallhöhe und für verschiedene Chlorkonzentrationen

Die theoretische Berechnung der Absorption als Stoffstromdichte stützt sich auf Stoffübergangskoeffizienten und Konzentrationsdifferenzen (vgl. Gleichung 5.13). Deshalb werden die originalen Meßwerte bzw. die durch die Werte der unterschiedlichen effektiven Fallhöhen gebildeten Differenzwerte auf die Chlorkonzentration in der Gasphase bezogen, um die korrigierten Werte zu bilden. Dabei sind die verschiedenen effektiven Fallhöhen durch Verwendung eines Längenbezuges berücksichtigt.

Da die einzelnen Meßwerte streuen, wird eine Kurve erzeugt, die alle Differenzwerte der jeweiligen Tropfflüssigkeit berücksichtigt, und in Abhängigkeit von der **Konzentration** dargestellt (alle Tropfengrößen werden in einer Kurve zusammengefaßt). Die Meßwerte bei geringen Chlorkonzentrationen sind prozentual mit einem größeren Fehler behaftet, als die bei höheren Konzentrationen, da im kleinen Konzentrationsbereich die größten relativen Abweichungen von der mittleren Kurve existieren (vgl. Bild 8.6).

Folgende Beziehung wird für die volumen-, längen- und konzentrationsbezogenen Differenzwerte der absorbierten Menge  $m_{Cl}^{V,h,c}$  in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration als Mittelwertkurve erhalten:

$$m_{Cl}^{V,h,c} = -0,0006 \cdot c_{Cl,G} + 0,111. \quad (8.1)$$

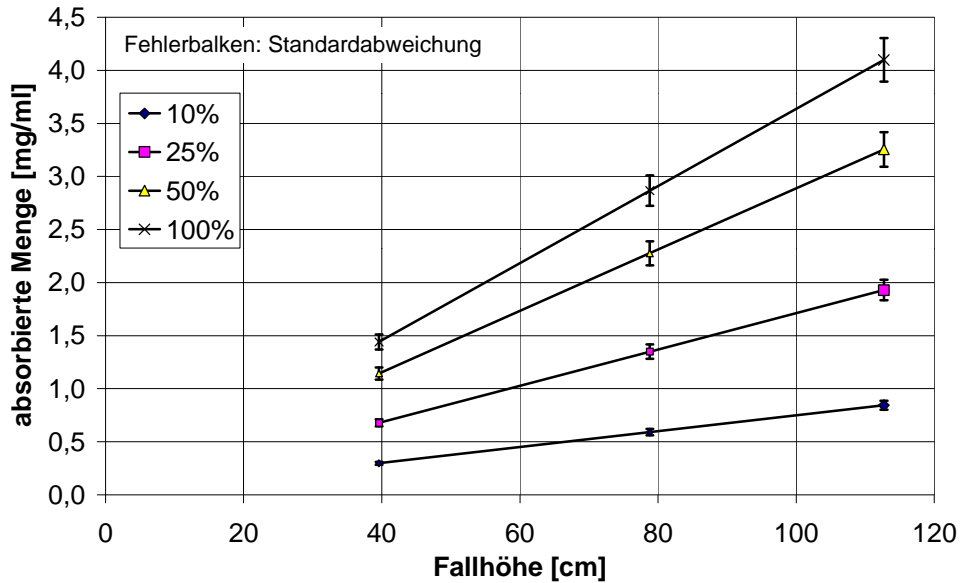


**Bild 8.6:** Volumen-, längen- und konzentrationsbezogene Differenzwerte der absorbierten Menge in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für eine 0,1molare Natriumthiosulfatlösung und die mittleren Fallhöhen

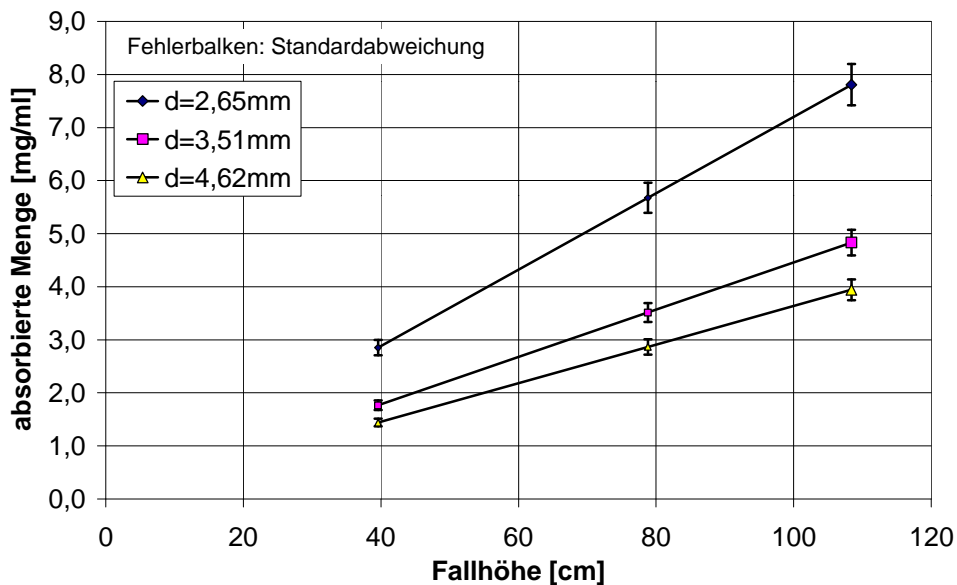
Der Einfluß der **Tropfengröße** läßt sich aus der Verteilung der jeweiligen Differenzwerte errechnen (Abstand von der Mittelwertkurve) und in die für die Konzentration erhaltene Formel (Gleichung 8.1) integrieren. Es wird eine Verteilung über alle Meßwerte einer Tropfengröße und für die mittlere effektive Fallhöhe ermittelt, um Meßwertausreißer zu dämpfen. Daraus kann auch eine Beziehung für die mittlere Tropfengröße abgeleitet werden, da hier weniger Meßwerte vorhanden sind. Außerdem können die prozentual mit einem größeren Fehler behafteten Werte für kleine Konzentrationen etwas ausgeglichen werden.

Da es sich bei der vorangegangenen Betrachtung der Meßwerte um fallhöhenbezogene Differenzwerte handelt und keine andere Beziehung für die **Fallhöhe** ableitbar ist, fließt sie linear in die weitere Auswertung ein. Diese Vorgehensweise eignet sich aufgrund der kurzen Wegstrecken für die differentielle Betrachtung. Die effektive Fallhöhe ist als Kombinationsgröße aufzufassen, da neben der Fallstrecke sowohl die Tropfengeschwindigkeit (Reynolds-Zahl, Strömungsform) als auch die Kontaktzeit einfließen. Dies erschwert die Kopplung mit theoretischen Modellen und die Separierung der Einflüsse der angegebenen Einzelgrößen.

Die durch die beschriebene Vorgehensweise erhaltenen korrigierten Werte sind am Beispiel der großen Tropfen und unter Angabe des Vertrauensbereiches im folgenden Bild 8.7 dargestellt. Für die anderen Tropfengrößen werden vergleichbare Verläufe erhalten (vgl. Bild 8.8).



**Bild 8.7:** Korrigierte Meßwerte der Absorptionsversuche mit 0,1molarem Natriumthiosulfat als Lösungsmittel, für große Tropfen ( $d = 4,62\text{mm}$ ), mit Angabe der Standardabweichung, in Abhängigkeit von der Fallhöhe und für verschiedene Chlorkonzentrationen

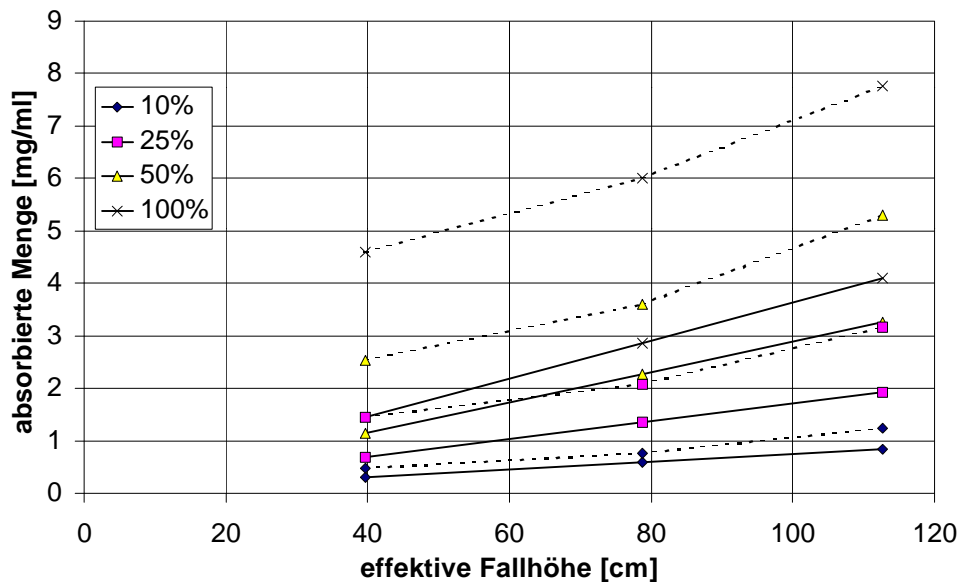


**Bild 8.8:** Korrigierte Meßwerte der Absorptionsversuche mit 0,1molarem Natriumthiosulfat als Lösungsmittel, für eine Chlorkonzentration von 100%, mit Angabe der Standardabweichung, in Abhängigkeit von der Fallhöhe und für verschiedene Tropfengrößen

Die Abweichungen der tatsächlichen Differenzwerte von den als Kurven angegebenen korrigierten Werten treten relativ zu den Absolutwerten auf. Deshalb sind die Vertrauensgrenzen der kleineren Werte enger. Die Standardabweichung beträgt etwa 5,0% des jeweiligen Absolutwertes. Die einzelnen Werte sind sicher zu unterscheiden.

Die angegebenen Abweichungen sind nicht als Aussage zur Zuverlässigkeit der absoluten Meßwerte, bezogen auf die durch die Experimente definierten Rahmenbedingungen, zu betrachten, da sie von einer Vielzahl von Parametern abhängen (vgl. Kapitel 5). Die Schwankung dieser Parameter wird begrenzt, weil der Ablauf der einzelnen Versuche hinsichtlich der nicht variierten Versuchs- und der Randbedingungen weitgehend identisch ist (z.B. die nahezu konstante Gesamtfallhöhe der Tropfen bei allen Versuchen). Die Gültigkeit der ermittelten Abweichungen beim Vergleich der Werte untereinander ist dadurch gegeben.

Um den Unterschied der Werte und somit den Einfluß der Korrektur deutlich erkennen zu können, sind im folgenden Diagramm originale und korrigierte Werte gemeinsam eingezeichnet.



**Bild 8.9:** Korrigierte und originale (gestrichelt) Meßwerte der Absorptionsversuche mit 0,1molarem Natriumthiosulfat als Lösungsmittel, für große Tropfen ( $d = 4,62\text{mm}$ ), in Abhängigkeit von der Fallhöhe und für verschiedene Chlorkonzentrationen

Die korrigierten Werte sind kleiner, da der Einfluß von Tropfenbildung und Aufprall auf die absorbierte Chlormenge durch die Korrektur herausgerechnet ist. Im unteren Fallhöhenbereich besitzen die Kurven der gemessenen und korrigierten Werte die gleiche Steigung, da der Aufprall die Meßwertverfälschung erzeugt. Dieser ist, wegen der gleichen Aufprallgeschwindigkeit der Tropfen, für gleiche Chlorkonzentrationen immer identisch. Im oberen Fallhöhenbereich kommt zusätzlich der Einfluß der Absorption während der Tropfenbildung zum Tragen. Deshalb werden hier die Kurven der gemessenen Werte etwas steiler.

Um die Daten miteinander vergleichbar zu machen, muß ein Bezug zur Tropfengeschwindigkeit (diese ist abhängig von der Tropfengröße und der Zusammensetzung der Gasphase, vgl. Kapitel 8.1.2) hergestellt werden. Hierzu eignet sich die Angabe der Daten als Stoffstromdichte [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ], dies ist der pro Flächeneinheit übertragene Stoffstrom. Die Tropfengeschwindigkeit fließt, in Verbindung mit der bekannten effektiven Fallhöhe, über die Kontaktzeit  $t_K$  in die Berechnung ein. Die Werte sind am zuverlässigsten für die mittlere effektive Fallhöhe, da keine zusätzlichen Effekte wie Tropfenbildung und Aufprall auftreten.

Aus den volumenbezogenen Mengen  $m_{Cl}^V$  lassen sich entsprechend der Formel:

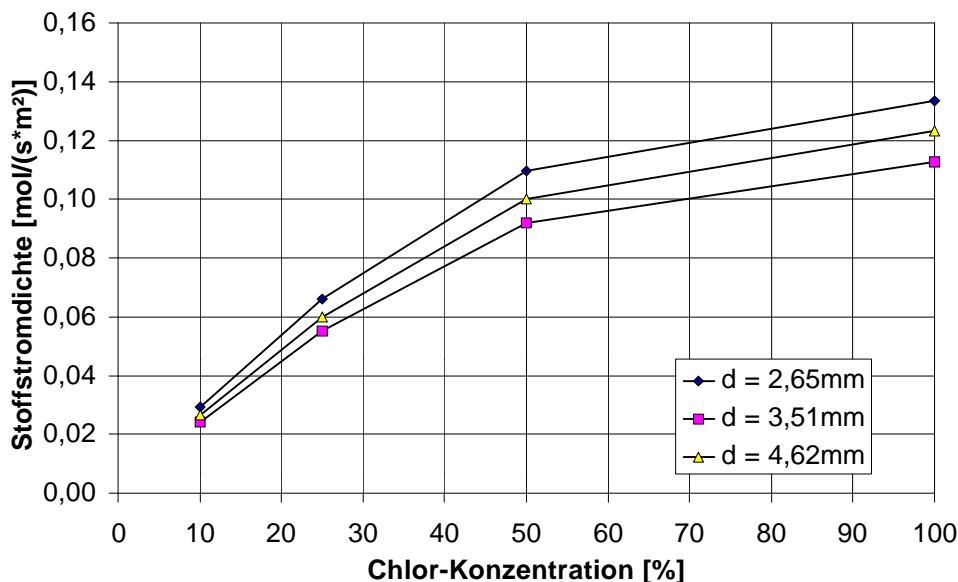
$$\dot{n}_{Cl} = m_{Cl}^V \cdot \frac{d}{6 \cdot M_{Cl_2} \cdot t_K} \quad \text{mit: } M_{Cl_2} \text{ - Molare Masse von Chlor,} \quad (8.2)$$

$$d \text{ - Tropfendurchmesser}$$

die Stoffstromdichten  $\dot{n}_{Cl}$  berechnen. Der Faktor 6 ergibt sich aus der Umrechnung von Tropfenvolumen ( $V$ ) und Tropfenoberfläche ( $A_o$ ):

$$V/A_o = d/6. \quad (8.3)$$

Im folgenden Bild 8.10 sind die Daten für die verschiedenen Tropfengrößen in Abhängigkeit der Chlorkonzentration als Stoffstromdichten angegeben. Diese bilden die Grundlage für die weiterführende Auswertung.



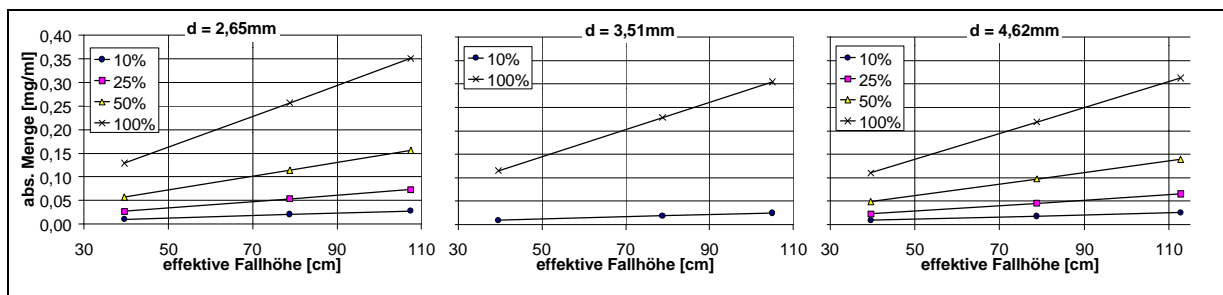
**Bild 8.10:** Stoffstromdichten der Absorptionsversuche mit 0,1 molarem Natriumthiosulfat als Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für die einzelnen Tropfengrößen

Die Bearbeitung der Meßwerte der anderen Lösungsmittel wurde analog vorgenommen.

### 8.3 Physikalische Absorption

Bei der Absorption des Chlors in reinem Wasser wurden die in Bild 8.11 dargestellten Werte für die volumenbezogene Menge ermittelt. Diese Werte bilden die Basis für die weiterführende Auswertung. Sie liegen im Bereich zwischen 0,01 und 0,35mg Chlor pro 1ml Tropfwasser.

Die unterschiedlichen Werte der maximalen effektiven Fallhöhe für die einzelnen Tropfengrößen beruhen auf der unterschiedlichen Länge der Kanülen. Bei der weiterführenden Bearbeitung wird dies entsprechend berücksichtigt.



**Bild 8.11:** Absorbierte Menge Chlor pro Volumen Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Fallhöhe, für verschiedene Chlorkonzentrationen und Tropfengrößen, physikalische Absorption

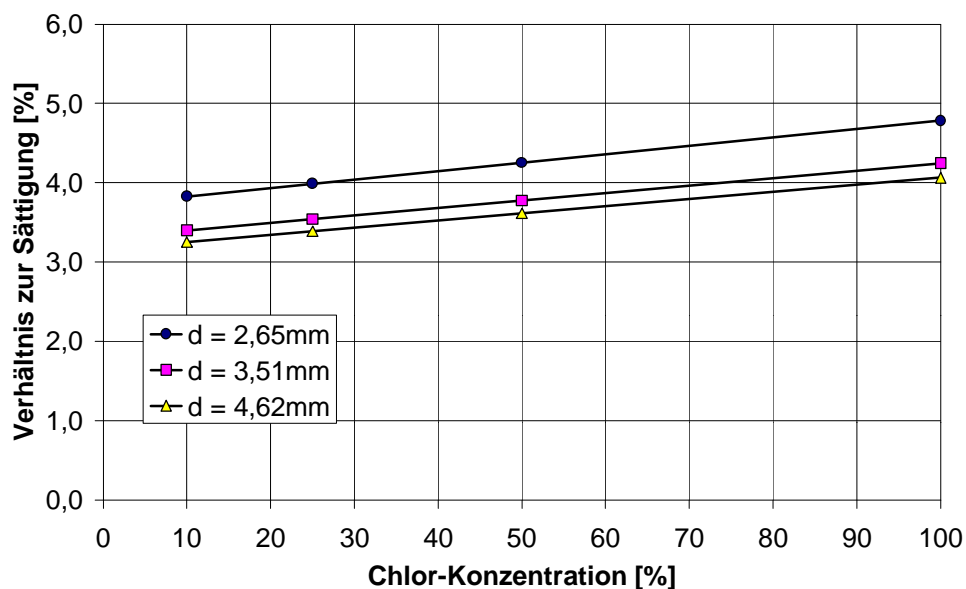
Aus den Diagrammen des Bildes 8.11 wird ersichtlich, daß die absorbierte Menge mit zunehmender Konzentration steigt. Weiterhin ist die Abnahme der absorbierten Menge mit steigender Tropfengröße zu erkennen (im linken Diagramm sind die höchsten Werte vorhanden). Dieser Effekt beruht auf der größeren volumenbezogenen Oberfläche der Tropfen, er wird bei der späteren Darstellung der Stoffströme näher betrachtet. Geschmälert wird der Effekt durch die etwas mit der Tropfengröße ansteigende Tropfengeschwindigkeit (vgl. Kapitel 8.1.2), die verstärkend auf den konvektiven Stoffübergang wirkt.

Zur weiteren Beurteilung der Daten wird das Verhältnis der ermittelten Werte zur Sättigung herangezogen. Hierdurch kann abgeschätzt werden, ob das verwendete stationäre Modell zur Beschreibung des Absorptionsvorganges anwendbar ist. Bei den maximal erreichten 5% besteht diese Möglichkeit.

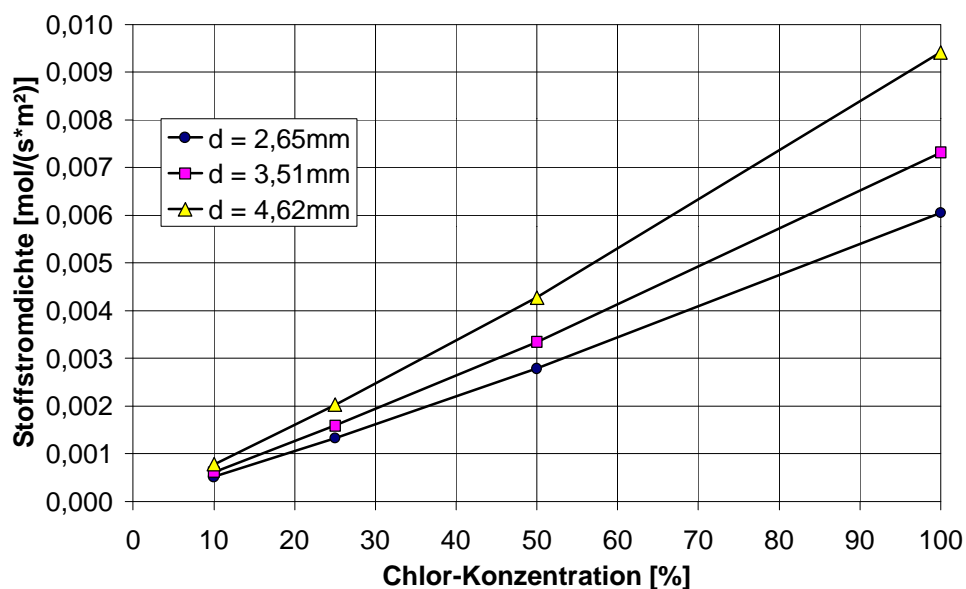
Um die ermittelten Werte für die volumenbezogene absorbierte Chlormenge untereinander vergleichen zu können, muß ein Bezug zur Tropfengeschwindigkeit hergestellt werden. Diese ist abhängig von der Tropfengröße und der Zusammensetzung der Gasphase. Die Werte sind am zuverlässigsten für den mittleren Fallhöhenbe-

reich, da hier eine reine Flugphase vorliegt und keine zusätzlichen Effekte wie Tropfenbildung und Aufprall auftreten.

Eine übliche Darstellungsgröße in der Stoffübertragung ist deshalb die Stoffstromdichte, die die Werte kontaktzeit- und oberflächenabhängig betrachtet. Für die physikalische Absorption sind die Stoffstromdichten in Bild 8.13 zusammengefasst.



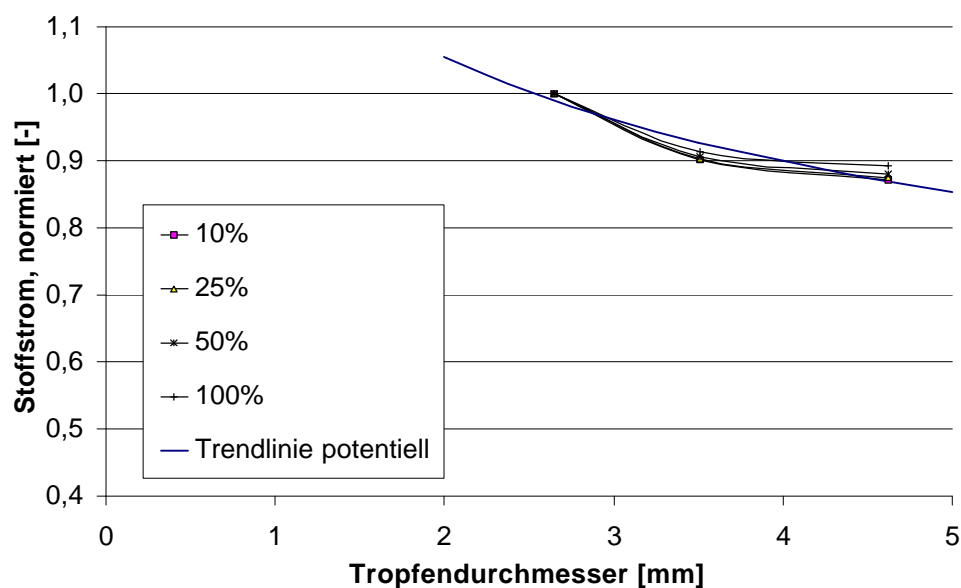
**Bild 8.12:** Maximal absorbierte Mengen im Vergleich zur Sättigung für verschiedene Tropfengrößen, physikalische Absorption



**Bild 8.13:** Stoffstromdichten in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für die verschiedenen Tropfengrößen, physikalische Absorption



Die Zunahme der Stoffstromdichte mit der Gasphasenkonzentration des Chlors ist offensichtlich. Es kommt aber bei Betrachtung der Werte in Abhängigkeit von der Tropfengröße zu einem der Theorie widersprechenden Verlauf. Die Stoffstromdichte sollte mit der Tropfengröße abnehmen, es ist jedoch ein leichter Anstieg zu verzeichnen. Ursächlich kann dies darauf zurückzuführen sein, daß die Tropfengeschwindigkeit bei größeren Tropfen höher ist und sich die größeren Tropfen während der Fallphase stärker verformen, mit der Folge eines verstärkten Stoffüberganges. Letzterer Effekt wird von der Theorie nicht erfaßt. Außerdem kommt es bei kleinen Tropfen zu einer stärkeren Sättigung, die zur Minderung des treibenden Konzentrationsgefälles führen kann. Obwohl insgesamt nur ein sehr geringer Anteil der Sättigung erreicht wird, kann im Bereich der Phasengrenze eine merkliche Senkung des Konzentrationsgefälles auftreten. Tendenziell gilt aber: Es kommt zu einer Zunahme der Absorption mit sinkender Tropfengröße, wie im folgenden Bild 8.14 für den Stoffstrom deutlich wird.



**Bild 8.14:** Volumenbezogener Stoffstrom in Abhängigkeit von der Tropfengröße, für die verschiedenen Chlorkonzentrationen, physikalische Absorption (auf  $d=2,65\text{mm}$  normierte Darstellung)

Die Kurven für die einzelnen Chlorkonzentrationen liegen alle sehr nah beieinander. Es tritt nur eine leichte Abflachung mit zunehmender Chlorkonzentration auf. Die bestehenden Unterschiede werden durch die konzentrationsabhängige Viskosität der Gasphase hervorgerufen. Im Bild ist die mittlere Trendlinie dargestellt, die sich aus den Trendlinien für die einzelnen Konzentrationen ergibt (vgl. Tabelle 8.1). Es

wurde ein potentieller Verlauf vorausgesetzt. Dieser Schritt wird vollzogen, um bei der anschließenden gemeinsamen Betrachtung der Werte aller Lösungsmittel eine Vergleichsbasis zu besitzen.

**Tabelle 8.1:** Formeln der Trendlinien der volumenbezogenen Stoffströme für die einzelnen Chlorkonzentrationen, physikalische Absorption

Cl-Konz. [%]	Volumenbezogener Stoffstrom
10	$\dot{N}^V = 1,2595 \cdot d^{-0,2483}$
25	$\dot{N}^V = 1,2508 \cdot d^{-0,2412}$
50	$\dot{N}^V = 1,2365 \cdot d^{-0,2293}$
100	$\dot{N}^V = 1,2078 \cdot d^{-0,2049}$
Mittel	$\dot{N}^V = 1,2387 \cdot d^{-0,2309}$

Ein weiterer gebräuchlicher Parameter zur Beurteilung des Stoffübergangs ist der Stoffübergangskoeffizient bzw. hier Stoffdurchgangskoeffizient, da der gesamte Stofftransportwiderstand in die flüssige Phase projiziert wird. Anschließend wird der Stoffdurchgangskoeffizient dimensionslos als Sherwood-Zahl dargestellt (vgl. Kapitel 5.2.3). Die Werte für die Stoffdurchgangskoeffizienten liegen zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  und  $9 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , die für die Sherwood-Zahl zwischen 87 und 277. Dabei ist jeweils ein Anstieg mit der Chlorkonzentration und der Tropfengröße vorhanden. Die Sherwood-Zahlen sind niedriger, als es der theoretische Ansatz vorhersagt, nähern sich diesem aber mit zunehmender Tropfengröße an.

**Tabelle 8.2:** Stoffdurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für verschiedene Tropfengrößen, physikalische Absorption

Cl-Konz. [%]	Stoffdurchgangskoeffizienten [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]		
	d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	4,917E-5	5,870E-5	7,469E-5
25	5,068E-5	6,064E-5	7,730E-5
50	5,313E-5	6,379E-5	8,156E-5
100	5,772E-5	6,983E-5	8,981E-5

**Tabelle 8.3:** Experimentelle und theoretische Sherwood-Zahlen in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für verschiedene Tropfengrößen, physikalische Absorption

Cl-Konz. [%]	Sherwood-Zahlen [-]					
	d = 2,65mm		d = 3,51mm		d = 4,62mm	
	experimentell	theoretisch	experimentell	theoretisch	experimentell	theoretisch
10	87	242	137	280	230	322
25	90	240	142	278	238	321
50	94	238	149	276	251	319
100	102	232	163	271	277	314

Setzt man die experimentellen Werte in den Sherwood-Ansatz

$$Sh_L = 2 + \mathbf{b} \cdot Re_L^{1/2} \cdot Sc_L^{1/3} \quad (8.4)$$

derart ein, daß der Faktor  $\mathbf{b}$  angepaßt wird, entsprechend:

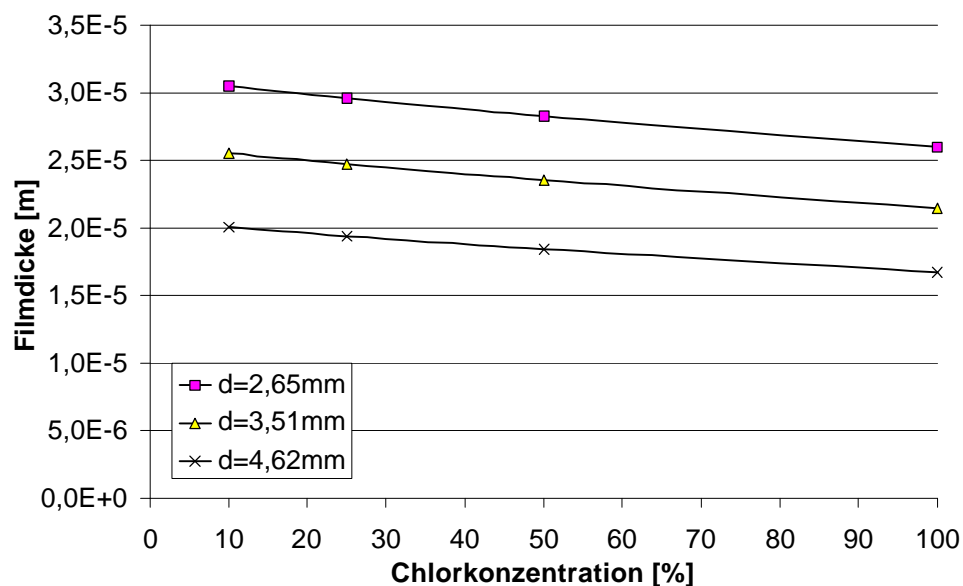
$$\mathbf{b} = \frac{Sh_L - 2}{Re_L^{1/2} \cdot Sc_L^{1/3}} \quad (8.5)$$

ergeben sich für  $\mathbf{b}$  die in der folgenden Tabelle angeführten Werte.

**Tabelle 8.4:** Experimentell ermittelte Faktoren für den Sherwood-Ansatz, physikalische Absorption

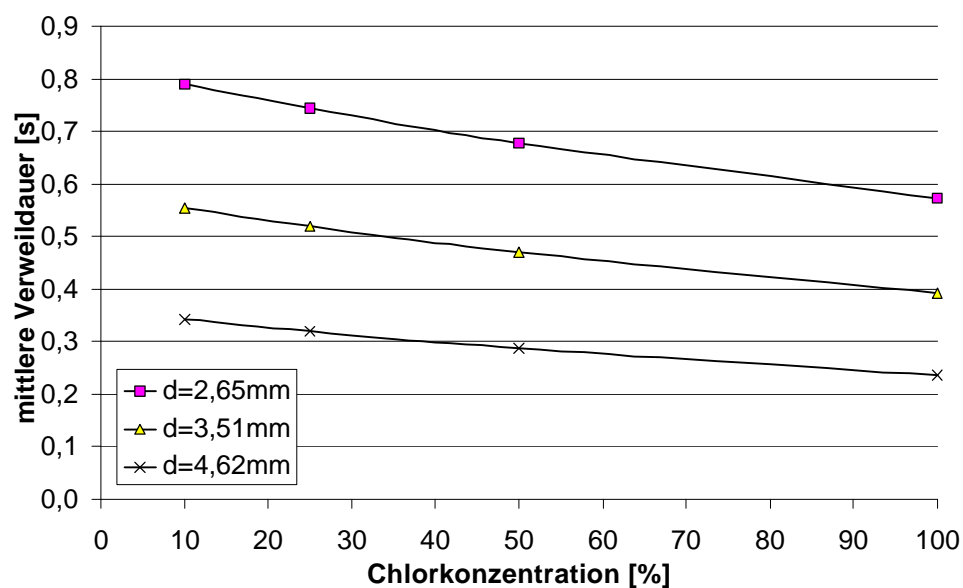
Cl-Konz. [%]	$\beta$ [-]		
	d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	0,106	0,146	0,214
25	0,110	0,152	0,222
50	0,117	0,161	0,236
100	0,130	0,180	0,264

Abschließend sollen noch die aus den experimentellen Ergebnissen resultierenden Werte der Parameter der beiden gängigen Stoffübertragungsmodelle angegeben werden. Für die flüssigkeitsseitige Filmdicke nach der Filmtheorie – der Stoffübertragungswiderstand wurde vollständig in die Flüssigphase projiziert – befinden sich die Werte in Bild 8.15, für die mittlere Verweildauer nach der Penetrationstheorie in Bild 8.16.



**Bild 8.15:** Flüssigkeitsseitige Filmdicke in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration für die verschiedenen Tropfengrößen, physikalische Absorption

Die Filmdicken liegen zwischen 16 und 30  $\mu\text{m}$ . Dabei ist mit zunehmender Chlorkonzentration sowie mit steigender Tropfengröße eine Abnahme zu verzeichnen. Die mittleren Verweildauern weisen einen analogen Verlauf auf. Die Werte liegen hier zwischen 0,2 und 0,8s. Je geringer die Verweildauern, desto intensiver ist der Stofftransport, da die Flüssigkeitselemente an der Phasengrenze nach kürzeren Kontaktzeiten an der Oberfläche durch neue unbeladene ausgetauscht werden.



**Bild 8.16:** Mittlere Verweildauern in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration für die verschiedenen Tropfengrößen, physikalische Absorption

## **8.4 Chemische Absorption**

Wie im Kapitel 5.3 theoretisch beschrieben, kann durch Zusatzstoffe die Stoffübertragung verstärkt werden. In welchem Maße dies geschieht, soll die folgende Auswertung der Versuche zeigen, bei denen das Tropfwasser mit Zusätzen versehen wurde.

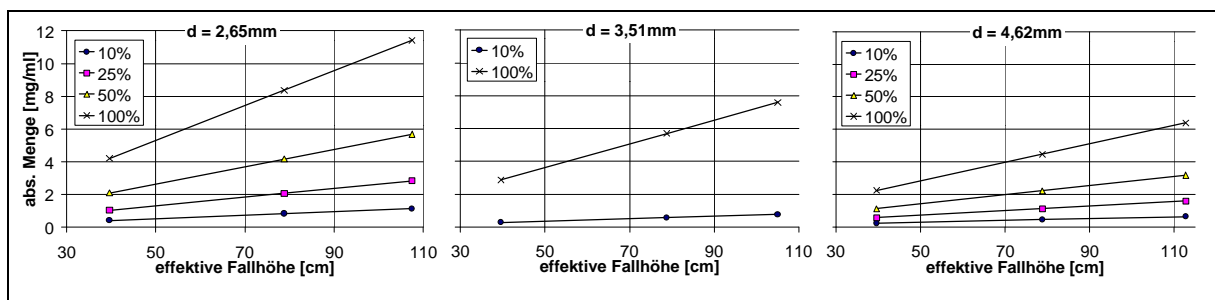
Es werden grundsätzlich die gleichen Größen wie bei der Auswertung der Daten zur physikalischen Absorption dargestellt, jedoch zusätzlich die Verstärkung des Stoffübergangs bezogen zur physikalischen Absorption sowie der Einfluß der Konzentration des Zusatzstoffes in der Lösung.

Die theoretischen Verstärkungsmöglichkeiten sind abhängig von der Art und der Konzentration des Zusatzstoffes in der Lösung, der Konzentration des Chlors in der Flüssigphase, dem Diffusionskoeffizienten, der Stöchiometrie der Reaktion und eventuell der Geschwindigkeit der Reaktion. Letztere wird als sehr schnell vorausgesetzt und hat somit keinen Einfluß, da die Diffusion dominiert (vgl. Kapitel 5.3). Das Potential der einzelnen Zusätze ist wegen der genannten Aspekte und wie in Kapitel 6 beschrieben sehr unterschiedlich. Des weiteren hat praktisch auch die Chlorkonzentration in der Gasphase Einfluß auf die Meßwerte, weil insbesondere bei geringem Chloranteil der Stoffübertragungswiderstand der Gasphase an Bedeutung gewinnt; es kann zu einer Verarmung an Chlor im Bereich der Phasengrenze kommen.

Die Darstellung der Meßergebnisse für die 0,1molaren wäßrigen Lösungen der einzelnen Zusätze ist in den folgenden Kapiteln angeführt. Zur Ermittlung des Einflusses der Konzentration des Zusatzstoffes in der Lösung werden auch Ergebnisse von Versuchen mit 1molaren Lösungen herangezogen.

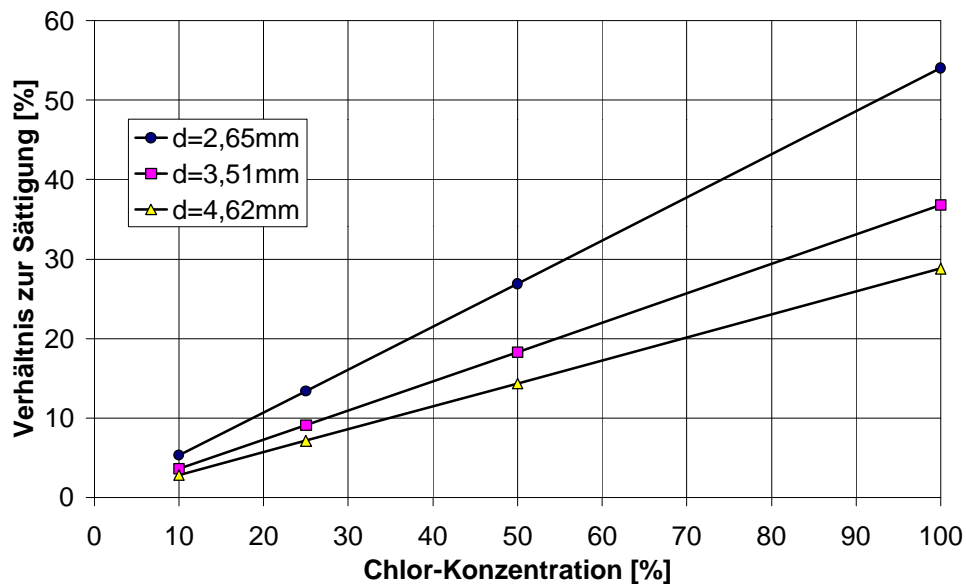
### **8.4.1 Kaliumiodid**

Zunächst soll, wie schon bei der physikalischen Absorption, die volumenbezogene absorbierte Menge dargestellt werden (Bild 8.17). Deutlich ist deren Anstieg mit der Chlorkonzentration und auch mit sinkender Tropfengröße zu erkennen. Die Werte liegen zwischen 0,2 bis 12mg Chlor je ml Tropfflüssigkeit.

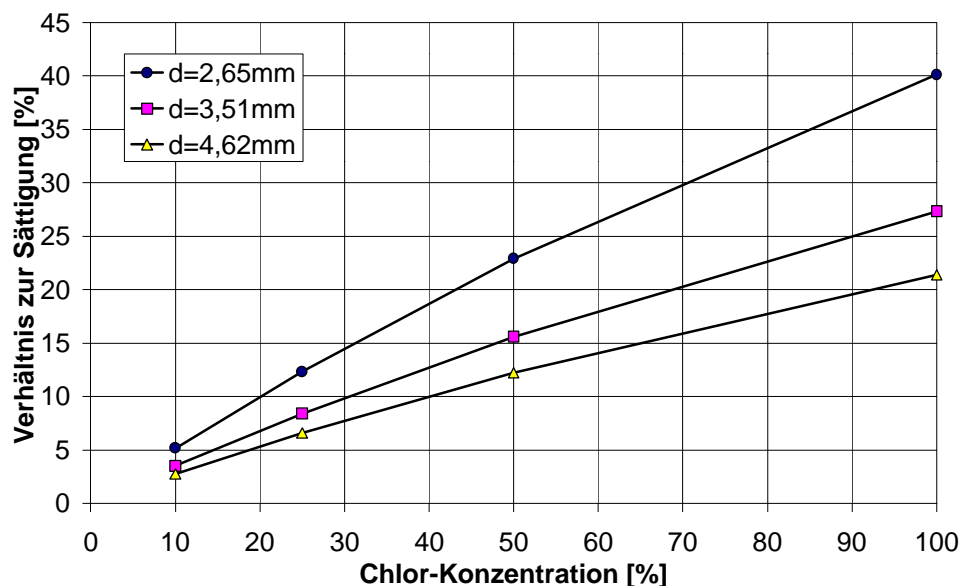


**Bild 8.17:** Absorbierte Menge Chlor pro Volumen Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Fallhöhe, für verschiedene Chlorkonzentrationen und Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m KI)

Bei der Beurteilung der Ergebnisse soll auch bei der chemischen Absorption der Grad der Sättigung der Lösungen beachtet werden. Dabei ist sowohl das rein chemische Aufnahmepotential als auch zusätzlich der physikalische Anteil (gesamtes Aufnahmepotential) von Interesse. Beim Kaliumiodid wird das chemische Potential bei hohen Chlorkonzentrationen und kleiner Tropfengröße bis über 50% ausgeschöpft. Stellt man den Bezug zur Gesamtkapazität her, werden noch 40% erreicht. Die Werte sind in den Bildern 8.18 und 8.19 dargestellt und nehmen stark mit sinkender Chlorkonzentration und steigender Tropfengröße ab.

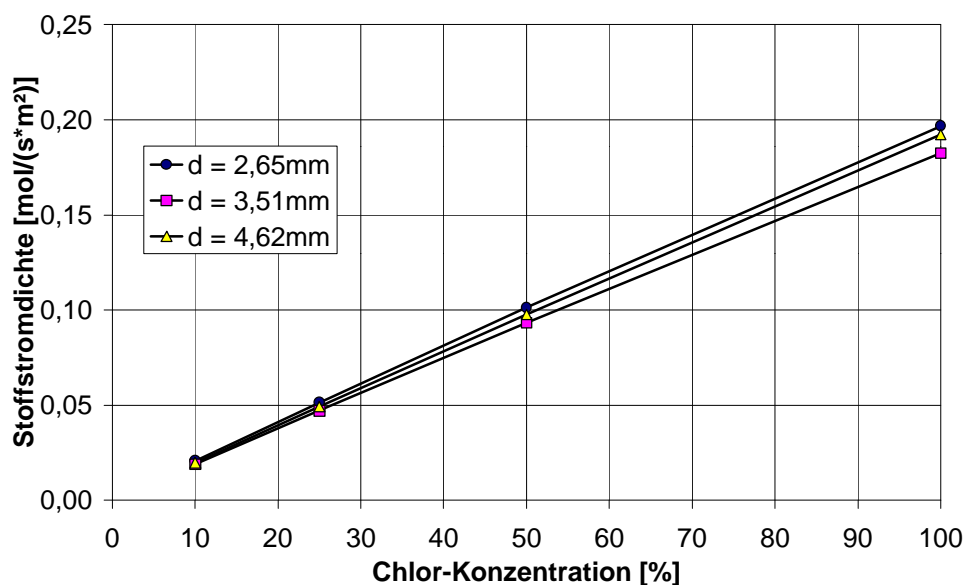


**Bild 8.18:** Maximal absorbierte Mengen im Vergleich zur Sättigung (chemische Kapazität), für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m KI)



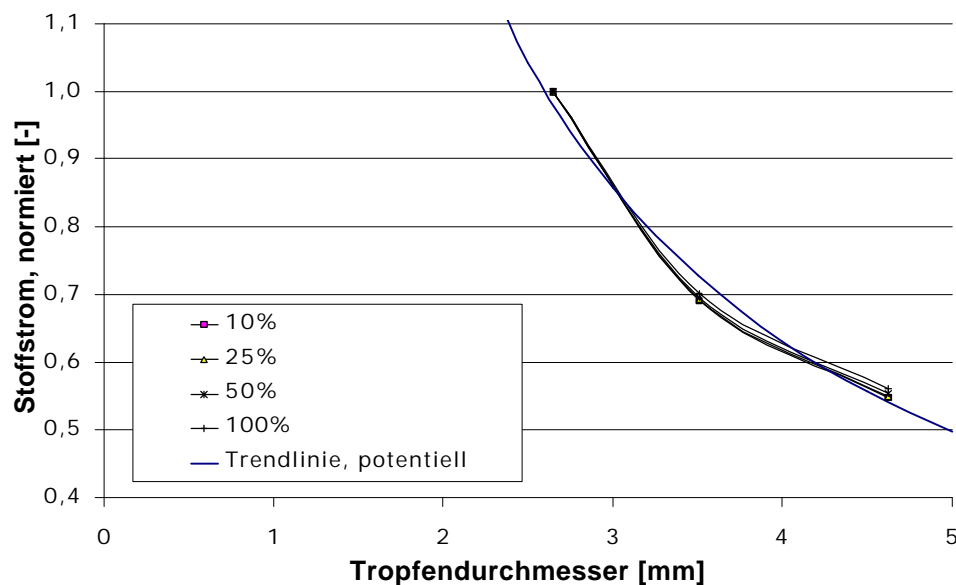
**Bild 8.19:** Maximal absorbierte Mengen im Vergleich zur Sättigung (chemische und physikalische Kapazität), für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m KI)

Für die Stoffstromdichten ergibt sich ein ähnlicher Verlauf für alle drei untersuchten Tropfengrößen (Bild 8.20). Bei den kleinen Tropfen ist sie geringfügig höher. Die mittleren Tropfen erzeugen die kleinste Stoffstromdichte, obwohl diese bei den großen Tropfen zu erwarten ist. Dies dürfte aber im Bereich der Meßwertunsicherheit liegen. Es ist eine lineare Zunahme der Stoffstromdichte mit der Chlorkonzentration vorhanden.



**Bild 8.20:** Stoffstromdichten in Abhängigkeit der Chlorkonzentration, für die verschiedenen Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m KI)

Bei Betrachtung des volumenbezogenen Stoffstromes ist eine deutlichere Tropfengrößenabhängigkeit als beim Zutropfen des reinen Wassers vorhanden. Die Werte nehmen stark mit steigender Tropfengröße ab, wie die eingezeichnete mittlere Trendlinie verdeutlicht (Bild 8.21). Der Kurvenverlauf ist nahezu unabhängig von der Chlorkonzentration, für kleine Konzentrationen ist er geringfügig steiler. Die entsprechenden Formeln für die Trendlinien der einzelnen Chlorkonzentrationen sind in Tabelle 8.5 angeführt.



**Bild 8.21:** Volumenbezogener Stoffstrom in Abhängigkeit von der Tropfengröße, für die verschiedenen Chlorkonzentrationen (auf  $d = 2,65\text{mm}$  normierte Darstellung), chemische Absorption (0,1m KI)

**Tabelle 8.5:** Formeln der Trendlinien der volumenbezogenen Stoffströme für die einzelnen Chlorkonzentrationen, chemische Absorption (0,1m KI)

Cl-Konz. [%]	Volumenbezogener Stoffstrom
10	$\dot{N}^V = 2,8213 \cdot d^{-1,0859}$
25	$\dot{N}^V = 2,8019 \cdot d^{-1,0788}$
50	$\dot{N}^V = 2,7697 \cdot d^{-1,0669}$
100	$\dot{N}^V = 2,7055 \cdot d^{-1,0425}$
Mittel	$\dot{N}^V = 2,7746 \cdot d^{-1,0685}$

Auch für die chemische Absorption sollen die Stoffdurchgangskoeffizienten angeführt werden (vgl. Tabelle 8.6). Diese sind für die Kaliumiodidlösung, trotz des we-



sentlich geringeren Flüssigphasenwiderstandes, auf die Flüssigphase bezogen. Sie bilden die Stoffstromdichten unter Berücksichtigung der Gasphasenkonzentration ab. Bezogen auf die einzelnen Tropfengrößen ist die Reihenfolge der Werte identisch: die Stoffdurchgangskoeffizienten nehmen leicht mit der Konzentration ab. Dies bedeutet, daß der Stofftransport bei kleinen Konzentrationen etwas effektiver ist. Bezogen auf die Stoffübertragung ohne Zusatzstoffe, also die Absorption in reinem Wasser, ist ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen. Die größten Werte werden für geringe Konzentrationen und bei den kleinen Tropfen erreicht, wobei sich die einzelnen Koeffizienten nur schwach unterscheiden.

**Tabelle 8.6:** Stoffdurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m KI)

Cl-Konz. [%]	Stoffdurchgangskoeffizienten [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]		
	d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	1,979E-3	1,812E-3	1,887E-3
25	1,961E-3	1,800E-3	1,878E-3
50	1,933E-3	1,781E-3	1,863E-3
100	1,877E-3	1,742E-3	1,834E-3

Ganz wesentlich zur Beurteilung der Versuche zur chemischen Absorption ist die Verstärkung des Stoffüberganges bezogen auf die Werte der physikalischen Absorption. Diese ist für die 0,1 molare Kaliumiodidlösung in Tabelle 8.7 angegeben. Es werden Faktoren zwischen 20 und 40 erreicht. Die Verstärkung des Stoffübergangs nimmt mit zunehmender Tropfengröße und steigender Chlorkonzentration ab. Beim in Tabelle 8.8 angeführten Vergleich mit der theoretischen Verstärkung (diese ist unabhängig von der Tropfengröße) ergibt sich für geringe Chlorkonzentrationen eine gute Übereinstimmung. Mit zunehmender Chlorkonzentration übersteigen die experimentell ermittelten Werte die theoretisch erwarteten um bis zu einen Faktor 7,7.

**Tabelle 8.7:** Verstärkung des Stoffübergangs in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m KI)

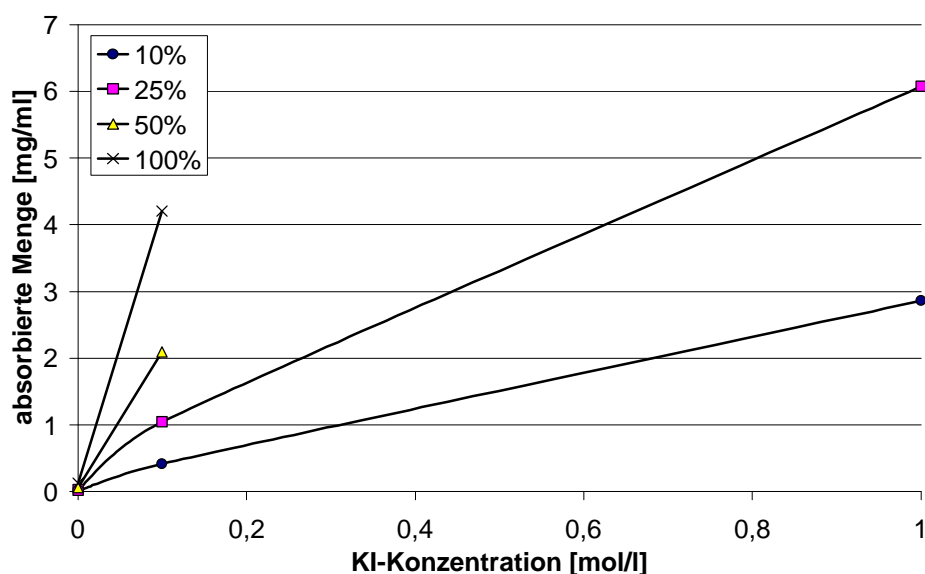
Cl-Konz. [%]	Verstärkung [-]		
	d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	40,24	30,87	25,27
25	38,70	29,69	24,30
50	36,38	27,91	22,85
100	32,52	24,95	20,42

**Tabelle 8.8:** Theoretische Werte der Verstärkung des Stoffübergangs und Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten, chemische Absorption (0,1m KI)

Cl-Konz. [%]	Verstärkung, theoretisch	Verstärkung - Verhältnis: experimentell/theoretisch		
		d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	33,47	1,20	0,92	0,76
25	13,99	2,77	2,12	1,74
50	7,49	4,86	3,72	3,05
100	4,25	7,66	5,87	4,81

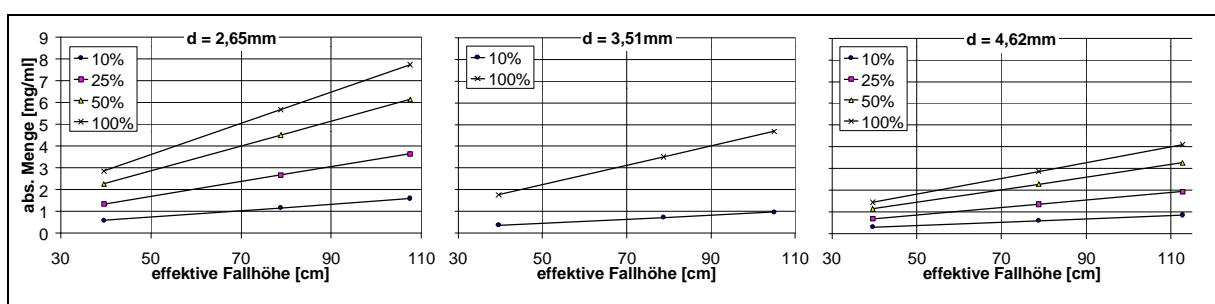
Am Beispiel der kleinen Tropfen soll abschließend noch der Einfluß der Konzentration des Kaliumiodids in der Lösung dargestellt werden (Bild 8.22). Für die anderen Tropfengrößen ergeben sich ähnliche Kurvenverläufe. Mit 1molaren Lösungen konnten für hohe Chlorkonzentrationen (50 und 100%) keine Meßwerte ermittelt werden, da bei den Versuchen Iod als Niederschlag im Tropftrichter ausgefallen ist. Zur Bildung des Niederschlages kommt es, weil die Löslichkeit für Iod von der Konzentration der Iodid-Ionen in der Lösung abhängt. Wegen der starken Umsetzung des Iodids mit dem Chlor sind nur noch wenig Iodid-Ionen frei in der Lösung vorhanden, wodurch die Löslichkeit für Iod massiv reduziert wird und dieses ausfällt. Das ausgefällte Iod konnte der Analyse nicht zugeführt werden.

Da für die niedrigen Chlorkonzentrationen Meßwerte vorhanden sind, kann trotzdem ein Trend für den Einfluß der Konzentration des Kaliumiodids in der Lösung abgeleitet werden. Die Werte für 0,1molare Lösungen sind relativ gesehen höher, die Stoffübertragung ist für geringer konzentrierte Kaliumiodidlösungen also effektiver.

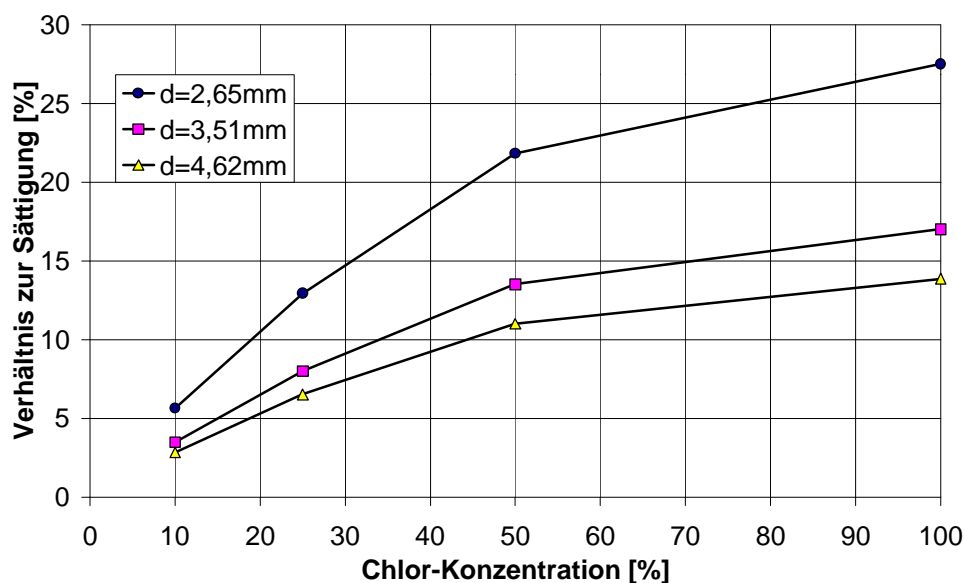
**Bild 8.22:** Absorbierte Menge in Abhängigkeit der Konzentration des Kaliumiodids in der Lösung, für verschiedene Chlorkonzentrationen und einen Tropfendurchmesser von 2,65mm

### 8.4.2 Natriumthiosulfat

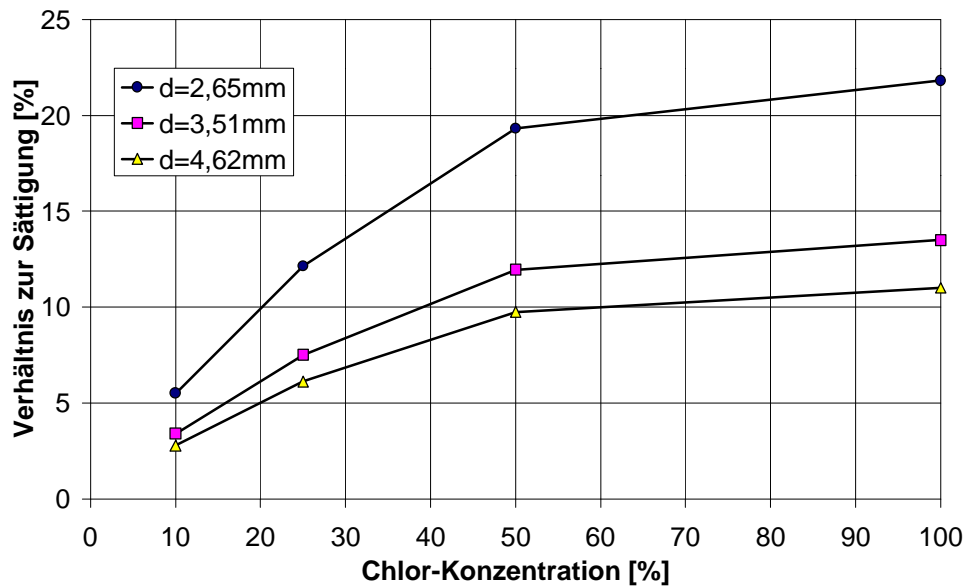
Natriumthiosulfatlösungen besitzen theoretisch das größte Aufnahmepotential für Chlor (vgl. Kapitel 6). Zunächst werden auch hier die volumenbezogenen absorbierten Mengen dargestellt (Bild 8.23). Die Werte erstrecken sich über einen Bereich von 0,3 bis 8mg Chlor je ml Tropfenflüssigkeit. Die aufgenommene Menge Chlor steigt erwartungsgemäß mit sinkender Tropfengröße und mit steigender Chlorkonzentration. Demzufolge ist auch der Grad der Sättigung bei hohen Chlorkonzentrationen und kleinen Tropfen am größten (vgl. Bilder 8.24 und 8.25). Bezogen auf das rein chemische Aufnahmevermögen werden bis zu 28% erreicht, übertragen auf die gesamte Kapazität der Lösung sind das 22%.



**Bild 8.23:** Absorbierte Menge Chlor pro Volumen Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Fallhöhe, für verschiedene Chlorkonzentrationen und Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

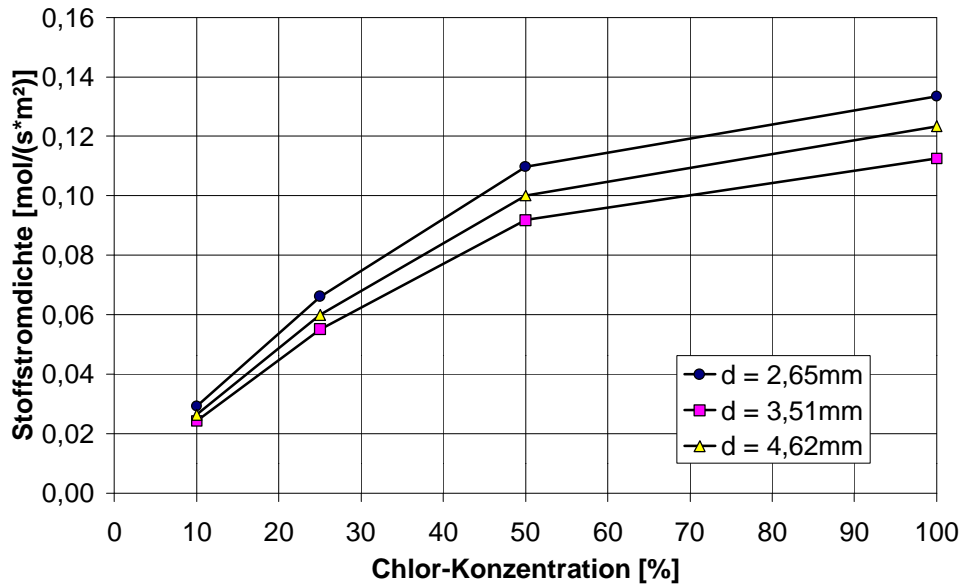


**Bild 8.24:** Maximal absorbierte Mengen im Vergleich zur Sättigung (chemische Kapazität), für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

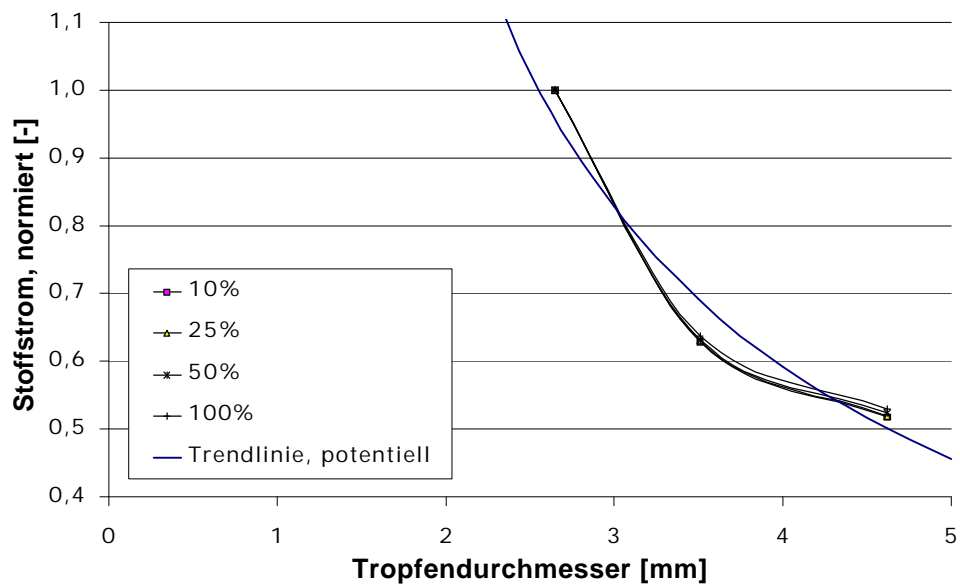


**Bild 8.25:** Maximal absorbierte Mengen im Vergleich zur Sättigung (chemische und physikalische Kapazität), für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption ( $0,1\text{m Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

Für die Stoffstromdichten (Bild 8.26) ergibt sich bezüglich der Tropfengrößenabhängigkeit ein ähnlicher Verlauf wie beim Kaliumiodid: Die höchsten Werte werden mit  $0,14\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei den kleinen Tropfen erreicht, die niedrigsten ( $0,02\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) bei den mittleren. Die Stoffstromdichte nimmt mit steigender Chlorkonzentration zu, die Steigung der Kurven nimmt jedoch mit zunehmender Konzentration ab. Auch die in Bild 8.27 dargestellten Stoffströme besitzen einen dem Kaliumiodid ähnlichen Verlauf. Es kommt zu einer deutlichen Abnahme der Werte mit steigendem Tropfendurchmesser. Eine Konzentrationsabhängigkeit ist praktisch nicht vorhanden, deshalb wird auch hier eine mittlere Trendlinie ermittelt. Die Formeln der Trendlinien, in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration und deren mittlere Kurve, sind in Tabelle 8.9 angeführt.



**Bild 8.26:** Stoffstromdichten in Abhängigkeit der Chlorkonzentration, für die verschiedenen Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



**Bild 8.27:** Volumenbezogener Stoffstrom in Abhängigkeit von der Tropfengröße, für die verschiedenen Chlorkonzentrationen (auf d = 2,65mm normierte Darstellung), chemische Absorption (0,1m Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**Tabelle 8.9:** Formeln der Trendlinien der volumenbezogenen Stoffströme für die einzelnen Chlorkonzentrationen, chemische Absorption (0,1m Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Cl-Konz. [%]	Volumenbezogener Stoffstrom
10	$\dot{N}^V = 3,0424 \cdot d^{-1,1863}$
25	$\dot{N}^V = 3,0214 \cdot d^{-1,1792}$
50	$\dot{N}^V = 2,9867 \cdot d^{-1,1672}$
100	$\dot{N}^V = 2,9175 \cdot d^{-1,1429}$
Mittel	$\dot{N}^V = 2,9920 \cdot d^{-1,1689}$

Die für 0,1molare Natriumthiosulfatlösung ermittelten flüssigkeitsseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten sind in der folgenden Tabelle 8.10 angeführt. Sie sind hauptsächlich von der Chlorkonzentration abhängig, wobei mit steigender Konzentration eine Abnahme stattfindet. Bei 10% sind die Werte mit etwa  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  mehr als doppelt so hoch wie für 100%. Daraus läßt sich schließen, daß die Stoffübertragung für kleine Chlorkonzentrationen effektiver ist.

**Tabelle 8.10:** Stoffdurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für die verschiedenen Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Cl-Konz. [%]	Stoffdurchgangskoeffizienten [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]		
	d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	2,789E-3	2,321E-3	2,517E-3
25	2,524E-3	2,105E-3	2,287E-3
50	2,093E-3	1,752E-3	1,909E-3
100	1,273E-3	1,074E-3	1,177E-3

Die Werte der Verstärkung des Stoffübergangs im Verhältnis zur physikalischen Absorption sind in Tabelle 8.11 angeführt. Sie liegen bei Faktoren zwischen 13 und 57. Bei kleinen Chlorkonzentrationen werden die höchsten Werte erreicht und mit steigender Tropfengröße nimmt die Verstärkung ab. Für eine reine Chloratmosphäre sind nur noch etwa 40% der Werte für eine 10%-ige Chlorkonzentration zu verzeichnen. Bei niedrigen Chlorkonzentrationen stimmen die Werte der Verstärkung recht gut mit den theoretisch ermittelten Werten überein (vgl. Tabelle 8.12). Mit steigender Chlorkonzentration wird das Verhältnis zwischen experimentellen und theoretischen Werten größer. Es wird eine bis zu 4,6-fach stärkere Absorption erreicht.

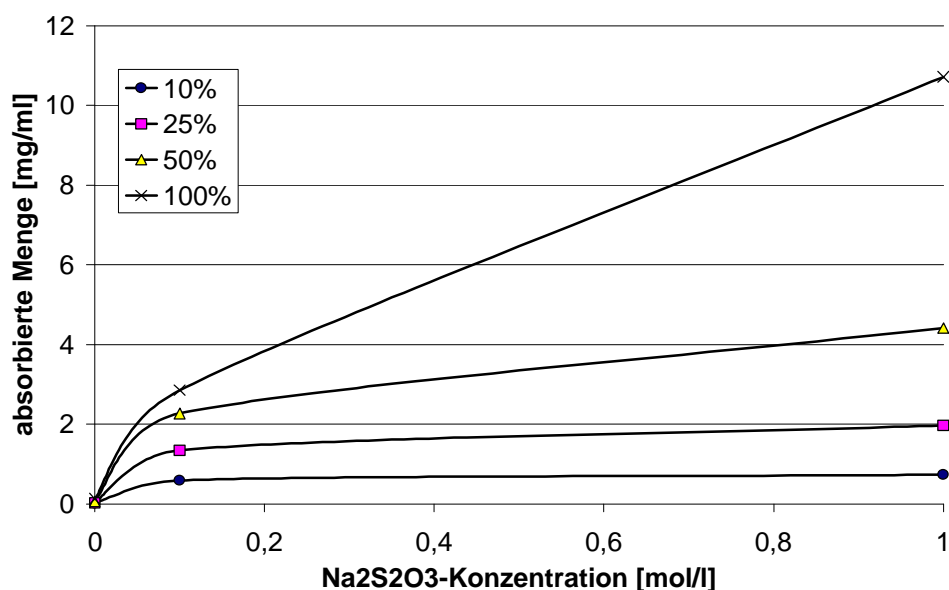
**Tabelle 8.11:** Verstärkung des Stoffübergangs in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Cl-Konz. [%]	Verstärkung [-]		
	d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	56,73	39,54	33,70
25	49,80	34,71	29,59
50	39,40	27,46	23,41
100	22,06	15,38	13,11

**Tabelle 8.12:** Theoretische Werte der Verstärkung des Stoffübergangs und Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten, chemische Absorption (0,1m Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

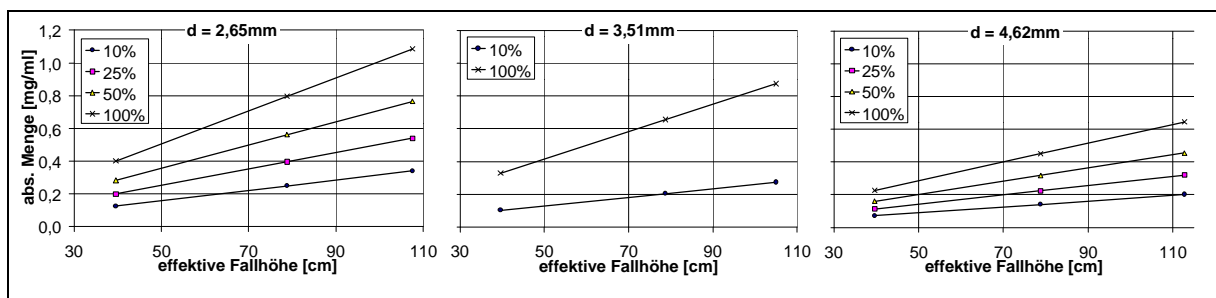
Cl-Konz. [%]	Verstärkung, theoretisch	Verstärkung - Verhältnis: experimentell/theoretisch		
		d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	39,16	1,45	1,01	0,86
25	16,26	3,06	2,13	1,82
50	8,63	4,56	3,18	2,71
100	4,82	4,58	3,19	2,72

Wie schon beim Kaliumiodid soll auch hier am Beispiel der kleinen Tropfen der Einfluß der Zusatzstoffkonzentration dargestellt werden (Bild 8.28). Deutlich ist die höhere Effizienz der 0,1molaren Natriumthiosulfatlösung zu erkennen, da diese, relativ zur vorhandenen Menge Natriumthiosulfat, deutlich mehr absorbiert als die 1molare Lösung.

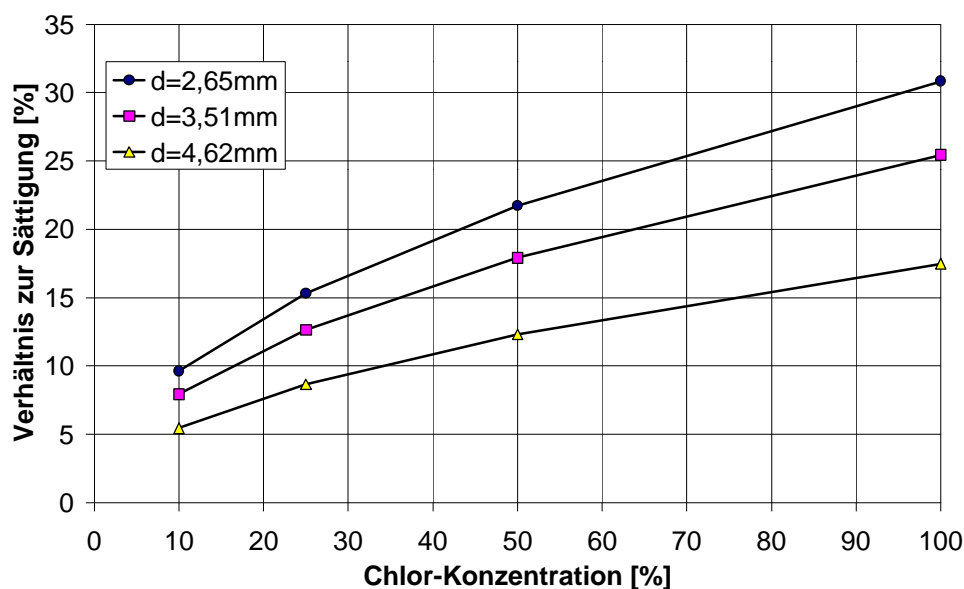
**Bild 8.28:** Absorbierte Menge in Abhängigkeit von der Konzentration des Natriumthiosulfats in der Lösung, für verschiedene Chlorkonzentrationen und einen Tropfendurchmesser von 2,65mm

### 8.4.3 Natriumhydroxid

Die Reaktion des Chlors mit Natriumhydroxid verläuft stöchiometrisch mit Abstand am ungünstigsten, was durch die agileren Moleküle etwas ausgeglichen werden sollte (vgl. Kapitel 6). Zunächst werden wieder die volumenbezogenen absorbierten Mengen in Abhängigkeit von der Fallstrecke und für verschiedene Chlorkonzentrationen in Bild 8.29 dargestellt. Die absorbierte Menge nimmt mit steigender Chlorkonzentration und sinkender Tropfengröße zu. Die Werte liegen zwischen 0,07 und 1,1mg Chlor je ml Tropfenflüssigkeit. Für hohe Chlorkonzentrationen und kleine Tropfen resultiert daraus ein Sättigungsgrad von bis zu 31%, bezogen auf die chemische Umsetzung. Dies entspricht einem Wert von bis zu 10% des gesamten Aufnahmevermögens der Lösung (vgl. Bilder 8.30 und 8.31).

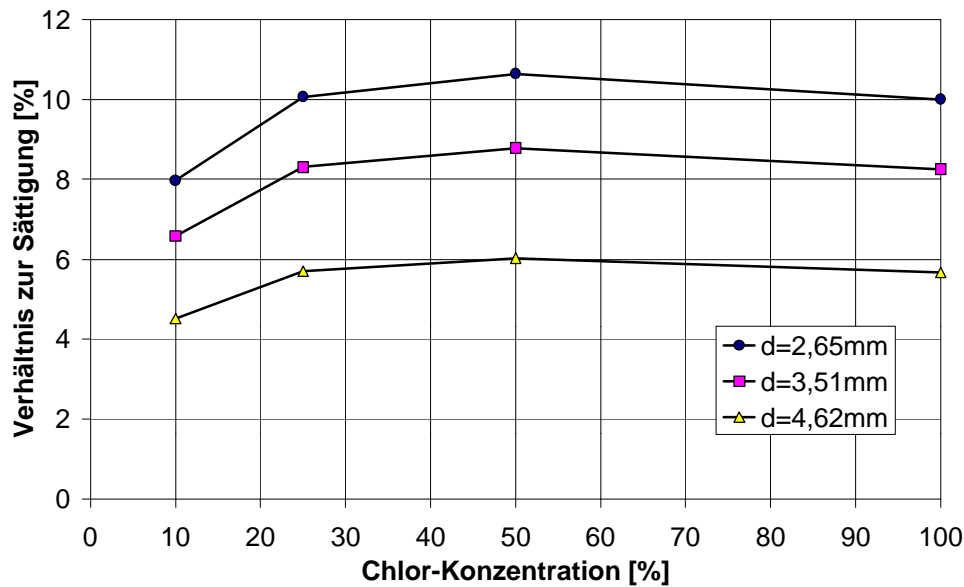


**Bild 8.29:** Absorbierte Menge Chlor pro Volumen Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Fallhöhe, für verschiedene Chlorkonzentrationen und Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m NaOH)



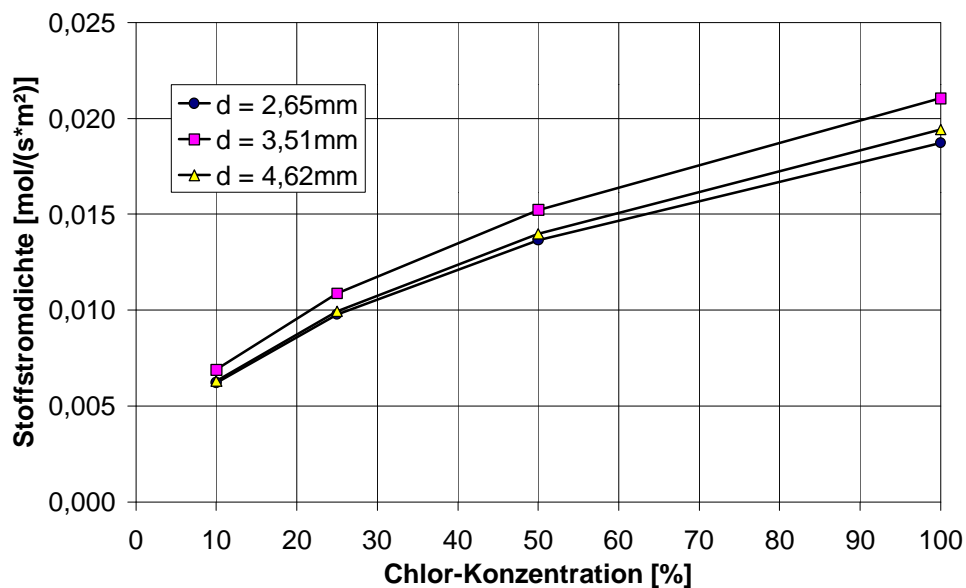
**Bild 8.30:** Maximal absorbierte Mengen im Vergleich zur Sättigung (chemische Kapazität), für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m NaOH)



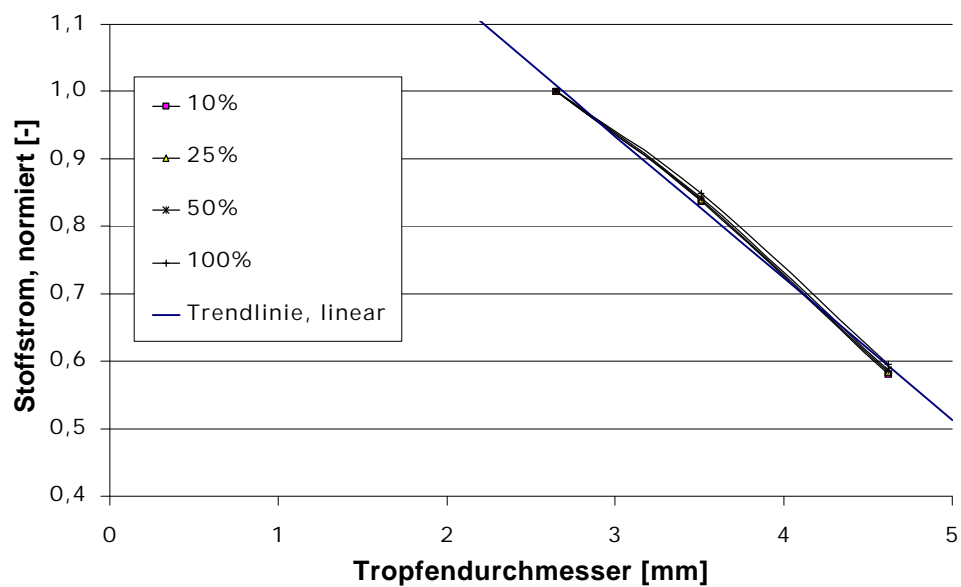


**Bild 8.31:** Maximal absorbierte Mengen im Vergleich zur Sättigung (chemische und physikalische Kapazität), für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m NaOH)

Im folgenden Bild 8.32 sind die Ergebnisse der Experimente mit 0,1 molarer Natriumhydroxidlösung als Stoffstromdichte dargestellt. Die Werte nehmen mit steigender Chlorkonzentration zu, für die mittleren Tropfen sind sie am höchsten. Die Werte der großen und kleinen Tropfen liegen sehr nah beieinander. Stellt man den Volumenbezug her, ist für den Stoffstrom, abweichend von den anderen Lösungsmitteln, ein nahezu linearer Verlauf bezüglich der Tropfengröße vorhanden (vgl. Bild 8.33). Dies spiegelt sich auch im Verlauf der mittleren Trendlinie wider, die sich aus den Trendlinien für die einzelnen Chlorkonzentrationen ergibt (vgl. Tabelle 8.13).



**Bild 8.32:** Stoffstromdichten in Abhängigkeit der Chlorkonzentration, für die verschiedenen Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m NaOH)



**Bild 8.33:** Volumenbezogener Stoffstrom in Abhängigkeit von der Tropfengröße, für die verschiedenen Chlorkonzentrationen (auf d = 2,65mm normierte Darstellung), chemische Absorption (0,1m NaOH)

**Tabelle 8.13:** Formeln der Trendlinien der volumenbezogenen Stoffströme für die einzelnen Chlorkonzentrationen, chemische Absorption (0,1m NaOH)

Cl-Konz. [%]	Volumenbezogener Stoffstrom
10	$\dot{N}^V = -0,2135 \cdot d + 1,5733$
25	$\dot{N}^V = -0,2123 \cdot d + 1,5706$
50	$\dot{N}^V = -0,2104 \cdot d + 1,5660$
100	$\dot{N}^V = -0,2065 \cdot d + 1,5567$
Mittel	$\dot{N}^V = -0,2107 \cdot d + 1,5667$

Bei Betrachtung der flüssigkeitsseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten sind in Tabelle 8.14 die höchsten Werte für die mittleren Tropfen zu verzeichnen. Die Werte sinken mit steigender Chlorkonzentration. Für eine reine Chloratmosphäre betragen sie nur noch etwa 30% der für eine Chlorkonzentration von 10% ermittelten Werte. Da die Konzentrationsabhängigkeit der Stoffdurchgangskoeffizienten stärker als bei den Werten der physikalischen Absorption ist, kommt es bei der Verstärkung der Stoffübertragung mit steigender Chlorkonzentration zu einer Verringerung (vgl. Tabelle 8.15). Aus dem Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Werten ergibt sich, verglichen mit den anderen Zusatzstoffen, für Natriumhydroxid die beste Übereinstimmung. Die experimentellen Ergebnisse stehen in Einklang mit den von *Spalding (1962)* ermittelten Werten, der die Chlorabsorption in Abhängigkeit des pH-Wertes untersucht und dabei auch Natronlauge als Lösungsmittel für den alkalischen Bereich verwendet hat. Die Werte fallen mit zunehmender Tropfengröße ab. Die Absolutwerte der Verstärkung liegen zwischen 2 und 12, sie fallen deutlich niedriger aus, als die der anderen Zusatzstoffe.

**Tabelle 8.14:** Stoffdurchgangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für die verschiedenen Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m NaOH)

Cl-Konz. [%]	Stoffdurchgangskoeffizienten [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]		
	d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	5,934E-4	6,584E-4	6,013E-4
25	3,733E-4	4,150E-4	3,797E-4
50	2,604E-4	2,906E-4	2,667E-4
100	1,785E-4	2,007E-4	1,853E-4

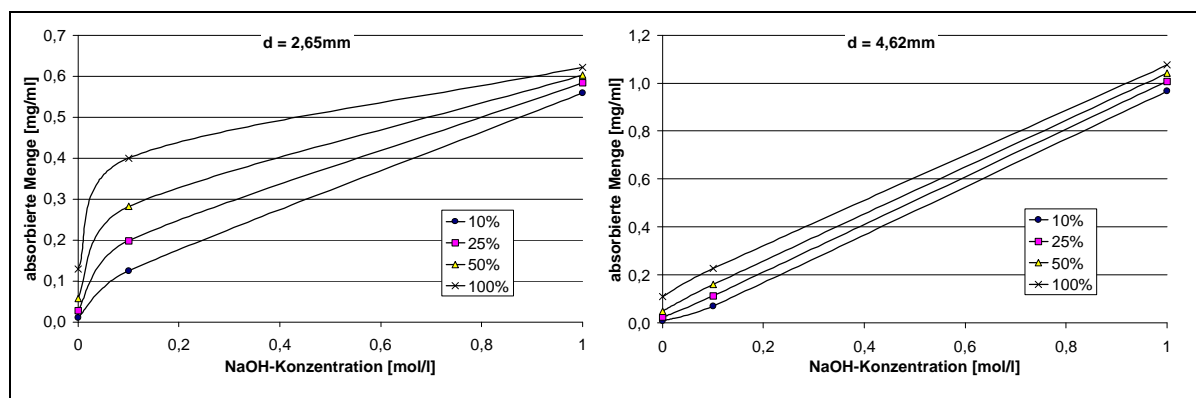
**Tabelle 8.15:** Verstärkung des Stoffübergangs in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für verschiedene Tropfengrößen, chemische Absorption (0,1m NaOH)

Cl-Konz. [%]	Verstärkung [-]		
	d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	12,07	11,22	8,05
25	7,36	6,84	4,91
50	4,90	4,55	3,27
100	3,09	2,87	2,06

**Tabelle 8.16:** Theoretische Werte der Verstärkung des Stoffübergangs und Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten, chemische Absorption (0,1m NaOH)

Cl-Konz. [%]	Verstärkung, theoretisch	Verstärkung - Verhältnis: experimentell/theoretisch		
		d = 2,65mm	d = 3,51mm	d = 4,62mm
10	11,92	1,01	0,94	0,68
25	5,37	1,37	1,27	0,92
50	3,18	1,54	1,43	1,03
100	2,09	1,48	1,37	0,99

Der Einfluß der Konzentration des Natriumhydroxids in der Lösung auf die Absorption ist in Bild 8.34 dargestellt. Im Gegensatz zu den anderen Zusatzstoffen ist der Verlauf der Kurven abhängig von der Tropfengröße. Deshalb werden die Ergebnisse getrennt für kleine und große Tropfen dargestellt. Für kleine Tropfen ( $d = 2,65\text{mm}$ ) ist der übliche Kurvenverlauf zu verzeichnen, der eine höhere Effizienz für geringer konzentrierte Lösungen ergibt. Bei größeren Tropfen (dargestellt:  $d = 4,62\text{mm}$ ) kommt es zu einem etwa linearen Anstieg der absorbierten Chlormenge in Abhängigkeit von der Konzentration des Natriumhydroxids in der Lösung.

**Bild 8.34:** Absorbierte Menge in Abhängigkeit von der Konzentration des Natriumhydroxids in der Lösung, für verschiedene Chlorkonzentrationen

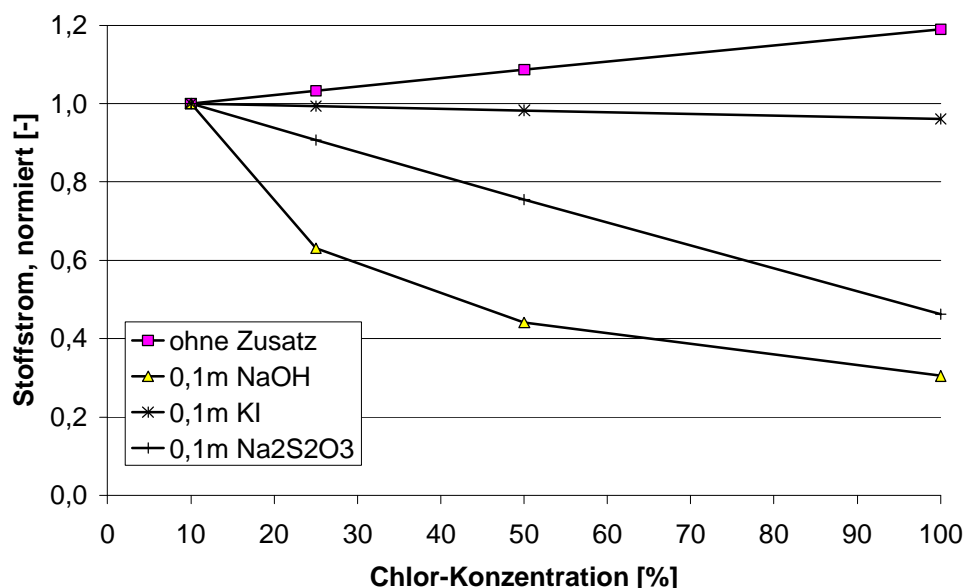
## 8.5 Gemeinsame Darstellung und Beurteilung der Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse der Tropfenexperimente zur Chlorabsorption sollen an dieser Stelle für alle Lösungsmittel zusammengefaßt werden, um die wesentlichen Erkenntnisse in die Übertragung auf Wasserschleier einbringen zu können. Die folgenden Parameter werden in die Diskussion einbezogen:

- Chlorkonzentration in der Gasphase,
- Tropfengröße,
- Verstärkung des Stoffübergangs durch die Chemisorption,
- Konzentration der Zusatzstoffe in der Lösung,
- Sättigungsgrade.

### 8.5.1 Chlorkonzentration in der Gasphase

Bei allen Lösungsmitteln ist die Erhöhung der Absorptionsrate mit steigender Chlorkonzentration offensichtlich. Um den Einfluß der Konzentration besser beurteilen zu können, soll eine Normierung auf die kleinste untersuchte Chlorkonzentration (10%) vorgenommen werden. Stoffströme und Stoffstromdichten ergeben dann identische Ergebnisse, die in Bild 8.35 am Beispiel der mittleren Tropfen ( $d = 3,51\text{mm}$ ) dargestellt sind.



**Bild 8.35:** Auf die Konzentration normierte Stoffströme in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, für die verschiedenen Lösungsmittel, für mittlere Tropfen ( $d = 3,51\text{mm}$ )

Für die physikalische Absorption sowie bei Natriumthiosulfat- und Kaliumiodidlösungen ist ein linearer Verlauf der konzentrationsnormierten absorbierten Stoffströme in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration zu verzeichnen. Für Natronlauge liegt ein potentieller Verlauf vor, so daß sich ein gestauchter Kurvenverlauf ergibt.

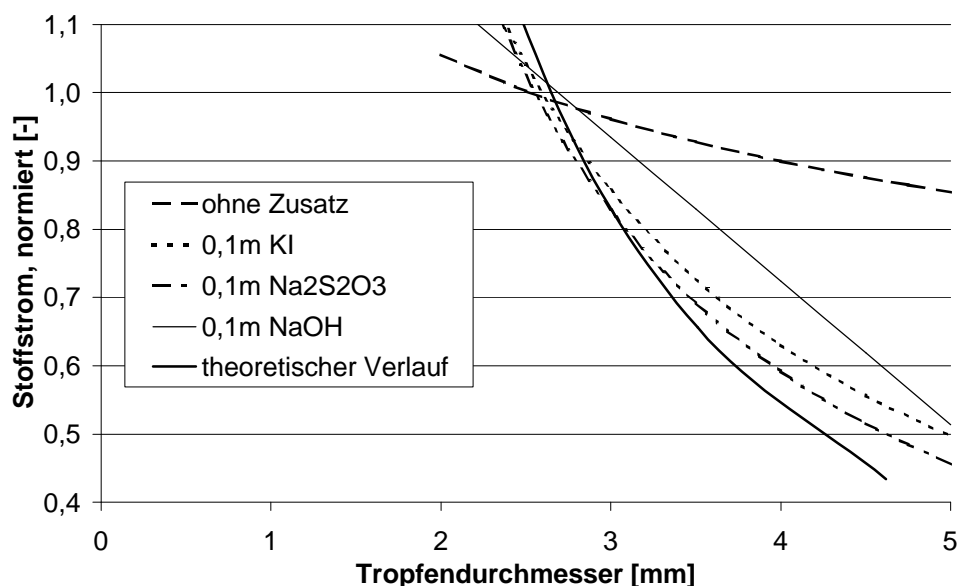
Im Falle der physikalischen Absorption nehmen die Werte leicht mit der Konzentration zu. Bei hohen Konzentrationen wird, relativ gesehen, mehr absorbiert als bei niedrigen Konzentrationen. Bei allen Kurven für die chemische Absorption ist der Verlauf entgegengesetzt. Das heißt, mit zunehmender Konzentration nehmen die Werte ab. Die Effektivität der Stoffübertragung ist also bei niedrigen Konzentrationen höher. Die größte Abhängigkeit liegt bei Natriumhydroxid vor, die geringste bei Kaliumiodid. Für Natriumhydroxid ist, aufgrund der verhältnismäßig geringen Absolutwerte des Stoffstromes, der Einfluß des Gasphasenwiderstandes bei den niedrigen Konzentrationen nicht so stark ausgeprägt. Dieser Effekt wird näher in Kapitel 8.5.3 erklärt.

Die normierten Stoffströme sind nahezu unabhängig von der Tropfengröße. Für die kleinen Tropfen ergeben sich etwa 1% kleinere und für die großen Tropfen etwa 1% größere Werte, in Bezug auf die mittleren Tropfen. Dies beruht auf der unterschiedlichen Tropfengeschwindigkeit.

### **8.5.2 Tropfengröße**

Wie bei den Konzentrationen, liegt auch hier bei allen Lösungsmitteln der gleiche Trend vor: der Absorptionsstrom steigt mit abnehmendem Tropfendurchmesser, wenn der gleiche Volumenbezug zugrunde gelegt wird. Die entsprechenden Abhängigkeiten sind in Bild 8.36 dargestellt.

Da die Absolutwerte der Stoffströme für die einzelnen Lösungsmittel über einen großen Bereich streuen (bei der chemischen Absorption sind die erhaltenen Werte um ein Vielfaches höher), ist eine normierte Darstellung hier sinnvoll. Durch die Normierung auf den jeweils für die kleine Tropfengröße ( $d = 2,65\text{mm}$ ) ermittelten Wert verliert die Chlorkonzentration weitgehend ihren Einfluß auf den Kurvenverlauf, wie bei der Auswertung der einzelnen Lösungsmittel gezeigt wurde. Deshalb sind in Bild 8.36 nur die mittleren Kurven wiedergegeben.



**Bild 8.36:** Normierte volumenbezogene Stoffströme in Abhängigkeit von der Tropfengröße, für die einzelnen Lösungsmittel und theoretischer Verlauf

Für reines Wasser, also für den Fall der physikalischen Absorption, ist der Unterschied zwischen den einzelnen Tropfengrößen sehr gering, verglichen mit den Kurven für die Chemisorption. Der theoretische Verlauf für den volumenbezogenen Stoffstrom ist  $\dot{N} \sim d^{-3/2}$ , wie in Kapitel 5.4 beschrieben. Es liegt nahe, daß die theoretisch abgeleitete Abhängigkeit von der Phasengrenzfläche weitgehend zutrifft. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß die Annahme der Kugelgeometrie für die Ermittlung der Phasengrenze bei der physikalischen Absorption diese Abweichung hervorruft. Mit zunehmender Größe werden die Tropfen instabiler. Es kann zu Verformungen und somit zu einer größeren Phasengrenze, im Vergleich zur Kugelbetrachtung, kommen (*Rybszcynsky, 1911*). Dieser Effekt macht sich besonders stark bei der physikalischen Absorption bemerkbar, während bei der Chemisorption ein anderer dominiert, der nicht diese starke Tropfengrößenabhängigkeit aufweist. Es handelt sich hierbei um den Marangoni-Effekt, der im folgenden Kapitel 8.5.3 beschrieben wird.

Die Änderung der Stoffströme mit der Tropfengröße ist bei den Experimenten stets kleiner, als es die Theorie voraussagt. Im Falle der chemischen Absorption, insbesondere für die Lösungen von Natriumthiosulfat und Kaliumiodid, nähert sich der Verlauf der theoretischen Voraussage an. Die Formeln der Tropfengrößenabhängigkeit (Mittelwerte der einzelnen Lösungsmittel) sind in Tabelle 8.17 dargestellt.

Auffallend ist, daß sich mit zunehmender Verstärkung des Stoffübergangs, in Bezug auf die physikalische Absorption, die Kurven dem theoretischen Verlauf annähern. Es wird deshalb davon ausgegangen, daß, für den Fall der vollständigen Kontrolle der Absorption durch den Gasphasenwiderstand, die theoretische Abhängigkeit vorliegt. Der Zusammenhang zwischen Verstärkung des Stoffübergangs und Gasphasenwiderstand ist in Kapitel 8.5.3 beschrieben.

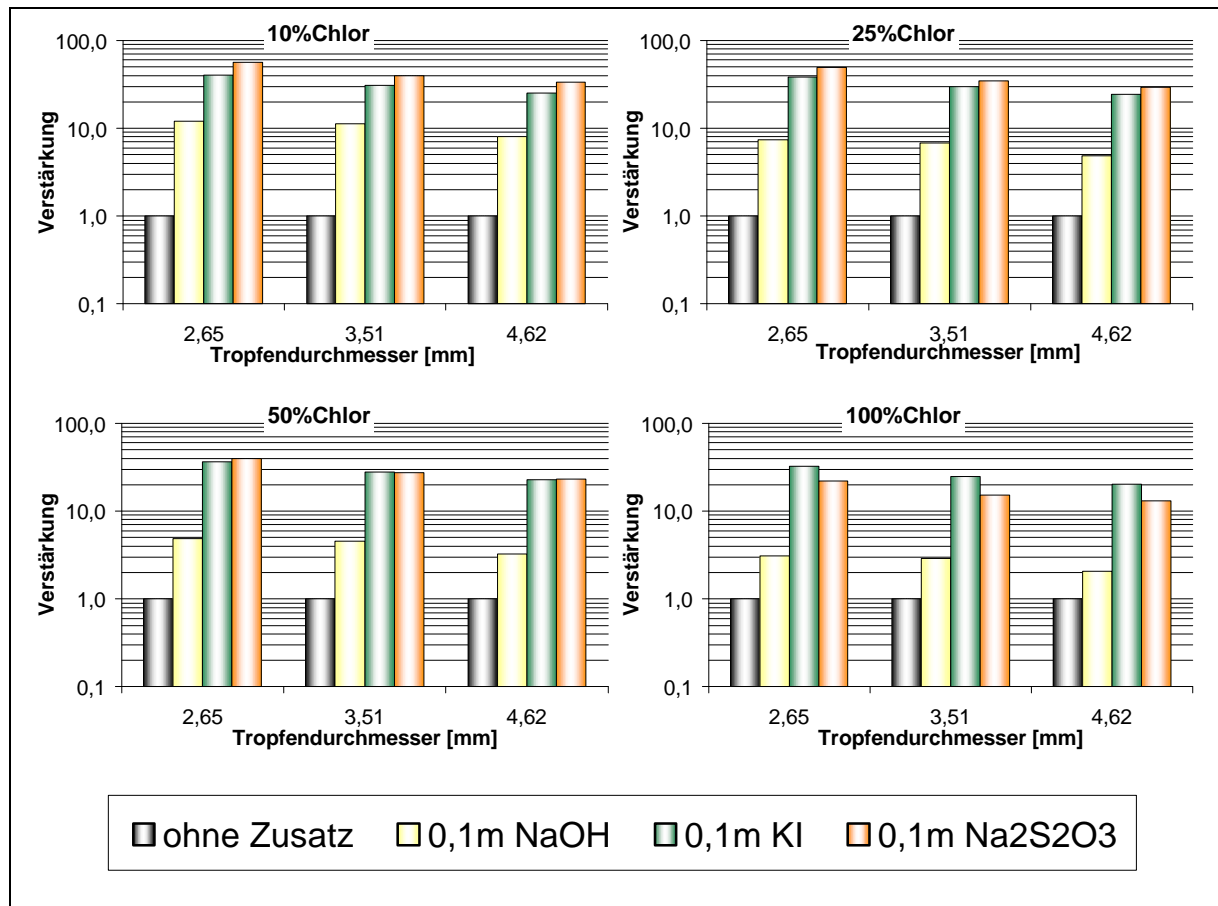
**Tabelle 8.17:** Formeln der mittleren Trendlinien der volumenbezogenen Stoffströme in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser, für die einzelnen Lösungsmittel

Lösungsmittel	Volumenbezogener Stoffstrom
Wasser	$\dot{N}^V = 1,2387 \cdot d^{-0,2309}$
0,1m Natriumhydroxid	$\dot{N}^V = -0,2107 \cdot d + 1,5667$
0,1m Natriumthiosulfat	$\dot{N}^V = 2,9920 \cdot d^{-1,1689}$
0,1m Kaliumiodid	$\dot{N}^V = 2,7746 \cdot d^{-1,0685}$

### 8.5.3 Verstärkung des Stoffübergangs

Bei allen gewählten Lösungsmitteln mit Zusätzen tritt eine deutliche Verstärkung der absorbierten Menge, bezogen auf die physikalische Absorption, auf. Für die einzelnen Chlorkonzentrationen sind in der folgenden Abbildung die zusammengefaßten Werte für die verschiedenen Tropfengrößen angeführt.

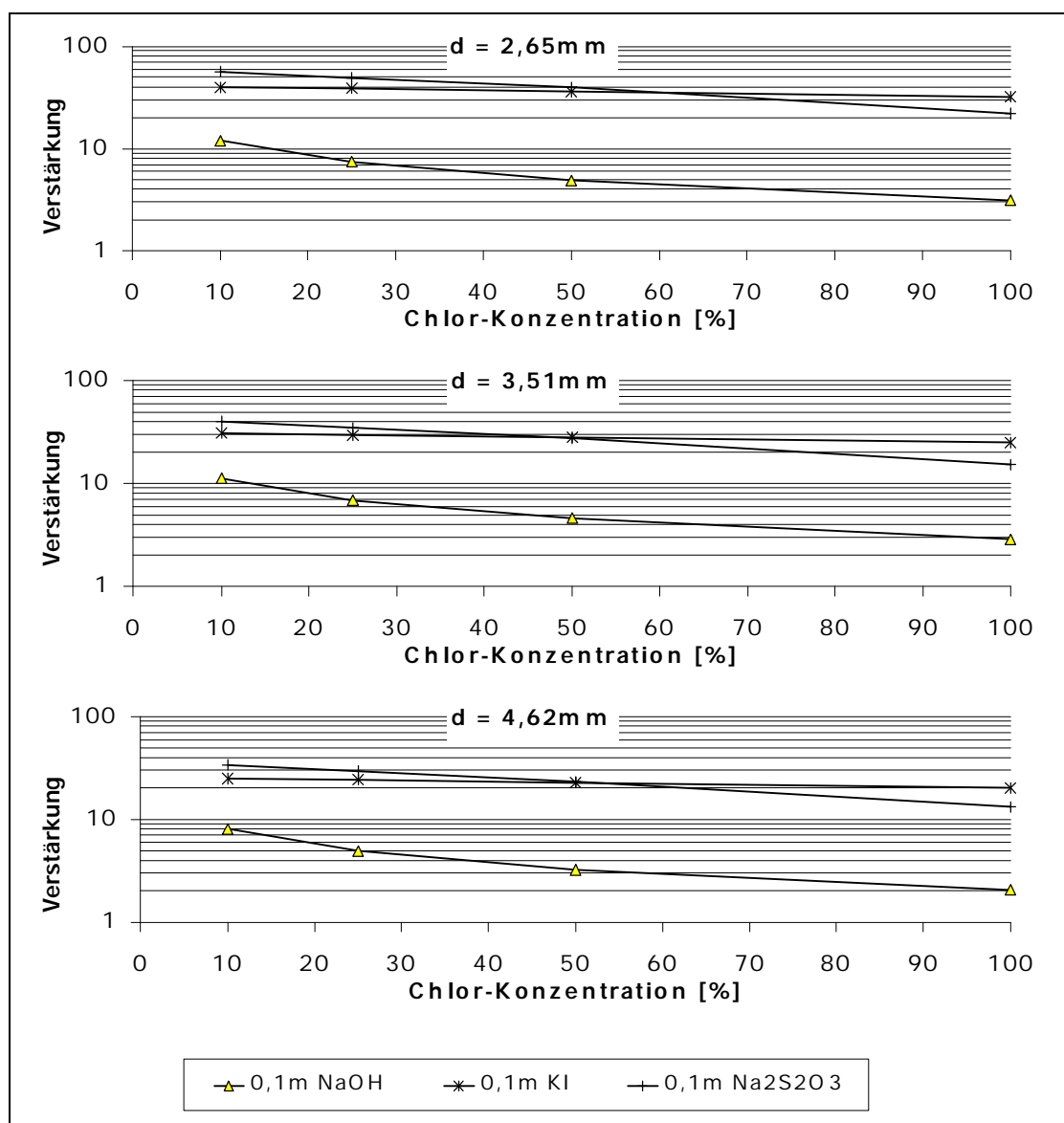




**Bild 8.37:** Verstärkung des Stoffübergangs in Abhängigkeit von der Tropfengröße, für die verschiedenen Zusätze und die untersuchten Chlorkonzentrationen

Für alle Chlorkonzentrationen sinkt die Verstärkung mit zunehmender Tropfengröße. Dieser Effekt wird durch die weniger ausgeprägte Abhängigkeit von der Tropfengröße bei den Werten für die physikalische Absorption hervorgerufen. Nach dem theoretischen Ansatz sollte die Tropfengröße keinen Einfluß auf die Verstärkung der Absorptionsrate haben, da sowohl die physikalische Absorption als auch die vorliegende Form der chemischen Absorption (sehr schnelle, irreversible Reaktionen 2. Ordnung) die gleiche Abhängigkeit in Bezug auf die Phasengrenze besitzen – beide sind diffusionskontrolliert.

Weiterhin kann man ein Absinken der Verstärkung mit steigender Chlorkonzentration erkennen. Dies soll durch das folgende Bild 8.38 verdeutlicht werden.



**Bild 8.38:** Verstärkung des Stoffübergangs in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration in der Gasphase, für die verschiedenen Zusätze und die untersuchten Tropfengrößen

Die Verstärkung des Stoffübergangs im Vergleich zur physikalischen Absorption nimmt mit steigender Chlorkonzentration ab. Die absoluten Werte der Stoffübertragungsgrößen nehmen erwartungsgemäß mit der Chlorkonzentration zu (vgl. Kapitel 8.5.1).

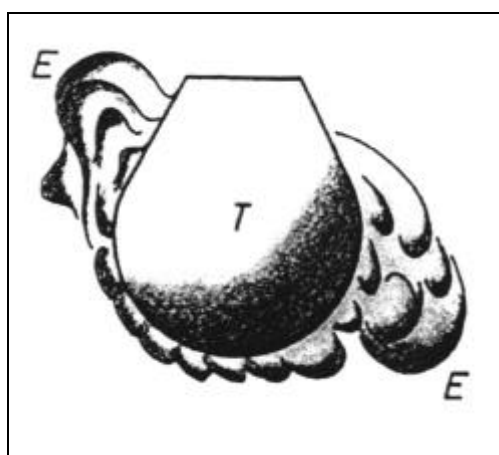
Man kann weiterhin erkennen, daß für Chlorkonzentrationen bis zu etwa 50% die besten Ergebnisse mit Natriumthiosulfatlösungen erhalten werden, bei höheren Chlorkonzentrationen sind die Werte für Kaliumiodidlösungen etwas höher. Dieses hat keine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit.

Natriumhydroxid besitzt die stärkste Abhängigkeit der Werte von der Konzentration – für kleine Konzentrationen ist die Absorption wesentlich effektiver. Für die beiden

anderen Zusätze scheint die Stoffstromdichte schon so hoch zu sein, daß sich der Widerstand der Gasphase bei den kleinen Chlorkonzentrationen bemerkbar macht. Die Chlormoleküle in der Gasphase können nicht mehr schnell genug zur Phasengrenze diffundieren. Daß es sich hierbei um eine gasseitige Limitierung handelt, erkennt man am Vorhandensein geringerer Werte bei den kleinen Konzentrationen, in Relation zum Verlauf von Natriumhydroxid. Würde die Diffusion der Zusatzstoffmoleküle bzw. vor allem deren Ionen die Stoffübertragung limitieren, würden die relativ geringeren Werte eher im hohen Konzentrationsbereich auftreten.

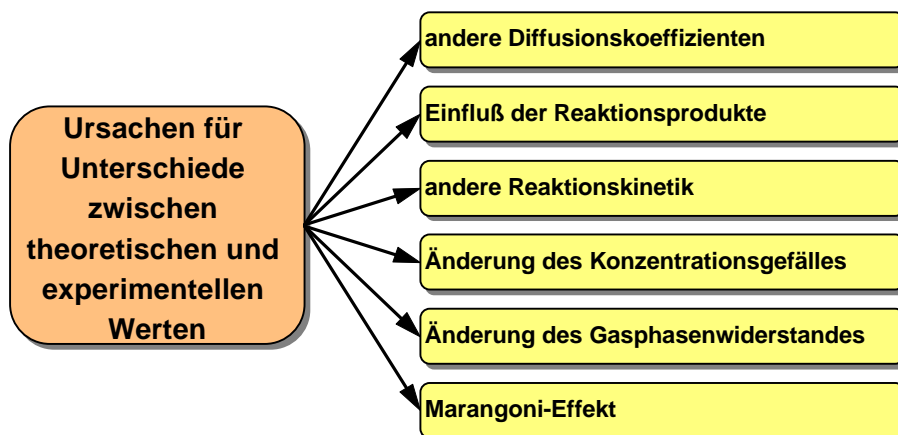
Die gasseitige Limitierung ist auch Ursache dafür, daß bei allen Zusatzstoffen die Abweichung zwischen Praxis und Theorie steigend mit der Chlorkonzentration in der Gasphase ist, wie die Auswertung der einzelnen Zusätze zeigt (vgl. Kapitel 8.4.1 bis 8.4.3). Bei Natronlauge ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt, weil die Stoffstromdichte niedriger ist.

Es sind, insbesondere bei hohen Chlorkonzentrationen, für die Praxis und Theorie übereinstimmen sollten, enorme Abweichungen vorhanden – die praktisch ermittelten Werte liegen weit über den theoretisch erwarteten. Nahe liegt, daß die Steigerung dem Marangoni-Effekt zuzuschreiben ist. Dieser beruht auf der hohen Stoffstromdichte und erzeugt Grenzflächenturbulenz, welche die Stoffübertragung noch intensiviert und sogar eruptiven Charakter annehmen kann (*Brauer, 1971*). In Bild 8.39 ist dieser Sachverhalt verdeutlicht.



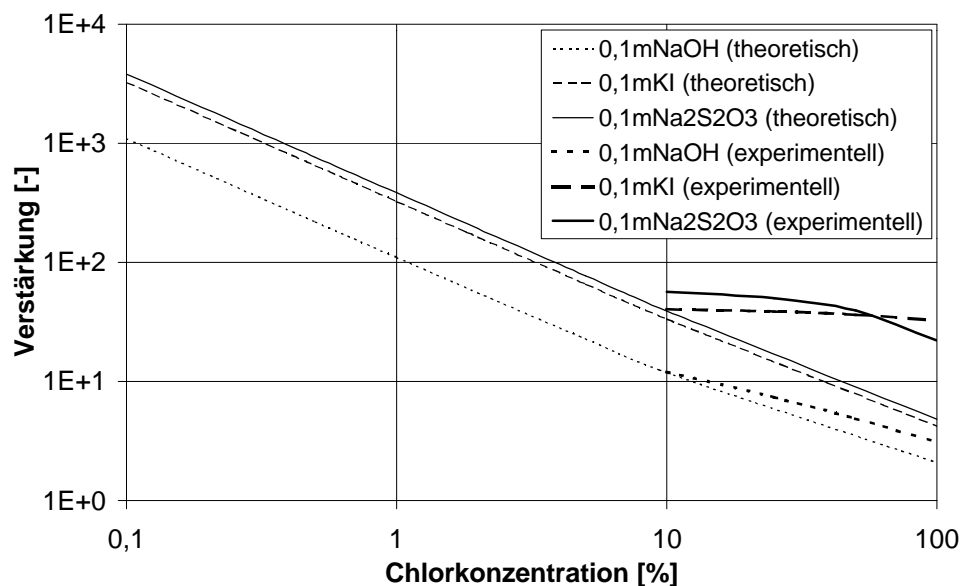
**Bild 8.39:** Grenzflächenturbulenz: Eruptionen (E) an Tropfen (T); nach fotografischen Aufnahmen (aus *Brauer, 1971, S.516*)

Möglichen anderen Einflüssen (vgl. Bild 8.40) wird eher eine untergeordnete Bedeutung beigemessen.



**Bild 8.40:** Parameter, die ursächlich die Abweichung der ermittelten Verstärkung von den theoretisch vorausgesagten Werten hervorrufen

Wird der Verlauf der experimentell ermittelten Werte der Verstärkung mit den theoretischen Werten verglichen, erkennt man, daß der praktischen Verstärkung durch den Einfluß des Gasphasenwiderstandes eine Grenze gesetzt ist. Im folgenden Bild ist deshalb der Zusammenhang zwischen theoretischer und praktischer Verstärkung angeführt.



**Bild 8.41:** Zusammenhang zwischen theoretischer und experimenteller Verstärkung (Werte beispielhaft für die kleinen Tropfen,  $d = 2,65\text{mm}$ ) für die einzelnen Zusätze

Die theoretische Verstärkung der Stoffübertragung steigt gemäß Gleichung (5.38):

$$E = 1 + \frac{D_{Z,L}}{D_{Cl,L}} \cdot \frac{c_{Z,L}^0}{n \cdot c_{Cl,L}^i} \quad (8.6)$$

mit sinkender Chlorkonzentration. Die sich aus dem Gasphasenwiderstand ergebende Verstärkung kann über die gasseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten abgeschätzt werden. *Schlünder (1984)* gibt dafür einen Wert von  $K_G = 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  an. Verglichen mit den für die physikalische Absorption ermittelten Werten der flüssigkeitsseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten  $K_L$ , diese liegen im Bereich  $5 \cdot 10^{-5} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  bis  $10^{-4} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  (vgl. Kapitel 8.3), resultiert eine theoretische Verstärkung von etwa einem Faktor 100. Berücksichtigt man, daß durch die Stoffübertragung das treibende Konzentrationsgefälle zusätzlich verringert wird, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem in Bild 8.41 dargestellten Verlauf der experimentell ermittelten Werte. Dort dürfte die maximale Verstärkung bei etwa Faktor 60 bis 70 liegen. Die Kurven für Natriumthiosulfat und Kaliumiodid besitzen aufgrund des hohen Verstärkungsfaktors eine vergleichsweise flache Steigung im untersuchten Konzentrationsbereich. Für Natriumhydroxid ist der Anstieg wesentlich steiler, da der Flüssigphasenwiderstand dominiert. Bei geringeren Chlorkonzentrationen muß aber ebenfalls der Gasphasenwiderstand dominierend werden. Die wichtigste Erkenntnis hieraus ist, daß für Chlorkonzentrationen in der Gasphase unterhalb 1% die Wahl des Zusatzstoffes nicht mehr entscheidend ist, insbesondere unter Berücksichtigung der in diesem Bereich niedrigen Absolutwerte der Stoffströme, die weit unter den Aufnahmekapazitäten der einzelnen Zusätze liegen. Auch die mit den Zusätzen und Reaktionsprodukten verbundenen Einflußfaktoren, die in Bild 8.40 angeführt sind (z.B.: Wirkung der Reaktionsprodukte auf die Diffusionskoeffizienten), haben bei den geringen Stoffströmen kaum Einfluß.

#### 8.5.4 Konzentration der Zusatzstoffe in der Lösung

Bei den höher konzentrierten Lösungen ist erwartungsgemäß die absorbierte Menge größer, aber es liegt ein gestauchter Verlauf vor (vgl. Kapitel 8.4.1. bis 8.4.3.). Erklärt werden kann dies zum einen erneut durch den Widerstand der Gasphase, der bezüglich des Stoffübergangs limitierend wirkt, und zum anderen durch die Wirkung der höheren Konzentration der Zusatzstoffe auf das Phasengleichgewicht und den Diffusionskoeffizienten. Es ist also sinnvoll, mehr niedrigkonzentrierte Lösung zu versprühen, wenn integrativ die gleiche Aufnahmekapazität zugrunde gelegt wird. Das verstärkt, übertragen auf die Anwendung in Wasserschleiern, zusätzlich den dynamischen Effekt und ist unter Umweltgesichtspunkten verträglicher, da konzen-

trierte Lösungen stets ein höheres Gefahrenpotential in sich bergen. Zu berücksichtigen ist die erforderliche Wasserversorgung, gerade vor dem Hintergrund, daß Wasserschleier per se hohe Wasserdurchsätze benötigen.

### 8.5.5 Grad der Sättigung

Trotz der geringen Kontaktzeiten ( $t_k \approx 0,5s$ ) und der niedrigen Tropfengeschwindigkeiten ( $v \approx 2,2m \cdot s^{-1}$ ) werden beträchtliche Sättigungsgrade in den einzelnen Lösungsmitteln erreicht. Diese sind in der folgenden Tabelle 8.18 prozentual angegeben. Sie dienen zur Abschätzung des weiteren Potentials für die Absorption. Wichtig für die Beurteilung der Versuche ist, daß nicht die volle Kapazität der Lösungsmittel ausgenutzt wird, da dies die Ergebnisse verzerren würde.

**Tabelle 8.18:** maximale Sättigungsgrade bei den Experimenten für die verschiedenen Lösungsmittel

Lösungsmittel	Sättigungsgrad [%]		
	chemisch	physikalisch	gesamt
ohne Zusatz		4,78	4,78
0,1m NaOH	30,84	14,80	10,00
0,1m KI	54,04	155,56	40,11
0,1m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,50	105,52	21,81

Die in der Tabelle 8.18 angegebenen Werte wurden für die maximale Fallhöhe und reine Chloratmosphäre (100% Chlorkonzentration) ermittelt, sie stellen also die maximalen in den Experimenten ermittelten Werte dar. Bezogen auf die chemische Aufnahmekapazität liegen die Werte für Kaliumiodid mit über 50% am höchsten. Beide Natriumverbindungen weisen Auslastungen von etwa 30% auf. Für Kaliumiodid und Natriumthiosulfat liegen die Werte über dem physikalischen Aufnahmevermögen der Lösungsmittel ( $7,4g \cdot l^{-1}$ ). Bezogen auf die Gesamtkapazität haben die Lösungsmittel mit den geringsten absoluten Beladungen (reines Wasser und Natriumhydroxidlösung) die höchsten Reserven. Dies liegt an der Beschränktheit der Absorptionsrate bei der physikalischen Absorption. Da der chemische Absorptionsanteil bei der 0,1molaren Natriumhydroxidlösung relativ gering ausfällt, wirkt sich dies senkend aus. Bei Natriumthiosulfat ist die Gesamtkapazität zu einem Fünftel und bei Kaliumiodid zu zwei Fünfteln ausgelastet. Absolut gesehen, bestehen die höchsten Steigerungsmöglichkeiten bei Natriumthiosulfat, aufgrund der wesentlich höheren Gesamtkapazität (vgl. Kapitel 6.3).

### **8.5.6 Beurteilung der Zusatzstoffe**

Zur Beurteilung werden die in Kapitel 6.3 diskutierten Kriterien herangezogen.

Von den theoretischen Voraussetzungen betrachtet, besitzt Natriumthiosulfat die beste Eignung. Auch die experimentellen Ergebnisse sprechen, wegen der hohen Verstärkung in Bezug auf die Stoffübertragung bei der physikalischen Absorption, für dessen Verwendung. Die Nutzung von Kaliumiodidlösungen ist aus Kostengesichtspunkten nicht empfehlenswert, insbesondere da sich bezüglich des Absorptionsverhaltens keine Vorzüge ergeben, die den Einsatz rechtfertigen würden. Natriumhydroxid erzeugt bei den untersuchten Chlorkonzentrationen die geringste Verstärkung der Stoffübertragung. Bei niedrigen Chlorkonzentrationen, bei denen der Gasphasenwiderstand dominiert, kann Natriumhydroxidlösungen gegenüber Natriumthiosulfatlösungen der Vorzug gegeben werden, wegen der universellen Einsatzmöglichkeiten. Dabei ist jedoch die Aufnahmekapazität hinsichtlich des zu erwartenden Freisetzungsmassenstromes an Chlor zu beachten. Von einem Liter 0,1molarer Natronlauge können nur 3,5g Chlor aufgenommen werden, bei der vergleichbaren Natriumthiosulfatlösung sind es über 28g.

## 9. Übertragung der Absorptionsprozesse auf Wasservorhänge

Hintergrund der Experimente war die Beurteilung der Wirksamkeit des Einsatzes von Zusätzen in Wasservorhängen hinsichtlich auftretender Absorptionseffekte. Bezüglich der in Wasservorhängen vorhandenen Betriebsbedingungen sind die Ergebnisse der Absorptionsexperimente entsprechend anzupassen. Die Wirksamkeit wird ebenfalls durch die Quellkonfiguration des freigesetzten Chlors beeinflusst.

### 9.1 Parameter der Freisetzungsquelle

Freisetzungsmassenströme bei Unfällen mit Chlor sind bei *Hartwig und Klumpe (1995)* gegeben. Diese streuen über einen weiten Bereich, da die Freisetzungursachen von Armaturenundichtigkeiten bis Behälterversagen reichen. Im ersten Fall werden Massenströme zwischen  $0,2$  und  $1\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$  erreicht, im zweiten Fall können durch den Anteil der Spontanverdampfung anfangs Massenströme von bis zu  $5000\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$  auftreten, die aber sehr schnell bis auf maximal  $10\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$  abnehmen.

Als Quellstärke soll hier ein Massenstrom von  $1\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$  angenommen werden. Dies entspricht in Abhängigkeit der Randbedingungen einem Volumenstrom von etwa  $330\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  gasförmigem Chlor. Die Freisetzung des Chlors wird als weitgehend impulslos angenommen.

### 9.2 Transport des Chlors zum Wasservorhang

Die Ausbreitung der Chlorwolke ist von der Windgeschwindigkeit und weiteren Randbedingungen wie der Rauigkeit abhängig. Je nach der Entfernung des Wasservorhanges von der Freisetzungsstelle besitzt die Wolke eine bestimmte Gestalt. Grundsätzlich ist der Wasservorhang möglichst quellnah zu installieren, z.B. in einem Abstand von  $10\text{m}$ . Es soll angenommen werden, daß die Breite der Wolke beim Zusammentreffen mit dem Wasservorhang  $10\text{m}$  beträgt, wobei eine homogene Verteilung über die gesamte Breite besteht.

### 9.3 Auslegung des Wasservorhanges bezüglich der Absorptionskapazität

Da die Aufnahmekapazität der physikalischen Absorption von der Chlorkonzentration in der Gasphase abhängig ist und das physikalisch aufgenommene Chlor durch Desorption wieder freigesetzt werden kann, soll diese Absorptionsform vernachlässigt werden.



sig werden. Bezogen auf den Stoffübertragungsmaßstab treten im Wasservorhang geringe Chlorkonzentrationen auf. Deshalb ist die Aufnahmekapazität für die chemische Absorption wesentlich höher zu beurteilen als für die physikalische Absorption. Bei der Auslegung des Wasservorhanges ist zu beachten, daß die chemische Aufnahmekapazität über der potentiell aufnehmbaren Chlormenge liegt. Letztere wird durch die Bedingungen der Stoffübertragung bestimmt; im günstigsten Falle entspricht sie der Freisetzungsmenge.

Es soll von dem zuvor definierten Freisetzungsmassenstrom  $\dot{m}_{Cl} = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$  ausgegangen werden. Sinnvoll ist die Umwandlung zum Stoffmengenstrom  $\dot{N}_{Cl}$ :

$$\dot{N}_{Cl} = \frac{\dot{m}_{Cl}}{M_{Cl_2}} = \frac{1000 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 14,08 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (9.1)$$

Für die einzelnen Lösungsmittel sind entsprechend der stöchiometrischen Beziehung der jeweiligen Umsetzung

$$\dot{N}_Z = \mathbf{n} \cdot \dot{N}_{Cl} \quad \begin{array}{l} \text{mit: } \mathbf{n} \quad - \text{ Stöchiometriekoeffizient,} \\ \quad \quad \quad Z \quad - \text{ Zusatzstoff,} \end{array} \quad (9.2)$$

verschiedene Stoffmengen der Zusätze zur vollständigen Umsetzung des Chlors erforderlich. Diese sind unter Berücksichtigung des Zeitbezugs als Stoffmengenströme in Tabelle 9.1 angeführt.

Um diese Stoffmengenströme zu realisieren, kann die Aufnahmekapazität durch zwei Größen variiert werden:

- den Wasserdurchsatz und
- die Konzentration der Zusatzstoffe in der Lösung.

Ein praktisch sinnvoller und technisch auch ohne größeren Aufwand erreichbarer Durchsatz der Sprühflüssigkeit ist  $1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ , bezogen auf 1m Länge des Wasservorhanges. Auf der Breite der Chlorwolke von 10m, werden jede Sekunde 10kg Lösungsmittel versprüht. Die sich daraus ergebenden, zur vollständigen Umsetzung des freigesetzten Chlors erforderlichen Konzentrationen der Zusatzstoffe sind ebenfalls in Tabelle 9.1 angeführt. Dort befinden sich analog auch die notwendigen Durchsätze der Lösungsmittel, die versprüht werden müssen, um bei 0,1molaren Lösungen der Zusatzstoffe eine vollständige Umsetzung zu erreichen.

**Tabelle 9.1:** Erforderliche Stoffmengenströme und Konzentrationen der Zusatzstoffe sowie Durchsätze der Lösungsmittel zur vollständigen Umsetzung des freigesetzten Chlors

Zusatz	Stöchiometrie	erforderlicher Stoffmengenstrom [mol · s <sup>-1</sup> ]	erforderliche Konzentration der Zusatzstoffe [mol · l <sup>-1</sup> ] (für m <sub>L</sub> = 1 kg · s <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup> )	erforderlicher Lösungsmitteldurchsatz [kg · s <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup> ] (für c <sub>z</sub> = 0,1 mol · l <sup>-1</sup> )
NaOH	2	28,17	2,82	28,17
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	3,52	0,35	3,52
KI	0,33	4,65	0,47	4,65

Bei den im Wasservorhang vorhandenen Bedingungen für die Stoffübertragung, vor allem die kurze Kontaktzeit, ist davon auszugehen, daß nicht das gesamte Chlor gebunden wird. Dafür besteht auch keine Notwendigkeit, da neben dem physikochemischen Effekt der Absorption gleichzeitig der dynamische Effekt der Verdünnung vorhanden ist, der durch die stattfindende Luftmischung bewirkt wird. Die Aufnahmekapazität der Lösung kann somit geringer gewählt werden. Geht man von dem zuvor schon verwendeten Flüssigkeitsdurchsatz von 1 kg · s<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup> aus und kombiniert diesen mit der experimentell untersuchten Konzentration der Zusatzstoffe von 0,1 mol · l<sup>-1</sup>, könnte mit Ausnahme der Natriumhydroxidlösung ein guter Kompromiß für die praktische Anwendung vorliegen. Die resultierenden Aufnahmekapazitäten sind in Tabelle 9.2 angeführt.

Da die Effizienz des Absorptionsprozesses im Allgemeinen mit zunehmender Konzentration der Zusatzstoffe abnimmt, ist es zunächst anzustreben, den Flüssigkeitsdurchsatz zu erhöhen. Dieser Erhöhung sind durch die Kapazität der Wasser- und Zusatzstoffversorgung Grenzen gesetzt. Ein praktisch durchaus noch realisierbarer Wert für den Flüssigkeitsdurchsatz wäre 5 kg · s<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup>. Auch hierfür sind die resultierenden Aufnahmekapazitäten bei unveränderter Konzentration der Zusatzstoffe in Tabelle 9.2 dargestellt. Mit den 0,1 molaren Lösungen von Natriumthiosulfat und Kaliumiodid kann das freigesetzte Chlor vollständig aufgenommen werden, mit der entsprechenden Natriumhydroxidlösung nur 17,8%.

**Tabelle 9.2:** Aufnahmekapazitäten für Chlor, resultierend aus definierten Flüssigkeitsdurchsätzen

Zusatz	Aufnahmekapazität für Chlor [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	
	Flüssigkeitsdurchsatz $1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Flüssigkeitsdurchsatz $5 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
NaOH	35,5	178
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	284	1420
KI	215	1076

Das Versprühen von Natriumhydroxid erfordert einen enormen Lösemittelbedarf und somit eine starke Wasserversorgung. Die Konzentration in der Lösung läßt sich erhöhen, es ist aber zu bedenken, daß die vorzuhaltende Menge dadurch steigt.

#### 9.4 Betriebsbedingungen für Wasservorhänge

Im Kapitel 3.2 wurde der Einfluß wichtiger Parameter bei der Auslegung von Wasservorhängen auf den dynamischen Effekt der Durchmischung beschrieben. Hier soll die Wirkung auf den physiko-chemischen Effekt der Absorption beurteilt werden, in Tabelle 9.3 zunächst qualitativ.

**Tabelle 9.3:** Wirkung der Parameter des Wasservorhanges auf die Absorption

Parameter	Wirkung der Parameter auf die Absorption
Flüssigkeitsdurchsatz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flüssigkeitsdurchsatz <math>\uparrow \rightarrow</math> Aufnahmekapazität <math>\uparrow \rightarrow</math> Absorption <math>\uparrow</math></li> <li>• <i>aber auch:</i> Impuls <math>\uparrow \rightarrow</math> Lufteinmischung <math>\uparrow \rightarrow</math> Konzentration <math>\downarrow \rightarrow</math> Absorption <math>\downarrow</math></li> </ul>
Öffnungswinkel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Winkel <math>\uparrow \rightarrow</math> Lufteinmischung <math>\uparrow \rightarrow</math> Konzentration <math>\downarrow \rightarrow</math> Absorption <math>\downarrow</math></li> </ul>
Betriebsdruck	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Druck <math>\uparrow \rightarrow</math> Tropfengeschwindigkeit <math>\uparrow \rightarrow</math> Konvektion <math>\uparrow \rightarrow</math> Absorption <math>\uparrow</math></li> <li>• <i>aber auch:</i> Tropfengeschwindigkeit <math>\uparrow \rightarrow</math> Kontaktzeit <math>\downarrow \rightarrow</math> Absorption <math>\downarrow</math></li> </ul>
Tropfengröße	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tropfengröße <math>\downarrow \rightarrow</math> spezifische Oberfläche <math>\uparrow \rightarrow</math> Absorption <math>\uparrow</math></li> <li>• <i>aber auch:</i> Tropfengeschwindigkeit <math>\downarrow \rightarrow</math> Konvektion <math>\downarrow \rightarrow</math> Absorption <math>\downarrow</math></li> </ul>
Sprührichtung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• abwärts: Kontaktzeit <math>\downarrow \rightarrow</math> Absorption <math>\downarrow</math></li> <li>• aufwärts: Kontaktzeit <math>\uparrow \rightarrow</math> Absorption <math>\uparrow</math></li> </ul>
Höhe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Höhe <math>\uparrow \rightarrow</math> Kontaktzeit <math>\uparrow \rightarrow</math> Absorption <math>\uparrow</math></li> </ul>

Um hinsichtlich praktischer Verfügbarkeit einen möglichst großen Einsatzbereich abdecken zu können, vor allem nicht zu hohe Anforderungen an die Zusatzstoff- und Wasserversorgung zu stellen, werden an dieser Stelle für die Betriebsgrößen des

Wasservorhanges zwei Konfigurationen entsprechend definiert. Dabei fließen die in den vorangegangenen Überlegungen betrachteten Flüssigkeitsdurchsätze ein (vgl. Tabelle 9.4).

**Tabelle 9.4:** Konfigurationen der Betriebsbedingungen des Wasservorhanges als Grundlage für die Absorptionsberechnungen

Konfiguration	A	B
Betriebsdruck [bar]	5	
Wasserdurchsatz [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]	1	5
Ausflußkoeffizient der Düsen [-]	0,79	
Höhe des Wasservorhangs [m]	abwärts: 5 aufwärts: aus Tropfenbewegung	
Sprühwinkel (1/2) [°]	45	

Beide Konfigurationen unterscheiden sich nur durch den Wasserdurchsatz und die Sprühhöhe im aufwärtsgerichteten Betrieb, die sich aus dem Sprühvorgang ergibt. Beim abwärtsgerichteten Betrieb resultiert die Sprühhöhe aus der baulichen Anordnung der Düsen. Für beide Sprührichtungen wird von einem planaren Wasservorhang ausgegangen. Das heißt, durch die Düsen wird ein homogener zweidimensionaler Wasservorhang gebildet.

Bei dem höheren Wasserdurchsatz sind mehr Tropfen vorhanden, somit steht eine größere Kontaktfläche für die Absorption zur Verfügung. Durch diesen Effekt erhöht sich die absorbierte Menge. Es wird aber auch mehr Impuls auf die Gasphase übertragen. Deshalb kommt es zu einer stärkeren Luftmischung und zu einer geringeren Chlorkonzentration in der Gasphase. Dieser Effekt mindert die absorbierte Menge. Berechnungen sollen zeigen, welcher der Effekte den stärkeren Einfluß besitzt. Bevor jedoch für beide Konfigurationen in den folgenden Kapiteln 9.5.1 und 9.5.2 die Chlorabsorption berechnet werden kann, sind aus den definierten Konfigurationen noch einige erforderliche Größen abzuleiten. Auch soll die Wirkung einzelner Parameter näher erläutert werden.

Ein sehr sensibler Parameter in Wasservorhängen ist die Tropfengröße (*Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986*). Hinsichtlich der Luftmischung ergibt sich ein optimaler Durchmesser von etwa  $d = 1 \text{ mm}$ . Bezüglich der Stoffübertragung sollte der Tropfen-

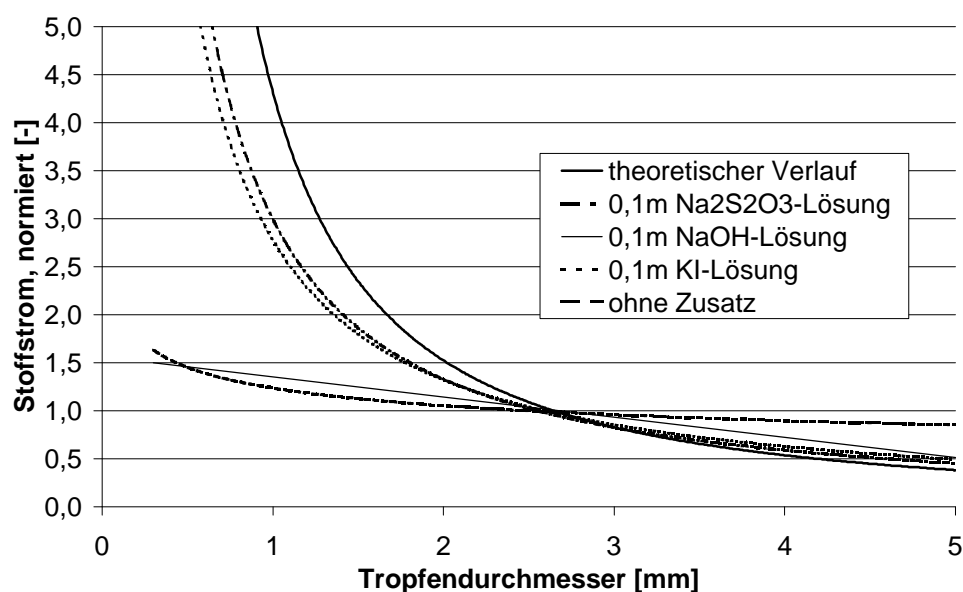
durchmesser möglichst klein sein, um eine große Oberfläche zu erreichen, da sich die als Austauschfläche zu betrachtende volumenspezifische Oberfläche  $A_o^v$  nach:

$$A_o^v = \frac{6}{d} \quad (9.3)$$

berechnet. Praktisch sinnvoll ist die o.g. Tropfengröße von 1mm, da zu kleine Tropfen die Windanfälligkeit extrem erhöhen. Außerdem werden kleine Tropfen während der Flugphase stark abgebremst, das verringert die Konvektion, die entscheidenden Einfluß auf die Absorption hat. Bei zu kleinen Tropfen ist die Wirkung deshalb herabgesetzt.

Bei den Experimenten zur Chlorabsorption konnte die Tropfengröße nicht beliebig variiert werden. Die untersuchten Tropfen sind größer, als die üblicherweise in Wasservorhängen vorhandenen Tropfengrößen.

Für die einzelnen Lösungsmittel wurden unterschiedliche Abhängigkeiten der Absorptionsrate von der Tropfengröße ermittelt. Es ergeben sich zwar zunehmende Stoffströme mit sinkender Tropfengröße, aber insgesamt besitzen diese eine geringere Größenabhängigkeit im Vergleich zur abgeleiteten Kurve des empirischen Ansatzes. Für den Fall der Dominanz des Gasphasenwiderstandes scheinen sich die Kurven dem theoretischen Verlauf anzunähern (vgl. Kapitel 8.5.2). Der normierte Verlauf der absorbierten Stoffströme in Abhängigkeit von der Tropfengröße ist im folgenden Bild 9.1 auf einen breiteren Tropfengrößenbereich übertragen.



**Bild 9.1:** Volumenbezogener Stoffstrom in Abhängigkeit von der Tropfengröße

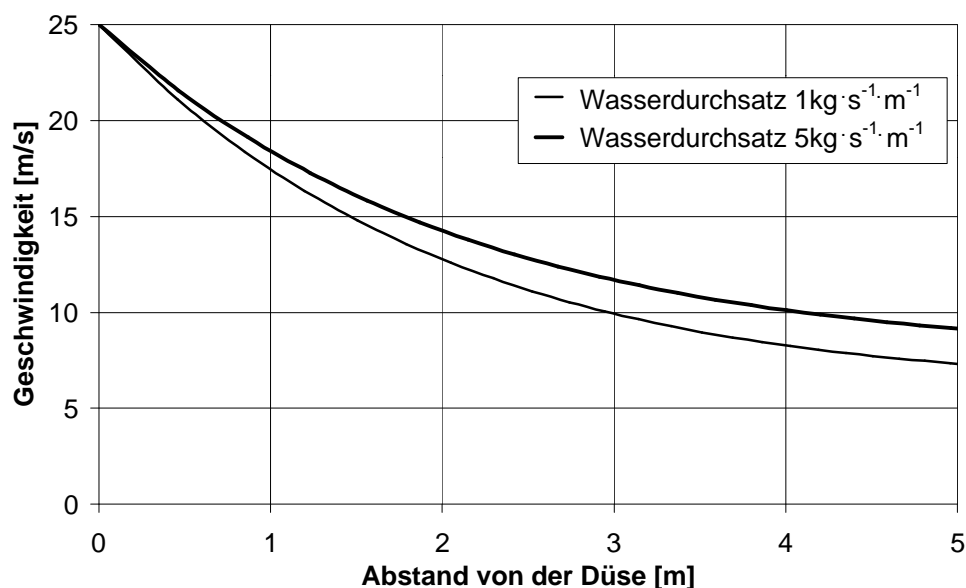
Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Tropfengeschwindigkeit im Wasservorhang. Diese ist für beide Sprühhrichtungen an der Düsenaustrittsöffnung am größten und nimmt mit zunehmender Flugdauer ab. Wenn die Tropfen nicht vorher am Boden auftreffen, wird beim abwärtsgerichteten Wasservorhang als Endwert die reine Fallgeschwindigkeit erreicht. Diese ist abhängig von der schon beschriebenen Tropfengröße. Die Endgeschwindigkeit vergrößert sich mit steigender Tropfengröße. Beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang nimmt die Geschwindigkeit mit steigender Flughöhe ab. Es wird eine maximale Flughöhe erreicht. Danach bewegen sich die Tropfen wieder nach unten. Sie werden so lange beschleunigt, bis die Endfallgeschwindigkeit erreicht ist, sofern sie nicht vorher am Boden auftreffen.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Tropfen  $v_{L,0}$  wird wesentlich durch den Betriebsdruck des Wasservorhangs und den Düsenausflußkoeffizient als Formparameter bestimmt. Diese Größen wurden eingangs des Kapitels mit  $p = 5\text{bar}$  für den Betriebsdruck und  $C_D = 0,79$  für den Ausflußkoeffizient der Düsen festgelegt. Mit der Gleichung von Bernoulli ergibt sich für die Anfangsgeschwindigkeit der Tropfen:

$$v_{L,0} = C_D \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot p}{\rho_L}} = 0,79 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 5\text{bar}}{1000\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}} = 25\text{m} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (9.4)$$

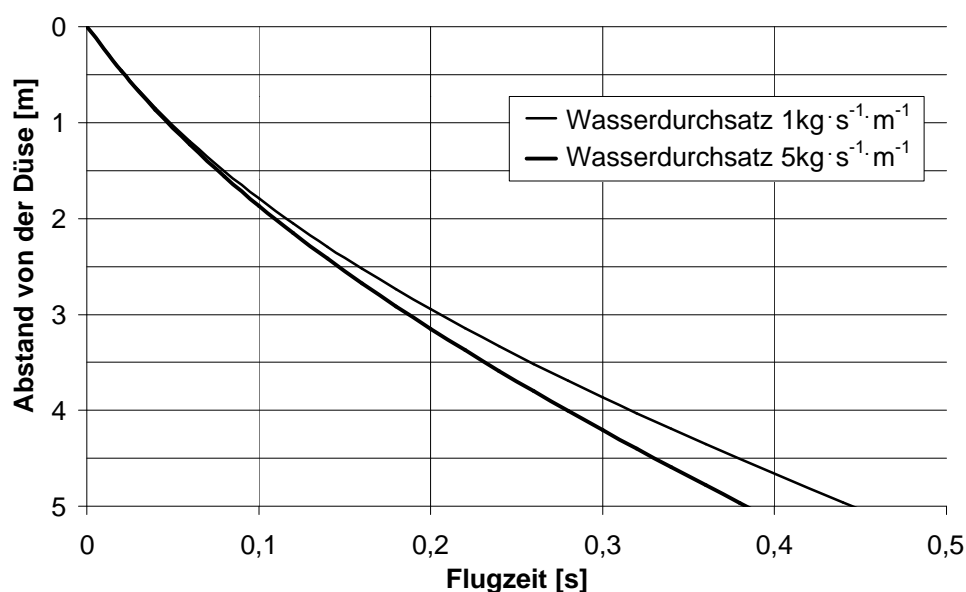
Der Verlauf der Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Abstand von den Düsen und der Bezug zur zugehörigen Fallzeit, die für die Stoffübertragung bedeutend ist, wird durch die Geschwindigkeit der durch den Wasservorhang eingemischten Luft beeinflusst. Diese kann mit dem für die Luftmischung in Wasservorhängen entwickelten Modell von *Heudorfer, Hartwig und Barth (1986)* berechnet werden. Für Konfiguration A bzw. B beträgt sie etwa  $1,6\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  bzw.  $3,1\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  für den abwärtsgerichteten Wasservorhang und  $1,5\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  bzw.  $2,8\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  für den aufwärtsgerichteten Wasservorhang. Die Richtung des Gasstromes entspricht der Sprühhrichtung.

Der erhaltene Geschwindigkeitsverlauf für die Tropfen im Wasservorhang und die sich ergebenden Flugzeiten sind in den folgenden Bildern zunächst für den abwärtsgerichteten und anschließend für den aufwärtsgerichteten Wasservorhang dargestellt. Die Berechnung wurde mit einem EDV-Algorithmus von *Schulz, Duesterbeck und Fritsching (1994)* durchgeführt.



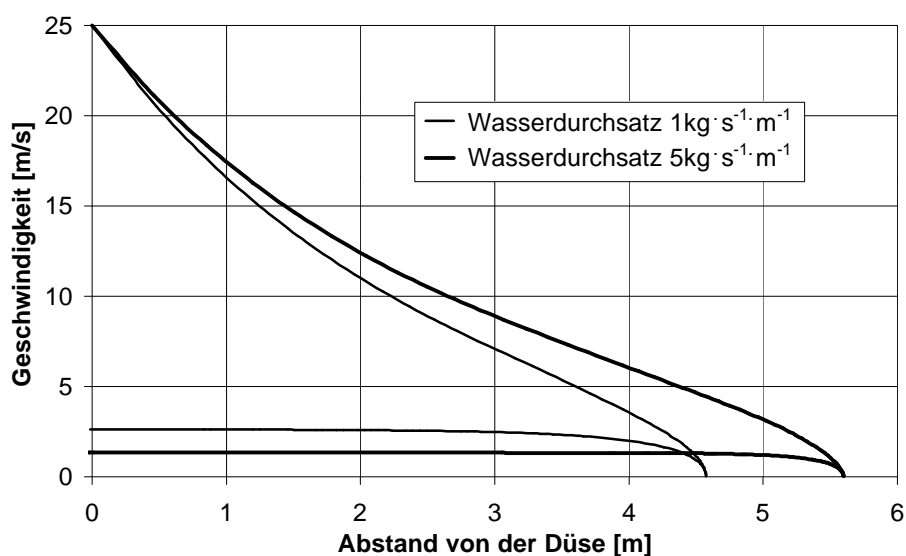
**Bild 9.2:** Geschwindigkeit der Tropfen im Wasservorhang in Abhängigkeit vom Abstand von den Düsen, für den abwärtsgerichteten Wasservorhang

Bei der Konfiguration mit dem größeren Wasserdurchsatz ist die Tropfengeschwindigkeit höher. Das Gas wird wegen des größeren Impulses stärker beschleunigt und die Tropfen weniger stark abgebremst. Dadurch erhöht sich die Konvektion und somit auch die Absorption. Die Flugzeit der Tropfen ist bei dem größeren Wasserdurchsatz geringer (vgl. Bild 9.3), weil beiden Konfigurationen die gleiche Höhe zugrunde liegt. Da die Flugzeit im wesentlichen der Kontaktzeit mit dem Gas entspricht, ist die Wirkung bezüglich der Absorption vermindert.

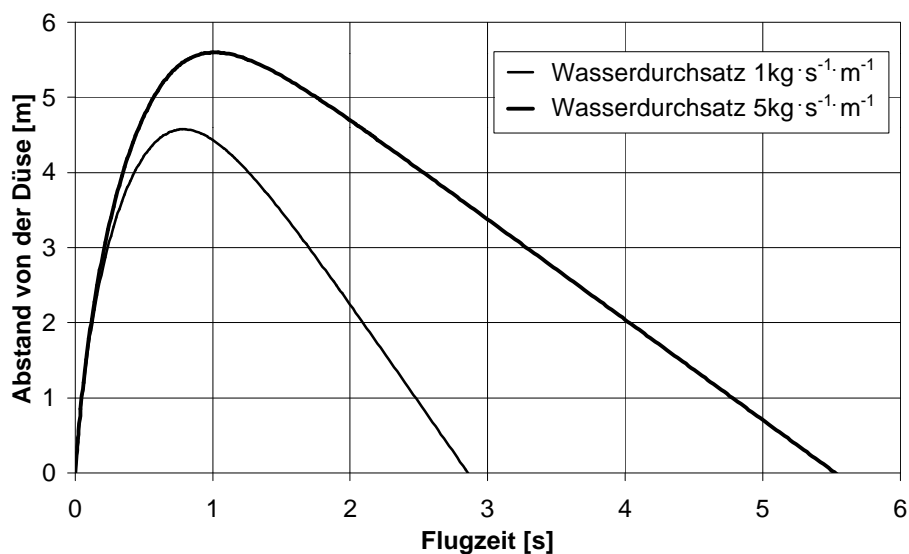


**Bild 9.3:** Flugzeit der Tropfen im Wasservorhang in Abhängigkeit vom Abstand von den Düsen, für den abwärtsgerichteten Wasservorhang

Die Höhe des aufwärtsgerichteten Wasservorhangs wird durch die Betriebsparameter bestimmt. Je stärker der aufwärtsgerichtete Impuls ist, desto höher bildet sich der Wasservorhang aus. In Bild 9.4 läßt sich deshalb für den größeren Wasserdurchsatz ein größerer Abstand von den Düsen (also eine größere Höhe) erkennen. Wegen des stärkeren Impulses ist die aufwärtsgerichtete Geschwindigkeit der eingemischten Luft größer, so daß die Tropfen bei der Abwärtsbewegung eine kleinere Geschwindigkeit und somit eine längere Fallzeit besitzen (vgl. Bild 9.5). Mit zunehmender Fallzeit steigt die Absorption.



**Bild 9.4:** Geschwindigkeit der Tropfen im Wasservorhang in Abhängigkeit vom Abstand von den Düsen, für den aufwärtsgerichteten Wasservorhang



**Bild 9.5:** Flugzeit der Tropfen im Wasservorhang in Abhängigkeit vom Abstand von den Düsen, für den aufwärtsgerichteten Wasservorhang

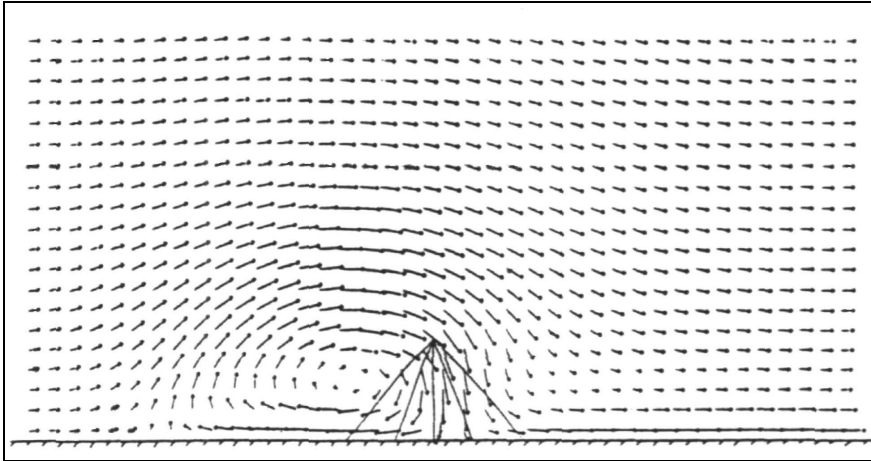


### **9.5 Absorption im Wasservorhang**

Die Stoffübertragung findet statt, wenn das Chlor in den Wasservorhang eingemischt wird. Die Intensität der Stoffübertragung hängt, wie in den vorangehenden Kapiteln beschrieben, entscheidend von der Chlorkonzentration, der Tropfengröße, der Kontaktzeit und strömungstechnischen Größen, z.B. der Reynolds-Zahl, ab. Bei der Chemisorption wird mit geringen Chlorkonzentrationen der Gasphasenwiderstand die für den Stoffübergang limitierende Größe. Das Potential der chemischen Umwandlung des Chlors mit den Zusätzen wird aus diesem Grunde nicht erreicht (vgl. Kapitel 8.5.3). Für die Stoffübertragung ist es demzufolge relevant, welche Gestalt die Wolke beim Eintritt in den Wasservorhang angenommen hat und mit welcher Sprührichtung der Wasservorhang betrieben wird.

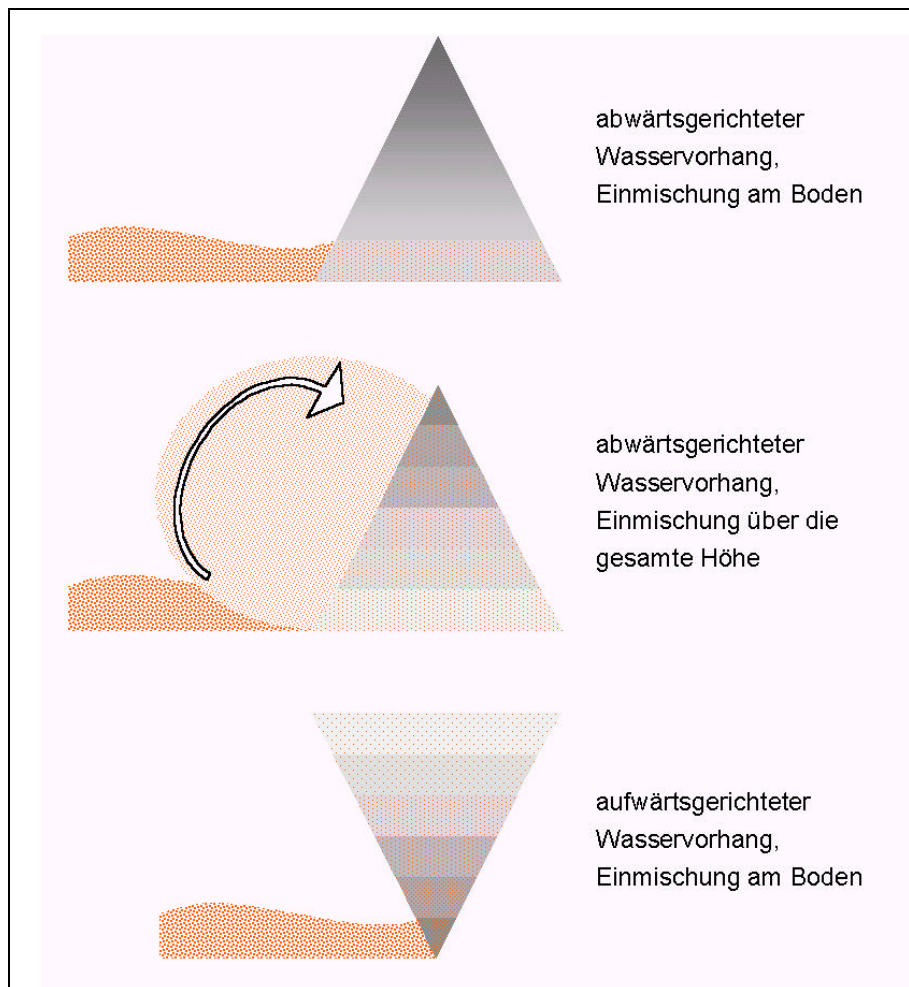
Da Chlor ein schweres Gas ist, breitet es sich am Boden aus. Gelangt es in dieser Form in den abwärtsgerichteten Wasservorhang, findet der Kontakt und somit die Stoffübertragung nur im unteren Bereich statt. Die Konzentration des Chlors ist hier vergleichsweise hoch, die Kontaktzeit jedoch gering. Beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang liegt eine wesentlich längere Kontaktzeit vor, da das Chlor nach der Einmischung im unteren Bereich über die gesamte Sprühhöhe mittransportiert wird. Außerdem besteht während der anschließenden Abwärtsbewegung der Tropfen Kontakt zwischen den Tropfen und dem eingemischten Chlor.

Durch die vom abwärtsgerichteten Wasservorhang erzeugte Turbulenz in der Gasphase wird die Wolke an der Luvseite schon vor Erreichen des Wasservorhanges aufgewirbelt (*Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986, S.6-3f*). Verdeutlicht ist dieser Vorgang in Bild 9.6. Durch die Aufwirbelung kommt es auch im oberen Bereich des Wasservorhangs zur Einmischung von Chlor; die Konzentration ist geringer, aber die Kontaktzeit länger. Beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang ergibt sich durch Berücksichtigung der erzeugten Gasphasenturbulenz keine veränderte Konstellation.



**Bild 9.6:** Strömungslinien für einen planaren Wasservorhang, nach Modellrechnungen von *Weinacht und Buchlin (1982)*, für eine Windgeschwindigkeit von 2m/s (aus *Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986, S.10-7*)

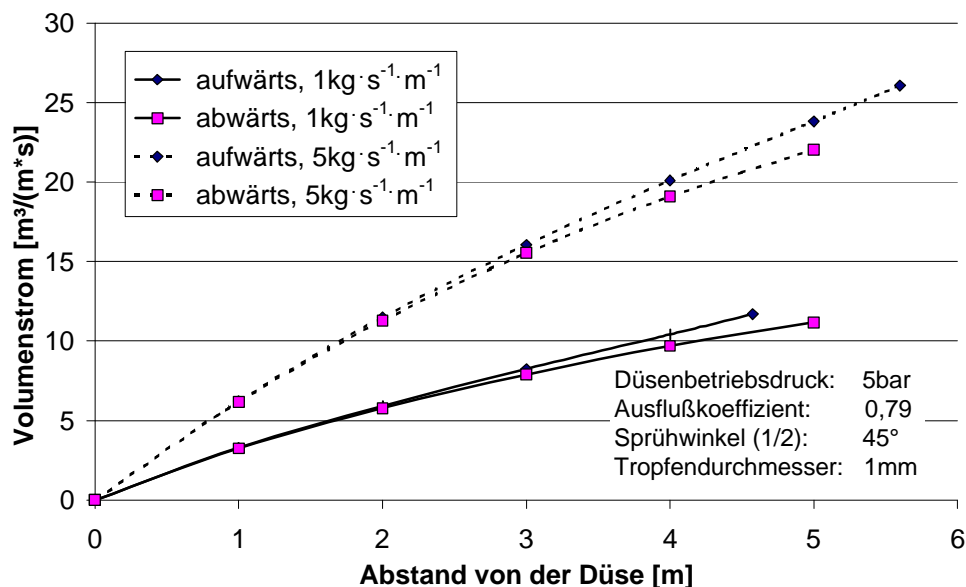
Die folgenden Skizzen (vgl. Bild 9.7) verdeutlichen die einzelnen Vorgänge bei der Einmischung.



**Bild 9.7:** Graphische Darstellung der drei verschiedenen Formen des Einmischvorganges der Chlorwolke in den Wasservorhang

Zur quantitativen Abschätzung der Stoffübertragung im Wasservorhang soll von einer bilanziellen Situation ausgegangen werden: der freigesetzte Volumenstrom Chlor wird auf den eingemischten Volumenstrom des umgebenden Gases bezogen. Letzterer läßt sich mit dem Modell von *Heudorfer, Hartwig und Barth (1986)* berechnen.

Für die definierte Konfiguration A beträgt der längenbezogene eingemischte Gasvolumenstrom beim abwärtsgerichteten Wasservorhang über dessen gesamte Höhe  $11,2\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ . Beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang ist der Gasvolumenstrom mit  $11,7\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  etwas größer, da von einer vollständigen Impulsübertragung ausgegangen wird. Für Konfiguration B sind die Werte des Volumenstroms des eingemischten Gases mit  $22,0\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  für den abwärtsgerichteten und  $26,1\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  für den aufwärtsgerichteten Wasservorhang höher. Die Entwicklung des Volumenstromes des eingemischten Gases über der Fallhöhe ist für beide Sprühhrichtungen in Bild 9.8 gegeben.

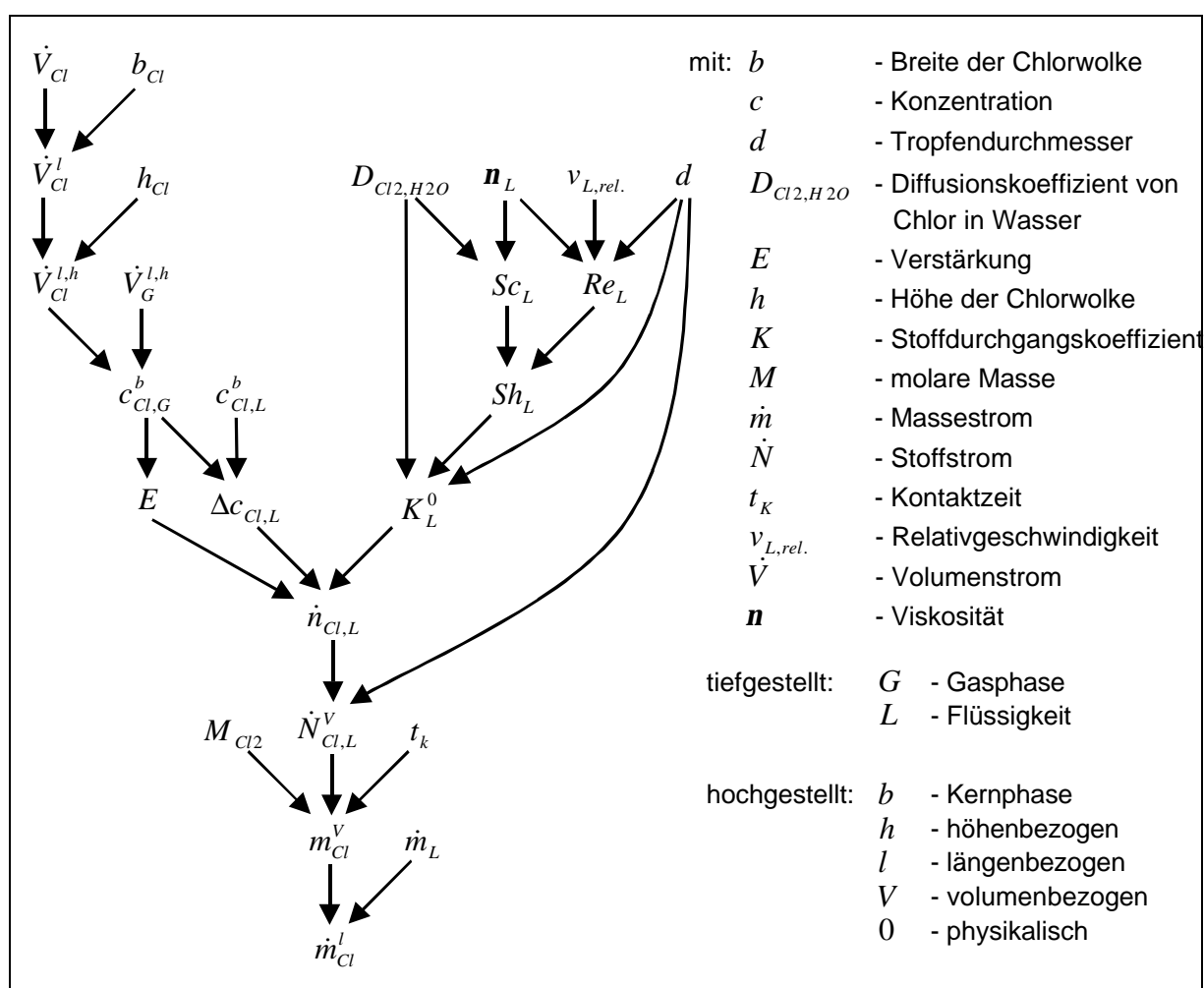


**Bild 9.8:** Volumenstrom des eingemischten Gases in Abhängigkeit vom Abstand von den Düsen für beide Sprühhrichtungen und beide Konfigurationen

### 9.5.1 Berechnungen für Konfiguration A

Im Folgenden sind die Berechnungen für Konfiguration A angeführt, wobei zwei Varianten für den abwärtsgerichteten Wasservorhang betrachtet werden. Den Berechnungsablauf stellt Bild 9.9 dar. Essentiell ist die Ermittlung der Stoffstromdichte ( $\dot{n}_{Cl,L}$ ) aus Chlorkonzentration, Verstärkung und Stoffdurchgangskoeffizient sowie die weitere Umrechnung zur tatsächlich absorbierten Menge an Chlor ( $m_{Cl}^V$ ).

Der Ablauf ist für die erste Berechnung detailliert beschrieben und zusätzlich tabellarisch dargestellt. Für alle weiteren Berechnungen wird sich auf die tabellarische Darstellung beschränkt, da der Ablauf im Detail weitgehend identisch ist.



**Bild 9.9:** Schema für den Ablauf der Absorptionsberechnungen

### 9.5.1.1 Einmischung des Chlors am Boden beim abwärtsgerichteten Wasservorhang

Für den Fall, daß die Chlorwolke nicht vor dem Wasservorhang aufgewirbelt wird, soll für das Chlor eine effektive Höhe von 1m im Wasservorhang vorliegen. Der freigesetzte Volumenstrom des Chlors von  $333\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  verteilt sich gleichmäßig auf die Breite von 10m (bzw. Länge, wenn man von der Achse des Wasservorhangs ausgeht) und ergibt einen längenbezogenen Volumenstrom von:

$$\dot{V}_{Cl}^l = \frac{\dot{V}_{Cl}}{b_{Cl}} = \frac{333\text{l}\cdot\text{s}^{-1}}{10\text{m}} = 0,0333\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}. \quad (9.5)$$

Die zusätzliche Berücksichtigung der Höhe ergibt:

$$\dot{V}_{Cl}^{l,h} = \frac{\dot{V}_{Cl}^l}{h_{Cl}} = \frac{333\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}}{1\text{m}} = 0,0333\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}. \quad (9.6)$$

Zur Bildung der Konzentration ist dieser Volumenstrom auf den längenbezogenen Volumenstrom des durch den Wasservorhang eingemischten Gases zu beziehen. Integrativ, auf dem untersten und somit letzten Meter Höhe beträgt er (vgl. Bild 9.8):

$$\dot{V}_G^{l,h} = \frac{\dot{V}_{Cl}^{l,h}}{h} = \frac{11,17\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}}{1\text{m}} = 11,17\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}. \quad (9.7)$$

Daraus ergibt sich für die Chlorkonzentration im Wasservorhang:

$$c_{Cl,G} = \frac{\dot{V}_{Cl}^{l,h}}{\dot{V}_G^{l,h}} = \frac{0,0333\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}}{11,17\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}} = 0,00298 = 0,298\%. \quad (9.8)$$

Für diese niedrige Konzentration stellt der Gasphasenwiderstand die limitierende Größe bei der Stoffübertragung dar. Die absorbierte Menge ist weitgehend unabhängig von der Wahl des Zusatzstoffes in der versprühten Lösung, unter der Bedingung, daß dieser eine schnelle Reaktion mit dem Chlor eingeht (vgl. Kapitel 8.5.3). Für die Tropfengrößenabhängigkeit wird die theoretisch abgeleitete Beziehung verwendet ( $\dot{N} \sim d^{-3/2}$ , vgl. Kapitel 8.5.2). Zur Ermittlung des Stoffdurchgangskoeffizienten kann deshalb ein gewöhnlicher Sherwood-Ansatz zur Anwendung kommen (*Ranz und Marshall, 1952*):

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}. \quad (9.9)$$

Unter Berücksichtigung der mittleren Relativgeschwindigkeit der Tropfen im unteren Bereich des Wasservorhanges:

$$v_{L,rel.} = v_L - v_G = 6,16\text{m}\cdot\text{s}^{-1}, \quad (9.10)$$

der Tropfengröße ( $d = 1\text{mm}$ ) und der kinematischen Viskosität des Wassers ergibt sich für die Reynolds-Zahl:

$$\text{Re}_L = \frac{v_{L,rel.} \cdot d}{\mathbf{n}_L} = \frac{6,16\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,001\text{m}}{1,03 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 6008. \quad (9.11)$$

Die mittlere Relativgeschwindigkeit resultiert aus der Geschwindigkeitsdifferenz von Tropfen und eingemischtem Gas.

Die Schmidt-Zahl kann in der Flüssigphase als unabhängig von der Chlorkonzentration angesehen werden:

$$Sc_L = \frac{\mathbf{n}_L}{D_{Cl_2,H_2O}} = \frac{1,03 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 683. \quad (9.12)$$

Somit läßt sich die Sherwood-Zahl gemäß:

$$Sh_L = 2 + 0,6 \cdot 6008^{0,5} \cdot 683^{0,33} \approx 412 \quad (9.13)$$

berechnen und über diese der Stoffdurchgangskoeffizient für die physikalische Absorption:

$$K_L^0 = \frac{Sh_L \cdot D_{Cl_2,H_2O}}{d} = \frac{412 \cdot 1,5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{0,001\text{m}} = 6,175 \cdot 10^{-4} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (9.14)$$

Das treibende Konzentrationsgefälle des Chlors im Tropfen kann über das Henry'sche Gesetz aus der Chlorkonzentration in der Gasphase gemäß Gleichung (5.7) ermittelt werden:

$$\Delta c_{Cl,L} = \frac{c_{Cl,G}^b}{H_{Cl} \cdot 100\%} \cdot c_{H_2O} - c_{Cl,L}^b = \left( \frac{0,298\%}{530 \cdot 100\%} \cdot 55556 - 0 \right) \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0,313 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}. \quad (9.15)$$

Der Verstärkungsfaktor  $E$  fließt in diesem Konzentrationsbereich gemäß Kapitel 8.5.3 unabhängig vom Zusatzstoff mit einem Wert von 70 in die Berechnung der Stoffstromdichte ein:

$$\dot{n}_{Cl,L} = K_L^0 \cdot \Delta c_{Cl,L} \cdot E = 6,175 \cdot 10^{-4} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,313 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 70 = 0,0135 \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}. \quad (9.16)$$

Aus der Stoffstromdichte kann der volumenbezogene Stoffstrom erhalten werden:

$$\dot{N}_{Cl,L}^V = \frac{\dot{n}_{Cl,L} \cdot 6}{d} = \frac{0,0135 \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 6}{0,001\text{m}} = 81,1 \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}. \quad (9.17)$$

Mit Hilfe des EDV-Algorithmus für die Tropfenbewegung (vgl. Bild 9.3) wurde die Kontaktzeit  $t_k$  ermittelt. Bezieht man diese in die Berechnung ein, ergibt sich die absorbierte Menge pro Volumen Lösemittel:

$$m_{Cl}^V = \dot{N}_{Cl,L}^V \cdot t_k \cdot M_{Cl_2} = 81,1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,129 \text{ s} \cdot 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 741 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}. \quad (9.18)$$

Im Wasservorhang wird pro Sekunde und Meter 1 Liter Wasser versprüht, das entsprechend Gleichung (9.18) 0,741g Chlor aufnimmt. Bezogen auf die gesamte Breite der Chlorwolke ( $b_{Cl} = 10\text{m}$ ) ergeben sich 7,41g von den Tropfen absorbiertes Chlor. Dies entspricht einem Chlorvolumen in der Gasphase von 2,45l. Die absorbierte Menge kann vernachlässigt werden, da sie nur 0,74% des freigesetzten Stoffstromes beträgt. Ursachen dafür sind die niedrige Chlorkonzentration und die kurze Kontaktzeit.

In Tabelle 9.5 ist die Berechnung noch einmal zusammenfassend dargestellt.

### 9.5.1.2 Einmischung des Chlors über die gesamte Höhe beim abwärtsgerichteten Wasservorhang

Für den Fall der durch den Wasservorhang aufgewirbelten Chlorwolke gilt die Annahme, daß das Chlor gleichmäßig über die gesamte Höhe des Wasservorhangs eingemischt wird. Daraus ergibt sich ein fünffach größeres Volumen der Chlorwolke und somit eine geringere Konzentration des Chlors in der Gasphase als im zuvor beschriebenen Fall.

Die Vorgehensweise bei der Berechnung ist analog Kapitel 9.5.1.1, nur daß numerisch die Absorption in verschiedenen Höhen des Wasservorhangs ermittelt und nach jedem Meter Fallhöhe der Tropfen ein Wert für die absorbierte Menge berechnet wird. Diese Einteilung in Höhensegmente wird vorgenommen, da die Einmischung des Chlors über die gesamte Höhe erfolgt und deshalb sehr unterschiedliche Relativgeschwindigkeiten und Kontaktzeiten vorhanden sind. Im oberen Bereich ist die Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und eingemischtem Gas aufgrund der hohen Tropfengeschwindigkeit vergleichsweise hoch. Dies verstärkt die Konvektion und demzufolge die absorbierte Menge. Für das im oberen Bereich eingemischte Chlor kommt es zu längeren Kontaktzeiten mit den Tropfen im Wasservorhang, was ebenfalls zur Erhöhung der Absorption führt.

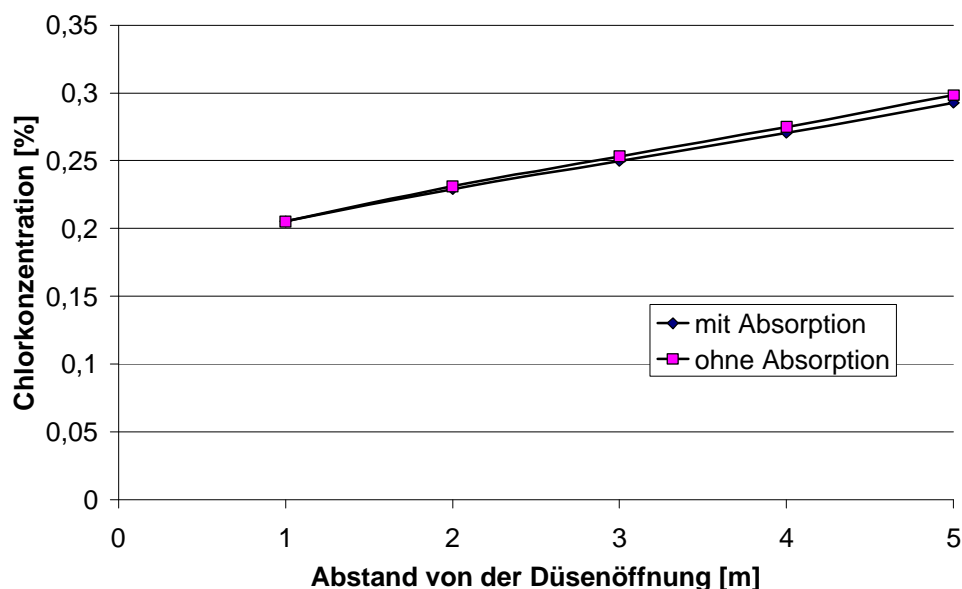
Die Relativgeschwindigkeiten und Kontaktzeiten der jeweiligen Höhenbereiche ergeben sich aus den entsprechenden Berechnungen der Tropfenbewegung (vgl. Bilder 9.2 und 9.3).

**Tabelle 9.5:** Berechnung der Absorption im Wasservorhang für eine bodennahe Schwergaswolke, für einen abwärtsgerichteten Wasservorhang (Flüssigkeitsdurchsatz  $1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Parameter des Wasservorhangs		
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	1 [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
Betriebsdruck	$p$	5 [bar]
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79 [-]
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	5 [m]
Sprühwinkel (1/2)	$\alpha$	45 [°]
Sprührichtung		abwärts
Tropfengröße	$d$	0,001 [m]
Parameter der Freisetzungquelle		
Freisetzungsmassenstrom Chlor	$\dot{m}_{Cl}$	1 [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Freisetzungsvolumenstrom Chlor	$\dot{V}_{Cl}$	333,3 [ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Konfiguration der Chlorwolke am Wasservorhang		
Breite der Chlorwolke	$b_{Cl}$	10 [m]
Höhe der Chlorwolke	$h_{Cl}$	1 [m]
Volumenstrom der Chlorwolke pro Länge	$\dot{V}_{Cl}^l$	0,0333 [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
längenbezogener Volumenstrom der Chlorwolke, verteilt auf die Höhe	$\dot{V}_{Cl}^{l,h}$	0,0333 [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
Absorption im Wasservorhang		
Volumenstrom, eingemischtes Gas	$\dot{V}_G^l$	11,17 [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
Konzentration des Chlors im Gas	$c_{Cl,G}$	0,2984 [%]
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	0,3128 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	6,16 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Reynolds-Zahl	$Re_L$	6008 [-]
Schmidt-Zahl	$Sc_L$	683 [-]
Faktor für Sherwood-Ansatz	$b$	0,60 [-]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	411,6 [-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	6,175E-4 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	70 [-]
Stoffdurchgangskoeffizient (chemisch)	$K_L$	4,322E-2 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Kontaktzeit	$t_K$	0,129 [s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	1,352E-2 [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
volumenbezogener Stoffstrom	$\dot{N}_{Cl,L}^v$	8,112E+1 [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
volumenbezogene absorbierte Menge	$m_{Cl,L}^v$	7,413E+2 [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
längenbezogener abs. Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}^l$	7,413E-1 [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
gesamter absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl,ges.}$	7,413 [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Volumenstrom, absorbiert	$\dot{V}_{Cl,ges.}$	2,446 [ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
in der Gasphase verbleibendes Chlor	$\dot{m}_{Cl,G}$	992,59 [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]



Durch die Aufteilung in Höhensegmente kann die höhenabhängige Konzentrationsverteilung des Chlors im Wasservorhang bei der Berechnung berücksichtigt werden (vgl. Bild 9.10). Vernachlässigt man die Absorption, ergibt sich die Chlorkonzentration, wenn der Chlorvolumenstrom auf den gesamten Volumenstrom des durch den Wasservorhang eingemischten Gases bezogen wird. Die Werte beider Volumenströme sind integrativ zu betrachten, in Abhängigkeit vom Abstand von den Düsenöffnungen. Tatsächlich fällt die Konzentration geringer aus, da ein Teil des Chlors absorbiert wird und somit in tieferen Bereichen nicht mehr in der Gasphase vorhanden ist.



**Bild 9.10:** berechnete höhenabhängige Konzentrationsverteilung des Chlors im abwärtsgerichteten Wasservorhang mit und ohne Berücksichtigung der Absorption bei Einmischung des Chlors über die gesamte Höhe, für Konfiguration A

Die Berechnung der Absorption lässt sich mittels Tabelle 9.6 nachvollziehen. Insgesamt werden jede Sekunde 26,6g Chlor absorbiert, was einem Chlorvolumen in der Gasphase von 8,77l entspricht. Das ist wesentlich mehr als in Kapitel 9.5.1.1, aber bezogen auf den Freisetzungsmassenstrom von 1kg Chlor je Sekunde entspricht es nur 2,66%.

**Tabelle 9.6:** Berechnung der Absorption im Wasservorhang für eine aufgewirbelte Schwergaswolke, für einen abwärtsgerichteten Wasservorhang (Flüssigkeitsdurchsatz  $1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

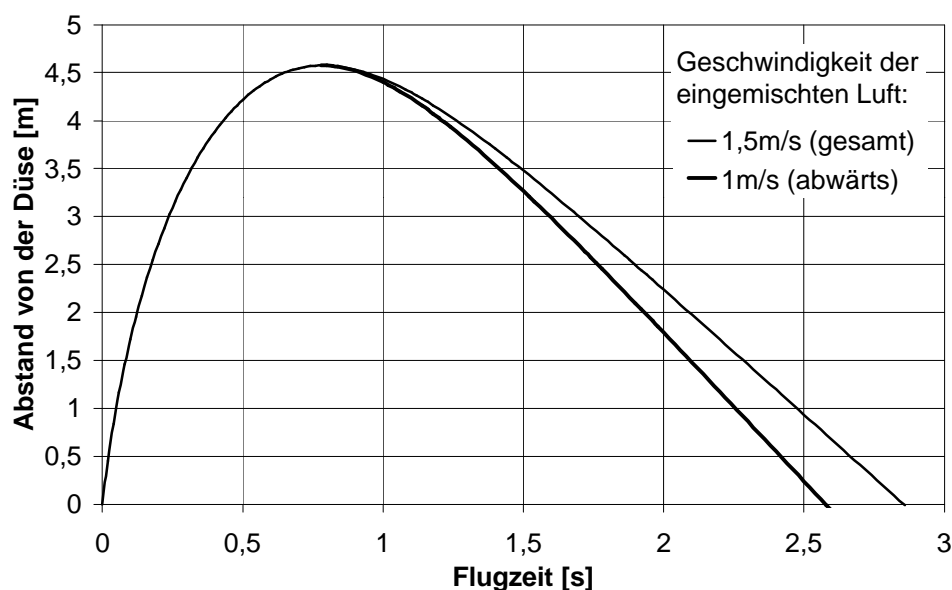
Parameter des Wasservorhangs							
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	1	[ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]				
Betriebsdruck	$p$	5	[bar]				
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79	[-]				
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	5	[m]				
Sprühwinkel (1/2)	$\alpha$	45	[°]				
Sprührichtung		abwärts					
Tropfengröße	$d$	0,001	[m]				
Parameter der Freisetzungsquelle							
Freisetzungsmassenstrom Chlor	$\dot{m}_{Cl}$	1	[ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				
Freisetzungsvolumenstrom Chlor	$\dot{V}_{Cl}$	333,3	[ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				
Konfiguration der Chlorwolke am Wasservorhang							
Höhe im Wasservorhang	$h$	5	4	3	2	1	[m]
Breite der Chlorwolke	$b_{Cl}$	10	[m]				
Höhe der Chlorwolke	$h_{Cl}$	5	[m]				
längenbezog. Volumenstrom des Chlors	$\dot{V}_{Cl}^l$	0,0333	[ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]				
verteilt auf die Höhe (differentiell)	$\dot{V}_{Cl}^{l,h}$	0,00667	0,00667	0,00667	0,00667	0,00667	[ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
hinzukommende Menge (differentiell)	$\dot{m}_{Cl,diff.}^{l,h}$	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
gesamt vorhandene Menge	$\dot{m}_{Cl}^{l,h}$	20,00	39,67	59,24	78,70	98,07	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
Absorption im Wasservorhang							
Volumenstrom, eingemischtes Gas	$\dot{V}_G^l$	3,25	5,77	7,9	9,7	11,17	[ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
Konzentration des im Höhenbereich hinzukommenden Teil des Chlors	$c_{Cl,G}$	0,2051	0,2646	0,3130	0,3704	0,4535	[%]
Konzentration des Chlors	$c_{Cl,G}$	0,2051	0,2292	0,2499	0,2705	0,2927	[%]
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	0,2150	0,2402	0,2620	0,2835	0,3068	[ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	19,88	13,52	9,60	7,44	6,16	[ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Reynolds-Zahl	$Re_L$	19398	13191	9369	7260	6008	[-]
Schmidt-Zahl	$Sc_L$	683	683	683	683	683	[-]
Faktor für Sherwood-Ansatz	$b$	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	[-]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	738,1	609,0	513,5	452,3	411,6	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	1,107E-3	9,135E-4	7,703E-4	6,784E-4	6,175E-4	[ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	70	70	70	70	70	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (chemisch)	$K_L$	7,750E-2	6,394E-2	5,392E-2	4,749E-2	4,322E-2	[ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Kontaktzeit	$t_K$	0,047	0,066	0,089	0,111	0,129	[s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	1,666E-2	1,536E-2	1,413E-2	1,346E-2	1,326E-2	[ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
volumenbezogener Stoffstrom	$\dot{N}_{Cl,L}^v$	9,998E+1	9,216E+1	8,477E+1	8,078E+1	7,956E+1	[ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
volumenbezogene absorbierte Menge	$m_{Cl,L}^v$	3,300E+2	4,321E+2	5,364E+2	6,335E+2	7,270E+2	[ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
längenbezogener abs. Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}^l$	3,300E-1	4,321E-1	5,364E-1	6,335E-1	7,270E-1	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
höhenbezogener absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}$	3,300	4,321	5,364	6,335	7,270	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
gesamter absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl,ges.}$	26,590	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				
gesamter absorbiertes Volumenstrom	$\dot{V}_{Cl,ges.}$	8,775	[ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				
in der Gasphase verbleibendes Chlor	$\dot{m}_{Cl,G}$	973,41	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				

### 9.5.1.3 Einmischung des Chlors am Boden beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang

Der Vorteil beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang besteht darin, daß das gesamte Chlor eine relativ lange Kontaktzeit mit den Tropfen des Wasservorhanges besitzt (vgl. Bild 9.5), weil es im unteren Bereich eingemischt und dann im Wasservorhang nach oben transportiert wird. Zusätzlich ist noch die Absorption auf dem Weg der Tropfen nach unten zu betrachten. Während dieser Abwärtsbewegung treten die Tropfen in Abhängigkeit des Sprühwinkels in verschiedenen Höhen aus dem Wasserschleier aus. Dort haben sie zu beiden Seiten des Wasservorhanges Kontakt mit chlorhaltiger Atmosphäre, aber unter anderen Randbedingungen. Aus diesem Grunde sind verschiedenen Annahmen zu treffen, um die Absorption während der Abwärtsbewegung nicht zu überschätzen:

1. Berücksichtigung der geringen Chlorkonzentration, die für den oberen Bereich des Wasservorhangs ermittelt wird, für die gesamte Abwärtsbewegung,
2. reduzierte Geschwindigkeit des aufwärtsströmenden Gases.

Die Geschwindigkeit des aufwärtsströmenden Gases wird für die Abwärtsbewegung der Tropfen mit  $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  berücksichtigt (vgl. Bild 9.11). Die Kontaktzeit verringert sich durch diesen Effekt, da die Absolutgeschwindigkeit der Tropfen größer ist (die Kurve mit der reduzierten Gasgeschwindigkeit verläuft steiler).



**Bild 9.11:** Modifizierte Flugzeit der Tropfen im Wasservorhang in Abhängigkeit vom vertikalen Abstand von den Düsen, für den aufwärtsgerichteten Wasservorhang und einen Flüssigkeitsdurchsatz von  $1\text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$  (berücksichtigte Gasgeschwindigkeit abwärts:  $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Für beide Flugrichtungen der Tropfen sind die Berechnungen der Chlorabsorption getrennt durchgeführt. Bei der Aufwärtsbewegung wird entsprechend Kapitel 9.5.1.2 numerisch über die verschiedenen Höhenbereiche gerechnet. Die Chlorkonzentration verringert sich, wegen der zunehmenden Lufteinmischung, mit steigender Höhe. Außerdem nimmt die Konvektion ab, weil die Tropfen mit steigender Höhe langsamer werden. Die Berechnung ist in Tabelle 9.7 dargestellt.

Bei der Abwärtsbewegung nimmt die Konvektion von oben nach unten zu, da die Tropfen bei ihrem Fall beschleunigt werden. Die Chlorkonzentration läßt sich, wie zuvor definiert, als konstant betrachten. Die entsprechende Berechnung ist in Tabelle 9.8 angegeben.

Durch die höhere Kontaktzeit wird mit fast 120g bzw. 39,6l beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang jede Sekunde deutlich mehr Chlor absorbiert, als bei den beiden für den abwärtsgerichteten Wasservorhang betrachteten Berechnungen. Dies entspricht 12% des freigesetzten Chlors.

Mit der 0,1molaren Natriumhydroxidlösung kann diese Menge nicht absorbiert werden, da deren Aufnahmekapazität bei  $35,5\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  Chlor liegt (vgl. Tabelle 9.2). Die beiden anderen Lösungsmittel sind geeignet.

**Tabelle 9.7:** Berechnung der Absorption im aufwärtsgerichteten Wasservorhang, Aufwärtsbewegung (Flüssigkeitsdurchsatz  $1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Parameter des Wasservorhangs							
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	1	[ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]				
Betriebsdruck	$p$	5	[bar]				
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79	[-]				
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	4,567	[m]				
Sprühwinkel (1/2)	$\alpha$	45	[°]				
Sprührichtung		aufwärts					
Tropfengröße	$d$	0,001	[m]				
Parameter der Freisetzungquelle							
Freisetzungsmassenstrom Chlor	$\dot{m}_{Cl}$	1	[ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				
Freisetzungsvolumenstrom Chlor	$\dot{V}_{Cl}$	333,3	[ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				
Konfiguration der Chlorwolke am Wasservorhang							
Höhe im Wasservorhang	$h$	1	2	3	4	4,576	[m]
Breite der Chlorwolke	$b_{Cl}$	10	[m]				
Höhe der Chlorwolke	$h_{Cl}$	1	[m]				
längenbezog. Volumenstrom des Chlors	$\dot{V}_{Cl}^l$	0,0333	[ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]				
verteilt auf die Höhe (differentiell)	$\dot{V}_{Cl}^{l,h}$	0,0333	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	[ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
hinzukommende Menge (differentiell)	$\dot{m}_{Cl,diff.}^{l,h}$	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
gesamt vorhandene Menge	$\dot{m}_{Cl}^{l,h}$	100,00	98,30	97,22	96,29	95,39	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
Absorption im Wasservorhang							
Volumenstrom, eingemischtes Gas	$\dot{V}_G^l$	3,29	5,91	8,25	10,42	11,69	[ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
Konzentration des im Höhenbereich hinzukommenden Teil des Chlors	$c_{Cl,G}^h$	1,0132	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	[%]
Konzentration des Chlors	$c_{Cl,G}$	1,0132	0,5544	0,3928	0,3080	0,2719	[%]
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	1,0620	0,5812	0,4117	0,3229	0,2851	[ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	18,24	12,61	7,40	3,58	0,11	[ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Reynolds-Zahl	$Re_L$	17794	12301	7218	3492	107	[-]
Schmidt-Zahl	$Sc_L$	683	683	683	683	683	[-]
Faktor für Sherwood-Ansatz	$b$	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	[-]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	707,0	588,1	451,0	314,3	56,6	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	1,060E-3	8,822E-4	6,765E-4	4,715E-4	8,496E-5	[ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	70	70	70	70	70	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (chemisch)	$K_L$	7,423E-2	6,176E-2	4,735E-2	3,300E-2	5,947E-3	[ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Kontaktzeit	$t_k$	0,051	0,071	0,112	0,197	0,358	[s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	7,884E-2	3,589E-2	1,950E-2	1,066E-2	1,695E-3	[ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
volumenbezogener Stoffstrom	$\dot{N}_{Cl,L}^v$	4,730E+2	2,153E+2	1,170E+2	6,393E+1	1,017E+1	[ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
volumenbezogene absorbierte Menge	$m_{Cl,L}^v$	1,699E+3	1,082E+3	9,321E+2	8,924E+2	2,581E+2	[ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
längenbezogener abs. Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}^l$	1,699E+0	1,082E+0	9,321E-1	8,924E-1	2,581E-1	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
höhenbezogener absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}$	16,990	10,821	9,321	8,924	2,581	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
abs. Massenstrom, Aufwärtsbewegung	$\dot{m}_{Cl,auf}$	48,637	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				
abs. Volumenstrom, Aufwärtsbewegung	$\dot{V}_{Cl,auf}$	16,211	[ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				
in der Gasphase verbleibendes Chlor	$\dot{m}_{Cl,G}$	951,36	[ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]				

**Tabelle 9.8:** Berechnung der Absorption im aufwärtsgerichteten Wasservorhang, Abwärtsbewegung (Flüssigkeitsdurchsatz  $1\text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Parameter des Wasservorhangs							
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	1	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]				
Betriebsdruck	$p$	5	[bar]				
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79	[-]				
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	4,576	[m]				
Sprühwinkel (1/2)	$\alpha$	45	[°]				
Sprührichtung		aufwärts					
Tropfengröße	$d$	0,001	[m]				
Parameter der Freisetzungquelle							
Freisetzungsmassenstrom Chlor	$\dot{m}_{Cl}$	1	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
Freisetzungsvolumenstrom Chlor	$\dot{V}_{Cl}$	333,3	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
Konfiguration der Chlorwolke am Wasservorhang							
Höhe im Wasservorhang	$h$	4,576	4	3	2	1	[m]
Breite der Chlorwolke	$b_{Cl}$	10	[m]				
Höhe der Chlorwolke	$h_{Cl}$	5	[m]				
längenbezog. Volumenstrom des Chlors	$\dot{V}_{Cl}^l$	0,0317	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]				
verteilt auf die Höhe (differentiell)	$\dot{V}_{Cl}^{l,h}$	0,0063	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]				
Absorption im Wasservorhang							
Konzentration des Chlors	$c_{Cl,G}$	0,2712	[%]				
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	0,2843	[ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]				
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	2,34	3,63	3,97	4,08	4,12	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Reynolds-Zahl	$Re_L$	2280	3538	3878	3981	4016	[-]
Schmidt-Zahl	$Sc_L$	683	683	683	683	683	[-]
Faktor für Sherwood-Ansatz	$b$	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	[-]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	254,3	316,3	331,1	335,4	336,9	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	3,815E-4	4,745E-4	4,966E-4	5,032E-4	5,054E-4	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	70	70	70	70	70	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (chemisch)	$K_L$	2,670E-2	3,321E-2	3,477E-2	3,522E-2	3,538E-2	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Kontaktzeit	$t_K$	0,431	0,381	0,336	0,325	0,321	[s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	7,592E-3	9,442E-3	9,883E-3	1,001E-2	1,006E-2	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
volumenbezogener Stoffstrom	$\dot{N}_{Cl,L}^v$	4,555E+1	5,665E+1	5,930E+1	6,008E+1	6,034E+1	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
volumenbezogene absorbierte Menge	$m_{Cl,L}^v$	1,392E+3	1,530E+3	1,413E+3	1,383E+3	1,373E+3	[ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
längenbezogener abs. Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}^l$	1,392E+0	1,530E+0	1,413E+0	1,383E+0	1,373E+0	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
höhenbezogener absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}$	13,916	15,296	14,133	13,828	13,728	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
abs. Massenstrom, Abwärtsbewegung	$\dot{m}_{Cl,ab}$	70,901	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
abs. Volumenstrom, Abwärtsbewegung	$\dot{V}_{Cl,ab}$	23,397	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
gesamter absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl,ges.}$	119,538	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
gesamter absorbiertes Volumenstrom	$\dot{V}_{Cl,ges.}$	39,608	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
in der Gasphase verbleibendes Chlor	$\dot{m}_{Cl,G}$	880,46	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				

## 9.5.2 Konfiguration B

Es werden Berechnungen identisch zu denen von Konfiguration A durchgeführt. Auf eine detaillierte Beschreibung wird deshalb verzichtet. Für die einzelnen Berechnungen der Konfiguration B sollte die Absorption, aufgrund der größeren versprühten Wassermenge, einen stärkeren Einfluß besitzen.

### 9.5.2.1 Einmischung des Chlors am Boden beim abwärtsgerichteten Wasservorhang

Im Wasservorhang werden pro Sekunde und Meter 5 Liter Lösung versprüht, die 1,56g Chlor aufnehmen. Bezogen auf die gesamte Breite der Chlorwolke ( $b_{Cl} = 10\text{m}$ ) ergeben sich 15,6g von den Tropfen absorbiertes Chlor. Dies entspricht einem Chlorvolumen in der Gasphase von 5,15l. Die absorbierte Menge beträgt 1,56% des freigesetzten Stoffstromes. Die Berechnung kann mit Hilfe von Tabelle 9.9 nachvollzogen werden.

### 9.5.2.2 Einmischung des Chlors über die gesamte Höhe beim abwärtsgerichteten Wasservorhang

Auch für diese Konfiguration ist die absorbierte Menge bei Einmischung über die gesamte Höhe größer, als bei Einmischung im Bodenbereich. Jede Sekunde werden vom Wasservorhang 58,2g bzw. 19,2l Chlor absorbiert. 5,8% des freigesetzten Chlors werden durch die Absorption gebunden. Die entsprechende Berechnung ist in Tabelle 9.10 wiedergegeben.

**Tabelle 9.9:** Berechnung der Absorption im Wasservorhang für eine bodennahe Schwergaswolke, für einen abwärtsgerichteten Wasservorhang (Flüssigkeitsdurchsatz  $5 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Parameter des Wasservorhangs		
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	5 [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
Betriebsdruck	$p$	5 [bar]
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79 [-]
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	5 [m]
Sprühwinkel (1/2)	$\alpha$	45 [°]
Sprührichtung		abwärts
Tropfengröße	$d$	0,001 [m]
Parameter der Freisetzungsquelle		
Freisetzungsmassenstrom Chlor	$\dot{m}_{Cl}$	1 [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Freisetzungsvolumenstrom Chlor	$\dot{V}_{Cl}$	333,3 [ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Konfiguration der Chlorwolke am Wasservorhang		
Breite der Chlorwolke	$b_{Cl}$	10 [m]
Höhe der Chlorwolke	$h_{Cl}$	1 [m]
Volumenstrom der Chlorwolke pro Länge	$\dot{V}_{Cl}^l$	0,0333 [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
längenbezogener Volumenstrom der Chlorwolke, verteilt auf die Höhe	$\dot{V}_{Cl}^{l,h}$	0,0333 [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
Absorption im Wasservorhang		
Volumenstrom, eingemischtes Gas	$\dot{V}_G^l$	22,04 [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
Konzentration des Chlors im Gas	$c_{Cl,G}$	0,1512 [%]
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	0,1585 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	6,51 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Reynolds-Zahl	$Re_L$	6348 [-]
Schmidt-Zahl	$Sc_L$	683 [-]
Faktor für Sherwood-Ansatz	$b$	0,60 [-]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	423,1 [-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	6,346E-4 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	70 [-]
Stoffdurchgangskoeffizient (chemisch)	$K_L$	4,442E-2 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Kontaktzeit	$t_K$	0,104 [s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	7,042E-3 [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
volumenbezogener Stoffstrom	$\dot{N}_{Cl,L}^v$	4,225E+1 [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
volumenbezogene absorbierte Menge	$m_{Cl,L}^v$	3,119E+2 [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
längenbezogener abs. Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}^l$	1,559E+0 [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
gesamter absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl,ges.}$	15,59 [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Volumenstrom, absorbiert	$\dot{V}_{Cl,ges.}$	5,146 [ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
in der Gasphase verbleibendes Chlor	$\dot{m}_{Cl,G}$	984,41 [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

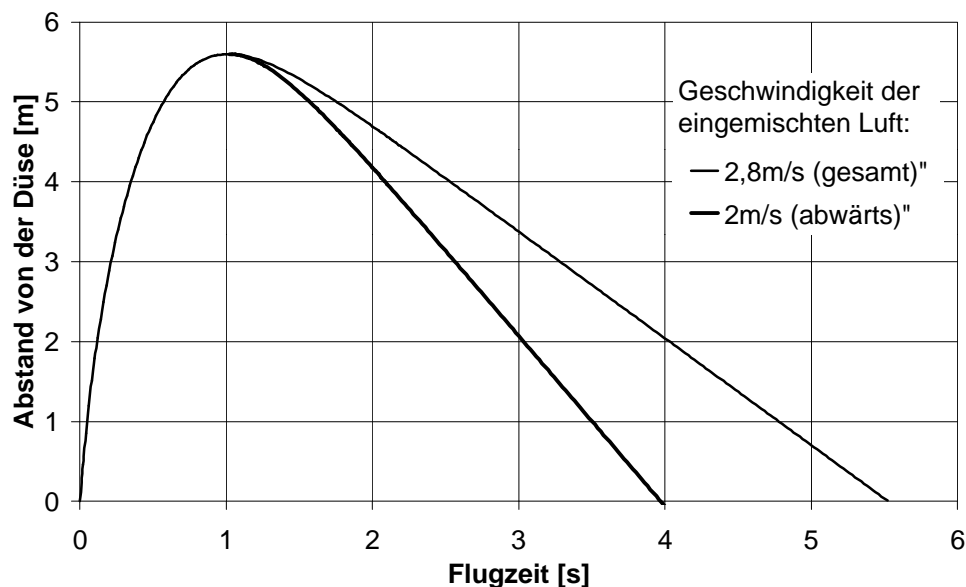


**Tabelle 9.10:** Berechnung der Absorption im Wasservorhang für eine aufgewirbelte Schwergaswolke, für einen abwärtsgerichteten Wasservorhang (Flüssigkeitsdurchsatz  $5\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Parameter des Wasservorhangs							
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	5	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]				
Betriebsdruck	$p$	5	[bar]				
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79	[-]				
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	5	[m]				
Sprühwinkel (1/2)	$a$	45	[°]				
Sprührichtung		abwärts					
Tropfengröße	$d$	0,001	[m]				
Parameter der Freisetzungsquelle							
Freisetzungsmassenstrom Chlor	$\dot{m}_{Cl}$	1	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
Freisetzungsvolumenstrom Chlor	$\dot{V}_{Cl}$	333,3	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
Konfiguration der Chlorwolke am Wasservorhang							
Höhe im Wasservorhang	$h$	5	4	3	2	1	[m]
Breite der Chlorwolke	$b_{Cl}$	10	[m]				
Höhe der Chlorwolke	$h_{Cl}$	5	[m]				
längenbezog. Volumenstrom des Chlors	$\dot{V}_{Cl}^l$	0,0333	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]				
verteilt auf die Höhe (differentiell)	$\dot{V}_{Cl}^{l,h}$	0,00667	0,00667	0,00667	0,00667	0,00667	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
hinzukommende Menge (differentiell)	$\dot{m}_{Cl,diff.}^{l,h}$	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
gesamt vorhandene Menge	$\dot{m}_{Cl}^{l,h}$	20,00	39,17	58,18	77,01	95,68	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
Absorption im Wasservorhang							
Volumenstrom, eingemischtes Gas	$\dot{V}_G^l$	6,18	11,27	15,54	19,1	22,04	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
Konzentration des im Höhenbereich hinzukommenden Teil des Chlors	$c_{Cl,G}^h$	0,1079	0,1310	0,1561	0,1873	0,2268	[%]
Konzentration des Chlors	$c_{Cl,G}$	0,1079	0,1159	0,1248	0,1344	0,1447	[%]
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^l$	0,1131	0,1214	0,1308	0,1409	0,1517	[ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	18,79	13,62	10,05	7,80	6,51	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Reynolds-Zahl	$Re_L$	18329	13293	9807	7609	6348	[-]
Schmidt-Zahl	$Sc_L$	683	683	683	683	683	[-]
Faktor für Sherwood-Ansatz	$b$	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	[-]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	717,5	611,3	525,4	463,0	423,1	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	1,076E-3	9,170E-4	7,880E-4	6,945E-4	6,346E-4	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	70	70	70	70	70	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (chemisch)	$K_L$	7,534E-2	6,419E-2	5,516E-2	4,861E-2	4,442E-2	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Kontaktzeit	$t_K$	0,046	0,060	0,076	0,092	0,104	[s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	8,519E-3	7,795E-3	7,216E-3	6,849E-3	6,738E-3	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
volumenbezogener Stoffstrom	$\dot{N}_{Cl,L}^v$	5,111E+1	4,677E+1	4,330E+1	4,109E+1	4,043E+1	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
volumenbezogene absorbierte Menge	$m_{Cl,L}^v$	1,656E+2	1,983E+2	2,334E+2	2,673E+2	2,984E+2	[ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
längenbezogener abs. Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}^l$	8,278E-1	9,914E-1	11,67E+0	1,337E+0	1,492E+0	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
höhenbezogener absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}$	8,278	9,914	11,67	13,37	14,92	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
gesamter absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl,ges.}$	58,15	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
gesamter absorbiertes Volumenstrom	$\dot{V}_{Cl,ges.}$	19,19	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				
in der Gasphase verbleibendes Chlor	$\dot{m}_{Cl,G}$	941,85	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				

### 9.5.2.3 Einmischung des Chlors am Boden beim aufwärtsgerichteten Wasservorhang

Es gelten die gleichen Überlegungen und Annahmen wie für Konfiguration A (vgl. Kapitel 9.5.1.3). Die reduzierte Gasgeschwindigkeit, die bei der Abwärtsbewegung der Tropfen Berücksichtigung findet, beträgt  $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dadurch verringert sich die Kontaktzeit von 5,5 auf etwa 4s (vgl. Bild 9.12).



**Bild 9.12:** Modifizierte Flugzeit der Tropfen im Wasservorhang in Abhängigkeit vom vertikalen Abstand von den Düsen, für den aufwärtsgerichteten Wasservorhang und einen Flüssigkeitsdurchsatz von  $5\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$  (berücksichtigte Gasgeschwindigkeit abwärts:  $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Die Berechnung der Absorption kann getrennt für die beiden Bewegungsrichtungen der Tropfen in den Tabellen 9.11 und 9.12 verfolgt werden. Die absorbierte Menge Chlor beträgt jede Sekunde  $390\text{g}$ , was einem Chlorvolumen in der Gasphase von etwa  $129\text{l}$  entspricht. Das ist mit Abstand das beste Ergebnis aller Berechnungen. Bezogen auf den Freisetzungsmassenstrom von  $1\text{kg}$  Chlor je Sekunde entspricht dies  $39\%$ .

Der gesamte absorbierte Massenstrom setzt sich zusammen aus  $142\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  für die Aufwärtsbewegung und  $248\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  für die Abwärtsbewegung.

Mit der  $0,1\text{molaren}$  Natriumhydroxidlösung kann der Absorptionsstrom nicht bewältigt werden, da deren Aufnahmekapazität bei  $178\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  Chlor liegt (vgl. Tabelle 9.2). Die beiden anderen Lösungsmittel sind geeignet.

**Tabelle 9.11:** Berechnung der Absorption im aufwärtsgerichteten Wasservorhang, Aufwärtsbewegung (Flüssigkeitsdurchsatz  $5\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ )

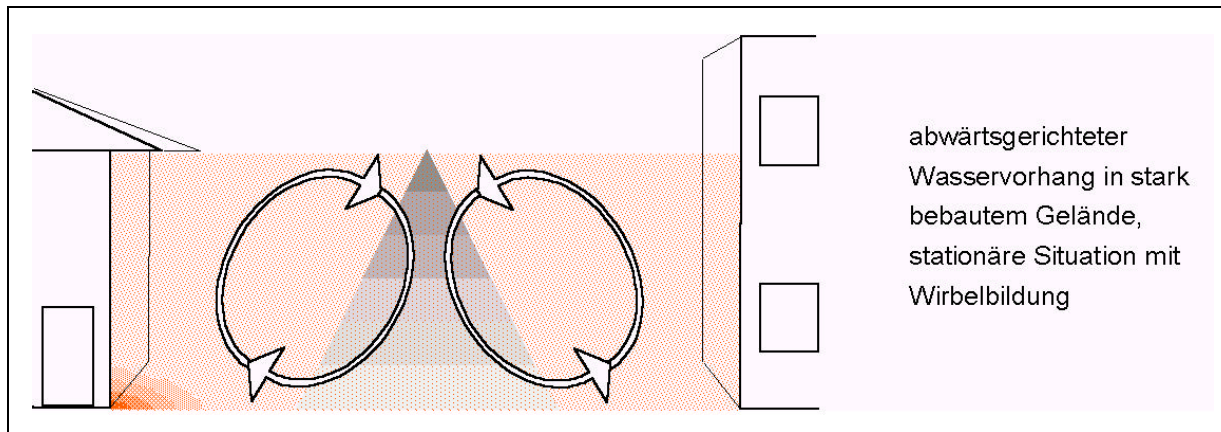
Parameter des Wasservorhangs								
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	5	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]					
Betriebsdruck	$p$	5	[bar]					
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79	[-]					
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	5,6	[m]					
Sprühwinkel (1/2)	$\alpha$	45	[°]					
Sprührichtung		aufwärts						
Tropfengröße	$d$	0,001	[m]					
Parameter der Freisetzungquelle								
Freisetzungsmassenstrom Chlor	$\dot{m}_{Cl}$	1	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
Freisetzungsvolumenstrom Chlor	$\dot{V}_{Cl}$	333,3	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
Konfiguration der Chlorwolke am Wasservorhang								
Höhe im Wasservorhang	$h$	1	2	3	4	5	5,6	[m]
Breite der Chlorwolke	$b_{Cl}$	10	[m]					
Höhe der Chlorwolke	$h_{Cl}$	1	[m]					
längenbezog. Volumenstrom des Chlors	$\dot{V}_{Cl}^l$	0,0333	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]					
verteilt auf die Höhe (differentiell)	$\dot{V}_{Cl}^{l,h}$	0,0333	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
hinzukommende Menge (differentiell)	$\dot{m}_{Cl,diff}^{l,h}$	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
gesamt vorhandene Menge	$\dot{m}_{Cl}^{l,h}$	100,00	95,72	93,21	91,21	89,51	88,09	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
Absorption im Wasservorhang								
Volumenstrom, eingemischtes Gas	$\dot{V}_G^l$	6,23	11,49	16,06	20,10	23,82	26,06	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
Konzentration des im Höhenbereich hinzukommenden Teil des Chlors	$c_{Cl,G}^h$	0,5350	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	[%]
Konzentration des Chlors	$c_{Cl,G}$	0,5350	0,2777	0,1935	0,1513	0,1253	0,1127	[%]
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	0,5608	0,2911	0,2028	0,1586	0,1313	0,1181	[ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel}$	17,40	12,18	7,51	4,57	1,70	1,41	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Reynolds-Zahl	$Re_L$	16976	11881	7331	4461	1660	1377	[-]
Schmidt-Zahl	$Sc_L$	683	683	683	683	683	683	[-]
Faktor für Sherwood-Ansatz	$b$	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	[-]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	690,6	578,0	454,5	355,0	217,3	198,1	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	1,04E-3	8,67E-4	6,82E-4	5,32E-4	3,26E-4	2,97E-4	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	70	70	70	70	70	70	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (chemisch)	$K_L$	7,25E-2	6,07E-2	4,77E-2	3,73E-2	2,28E-2	2,08E-2	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Kontaktzeit	$t_K$	0,050	0,067	0,097	0,136	0,222	0,432	[s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	4,07E-2	1,77E-2	9,68E-3	5,91E-3	3,00E-3	2,46E-3	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
volumenbezogener Stoffstrom	$\dot{N}_{Cl,L}^V$	2,44E+2	1,06E+2	5,81E+1	3,55E+1	1,80E+1	1,47E+1	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
volumenbezogene absorbierte Menge	$m_{Cl,L}^V$	8,56E+2	5,02E+2	3,99E+2	3,41E+2	2,83E+2	4,52E+2	[ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
längenbezogener abs. Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}^l$	4,28E+0	2,51E+0	2,00E+0	1,71E+0	1,42E+0	2,26E+0	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
höhenbezogener absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}$	42,82	25,09	19,96	17,05	14,16	22,59	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
abs. Massenstrom, Aufwärtsbewegung	$\dot{m}_{Cl,auf}$	141,66	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
abs. Volumenstrom, Aufwärtsbewegung	$\dot{V}_{Cl,auf}$	47,22	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
in der Gasphase verbleibendes Chlor	$\dot{m}_{Cl,G}$	858,34	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					

**Tabelle 9.12:** Berechnung der Absorption im aufwärtsgerichteten Wasservorhang, Abwärtsbewegung (Flüssigkeitsdurchsatz  $5\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ )

<b>Parameter des Wasservorhangs</b>								
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	5	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]					
Betriebsdruck	$p$	5	[bar]					
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79	[-]					
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	4,576	[m]					
Sprühwinkel (1/2)	$\alpha$	45	[°]					
Sprührichtung		aufwärts						
Tropfengröße	$d$	0,001	[m]					
<b>Parameter der Freisetzungquelle</b>								
Freisetzungsmassenstrom Chlor	$\dot{m}_{Cl}$	1	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
Freisetzungsvolumenstrom Chlor	$\dot{V}_{Cl}$	333,3	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
<b>Konfiguration der Chlorwolke am Wasservorhang</b>								
Höhe im Wasservorhang	$h$	5,6	5	4	3	2	1	[m]
Breite der Chlorwolke	$b_{Cl}$	10	[m]					
Höhe der Chlorwolke	$h_{Cl}$	5,6	[m]					
längenbezog. Volumenstrom des Chlors	$\dot{V}_{Cl}^l$	0,0286	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]					
verteilt auf die Höhe (differentiell)	$\dot{V}_{Cl}^{l,h}$	0,0051	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]					
<b>Absorption im Wasservorhang</b>								
Konzentration des Chlors	$c_{Cl,G}$	0,1098	[%]					
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	0,1151	[ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]					
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	3,09	3,93	4,10	4,13	4,13	4,14	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Reynolds-Zahl	$Re_L$	3016	3837	3996	4027	4034	4035	[-]
Schmidt-Zahl	$Sc_L$	683	683	683	683	683	683	[-]
Faktor für Sherwood-Ansatz	$b$	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	[-]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	292,3	329,4	336,1	337,4	337,7	337,7	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	4,38E-4	4,94E-4	5,04E-4	5,06E-4	5,06E-4	5,07E-4	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	70	70	70	70	70	70	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (chemisch)	$K_L$	3,07E-2	3,46E-2	3,53E-2	3,54E-2	3,55E-2	3,55E-2	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Kontaktzeit	$t_K$	0,550	0,517	0,477	0,470	0,468	0,468	[s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	3,53E-3	3,98E-3	4,06E-3	4,08E-3	4,08E-3	4,08E-3	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
volumenbezogener Stoffstrom	$\dot{N}_{Cl,L}^v$	2,12E+1	2,39E+1	2,44E+1	2,45E+1	2,45E+1	2,45E+1	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
volumenbezogene absorbierte Menge	$m_{Cl,L}^v$	8,25E+2	8,76E+2	8,24E+2	8,15E+2	8,13E+2	8,13E+2	[ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
längenbezogener abs. Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}^l$	4,13E+0	4,38E+0	4,12E+0	4,07E+0	4,06E+0	4,06E+0	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
höhenbezogener absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl}$	41,27	43,79	41,21	40,75	40,65	40,63	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
abs. Massenstrom, Abwärtsbewegung	$\dot{m}_{Cl,ab}$	248,29	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
abs. Volumenstrom, Abwärtsbewegung	$\dot{V}_{Cl,ab}$	81,94	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
gesamter absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl,ges.}$	389,95	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
gesamter absorbiertes Volumenstrom	$\dot{V}_{Cl,ges.}$	129,15	[ $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
in der Gasphase verbleibendes Chlor	$\dot{m}_{Cl,G}$	610,05	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]					

### 9.5.3 Absorption bei eingedämmter Chlorwolke

Zur Verdeutlichung des Absorptionspotentials soll am Beispiel einer Chlorfreisetzung in stark bebautem Gelände (z.B. in Industrieanlagen) die Absorptionsmenge abgeschätzt werden. Da sich das Chlor durch die Bebauung nicht frei ausbreiten kann, kommt es zu einer Eindämmung des Chlors und somit zur Ausbildung relativ hoher Chlorkonzentrationen. Die Impulsübertragung eines abwärtsgerichteten Wasservorhanges auf die Chlorwolke kann zur Ausbildung eines weitgehend geschlossenen Wirbels der Wolke führen (vgl. *Barth, 1989*).



**Bild 9.13:** Ausbildung eines nahezu stationären Wirbelsystems am Wasservorhang bei eingedämmter Chlorwolke in stark bebautem Gelände

Es soll von einer stationären Situation in der Chlorwolke ausgegangen werden, das heißt Absorption und Gasaustrag in die Umgebung werden durch die Freisetzungsrate kompensiert. Übersteigt die Freisetzungsrates die erstgenannten Größen, kommt es zu einer weiteren Anreicherung des Chlors in der Wolke. Ist sie kleiner, nimmt der Chlorgehalt in der Wolke ab. Auf diese Weise kann es zur Ausbildung einer beträchtlichen Chlorkonzentration in der eingedämmten Gaswolke kommen. Für die folgenden Berechnungen soll diese per Definition 10% betragen – ein durchaus realistischer Wert, wenn man bedenkt, daß bei einem Freisetzungsmassenstrom von  $1\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$  jede Minute etwa  $200\text{m}^3$  10%-ige Chloratmosphäre erzeugt werden können. Durch die Ausbildung der hohen Chlorkonzentrationen ist auch mit einer ausgeprägten Absorption zu rechnen. Die Aufnahmekapazität des Wasservorhanges ist deshalb über die Konzentration der Zusatzstoffe entsprechend der Chlorkonzentration im Wirbel anzupassen. Mit den in den vorangegangenen Kapiteln betrachteten 0,1molaren Lösungen kann das Aufnahmepotential bei höheren Chlorkonzentrationen nicht ausgeschöpft werden. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, höher kon-

zentrierte Lösungen zu versprühen. Die Effektivität der Absorption nimmt mit zunehmender Konzentration der Zusatzstoffe in der Lösung ab, die absolute Absorptionsmenge steigt jedoch mit der Konzentration (vgl. Kapitel 8.5.3). Der Konzentration der Zusatzstoffe ist durch die Löslichkeit praktisch eine obere Grenze gesetzt. Das daraus resultierende Aufnahmepotential ist für die verschiedenen Zusätze in der folgenden Tabelle 9.13 angeführt. Bei gesättigten Lösungen können je nach Zusatzstoff zwischen 1 und 1,6 kg Chlor von einem Liter Lösungsmittel aufgenommen werden.

**Tabelle 9.13:** Chloraufnahmekapazitäten gesättigter Lösungen der Zusatzstoffe

Stoff	Löslichkeit [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] <sup>1)</sup>	Aufnahme je Mol Zusatzstoff [g]	maximal aufnehmbare Chlormenge [ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
NaOH	31,5	35,5	1118
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	284	1022
KI	7,7	213	1640

<sup>1)</sup> Quellen sind in Tabelle 4.2 angeführt

Die tatsächlich erforderliche Konzentration der Zusatzstoffe kann iterativ über die Absorptionsberechnung erfolgen. Ein wichtiger und konzentrationsabhängiger Parameter ist dabei die Verstärkung des Stoffübergangs ( $E$ ). Eine höhere Konzentration der Zusatzstoffe bewirkt gemäß Gleichung (5.38):

$$E = 1 + \frac{D_{Z,L}}{D_{Cl,L}} \cdot \frac{c_{Z,L}^0}{n \cdot c_{Cl,L}^i} = \frac{k_L}{k_L^0} \quad (9.19)$$

auch eine Steigerung der Verstärkung. Diese läßt sich aber nur soweit steigern, bis der Widerstand in der Gasphase maßgebend für die Absorption wird. Aus den durchgeführten Experimenten mit 1molaren Lösungen der Zusatzstoffe kann die Verstärkung mit etwa 100 grob abgeschätzt werden. Eine genauere Ermittlung der Verstärkung, insbesondere zur Herausstellung der Unterschiede zwischen den einzelnen Zusatzstoffen, macht weitere experimentelle Versuche unter Berücksichtigung des Größenbereiches der relevanten Parameter erforderlich; für die hier durchzuführende Verdeutlichung des Absorptionspotentials ist die getroffene Abschätzung jedoch ausreichend.

Die Berechnung der Absorption wird entsprechend den vorangegangenen Kapiteln und unter Verwendung der gleichen Betriebsbedingungen des Wasservorhanges (vgl. Tabelle 9.4) durchgeführt und in den folgenden Tabellen (9.14 und 9.15) verkürzt dargestellt.

**Tabelle 9.14:** Berechnung der Absorption im Wasservorhang für eine eingedämmte Chlorwolke (10% Chlor, Flüssigkeitsdurchsatz  $1\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )

Parameter des Wasservorhangs							
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	1	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]				
Betriebsdruck	$p$	5	[bar]				
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79	[-]				
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	5	[m]				
Länge des Wasservorhangs	$b_{wv}$	10	[m]				
Sprühwinkel (1/2)	$a$	45	[°]				
Sprührichtung		abwärts					
Tropfengröße	$d$	0,001	[m]				
Absorption im Wasservorhang							
Höhe im Wasservorhang	$h$	5	4	3	2	1	[m]
Volumenstrom, eingemischtes Gas	$\dot{V}_G^l$	3,25	5,77	7,90	9,70	11,17	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
Konzentration des Chlors	$c_{Cl,G}$	10	9,867	9,791	9,727	9,665	[%]
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	10,482	10,343	10,263	10,196	10,132	[ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	19,88	13,52	9,60	7,44	6,16	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	738,1	609,0	513,5	452,3	411,6	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	1,107E-3	9,135E-4	7,703E-4	6,784E-4	6,175E-4	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	100	100	100	100	100	[-]
Kontaktzeit	$t_K$	0,047	0,066	0,089	0,111	0,129	[s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	1,160E+0	9,448E-1	7,906E-1	6,917E-1	6,256E-1	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
gesamter absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl,ges.}$	1464	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				

**Tabelle 9.15:** Berechnung der Absorption im Wasservorhang für eine eingedämmte Chlorwolke (10% Chlor, Flüssigkeitsdurchsatz  $5\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )

Parameter des Wasservorhangs							
Flüssigkeitsdurchsatz, längenbezogen	$\dot{m}_L^l$	5	[ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]				
Betriebsdruck	$p$	5	[bar]				
Ausflußkoeffizient der Düsen	$C_D$	0,79	[-]				
Höhe des Wasservorhangs	$h_{wv}$	5	[m]				
Länge des Wasservorhangs	$b_{wv}$	10	[m]				
Sprühwinkel (1/2)	$a$	45	[°]				
Sprührichtung		abwärts					
Tropfengröße	$d$	0,001	[m]				
Absorption im Wasservorhang							
Höhe im Wasservorhang	$h$	5	4	3	2	1	[m]
Volumenstrom, eingemischtes Gas	$\dot{V}_G^l$	6,18	11,27	15,54	19,1	22,04	[ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
Konzentration des Chlors	$c_{Cl,G}$	10	9,838	9,753	9,686	9,624	[%]
Gleichgewichtskonzentration	$c_{Cl,L}^i$	10,482	10,312	10,224	10,153	10,088	[ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
Relativgeschwindigkeit	$v_{L,rel.}$	18,79	13,62	10,05	7,80	6,51	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Sherwood-Zahl	$Sh_L$	717,5	611,3	525,4	463,0	423,1	[-]
Stoffdurchgangskoeffizient (physikalisch)	$K_L^0$	1,076E-3	9,170E-4	7,880E-4	6,945E-4	6,346E-4	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Verstärkung	$E$	100	100	100	100	100	[-]
Kontaktzeit	$t_K$	0,046	0,060	0,076	0,092	0,104	[s]
Stoffstromdichte	$\dot{n}_{Cl,L}$	1,128E+0	9,300E-1	7,857E-1	6,829E-1	6,161E-1	[ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
gesamter absorbiertes Massenstrom	$\dot{m}_{Cl,ges.}$	6246	[ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]				

Durch den Einfluß der Absorption nimmt die Chlorkonzentration im Wasservorhang ( $c_{Cl,G}$ ) – ausgehend von den gewählten 10% – von oben nach unten leicht ab.

Bei dem geringen Flüssigkeitsdurchsatz werden jede Sekunde 1,464kg Chlor absorbiert. Das sind etwa 4,4% des gesamten vom Wasservorhang eingemischten Chlors. Der höhere Flüssigkeitsdurchsatz erzeugt eine Absorption von 6,246kg Chlor je Sekunde, was einem Anteil von etwa 9,4%, bezogen auf die eingemischte Menge, entspricht. Die absorbierte Menge beim höheren Flüssigkeitsdurchsatz ist um einen Faktor 4,3 größer als beim geringen Flüssigkeitsdurchsatz. Im Vergleich zu den in den vorangegangenen Kapiteln erhaltenen Ergebnissen ist die Absorption hier wesentlich stärker ausgeprägt, um bis zu etwa einen Faktor 100 für vergleichbare Betriebssituationen (Kapitel 9.5.1.2 und 9.5.2.2). Dies ist auf die höhere Chlorkonzentration zurückzuführen, erfordert aber auch einen verstärkten Einsatz der Zusatzstoffe. Die notwendigen Konzentrationen der Zusatzstoffe sind in der folgenden Tabelle angeführt.

**Tabelle 9.16:** Erforderliche Konzentrationen der Zusatzstoffe bei eingedämmter Chlorwolke

Flüssigkeits- durchsatz [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]	Breite des Wasservorhanges [m]	absorbierte Menge [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	erforderliche Konzentration der Zusatzstoffe in der Flüssigkeit [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]		
			NaOH	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KI
1	10	1,464	4,12	0,52	0,69
5		6,246	3,52	0,44	0,59

Die angegebenen Konzentrationen sind als Mindestwerte zu verstehen, bei deren Unterschreiten das Absorptionspotential des Wasservorhanges nicht voll ausgenutzt wird. Für alle Zusätze sind die berechneten Konzentrationen realisierbar, da sie unterhalb der Löslichkeit liegen (vgl. Tabelle 9.13).

### ***Variation der Parameter***

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der durchgeführten Berechnung um eine grobe Abschätzung. Bezüglich der Variation der sensitiven Parameter kann Folgendes festgehalten werden: die absorbierte Menge steigt gemäß des zugrundeliegenden Berechnungsmodelles proportional mit dem Verstärkungsfaktor und der Chlorkonzentration. Der Verstärkungsfaktor nimmt mit der Konzentration der Zusatzstoffe in der Lösung zu, ist nach oben jedoch durch den Widerstand der Gasphase limitiert.



## 9.6 Ergebnisvergleich

Die Berechnungen in Kapitel 9.5 zeigen, daß in Abhängigkeit der Konfiguration des Wasservorhanges und der Umgebungsbedingungen sehr unterschiedliche Absorptionismengen auftreten. Eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen sowohl bei freier Ausbreitung (Kapitel 9.5.1 und 9.5.2) als auch bei Eindämmung (Kapitel 9.5.3) ist in der folgenden Tabelle 9.17 gegeben.

**Tabelle 9.17:** Ergebnisübersicht der berechneten absorbierten Massenströme

	Flüssigkeitsdurchsatz $1\text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$				Flüssigkeitsdurchsatz $5\text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$			
	freie Ausbreitung Konf. A			Eindämmung (abwärts)	freie Ausbreitung Konf. B			Eindämmung (abwärts)
	abwärts, unten	abwärts, aufgewirbelt	aufwärts		abwärts, unten	abwärts, aufgewirbelt	aufwärts	
gesamter absorbiertes Massenstrom [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	7,4	26,6	119,5	1464	15,6	58,2	390,0	6246

Bei den Ergebnissen ist zu beachten, daß eine hohe Absorptionsleistung eine entsprechend konzentrierte Lösung voraussetzt.

Die absorbierte Menge an Chlor ist bei eingedämmter Wolke wesentlich größer, da die Konzentration des Chlors in der Gasphase höher ist. Für die Konfigurationen, denen eine freie Ausbreitung zugrunde liegt, kommt es zu einer Zunahme der absorbierten Menge mit dem Wasserdurchsatz. Für die abwärtsgerichteten Wasservorhänge werden, wegen der kurzen Kontaktzeit, nur niedrige Absorptionswerte erreicht, die bei sich vor dem Wasservorhang aufwirbelnder Wolke höher sind. Für aufwärtsgerichtete Wasservorhänge sind aufgrund der höheren Kontaktzeit deutlich höhere Absorptionsmengen zu verzeichnen.

Bezüglich der Auslegung von Wasservorhängen können folgende Empfehlungen gegeben werden: Ist mit einer freien Ausbreitung des Chlors zu rechnen, sollte ein aufwärtsgerichteter Wasservorhang zur Anwendung kommen, da eine höhere Kontaktzeit und eine vollständige Impulsübertragung vorhanden sind. Ist eine Eindämmung des freigesetzten Chlors wahrscheinlich, wird die Installation abwärtsgerichteter Wasservorhänge empfohlen, um einen weitgehend geschlossenen Wirbel in der Gasphase und somit nur einen geringen Chlorausstrag in die Umgebung zu erzeugen. Bei aufwärtsgerichteten Wasservorhängen kann das Chlor über die vorhandenen Barrieren hinweggetrieben und nicht mehr in dem begrenzten Bereich zurückgehalten werden.

## 10 Beurteilung der Minderung der Konzentration durch den Wasservorhang

Die Verstärkung des Stoffüberganges, die bei den Ergebnissen der Tropfenexperimente beeindruckt hat, ist zur Beurteilung der Konzentrationsminderung nicht das einzige Kriterium. Wichtig ist, daß die absorbierte Menge in Relation zur Freisetzungsrates einen nicht unerheblichen Anteil darstellt. Bei den gewählten Konfigurationen der freien Ausbreitung ist dies, insbesondere wegen den im Vergleich zu den Experimenten sehr niedrigen Chlorkonzentrationen, nur teilweise der Fall. Trotzdem soll im Folgenden die Minderung der Chlorkonzentration durch den Einsatz des Wasservorhanges beurteilt werden.

Bei eingedämmter Chlorwolke ist der Austrag in die Umgebung stark von den örtlichen Bedingungen abhängig. Die Berechnung der Konzentrationsminderung durch den Wasservorhang ist mit dem vorhandenen Modell (*Heudorfer, Hartwig und Barth, 1986*) nicht möglich. Die folgenden Berechnungen beschränken sich deshalb auf die Konfigurationen, denen eine freie Ausbreitung des Chlors zugrunde liegt.

Ohne Berücksichtigung der Absorption läßt sich die mittlere Konzentration  $\bar{c}$  eines Schwergases hinter dem Wasservorhang nach *Heudorfer, Hartwig und Barth (1986)* mit

$$\bar{c} = \frac{\dot{V}_S}{0,5 \cdot \dot{V}_G + \dot{V}_S} \quad (10.1)$$

berechnen, wenn für  $\dot{V}_G$  der mit dem Rechenmodell ermittelte Volumenstrom der eingemischten Luft und für  $\dot{V}_S$  der Volumenstrom des Schwergases – in diesem Falle des Chlors – verwendet wird. Durch Modifizierung dieser Gleichung soll der Einfluß der Absorption wie folgt berücksichtigt werden:

$$\bar{c} = \frac{\dot{V}_S - \dot{V}_{S,abs.}}{0,5 \cdot \dot{V}_G + \dot{V}_S - \dot{V}_{S,abs.}} \quad (10.2)$$

Der Volumenstrom des absorbierten Chlors  $\dot{V}_{S,abs.}$  ist vom gesamten Chlorvolumenstrom zu subtrahieren, da der absorbierte Anteil der Gasphase entzogen und nur noch der verbleibende Teil durch die eingemischte Luft verdünnt wird. Dadurch verringert sich der Chloranteil in der Gasphase; die Konzentration sinkt.

Für die in Kapitel 9 definierte Konfiguration A (Wasserdurchsatz  $1\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) errechnet sich für den abwärtsgerichteten Wasservorhang ohne Berücksichtigung der Absorption eine Chlorkonzentration von

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{0,333\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{0,5 \cdot 112\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} + 0,333\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,005911 = 5911\text{ppm} . \quad (10.3)$$

Die in Kapitel 9.5.1 betrachteten Varianten des abwärtsgerichteten Wasservorhanges ergeben, unter Verwendung von Gleichung (10.2), folgende Konzentrationen:

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{(0,333 - 0,00245)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{(0,5 \cdot 112 + 0,333 - 0,00245)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,005868 = 5868\text{ppm} \text{ und} \quad (10.4)$$

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{(0,333 - 0,00877)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{(0,5 \cdot 112 + 0,333 - 0,00877)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,005756 = 5756\text{ppm} . \quad (10.5)$$

Für den ersten Fall, die nur am Boden in den Wasservorhang eingemischte Chlorwolke, ergibt sich ein absoluter Anteil der Absorptionsvorgänge an der Minderung der Konzentration von 43ppm. Für den zweiten Fall, die Wolke wird vor dem Wasservorhang aufgewirbelt, so daß die Einmischung über die gesamte Höhe erfolgt, beträgt der Anteil an der Minderung der Konzentration 155ppm.

Bei den Berechnungen des aufwärtsgerichteten Wasservorhanges ist aufgrund der längeren Kontaktzeit die Absorption wesentlich stärker ausgeprägt, während die Lufteinmischung, also der dynamische Effekt, nicht so stark verändert wird. Die Konzentrationsberechnung ohne Berücksichtigung der Absorption lautet:

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{0,333\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{0,5 \cdot 117\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} + 0,333\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,005663 = 5663\text{ppm} . \quad (10.6)$$

Wegen des größeren Volumenstroms des eingemischten Gases ergibt sich mit 5663ppm, im Vergleich zum Ergebnis von Gleichung (10.3), eine niedrigere Chlorkonzentration hinter dem Wasservorhang. Berücksichtigt man die Absorption entsprechend Gleichung (10.2), berechnet sich die Konzentration zu:

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{(0,333 - 0,0396)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{(0,5 \cdot 117 + 0,333 - 0,0396)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,004993 = 4993\text{ppm} . \quad (10.7)$$

Der Anteil der Absorption an der Konzentrationsminderung beträgt dementsprechend 670ppm. Die Chlorkonzentration wird durch die Absorption um etwa 11,8% verringert. Dieser Effekt ist im wesentlichen auf die längere Kontaktzeit zurückzuführen.

Bei einem Wasserdurchsatz von  $5\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  (Konfiguration B) wird, wegen des größeren Impulses, mehr Luft eingemischt und somit eine niedrigere Chlorkonzentration erreicht. Für den abwärtsgerichteten Wasservorhang beträgt die Chlorkonzentration ohne Berücksichtigung von Absorptionsvorgängen:

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{0,333\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{0,5 \cdot 220\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} + 0,333\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,003013 = 3013\text{ppm} . \quad (10.8)$$

Die in Kapitel 9.5.2 betrachteten Situationen des abwärtsgerichteten Wasservorhanges ergeben, unter Verwendung von Gleichung (10.2), folgende Konzentrationen:

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{(0,333 - 0,00515)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{(0,5 \cdot 220 + 0,333 - 0,00515)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,002966 = 2966\text{ppm} \text{ und} \quad (10.9)$$

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{(0,333 - 0,01919)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{(0,5 \cdot 220 + 0,333 - 0,01919)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,002840 = 2840\text{ppm} . \quad (10.10)$$

Im ersten Fall, die nur am Boden in den Wasservorhang eingemischte Chlorwolke, ergibt sich ein absoluter Anteil der Absorptionsvorgänge an der Minderung der Konzentration von 46ppm. Für den zweiten Fall, die Wolke wird vor dem Wasservorhang aufgewirbelt, beträgt der Anteil an der Minderung der Konzentration 173ppm.

Die Absorption für den aufwärtsgerichteten Wasservorhang ist, aufgrund der längeren Kontaktzeit, wesentlich stärker ausgeprägt. Ohne Berücksichtigung der Absorption berechnet sich die Konzentration zu:

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{0,333\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{0,5 \cdot 261\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} + 0,333\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,002549 = 2549\text{ppm} . \quad (10.11)$$

Der größere Volumenstrom des eingemischten Gases erzeugt mit 2549ppm, im Vergleich zum Ergebnis von Gleichung (10.8), eine niedrigere Chlorkonzentration hinter dem Wasservorhang. Mit Berücksichtigung der Absorption entsprechend Gleichung (10.2) ergibt sich für die Konzentration:

$$\bar{c}_{Cl} = \frac{(0,333 - 0,1292)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{(0,5 \cdot 261 + 0,333 - 0,1292)\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 0,001562 = 1562\text{ppm} . \quad (10.12)$$

Der Anteil der Absorption an der Konzentrationsminderung beträgt 987ppm. Die Chlorkonzentration wird durch die Absorption um etwa 38,7% verringert. Die längere Kontaktzeit ist ausschlaggebend für dieses Ergebnis.

In der folgenden Tabelle 10.1 sind die Ergebnisse der einzelnen Konzentrationsberechnungen zusammenfassend dargestellt. Die absoluten Zahlen der Konzentrationsenkung besitzen für beide Konfigurationen, insbesondere beim abwärtsgerich-

teten Wasservorhang, vergleichbare Werte. Der relative Anteil ist bei dem höheren Flüssigkeitsdurchsatz stärker ausgeprägt, da der dynamische Effekt mit steigendem Flüssigkeitsdurchsatz zunimmt.

**Tabelle 10.1:** Zusammengefaßte Werte der Konzentrationsberechnung der einzelnen Konfigurationen

	Flüssigkeitsdurchsatz $1\text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$			Flüssigkeitsdurchsatz $5\text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$		
	abwärts, unten	abwärts, aufge- wirbelt	aufwärts	abwärts, unten	abwärts, aufge- wirbelt	aufwärts
Konz. ohne Absorption [ppm]	5911	5911	5663	3013	3013	2549
Konz. mit Absorption [ppm]	5868	5756	4993	2966	2840	1562
Minderung absolut [ppm]	43	155	670	46	173	987
Minderung relativ [%]	0,730	2,620	11,835	1,541	5,746	38,723

Ein wesentlicher Teil der Konzentrationsminderung bei dem größeren Wasserdurchsatz wird durch den dynamischen Effekt der Lufteinmischung hervorgerufen. Die Absorption hat nur eine untergeordnete Bedeutung.

Es gibt zwei Effekte, die die absorbierte Menge an Chlor erhöhen können. Zum einen sammelt sich die versprühte Flüssigkeit nach der Fallphase am Boden und fließt nicht sofort ab. Sie hat über längere Zeit Kontakt mit der Gasphase, die in Bodennähe, aufgrund des Schwergaseffektes von Chlor, die höchsten Konzentrationen aufweist. Dagegen sind konvektive Einflüsse und die volumenbezogene Oberfläche im Vergleich zu den Tropfen stark verringert. Die absorbierte Chlormenge, die durch sich am Boden sammelnde Sprühflüssigkeit erzeugt wird, kann praktisch nicht abgeschätzt werden.

Zum anderen befinden sich in der Gasphase viele sehr kleine Tropfen mit langer Aufenthaltszeit in dieser Phase. Diese können deutlich mehr absorbieren als die größeren Tropfen. Der Anteil dieser kleinen Tropfen am Volumen und somit an der Aufnahmekapazität, im Vergleich zum gesamten versprühten Wasser, ist jedoch sehr gering.

Geht man davon aus, daß die genannten, zusätzlich auftretenden Absorptionseffekte zu vernachlässigen sind, ergibt sich für die toxikologischen Wirkungen folgendes Ergebnis:

Entsprechend der für Störfälle definierten Grenzwerte für die toxikologische Wirkung von Chlor (ERPG, IDLH), sollten die Konzentrationen auf mindestens 25ppm gesenkt

werden (vgl. Kapitel 4.3). Die berechneten Werte liegen für alle betrachteten Fälle um ein Vielfaches höher. Zieht man die Probit-Funktion von *van Heemst (1990)* heran und läßt andere konzentrationsenkende Effekte außer Betracht (z.B.: natürliche Verdünnung, Abstand zur Freisetzungsquelle oder Gebäudeaufenthalt), sterben alle Personen, die sich in unmittelbarer Nähe des Wasservorhanges aufhalten bei 30minütiger Exposition.

Um mit der gewählten Konfiguration eine Absenkung der Konzentration auf IDLH-Wert-Niveau zu erreichen, müßte die Chemisorption wesentlich ausgeprägter sein. Das ist, unter Berücksichtigung der geringen Chlorkonzentrationen im Wasservorhang und der kurzen Kontaktzeiten mit den Tropfen, nicht erreichbar.

Der Aufenthalt von Personen in unmittelbarer Nähe des Wasservorhangs ist eher unwahrscheinlich. Bei größerem Abstand kann, insbesondere für aufwärtsgerichtete Wasservorhänge, der Einfluß der Absorption bezüglich der toxikologischen Wirkung entscheidend sein. Dies beruht auf der erzeugten Konzentrationsdifferenz, die für die betrachteten Konfigurationen 670 bis etwa 1000ppm beträgt (vgl. Tabelle 10.1).

## 11. Schlußbemerkungen

Aufgrund der gewonnenen Daten darf dem Einfluß von Absorptionsvorgängen in Wasservorhängen zum Zweck der Konzentrationsminderung bei Störfallfreisetzungen von Chlor nur eingeschränkt Bedeutung beigemessen werden. Wegen der Vielfalt der Einflußparameter und der Unzulänglichkeit der vorhandenen Stoffübertragungsmodelle, handelt es sich bei den durchgeführten Berechnungen um Abschätzungen. Die in Wasservorhängen absorbierte Menge Chlor hängt stark von der Sprühhichtung des Gerätes ab. Bei abwärtsgerichteten Wasservorhängen wird deutlich weniger absorbiert als bei aufwärtsgerichteten, da die Kontaktzeit der Tropfen mit dem Chlor bei letzteren deutlich größer ist. Die absorbierte Menge liegt bei den durchgeführten Berechnungen maximal bei etwa 40% der gesamten Freisetzungsmenge. Der sich daraus ergebende Anteil an der Konzentrationssenkung beträgt etwa 1000ppm.

Beim abwärtsgerichteten Wasservorhang sind die ermittelten Werte unter Berücksichtigung ihrer Größenordnung weit entfernt von einer Praxistauglichkeit. Eine Ausnahme besteht, wenn die Freisetzung in stark bebautem Gelände erfolgt und das freigesetzte Chlor eingedämmt wird. Es kommt dann zu einer Anreicherung des Chlors in der Gasphase, durch die sich die Intensität der Absorption stark erhöht. Je Liter versprühtem Lösungsmittel können dann, in Abhängigkeit von der Konzentration des Chlors in der Gasphase und der Verstärkung des Stoffüberganges, über 100g Chlor aufgenommen werden.

Abgesehen von dieser Ausnahme werden im Vergleich zur Freisetzungsmenge nur geringe Absorptionsmengen erreicht. Ursachen dafür sind die für Stoffübertragungsmaßstäbe geringen Chlorkonzentrationen in der Gasphase und die kurzen Kontaktzeiten im Wasservorhang.

Bezogen auf die Auslegung von Wasservorhängen lassen sich die ermittelten Ergebnisse wie folgt interpretieren: Ist mit einer freien Ausbreitung zu rechnen, sollte ein aufwärtsgerichteter Wasservorhang zur Anwendung kommen. Ist hingegen eine Eindämmung des freigesetzten Chlors wahrscheinlich, wird die Installation abwärtsgerichteter Wasservorhänge empfohlen. In jedem Falle muß, in Abhängigkeit der zu erwartenden Absorptionsleistung, die ausreichende Versorgung mit Zusatzstoffen sichergestellt werden.

Durch Dotierung von Wasservorhängen mit geeigneten Zusätzen lassen sich die Absorptionsraten, im Vergleich zum Versprühen reinen Wassers, wesentlich erhöhen. Es wird eine Verstärkung von bis zu einem Faktor 70 erreicht. Diese steigt mit abnehmender Chlorkonzentration, bis der Gasphasenwiderstand limitierend auf die Stoffübertragung wirkt. Bei geringen Chlorkonzentrationen kommt es nahe der Phasengrenze zu einer Verarmung des Chlors in der Gasphase, so daß das Potential der chemischen Reaktion nicht voll genutzt werden kann.

Als Zusatzstoffe finden in der vorliegenden Studie Natriumthiosulfat, Natriumhydroxid und Kaliumiodid Anwendung. Mit allen drei Stoffen wurden Experimente zur Chlorabsorption an fallenden Tropfen durchgeführt. In jedem Falle ist die theoretische Eignung gegeben. Die besten Ergebnisse liegen für Natriumthiosulfatlösungen vor. Auch mit Kaliumiodidlösungen lassen sich sehr hohe Verstärkungen der Absorptionsraten erreichen. Wegen der ungünstigen Stöchiometrie sind die Ergebnisse bei Natriumhydroxidlösungen am schlechtesten. Für niedrige Chlorkonzentrationen kommt es, aufgrund des zunehmenden Einflusses des Gasphasenwiderstandes, allerdings zu einer Annäherung der Werte aller Lösungsmittel. Hier kann die praktische Anwendung von Natriumhydroxid sinnvoll sein, da es, wegen der starken Reaktivität der Hydroxid-Ionen, universell einsetzbar ist. Die entsprechende Aufnahmekapazität der versprühten Natriumhydroxidlösung für den freigesetzten Stoff ist jedoch zu beachten. Diese ist für Chlor relativ gering. Natriumthiosulfat erfüllt die Auswahlkriterien insgesamt sehr gut. Aus Kostengründen wird die Verwendung von Kaliumiodid kaum erfolgen.

Die Variation wichtiger Parameter bei der Durchführung der Absorptionsexperimente war durch die Randbedingungen des Versuchsaufbaus eingeschränkt. Problematisch muß deshalb die notwendige Anpassung der Parameter, bei der Übertragung der experimentellen Ergebnisse auf Wasservorhänge, gesehen werden, die hinsichtlich Tropfendurchmesser, Chlorkonzentration und strömungstechnischer Größen teilweise Extrapolationen erfordert. Die Berechnungen in Kapitel 9 können deshalb mit großen Fehlern behaftet sein.

Zu weiteren großen Abweichungen zwischen berechneter und tatsächlicher Stoffübertragung kann es kommen, wenn der Einfluß von Nachabsorption durch am Boden verweilende Sprühflüssigkeit sehr hoch ist oder ein großer Anteil an sehr



kleinen Tropfen vorhanden ist, die eine lange Verweildauer in der Gasphase besitzen. Beide Effekte wirken sich positiv auf die Menge des absorbierten Chlors aus. Zur zuverlässigen Abschätzung der einzelnen auftretenden Einflüsse müßten Versuche an realen Wasservorhängen oder zumindest an nicht zu kleinskaligen Modellen durchgeführt werden. Problematisch dabei wäre allerdings die Separierung des dynamischen und des chemischen Effektes. Die Probensammlung für die chemische Analytik ist in diesem Falle auch mit massiven Problemen verbunden, da es schwierig ist, einzelne Einflüsse, wie die Absorption nach der Fallphase, gegeneinander abzugrenzen.

Außerdem kann versucht werden, die Parameter der Experimente besser an die der Realität anzupassen. Anstrebenswert sind Untersuchungen mit kleineren Tropfen, größeren Tropfengeschwindigkeiten und niedrigeren Chlorkonzentrationen in der Gasphase. Dadurch lassen sich noch zuverlässigere Ergebnisse erhalten. Dies stellt jedoch außerordentlich hohe Ansprüche an die Analytik – aufgrund der geringen Konzentrationen und tropfengrößenbedingten kleinen Probevolumina, müßten sehr geringe absorbierte Mengen nachgewiesen werden. Sehr hohe Ansprüche ergeben sich auch an den Versuchsaufbau, da für die kleinen Tropfen die Beschleunigung bei definierter Flugbahn, das Auffangen nach dem Fall und die Separierung von der Gasphase zu realisieren ist.

## Literaturverzeichnis

Astarita, G., Savage, D. W., Bisio, A. (1983)

Gas Treating with Chemical Solvents. John Wiley & Sons, New York

Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A. (1992)

Chemische Reaktionstechnik. Innerhalb: Baerns, M. et al. (Hrsg.): Lehrbuch der Technischen Chemie, Thieme, Stuttgart, S.145-162, 2. Aufl., Bd.1

Banse, H. et al. (1937)

Kalium – System-Nr.22. Innerhalb: Meyer, R.J. (Hrsg.): Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim

Barth, U. (1989)

Experimentelle Untersuchung der Wirksamkeit von Dampfvorhängen zur Schadensminderung bei störfallfreigesetzten schweren Gasen mit großskaligen Feldversuchen. Dissertation, Wuppertal

Battino, R. (1983)

Solubility Data, Chlorine - Water – System. Innerhalb: Young, C.L. (Hrsg.): Solubility Data Series, Vol.12, Pergamon, Oxford, S.333-343

BIA (Hrsg.)

Gefahrstoffdatenbank

Böttger, H. et al. (1927)

Chlor - System-Nummer 6. Innerhalb: Meyer, R.J. (Hrsg.): Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim

Brauer, H. (1971)

Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen. Innerhalb der Reihe: Grundlagen der Chemischen Technik, Sauerländer, Frankfurt M., Aarau

Brinkmann, M., Warnecke, H.-J., Prüss, J. (1996)

Modellierung reaktiver Stoffaustauschprozesse. Chemie Ingenieur Technik, 68, S.239-252

Brockmann, D. (1999)

Grundlegende experimentelle Untersuchungen zur chemischen Wirksamkeit von Wasserschleiern am Beispiel der Kohlendioxid Absorption in Wasser. Studienarbeit im Fachbereich Sicherheitstechnik, Fachgebiet „Gefährliche Stoffe, Chemische Prozesse und Konsequenzanalyse“, Universität Wuppertal

Coulson, J.M., Richardson, J.F. (1999)

Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer. Innerhalb der Reihe: Coulson & Richardson's: Chemical Engineering, Vol.1, 5.Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford

Danckwerts, P.V. (1950)

Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. Ind. Engng. Chem., 43, S.1460-1467

D'Ans, J., Lax, E. (1992)

Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band 1: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften. Hrsg: Lechner, M.D., Springer, Berlin

Du Maire, M., et al. (1928)

Natrium – System-Nr.21. Innerhalb: Meyer, R.J. (Hrsg.): Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim

Engelhardt, F. (1996)

Übertragung der physikalischen Grundlagen des Wassersprays auf Hydroschilde und Anpassung der numerischen Umsetzung einer Wassersprayberechnung an die Erfordernisse von Hydroschilden. Diplomarbeit im Fachbereich Sicherheitstechnik, Fachgebiet „Gefährliche Stoffe, Chemische Prozesse und Konsequenzanalyse“, Universität Wuppertal

Finney, D.J. (1971)

Probit Analysis. Cambridge University Press, 3.Aufl.

Gübeli, A.O. (1967)

Elemente der siebenten Hauptgruppe II - Chlor, Brom, Jod. Innerhalb: Fresenius, W., Jander, G. (Hrsg.): Handbuch der analytischen Chemie. 3.Teil - Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden, Bd. 7aß, Springer, Berlin

Hartwig, S. (1989)

Schwere Gase bei Störfallfreisetzung, Grundlagen zur Strömungsmechanik bei Sicherheitsanalysen. VDI Verlag, Düsseldorf

Hartwig, S., Klumpe, G. (1995)

Bestimmung der Freisetzungsmassenströme der unerwünschten Ereignisabläufe beim Schienentransport, bei der Lagerung und der Abfüllung von Chlor in Eisenbahnkesselwagen. Projektbericht, (TIB) Techn. Informationsbibliothek Hannover

Hartwig, S., Klumpe, G. (1996)

Ermittlung, Bewertung und Vorschläge zur Minderung der Risiken bei der Produktion, Lagerung, Transport und Verarbeitung schwerer Gase, insbesondere: Stoffzyklus Chlor. Abschlußbericht, (TIB) Techn. Informationsbibliothek Hannover

Hartwig, S. (1999)

Die Risikoanalyse als Hilfe für Sicherheitsentscheidungen: gezeigt am Beispiel schwerer Gase und des Chlorstoffzyklus. Erich Schmidt Verlag, Berlin

Hartwig, S., Puls, E., Engelhardt, F., Mayr, C. (2000)

Untersuchung des Wirkungsgrades von Wasserschilden zur Konsequenzminderung bei durch Störfälle freigesetzten Schwergasschwaden (I). Abschlußbericht für den BMBF

Hartwig, S. (2000)

Begrenzung von Störfallauswirkungen. Innerhalb: Haus der Technik e.V. Essen: Veranstaltungsunterlagen zum Grundkurs „Der Störfallbeauftragte“

Hass, K., Schmittinger, P. (1975)

Chlor. Innerhalb: Bartholome, Ernst (Hrsg.): Ullmanns Enzyklopädie der Chemie Bd.9, 4.Aufl.

Heemst, M.V. van (1990)

Estimating Chlorine Toxicity under Emergency Conditions. Vortrag auf dem Chlorine Safety Seminar der Euro-Chlor, Brüssel

Heimbächer, M. (2001)

Untersuchungen zur Kohlendioxid-Absorption an fallenden Wasser- und Natronlauge-tropfen. Studienarbeit im Fachbereich Sicherheitstechnik, Fachgebiet „Gefährliche Stoffe, Chemische Prozesse und Konsequenzanalyse“, Universität Wuppertal

Henschler, D. (Hrsg.) (1970)

Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe – Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten. Chlor. Loseblattsammlung, VCH, Weinheim

Herbst, H. (1926)

Kolloidchem. Beih., 23, S.313

Heudorfer, W., Hartwig, S., Barth, U. (1986)

Untersuchung über Möglichkeiten und Nutzen des Einsatzes von Systemen zur Erzeugung der erzwungenen Dispersion bei Freisetzung von potentiell gefährlichen Gasen aus technischen Industrieanlagen sowie deren Modellierung. Forschungsbericht für den BMFT

Higbie, R. (1935)

The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Times of Exposure. Trans. Amer. Instn. Chem. Engrs., 31, S.365-389

Hikita, H., Asai, S., Takatsuka, T. (1973)

Chem. Engng. J., 5, S.77

HSE (1989)

Risk Criteria for Land-Use Planning in the Vicinity of Major Industrial Hazards. HMSO publication, London

HSE (1990)

Toxicology of Substances in Relation to Major Hazards – Chlorine. HMSO publication, London

Klumpe, G. (1996)

Analyse der Chlortechnologie der alten Bundesländer im Hinblick auf Störfallfreisetzungen mit Auswirkungen auf die Allgemeinbevölkerung unter besonderer Berücksichtigung des Schienentransportes von Chlor in Eisenbahnkesselwagen. Dissertation, Wuppertal

Kugler, H.K. et al. (1968)

Chlor, Ergänzungsband Teil A - System-Nummer 6. Innerhalb: Pietsch, E.H.E. (Hrsg.): Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim

Lehmann, K.B. (1887)

Arch. Hyg. (Berlin), 7, S.265

Marco, E., Pena, J.A., Santamaria, J. (1998)

The Chlorine Release at Flix (Spain) on January 21<sup>st</sup> 1996: a case study. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol.11, S.153-160

Matt, L. (1889)

Med. Inaug.-Diss., Würzburg

Mersmann, A. (1986)

Stoffübertragung. Innerhalb der Reihe: Wärme und Stoffübertragung. Hrsg: Ulrich Grigull, Springer, Berlin

Meyer-Hammer, M., Antweiler, H. (1976)

Dokumentation zur Festsetzung von Grenzwerten für Chlor. Lufthygiene und Silikoseforschung, Nr.9, S.57-76

Puls, E., Engelhardt, F., Hartwig, S. (2001)

Investigation on the Mitigation during Accidental Release of Heavy Gas by Technical Devices. 10<sup>th</sup> International Symposium on Loss Prevention, Stockholm

Ranz, W.E., Marshall, W.R. (1952)

Evaporation from drops. Part I und II. Chem.Engng.Progr.,48, S.141-146; S.173-180

Roth, Weller

Gefährliche Chemische Reaktionen, Band 2. ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech, Loseblattsammlung

Rupp, H., Henschler, D. (1967)

Int. Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 23, S.79

Rybszcynski, W. (1911)

Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium. Bull. Int. Acad. Sci. Cracovice, Ser. A, 1, S.40-46

Schlünder, E.-U. (1984)

Einführung in die Stoffübertragung. Thieme, Stuttgart

Schlünder, E.-U., Thurner, F. (1995)

Destillation, Absorption, Extraktion. S.122-153, Vieweg, Braunschweig,

Schlünder, E.-U. (1996)

Einführung in die Stoffübertragung. Vieweg, Braunschweig, 2.Aufl.

Schmidt, J., Giesbrecht, H. (2000)

Absicherung von Reaktoren durch Sicherheitsventile oder modellgestützte PLT-Schutzeinrichtungen? 5. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit. VDI GVC, Köthen, S.289-299

Schulz, A., Duesterbeck, F., Fritsching, U. (1994)

Simulation der Bewegung kugelförmiger Partikeln in Fluiden – Computerprogramm nach: Schulz, A.: Programmierung eines Lernsystems zur Untersuchung des Bewegungsverhaltens kugelförmiger Partikeln in Fluidströmungen. Diplomarbeit an der Hochschule Bremen (1994)

Sherwood, T.K., Pigford, R.L., Wilke, C.R. (1975)

Mass Transfer. McGraw-Hill, New York

Smolczyk, E., Cobler, H. (1930)

Die Gasmasken. 2, S.27

Spalding, C.W. (1962)

Reaction Kinetics in the Absorption of Chlorine into Aqueous Media. AIChE Journal Vol.8, S.685-689

Stein, W.A., Humann, W. (1992)

Wasserschleier zum Verdünnen von Schwergaswolken. In: Hartwig, S. (Hrsg.): Schwere Gase und Sicherheitsanalyse - IV. Eigenverlag des Battelle Instituts e.V., Frankfurt, S. 304-320

Tachirow, M.T. (1957)

Gig. i Sanit., 22, S.13

Uribe-Ramirez, A.R., Korchinsky, W.J. (2000)

Fundamental Theory for Prediction of Single-Component Mass Transfer in Liquid Drops at Intermediate Reynolds numbers. Chemical Engineering Science, 55, S.3305-3318

Weinacht, Buchlin (1982)

A Numerical Model for Gas-Droplet Flow, Application to Liquid Spray and Cooling Towers. Von Karmann Institut for Fluid Dynamics, Rhode Saint Genese, Technical Note 144

Whitman, W.G. (1923)

The Two-Film Theory of Gas Absorption. Chem. Metallurg. Engng., 29, S.146-148

Whitney, R.P., Vivian, J.E. (1941)

Solubility of Chlorine in Water. Industrial and Engineering Chemistry, Industrial Edition, Vol.33, S.741-744

Wien, G. (2000)

Absorptionsverhalten von Kohlendioxid in Wasser und in Wassertropfen in Abhängigkeit von der Tropfenoberfläche. Studienarbeit im Fachbereich Sicherheitstechnik, Fachgebiet „Gefährliche Stoffe, Chemische Prozesse und Konsequenzanalyse“, Universität Wuppertal

## Anhang

### Zusammenstellung der wichtigsten Formelzeichen

$A_o$	[m <sup>2</sup> ]	Tropfenoberfläche, Phasengrenzfläche
$b$	[m]	Breite
$c$	[mol·m <sup>-3</sup> ],[%]	Konzentration
$C_D$	[-]	Ausflußkoeffizient der Düsen
$d$	[m]	Tropfendurchmesser
$D$	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Diffusionskoeffizient
$E$	[-]	Verstärkungsfaktor
$h$	[m]	Höhe
$H$	[bar]	Henrykonstante
$k$	[m·s <sup>-1</sup> ]	Stoffübergangskoeffizient
$k_{II}$	[m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Reaktion 2. Ordnung
$K$	[m·s <sup>-1</sup> ]	Stoffdurchgangskoeffizient
$L$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	Löslichkeit
$m$	[kg]	Masse
$\dot{m}$	[kg·s <sup>-1</sup> ]	Massenstrom
$M$	[kg·mol <sup>-1</sup> ]	Molare Masse
$\dot{n}$	[mol·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ]	Stoffstromdichte
$\dot{N}$	[mol·s <sup>-1</sup> ]	Stoffstrom
$\dot{N}_v$	[mol·m <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	volumenbezogener Stoffstrom
$p$	[bar]	Druck
$\dot{r}$	[mol·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup> ]	Reaktionsrate
$s$	[m]	Grenzschichtdicke der Zweifilmtheorie
$t$	[s]	Zeit
$v$	[m·s <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeit
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$\dot{V}$	[m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Volumenstrom
$x$	[-]	Molenbruch der Flüssigphase
$y$	[m]	Abstand von der Phasengrenze



**Griechische Symbole**

<i>a</i>	[°]	Sprühwinkel, halber (Wasservorhang)
<i>b</i>	[-]	Faktor für den Sherwood-Ansatz
<i>h</i>	[kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	dynamische Viskosität
<i>n</i>	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	kinematische Viskosität
<i>n</i>	[-]	Stöchiometriekoeffizient
<i>r</i>	[kg·m <sup>-3</sup> ]	Dichte
<i>t</i>	[s]	Mittlere Verweildauer

**hochgestellte Indizes**

0	physikalische Absorption
<i>b</i>	Kernphase (großer Abstand von der Phasengrenze)
<i>h</i>	höhenbezogen
<i>i</i>	Phasengrenze
<i>l</i>	längenbezogen
<i>V</i>	volumenbezogen

**tiefgestellte Indizes**

<i>Cl</i>	Chlor
<i>D</i>	Diffusion
<i>ex.</i>	experimentell (originale Meßwerte)
<i>G</i>	Gasphase
<i>ges.</i>	gesamt
<i>j</i>	Phase, Komponente
<i>K</i>	Kontakt
<i>L</i>	Flüssigphase
<i>rel.</i>	relativ
<i>S</i>	Schwergas
<i>WV</i>	Wasservorhang
<i>Z</i>	Zusatzstoff

**Ähnlichkeitskennzahlen**

<i>Re</i>	Reynolds
<i>Sc</i>	Schmidt
<i>Sh</i>	Sherwood