

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6014

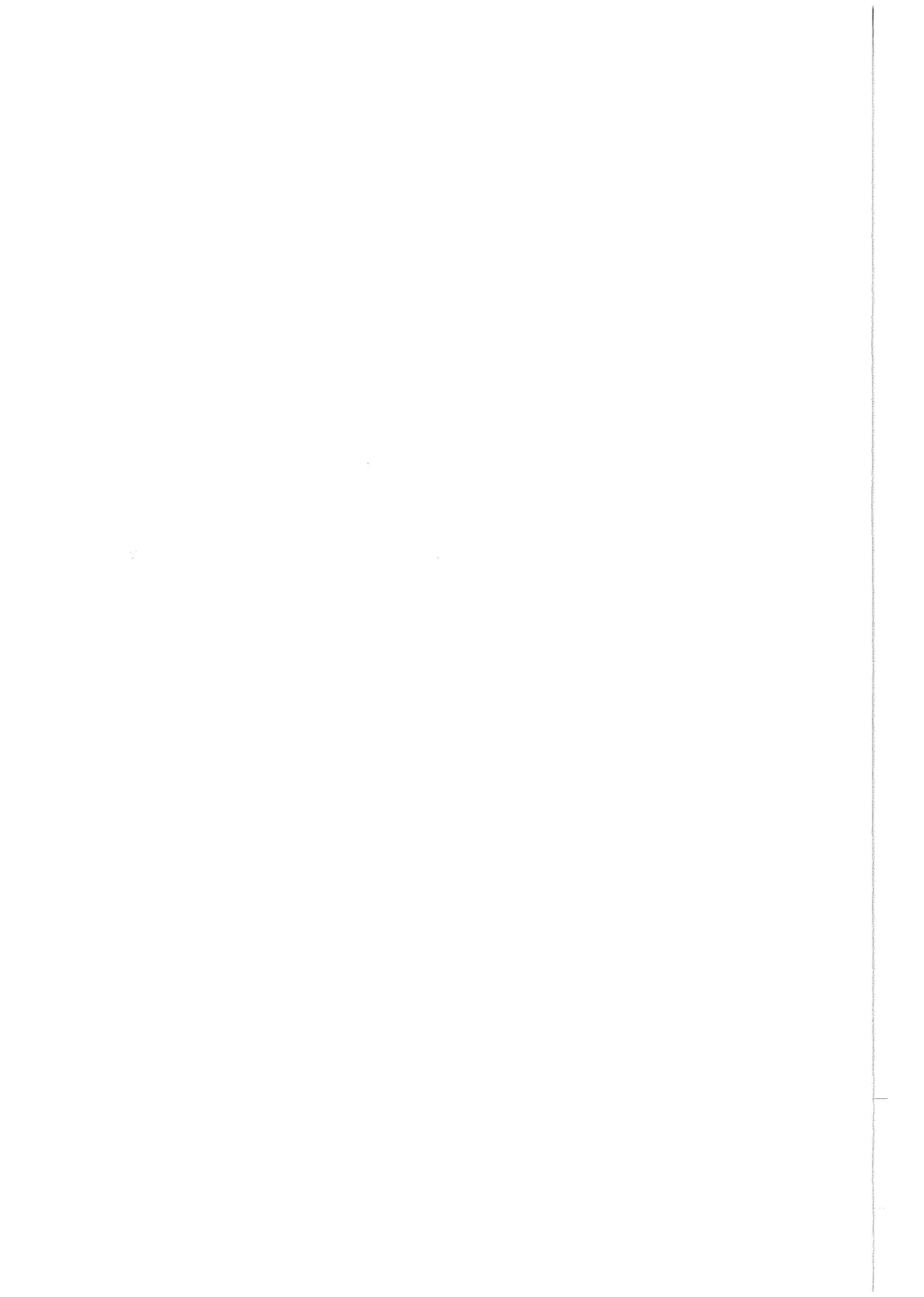
**Untersuchungen zur Reaktion  
der Sulfide des Kupfers,  
Eisens, Bleis und Chroms  
mit Ozon in wässriger  
Suspension**

**T. Jakob**

Institut für Technische Chemie

Oktober 1997

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6014

**Untersuchungen zur Reaktion der Sulfide  
des Kupfers, Eisens, Bleis und Chroms mit  
Ozon in wässriger Suspension**

**Thomas Jakob**

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

**Als Manuskript gedruckt**  
**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**  
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**  
**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**  
**ISSN 0947-8620**

## Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von Ozon mit Kupfer-, Eisen-, Blei- und Chromsulfiden, die in wäßriger Phase suspendiert waren, hinsichtlich der Reaktionsprodukte und Umsetzungsgeschwindigkeit untersucht.

Bei allen untersuchten Reaktionen war eine pH-Absenkung zu beobachten. Der sulfidische Schwefel wurde vollständig zu Sulfat oxidiert. Daneben wurden bei der Ozonisierung von CuS, Pyrit, Eisensulfid ( $\text{pH} < 2$ ) sowie  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  (unter intermediärer Bildung einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht) die entsprechenden Kationen freigesetzt. Aufgrund der Bildung löslicher Sulfate schrumpften die oben genannten Sulfide im Verlauf der Reaktion bis zu ihrem völligen Verschwinden. Bleisulfid hingegen ging nach intermediärer Bildung von  $\text{PbSO}_4$  in nahezu unlösliches  $\text{PbO}_2$  über; bei der Ozonisierung von Eisensulfid bei pH-Werten zwischen 2 und 4 entstanden Schwertmannite.

Bei der Ozonung von Kupfersulfid-Suspensionen konnte unter isothermen Bedingungen ein proportionaler Anstieg der Umsetzungsgeschwindigkeit mit der Ozon(zug)konzentration nachgewiesen werden. Dies war bei Erhöhung des Gasflusses und der Rührerdrehgeschwindigkeit sowie bei Erniedrigung der Feststoffkonzentration nicht zu beobachten.

Einen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der CuS-Umsetzungen hatten auch Konkurrenzstoffe (wie z.B. Glyoxylsäure), während die Zugabe von 10 Gew.-% eines inerten Feststoffs zur Suspension sich nicht meßbar auswirkte. Die Wirkung des pH-Wertes auf das Reaktionsgeschehen konnte nicht abschließend geklärt werden.

Der spezifische molare Ozonverbrauch lag im Fall des CuS bei  $3.2 \pm 0.3$ ; für die Umsetzung von Eisensulfid und Pyrit ergaben sich Werte von etwa 3 bzw. 4. Aus diesen "unterstöchiometrischen" Ozonverbräuchen wurde auf eine Beteiligung von  $\text{O}_2$  am Reaktionsgeschehen geschlossen. Diese Messungen deuten außerdem darauf hin, daß die Umsetzung durch den Angriff von Ozonmolekülen eingeleitet wird.

Die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umsetzungen wurde mit Hilfe des Asche-Kern-Modells geklärt. Auf dessen Grundlage wurden die Konstanten  $k_s$  bzw.  $D_s$  errechnet, die sich als Produkt der effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_{r,\text{eff}}$  bzw. der effektiven Diffusionskonstanten  $D$  mit dem Quotienten aus den stöchiometrischen Faktoren von Feststoff und Ozon ergeben.

Für Kupfersulfid ( $k_s = 3.8 \cdot 10^{-6}$  m/s), Pyrit ( $k_s = 9.3 \cdot 10^{-7}$  m/s) und Eisensulfid ( $\text{pH} < 2$ ;  $k_s = 5.4 \cdot 10^{-6}$  m/s) konnte gezeigt werden, daß überwiegend die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Zu Beginn dieser Umsetzungen waren (unter den gewählten Bedingungen) die chemische Reaktion und der Stoffübergang Gas-flüssig ( $k_{\text{GL}} \approx 6.8 \cdot 10^{-4}$  m/s) von vergleichbarer Geschwindigkeit. Daher ist zunächst ein deutlicher Einfluß des Stofftransportes auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit anzunehmen, der im Verlauf der Umsetzung abnimmt. Im Fall von PbS ("System-pH";  $D_s = 9.2 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s), Eisensulfid ( $\text{pH} 2 - 4$ ;  $D_s = 1.5 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s) sowie  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  ("System-pH";  $D_s = 9 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s) war hingegen die Diffusion durch eine sich bildende Produktschicht reaktionslimitierend.

## Abstract

### Investigations on the Reaction of the Sulfides of Copper, Iron, Lead and Chromium with Ozone in Aqueous Suspension

The reaction of ozone with the sulfides of Copper, Iron, Lead and Chromium in aqueous suspension was investigated with respect to the reaction products and the effective reaction rates.

All investigated reactions caused a decrease in the pH-value and a complete oxidation of the sulfide sulphur to sulphate. In addition, during the ozonization of CuS, Pyrite, Iron Sulfide (pH < 2) and Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, their respective cations were emitted. Because of the production of soluble sulphates, the above-mentioned sulfides are continuously decreasing until their complete elimination. Lead sulfide, however, is converted after an intermediate generation of PbSO<sub>4</sub> into an nearly insoluble PbO<sub>2</sub>; the ozonization of Iron Sulfide at pH-values between 2 and 4 leads to Schwertmannite.

Under isothermic conditions the rate of reaction for the ozonation of Copper Sulfide suspensions was increased in proportion with the ozone concentration. However, this increase was not observed when the gas throughput or the stirring rate was increased or if the solid concentration was reduced.

The addition of different ozone reacting compounds, such as glyoxylic acid, had a significant influence on the effective reaction rate, however there was no effect observed by adding 10 %wt of an ozone-inert solid to the suspension. The influence of the pH-value on the system could not be explained in complete detail.

The specific molar ozone consumption of CuS was  $3.2 \pm 0.3$ . Whereas, for Iron Sulfide and Pyrite it was approximately 3 and 4, respectively. Therefore, due to these "under-stoichiometric" ozone consumptions it was concluded that O<sub>2</sub> participates in the reaction mechanism. These measurements also suggest an initialization of the reaction by an attack of ozone molecules.

The question of the rate determining step for the reaction was answered using the "shrinking core model", which enabled the calculation of the constants  $k_s$  and  $D_s$ . These constants are the product of the effective rate constant  $k_{r,eff}$ , respectively,  $D$  (the effective diffusion constant) with the quotient of the stoichiometric factors for solid and ozone.

In the case of Copper Sulfide ( $k_s = 3.8 \cdot 10^{-6}$  m/s), Pyrite ( $k_s = 9.3 \cdot 10^{-7}$  m/s) and Iron Sulfide (pH < 2;  $k_s = 5.4 \cdot 10^{-6}$  m/s) it was shown that the chemical reaction is the predominant rate determining step. Initially, the rates of chemical reaction and the gas-liquid mass transfer ( $k_{GL} \approx 6.8 \cdot 10^{-4}$  m/s) were in the same order of magnitude. Therefore, it can be assumed that the mass transfer affects the effective reaction rate considerably at the beginning, but this influence decreases during the course of the reaction for the selected conditions. However, for PbS ("system-pH";  $D_s = 9.2 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s), Iron Sulfide (pH 2 - 4;  $D_s = 1.5 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s) and Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ("system-pH";  $D_s = 9 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s) the diffusion through an ash layer (formed by the reaction products) was the rate limiting factor.

# Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG.....	III
ABSTRACT.....	IV
ZUSAMMENFASSUNG.....	IX
LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN.....	XIII
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
1.1 PROBLEMBESCHREIBUNG .....	1
1.2 ZIELSETZUNG .....	1
1.3 AUSWAHL DER MODELLSUBSTANZEN (SCHWERMETALLSULFIDE) .....	2
1.4 BINDUNGSFORMEN DER SCHWERMETALLE IM BODEN.....	3
1.5 DIE OXIDATION VON SCHWERMETALLSULFIDEN MIT OZON UND MÖGLICHE REAKTIONSPRODUKTE.....	5
1.6 HISTORIE DER SULFID-OZONUNGEN .....	7
<b>2 LABORVERSUCHSANLAGE ZUR OZONUNG.....</b>	<b>9</b>
2.1 GESAMT-ANLAGENSHEMA .....	9
2.1.1 Reaktoreinheit.....	11
2.1.1.1 Merkmale eines optimalen Rührkesselreaktors.....	11
2.1.1.2 Die verwendeten Reaktoren .....	12
<b>3 OZONMESSUNG UND SPEZIFISCHER MOLARER OZONVERBRAUCH.....</b>	<b>15</b>
3.1 DIE MEßDATENERFASSUNGSANLAGE (MDE) .....	15
3.2 DAS MOLARE VERHÄLTNIß AUS OZONVERBRAUCH UND UMGESETZTEM SULFID .....	19
3.2.1 Zusammenfassung und Diskussion.....	21
<b>4 ANALYTIK.....</b>	<b>24</b>
4.1 EXPERIMENTELLE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	24
4.2 ÜBERSICHT ÜBER DIE ZENTRALEN ANALYTISCHEN METHODEN .....	25
4.3 ABSCHÄTZUNG DER ANALYSENGÜTE .....	26
4.3.1 Die Bestimmung der Gesamtunsicherheit.....	26
4.3.1.1 Die Genauigkeit der eingesetzten Analysenverfahren.....	28
<b>5 CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN MODELLSUBSTANZEN .....</b>	<b>32</b>
5.1 REINHIT, BEZUGSQUELLEN, BET-OBERFLÄCHEN UND PARTIKELRADIEN .....	32
5.1.1 Diskussion und Zusammenfassung.....	36
5.2 PH-WERTE UND OBERFLÄCHENANALYSEN DER VERWENDETEN MODELLSUBSTANZEN .....	37
<b>6 MODELLIERUNG DER OZONISIERUNGSREAKTIONEN .....</b>	<b>41</b>
6.1 DREIPHASENREAKTIONEN.....	41
6.1.1 Grundlagen.....	41
6.1.2 Zweifilmtheorie — angewandt auf Dreiphasenreaktionen.....	42
6.2 DAS MODELL VOM SCHRUMPFENDEN FESTSTOFFKERN.....	43
6.2.1 Berechnung kinetischer Daten nach dem Asche-Kern-Modell .....	49

6.2.2 Auswertung der Rechenergebnisse anhand eines Beispiels.....	53
6.2.3 Abschätzung einer Gesamtunsicherheit der berechneten kinetischen Größen .....	56
6.2.4 Resümee.....	58
<b>7 OZONUNG VON KUPFERSULFID-SUSPENSIONEN.....</b>	<b>59</b>
7.1 OZONISIERUNGEN IM WASCHFLASCHENREAKTOR.....	59
7.1.1 Zusammenhang von pH-Wert und Umsatz .....	62
7.1.2 Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen .....	62
7.2 ABSCHÄTZUNG DER STOFFÜBERGANGSGESCHWINDIGKEITEN .....	64
7.2.1 Vorversuche: Bestimmung des Zusammenhangs von Extinktion und der Konzentration an gelöstem Ozon.....	64
7.2.2 Ozonzersetzung .....	66
7.2.3 Ermittlung der Stoffübergangskoeffizienten.....	67
7.2.3.1 Bestimmung der Gas-flüssig Stoffübergangsgeschwindigkeit im Reaktor 3 .....	67
7.2.3.2 Ermittlung der spez. Stoffübergangsgeschwindigkeit im Rührkesselreaktor .....	69
7.2.3.3 Theoretische Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten $k_{GL}$ sowie Bestimmung der Phasengrenzfläche $F_G$ .....	71
7.2.3.4 Vergleich von theoretischem und gemessenem Gas-flüssig Stoffübergangskoeffizienten $k_{GL}$ bei stehendem Rührer .....	75
7.2.3.5 Theoretische Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten flüssig-fest $k_{LS}$ .....	76
7.2.3.6 Zusammenfassung und Diskussion .....	77
7.3 OZONISIERUNGEN IM RÜHRKESSEL.....	82
7.3.1 Allgemeines und Versuchsbedingungen.....	82
7.3.2 Einfluß der Ozonzugaskonzentration auf die Umsetzungsgeschwindigkeit .....	83
7.3.3 Einfluß der Rührerdrehgeschwindigkeit auf die Umsetzungsgeschwindigkeit.....	84
7.3.4 Einfluß der Feststoffkonzentration auf die Umsetzungsgeschwindigkeit.....	86
7.3.5 Einfluß des Gasvolumenstromes auf die Umsetzungsgeschwindigkeit .....	87
7.3.6 Einfluß der Korngröße des CuS auf die Umsetzungsgeschwindigkeit.....	89
7.3.7 Einfluß anderer Parameter auf die Umsetzungsgeschwindigkeit.....	90
7.3.8 Erste Zusammenfassung und Diskussion.....	96
7.3.9 Abschließende Versuchsreihe zur Klärung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Umsetzung.....	98
7.4 NACHWEIS DER TOTALOXIDATION DES SULFIDISCHEN SCHWEFELS .....	101
7.5 EINFLUß DER TEMPERATUR AUF DIE UMSETZUNGSGESCHWINDIGKEIT .....	102
7.6 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION.....	105
<b>8 OZONUNG ANDERER SCHWERMETALLSULFID-SUSPENSIONEN .....</b>	<b>109</b>
8.1 DIE VERSUCHSBEDINGUNGEN.....	109
8.2 DIE STOFFÜBERGANGSGESCHWINDIGKEITEN .....	109
8.3 OZONUNG VON PYRIT-SUSPENSIONEN .....	110
8.3.1 Voruntersuchungen.....	110
8.3.2 Ergebnisse der Ozonisierungen.....	111
8.3.3 Der Reaktionsablauf.....	112
8.3.4 Ozonverbrauch .....	113
8.3.5 Kinetische Daten.....	113
8.3.6 Zusammenfassung: .....	114
8.4 OZONUNG VON BLEISULFID-SUSPENSIONEN .....	115
8.4.1 Ergebnisse der Ozonisierungen.....	115
8.4.2 Charakterisierung der Rückstände .....	116
8.4.3 Der Reaktionsablauf.....	118

8.4.4 Kinetische Daten.....	119
8.4.5 Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen .....	121
<b>8.5 OZONUNG VON EISENSULFID-SUSPENSIONEN .....</b>	<b>122</b>
8.5.1 Voruntersuchungen .....	122
8.5.2 Ergebnisse der Ozonisierungen .....	123
8.5.3 Reaktionsablauf .....	125
8.5.4 Charakterisierung des Rückstandes nach Ozonung von $Fe_{10}S_{11}$ in wäßriger Suspension .....	126
<b>8.6 OZONUNG VON CHROMSULFID-SUSPENSIONEN.....</b>	<b>130</b>
8.6.1 Allgemeines und Voruntersuchungen.....	130
8.6.2 Ergebnisse der Ozonisierung.....	131
8.6.3 Der Reaktionsablauf .....	134
<b>9 ANHANG .....</b>	<b>137</b>
<b>9.1 ANALYTISCHE METHODEN .....</b>	<b>137</b>
9.1.1 Ionenchromatographie .....	137
9.1.2 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) .....	137
9.1.3 Atom-Emissions-Spektroskopie (ICP-AES) .....	138
9.1.4 Infrarot-Spektroskopie .....	139
9.1.5 ESCA .....	139
9.1.6 Elektronenmikroskopie.....	139
9.1.7 Röntgendiffraktometrie .....	140
9.1.8 Gesamtschwefel-Bestimmung .....	140
9.1.9 Ozonbestimmung mittels Kalium-Iodid-Methode .....	140
9.1.10 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) .....	140
9.1.11 Isotachophorese .....	141
9.1.12 Photometrie.....	141
<b>9.2 ANHANG ZU KAPITEL 3 .....</b>	<b>141</b>
9.2.1 Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Spannungssignal und Ozonkonzentration.....	141
<b>9.3 ANHANG ZU KAPITEL 4: ABSCHÄTZUNG DER ANALYSENGÜTE.....</b>	<b>143</b>
<b>9.4 ANHANG ZU KAPITEL 5.....</b>	<b>144</b>
9.4.1 BET-Messung.....	144
9.4.2 REM-Aufnahmen von $FeS$ , nat. und synth. Pyrit.....	146
<b>9.5 ANHANG ZU KAPITEL 6.....</b>	<b>147</b>
9.5.1 Programm zur Berechnung des Umsatz-Zeit-Verhaltens bei der Ozonung von Sulfiden nach dem Asche-Kern-Modell.....	147
<b>9.6 ANHANG ZU KAPITEL 7 UND 8 .....</b>	<b>159</b>
9.6.1 Ergebnisse der Ozonungsversuche .....	159
9.6.2 Einzelergebnisse der Rechnungen nach dem Asche-Kern-Modell .....	174
9.6.3 Molare Verhältnisse der Filtrat-Gehalte an $Cu^{2+}$ , $SO_4^{2-}$ und $tS$ .....	178
<b>9.7 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRISCHE DATEN .....</b>	<b>180</b>
<b>10 LITERATUR.....</b>	<b>183</b>



## Zusammenfassung

Eine Möglichkeit zur Sanierung vorwiegend organisch kontaminierter Altlastenflächen stellt die Bodenozonung dar. Diese kann sowohl in-situ als auch ex-situ durchgeführt werden. Dabei erfolgt die Umsetzung bzw. Mineralisierung organischer Kontaminanten sowie natürlicher organischer Bodenbestandteile. Unter Umständen können auch anorganische Verbindungen durch die dabei erfolgende Oxidation in mobilere Phasen überführt werden. Zu solchen Verbindungen sind die in dieser Arbeit untersuchten Sulfide zu rechnen. Eine Mobilisierung anorganischer Bodenbestandteile aber, wäre ein unerwünschter "Nebeneffekt" einer Bodenozonung, der mit zunehmender Umsetzungsgeschwindigkeit dieser Verbindungen an Bedeutung gewinnt.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, wurde in der vorliegenden Arbeit die Reaktion von Ozon mit Schwermetallpartikeln, die in wäßriger Phase suspendiert sind, hinsichtlich der Reaktionsprodukte und ihrer Umsetzungsgeschwindigkeit untersucht. Die Berechnung von Reaktions- bzw. Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte dabei mit Hilfe des Asche-Kern-Modells, was die Festlegung auf einen "geschwindigkeitsbestimmenden" Schritt einschließt.

Auf die Ozonung kontaminierter Böden wurde in dieser Arbeit bewußt verzichtet. Durch die Ozonung der reinen Sulfid-Suspensionen sollte die schnellstmögliche Freisetzungsrates ermittelt werden. Als Modellsubstanzen sämtlicher Umsetzungen dienten Kupfer-, Eisen-, Blei- und Chromsulfide.

Die Durchführung der Ozonisierungen erfolgte in den meisten Fällen pH-Wert unreguliert, also in Analogie zu einem denkbaren Dekontaminationsverfahren schadstoffreichen Bodenfeinkorns in Suspension. Als Reaktoren wurden zu Beginn Normgaswaschflaschen, später dann — für die quantitative Auswertung der Versuche — ein speziell angefertigter Rührkesselreaktor verwendet. Als Rührwerke wurden im einen Fall ein Magnetrührstab, im anderen Fall ein KPG-Rührer eingesetzt. Die Gaszuführung erfolgte mittels einfacher Gaseinleitungsrohre ohne Disperser.

Zur Ermittlung der Umsetzungskinetik wurden Umsatz-Zeit-Diagramme aufgenommen, wobei der Umsatz anhand der im Filtrat nachweisbaren Gehalte des jeweiligen Schwermetalls, Sulfats sowie dem Gesamtgehalt an gelösten schwefelhaltigen Spezies bestimmt wurde. Durch die Regelung des Gasflusses und der gleichzeitigen Messung der Ozonkonzentrationen im Reaktorzug und -abgas, konnte der Ozonverbrauch ermittelt werden. Die Korrelation dieser Verbrauchsdaten mit dem Umsatz ermöglichte es, im Rahmen der Meßgenauigkeit dieser Methode, den spezifischen molaren Ozonverbrauch und damit die Reaktionsstöchiometrie zu bestimmen. Dies gelang im Fall des Kupfersulfids und der Eisensulfide. In den anderen Fällen war der Ozonumsatz bzw. die Differenz der Ozonkonzentrationen zwischen Zu- und Abgasstrom zu klein.

### *Ergebnisse bei der Ozonung von Kupfersulfid-Suspensionen*

Der Großteil aller Versuche wurde mit Kupfersulfid durchgeführt. Aus diesen Experimenten konnten folgende Ergebnisse abgeleitet werden:

- Die Umsetzungsgeschwindigkeit des CuS wächst unter isothermen Bedingungen proportional mit der Ozon(zugaskonzentration). Dies deutet darauf hin, daß die Umsetzung gemäß eines Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung abläuft.
- Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit steigt jedoch keineswegs proportional, sofern Gasfluß und Rührerdrehgeschwindigkeit erhöht bzw. die Feststoffkonzentration herabgesetzt werden.
- Freie Radikale scheinen für die beim sog. "System-pH" verlaufende Reaktion des Kupfersulfids mit Ozon keine Rolle zu spielen. Es ist zu vermuten, daß die Umsetzung des Sulfids daher auf dem Angriff von Ozonmolekülen basiert. (Zur Beteiligung von O<sub>2</sub> am Reaktionsgeschehen s.u.).
- Die Zugabe von 10 Gewichts-% eines inerten Feststoffs (Quarzmehl) zur Suspension zwecks Simulation einer analog verlaufenden Sanierung eines freie Kupfersulfidpartikel enthaltenden Bodenfeinkorns, hat auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Sulfids keinerlei meßbare Auswirkung.
- Ein Einfluß des pH-Wertes auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht auszuschließen. Es muß an dieser Stelle aber offen gelassen werden, ob die beobachtete Verlangsamung der Umsetzung tatsächlich auf einem pH-Effekt oder auf der Bildung eines Niederschlages (Bildung einer "Ascheschicht") beruht.
- Konkurrenzstoffe in heterogener, insbesondere aber jene in homogener Phase, deren Umsetzungsgeschwindigkeiten mit Ozon höher oder in gleicher Größenordnung wie die des Kupfersulfids liegen, beeinträchtigen dessen Umsatzrate teilweise erheblich.
- Für den spezifischen molaren Ozonverbrauch wurde ein Wert von  $3.2 \pm 0.3$  ermittelt, was bedeutet, daß zur Umsetzung eines Mols Kupfersulfid ca. 3.2 mol Ozon benötigt werden. Neben der oxidativen Wirkung des Ozons muß hier, wie auch bei der Oxidation anderer Schwermetallsulfide, eine Beteiligung von O<sub>2</sub> am Reaktionsgeschehen mit in Betracht gezogen werden.
- Es erfolgt eine Totaloxidation des sulfidischen Schwefels zu Sulfat. Neben Sulfat treten während der gesamten Umsetzung keine anderen Schwefelspezies in nennenswerten Konzentrationen auf. Dies wurde durch den Vergleich der molar freigesetzten Mengen an Cu<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sowie dem Gesamtgehalt an löslichen schwefelhaltigen Spezies nachgewiesen.

*Die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt* wurde unter folgenden "Standardozonungsbedingungen" im Rührkesselreaktor geklärt:

Einwaage an CuS	: 2.5 mmol	Reaktionsvolumen	: 150 ml
Temperatur	: 15°C	Ozonzugaskonz.	: 16.8 g/m <sup>3</sup> ± 1.5 %
Gasfluß	: 20 NI/h	Rührerdrehzahl	: 500 U/min
Partikelradius (CuS)	: 1.28 µm ± 3 %		

Erste Hinweise dafür, daß die Umsetzung unter den gewählten Bedingungen im Übergangsbereich zwischen einer rein stofftransport- und einer chemisch kontrollierten Reaktion erfolgt, konnten aus dem nicht-proportionalen Anstieg der Umsetzungsgeschwindigkeit bei Erhöhung von Gasfluß und Rührerdrehgeschwindigkeit bzw. Erniedrigung der Feststoffkonzentration abgeleitet werden (s.o.).

Dieses qualitative Ergebnis wurde durch die separate Bestimmung der Stoffübergangsgeschwindigkeiten Gas-flüssig ( $k_{GL} \cdot F_G$ ), flüssig-fest ( $k_{LS} \cdot F_S$ ) sowie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit ( $k_{r,eff} \cdot F_S$ ) bestätigt. Es konnte gezeigt werden, daß ein Einfluß der flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für Umsätze bis ca. 99 % vernachlässigbar ist. Die Geschwindigkeiten der beiden anderen Teilprozesse (Gas-flüssig Stoffübergang, chemische Reaktion) sind zu Beginn der Umsetzung von ähnlicher Größe. Es wurden folgende Werte ermittelt:  $k_{GL} \cdot F_G = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{r,eff} \cdot F_{S,0} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , mit  $k_{GL} = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$  und  $k_{r,eff} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ .

Hierbei ist zu beachten, daß die Gas-flüssig Stoffübergangsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  in erster Näherung zeitlich konstant ist, während die chemische Reaktionsgeschwindigkeit  $k_{r,eff} \cdot F_S$  wegen der Abnahme der spez. (flüssig-fest) Phasengrenzfläche  $F_S$  mit zunehmendem Umsatz sinkt. Es ist daher anzunehmen, daß der Einfluß des Gas-flüssig Stofftransfers auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Verlauf der Umsetzung abnimmt.

#### ***Ergebnisse bei der Ozonisierung von anderen Schwermetallsulfiden***

In allen untersuchten Fällen lag nach vollständigem Umsatz der sulfidische Schwefel als Sulfat vor. Grund für die beobachtete pH-Absenkung bei der Ozonisierung der Sulfide ist die Hydrolyse des Kations ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), die Bildung des Oxids (im Fall des PbS entsteht  $\text{PbO}_2$ ) oder, im Fall des Pyrits, die Bildung von mehr Gesamt-Sulfat (und damit von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) als der Stöchiometrie der Schwermetallsulfate  $\text{FeSO}_4$  bzw.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  entspricht.

Der spezifische molare Ozonverbrauch ließ sich nur bei der Umsetzung von Eisensulfid und Pyrit ermitteln. Er lag hier etwa zwischen 3 und 4.

Pyrit, Eisensulfid ( $\text{pH} < 2$ ) und  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  (unter intermediärer Bildung einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht) lösen sich im Verlauf der Umsetzung bis zu ihrem völligen Verschwinden auf. Bleisulfid hingegen geht nach intermediärer Bildung von  $\text{PbSO}_4$  in  $\text{PbO}_2$  über; bei der Ozonung von Eisensulfid bei pH-Werten zwischen 2 und 4 entstehen Schwertmannite.

Hinsichtlich des Reaktionsproduktes ist  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  ein besonderer Fall. Es bildet sich hier Chromat. In alkalischer Lösung ist die Oxidation des Kations vollständig, aber auch bei pH-Werten unter 5 entsteht noch Cr(VI).

Edukt	Ozonisierungsprodukt	spezifische molarer $\text{O}_3$ -Verbrauch
Pyrit	Eisen(III)-sulfat	ca. 4
PbS	PbSO <sub>4</sub> (intermediär)	
	PbO <sub>2</sub> (Endprodukt)	nicht ermittelbar
Fe <sub>10</sub> S <sub>11</sub>	pH < 2: Eisen(III)-sulfat	3.2 ± 0.1
	pH 2-4: Schwertmannit Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	nicht ermittelbar
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	intermediär wird Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gebildet	
	pH < 5: Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>6+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nicht ermittelbar
	pH > 10: Cr <sup>6+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nicht ermittelbar

Unter den o.a. Standardozonungsbedingungen ergeben sich für die verwendeten Einsatzstoffe auf Grundlage des Asche-Kern-Modells die in der folgenden Tabelle aufgeführten geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, Totaloxidationszeiten  $\tau_{fin}$  und "Pseudo-Geschwindigkeitskonstanten". Letztere werden als Produkte aus der effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_{r,eff}$  bzw.  $D$  und dem Quotienten der stöchiometrischen Faktoren von Feststoff und Ozon errechnet.

Edukt	überwiegend geschwindigkeitsbestimmender Schritt	$\tau_{fin}$ in h	Pseudo-Geschwindigkeitskonstante
nat. Pyrit	chemische Reaktion	35	$k_S = 9.3 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$
PbS	Diffusion durch Produktschicht	1100	$D_S = 9.2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$
Fe <sub>10</sub> S <sub>11</sub>	pH < 2: chemische Reaktion	30	$k_S = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$
	pH 2-4: Diffusion durch Produktschicht	190	$D_S = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	pH < 5: Diffusion durch Produktschicht	1700	$D_S = 9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$
	pH > 10: Diffusion durch Produktschicht	485	$D_S = 3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$

Die Werte zeigen, daß die effektive Reaktionsgeschwindigkeit stark abnimmt, wenn sich eine "Produktschicht" ausbildet. Bei den Pseudo-Geschwindigkeitskonstanten macht das bis zu 7 Zehnerpotenzen aus. Die hier etwas aussagekräftigere, vom Asche-Kern-Modell definierte Totaloxidationszeit  $\tau_{fin}$  ist bei Vorliegen einer Produktschicht 10- bis 20-mal so groß wie ohne diese. Wenn auch diese Zeiten nur für die angewandten Bedingungen gelten (einschließlich der Korngröße des Sulfids), so dürfte das Verhältnis mit und ohne Produktschicht doch auch ein Anhaltspunkt für unterschiedliche Reaktionsabläufe sein.

Im Vergleich zur Oxidation typischer gelöster organischer Bodeninhaltsstoffe reagieren die Sulfide langsam. Dennoch muß man bei der Bodenozonung mit einem teilweisen Umsatz vorhandener Schwermetallsulfide rechnen. Dieses führt jedoch bei den untersuchten Einsatzstoffen nur im Fall des CuS und des Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> zu einer Erhöhung der Mobilität, sofern der pH-Wert der Suspension nicht auf sehr kleine Werte sinkt (< 4). Solch niedrige pH-Werte sind aber nicht zu erwarten, wenn das Bodenmaterial puffernde Stoffe wie z.B. Karbonate oder Feldspäte enthält. Besondere Beachtung verdient die Chromatbildung, welche bei der in-situ Ozonung eine schwerwiegende Bodenkontamination wäre.

# Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

## LATEINISCHE ZEICHEN

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	beliebiges Fluid	mol/l
a	allg. definierter stöchiometrischer Vorfaktor des Gases A	
a <sub>ord</sub>	Ordinatenabschnitt einer Geraden	
B	beliebiger Feststoff	
b	allg. definierter stöchiometrischer Vorfaktor des Feststoffs B	
b*	speziell definierter stöchiometrischer Vorfaktor des Feststoffs B (s. Kap. 6.2). Es ist $b^* = \frac{b}{a}$	
1/b*	spez. molarer Ozonverbrauch	
C	beliebiges Reaktionsprodukt	
c	Konzentration von A an der Position R	mol/l
c	Stöchiometrischer Vorfaktor des Reaktionsproduktes C	
c <sub>G</sub>	Konzentration in der Gasphase	mol/l
c <sub>G</sub> *	Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche (gasseitig)	mol/l
c <sub>K</sub>	Konzentration des Ozons an der Oberfläche des noch nicht abreagierten Feststoffs	mol/l
c <sub>L</sub>	Konzentration des Ozons in der Wasserphase	mol/l
c <sub>L</sub> *	Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche (flüssigkeitsseitig)	mol/l
c <sub>Ozon</sub>	Ozonkonzentration	g/m <sup>3</sup>
c <sub>S</sub>	Konzentration an der Feststoffoberfläche	mol/l
D	Diffusionsgeschwindigkeitskonstante	m <sup>2</sup> /s
D	beliebiges Reaktionsprodukt	
D <sub>S</sub>	Pseudo-Diffusionsgeschwindigkeitskonstante. Definition s. Kap. 6.2. Es gilt: $D_S = D \cdot b/a$	m <sup>2</sup> /s
d	Stöchiometrischer Vorfaktor des Reaktionsproduktes D	
d	Rührerdurchmesser	m
dn <sub>A</sub>	Stoffmengenänderung des Stoffes A	mol
d <sub>B</sub>	Gasblasendurchmesser	m
d <sub>S</sub>	Partikeldurchmesser	m
d <sub>t</sub>	Behälterdurchmesser	mm
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie	kJ/mol
F <sub>G</sub>	spezifische Phasengrenzfläche (Gas-flüssig)	m <sup>-1</sup>
F <sub>G,0</sub>	spezifische Phasengrenzfläche (Gas-flüssig) bei einer Rührerdrehzahl von 0	m <sup>-1</sup>
F <sub>G,600</sub>	spezifische Phasengrenzfläche (Gas-flüssig) bei einer Rührerdrehzahl von 600 U/min	m <sup>-1</sup>
F <sub>S</sub>	spezifische Phasengrenzfläche (flüssig-fest) zum Zeitpunkt t > 0	m <sup>-1</sup>
F <sub>S,0</sub>	spezifische Phasengrenzfläche (flüssig-fest) zum Zeitpunkt t = 0	m <sup>-1</sup>
g	Erdbeschleunigung	m/s <sup>2</sup>
H	Flüssigkeitshöhe	mm
h	Abstand Rührer-Reaktorboden	mm
H <sub>G</sub>	Gesamthöhe des Reaktors	mm
k <sub>diss, OH</sub>	pH-abhängige Zerfallskonstante von Ozon	l·(mol·s) <sup>-1</sup>
k <sub>diss, eff</sub>	effektive Zerfallskonstante	s <sup>-1</sup>
k <sub>eff</sub>	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für homogene Reaktionen	s <sup>-1</sup>
k <sub>GL</sub>	Stoffübergangskoeffizient Gas-flüssig, zusammengesetzt aus dem Stoffübergangskoeffizienten k <sub>G</sub> (gasseitige Limitierung des Stoffübergangs) bzw. k <sub>L</sub> (flüssigkeitsseitige Limitierung des Stoffübergangs; Analogon zu k <sub>G</sub> für die Flüssigkeitsseite)	m/s

Symbol	Beschreibung	Einheit
$k_{LS}$	Stoffübergangskoeffizient flüssig-fest zum Zeitpunkt $t > 0$	m/s
$k_{LS,0}$	Stoffübergangskoeffizient flüssig-fest zum Zeitpunkt $t = 0$	m/s
$k_{r,eff}$	auf Oberfläche und Formelumsatz des Feststoffs bezogene eff. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Def. s. Kap. 6.2, Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2)	m/s
$k_S$	auf die Oberfläche des Feststoffs bezogene Pseudo-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Def. s. Kap. 6.2). Es gilt: $k_S = k_{r,eff} \cdot b^*$	m/s
L	charakteristische Länge bei der Abreaktion plattenförmiger Partikel zum Zeitpunkt $t = 0$	m
l	charakteristische Länge bei der Abreaktion plattenförmiger Partikel zum Zeitpunkt t	m
m	Masse	kg
m	Geradensteigung	
$m_{konz}$	Feststoffkonzentration zum Zeitpunkt $t > 0$	kg/m <sup>3</sup>
$m_{konz,0}$	Feststoffkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$	kg/m <sup>3</sup>
N	Anzahl an Blasen, Partikel etc.	
n	Rührerdrehzahl	U/min
n	Anzahl an unkorrelierten Variablen	
$n_0$	kritische Rührerdrehzahl	U/min
n(t)	Stoffmengentransfer	mg/l
$n_{LS}(t)$	Stoffmengentransfer von der flüssigen zur festen Phase	mg/l
$n_{GL}(t)$	Stoffmengentransfer von der Gas- in die flüssige Phase	mg/l
P	Rührerleistung	W
R	Radius einer Partikel zum Zeitpunkt t	m
R	allgemeine Gaskonstante	kJ·(K·mol) <sup>-1</sup>
r	Umsetzungsgeschwindigkeit	mol·(l·s) <sup>-1</sup>
$R_B$	Radius der Gasblasen	m
$R_K$	Radius der noch nicht abreagierten Partikel	m
$R_S$	Radius der Partikel zum Zeitpunkt $t = 0$	m
Re	Reynolds-Zahl	
$r_{BET}$	Radius aus BET-Messung abgeleitet	m
$r_S$	Radius aus Siebungen abgeleitet	m
S	Oberfläche	m <sup>2</sup>
s	(statistischer) Schätzwert	
$S_{BET}$	BET-Oberfläche	m <sup>2</sup>
$S_S$	Oberfläche aufgrund von Siebdaten	m <sup>2</sup>
Sc	Schmitt-Zahl	
Sh	Sherwood-Zahl	
T	Temperatur	°C
t	Reaktionsdauer	s
$t_c$	Kontaktzeit zwischen Gas und Flüssigkeit	s
tS	Gesamtgehalt an gelösten schwefelhaltigen Spezies	%, mg/l
U	Spannungssignal	V
U	Aufstiegsgeschwindigkeit des Gases in der Flüssigkeit	m/s
u	Sinkgeschwindigkeit (Stokes-Gesetz)	m/s
$u_{GL}$	Relativgeschwindigkeit der Gasblasen zur flüssigen Phase	m/s
$u_{LS}$	Relativgeschwindigkeit der Feststoffpartikel zur flüssigen Phase	m/s
$V_G$	Gesamtvolumen des Reaktors	ml
$v_G$	Gasgeschwindigkeit	m/s
$v_L$	Flüssigkeitsgeschwindigkeit	m/s
$V_M$	Volumen eines Meßkolbens	ml
$V_P$	Volumen einer Pipette	ml
$V_R$	Reaktionsvolumen	ml
X/X <sub>0</sub>	allg. Umsatz einer Verbindung, gemessen in Form der freigesetzten Mengen an Sulfat, des Kations oder der Summe an gelösten schwefelhaltigen Spezies zum Zeitpunkt t, bezogen auf die molare Menge der jeweiligen Meßgröße im Edukt zum Zeitpunkt $t = 0$ .	

Symbol	Beschreibung	Einheit
$X_B$	Entspricht in seiner Bedeutung $X/X_0$ . Hier ist speziell der Umsatz an der (Feststoff-)Komponente B gemeint.	
$X_R$	Umsatz im Rundkolben	
$x$	beliebige Variable	
$y$	Gesamt-Meßgröße	
$y$	Molenbruch der (gasförmigen) Komponente A	

## GRIECHISCHE ZEICHEN

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\Delta$	(max.) relative Meßwertunsicherheit	%
$\Delta G_R$	freie Reaktionsenthalpie	kJ
$\emptyset$	Durchschnitt, Durchmesser	
$\emptyset_i$	Innendurchmesser des Gaseinleitungsrohres	mm
$\alpha$	Bunsenkoeffizient	
$\beta$	speziell definierte Konstante, für die gilt: $\beta = \frac{k_{LS}}{1 + \frac{k_{LS} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_S^2}{k_{GL} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_B^2}}$	m/s
$\beta_S$	Konstante. Definition s. Kap. 6.2. Es ist $\beta_S = \beta \cdot b/a$	m/s
$\varepsilon$	relativer Gasgehalt	
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\nu_i$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_B$	molare Dichte der (Feststoff-)Komponente B.	mol/m <sup>3</sup>
$\rho_s$	Dichte des Feststoffs	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_{Sc}$	Scofield-Parameter	
$\sigma$	Standardabweichung	
$\sigma_x$	Standardabweichung einer Teilmeßgröße	
$\sigma_y, \sigma_G$	Gesamt-Standardabweichung	
$\tau_{fin}$	Zeit für vollständigen Umsatz (Definitionsgleichungen s. Kap. 6)	s oder h
$\theta$	Reflexionswinkel (Röntgendiffraktometrie)	°

## ABKÜRZUNGEN

AAS	Atom-Absorptions-Spektrometer	mittl.	mittlere
abs.	Absolut	nat.	natürlich
AES	Atom-Emissions-Spektrometer	n.b.	nicht bestimmt
aq	gelöst	NS	Normschliff
Art.-Nr.	Artikel-Nummer	Nr.	Nummer
BE	Bindungsenergie	o.a.	oben angegebenen
BET	Brunnauer, Emmett, Teller (Verfahren zur Bestimmung von Oberflächen, benannt nach den Autoren)	oxid.	oxidisch
Best.-Nr.	Bestell-Nummer	p.a.	pro analysi
bzw.	beziehungsweise	PDF	Powder Diffraction File
ca.	circa	plattenf.	plattenförmig
charak.	charakteristisch	Reg.-Fkt.	Regressionsfunktion
Def.	Definition	rel.	relativ
d.h.	das heißt	REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff ( <i>dissolved organic carbon</i> )	s.	siehe
exp.	experimentell	s.a.	siehe auch
eff	effektiv	s.o.	siehe oben
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Application	s.u.	siehe unten
evtl.	eventuell	sog.	sogenannt
Fa.	Firma	sphär.	sphärisch
gem.	gemessen	spez.	spezifischer
Gew.-	Gewichts-	Stdabw.	Standardabweichung
Gl.	Gleichung	sulfat.	sulfatisch
hydrox.	hydroxidisch	sulfid.	sulfidisch
IC	Ionen-Chromatograph	sulfit.	sulfitisch
ICDD	International Center for Diffraction Data	synth.	synthetisch
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma	TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
incl.	inklusive	U	Umdrehungen
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	u.a.	unten angegebenen; unter anderem
k.D.	keine Daten	u.U	unter Umständen
Kap.	Kapitel	UV	ultraviolett
konz.	konzentriert	XPS	Röntgen (X-Ray) Photoelectron Spectroscopy
Konz.	Konzentration	z.B.	zum Beispiel
lad.korr.	ladungskorrigiert	z.T.	zum Teil
Lit.	Literatur	zylindr.	zylindrisch
max.	maximal		
MDE	Meßdatenerfassungsanlage		
mol.	molare		

# 1 Einleitung

## 1.1 Problembeschreibung

Zur Dekontamination schadstoffreicher Böden sind neben der thermischen Behandlung sowie einigen Bodenwasch- und biologischen Verfahren in jüngster Zeit auch oxidative Reinigungsmethoden im Gespräch.

Eines dieser Sanierungsverfahren sieht dabei die Behandlung vorwiegend organisch kontaminierter Böden durch Ozon vor. Grundsätzlich scheint diese Technik sowohl "in-situ" — durch Einpressen von Ozon in den Boden — als auch nach dem Auskoffern des Erdreichs anwendbar [WEBLING, 1991; SEIDEL, 1994; ETRICH, 1996]. Dem wirtschaftlichen Vorteil einer in-situ Reinigung steht der Mangel an Kontrollmöglichkeiten bei dieser Art der Reaktionsführung entgegen. Im Idealfall werden während einer Bodenzonung die organischen Schadstoffe mineralisiert oder zu biologisch besser abbaubaren Verbindungen oxidiert. Weniger erwünscht ist in diesem Zusammenhang die Bildung toxischer (organischer) Abbauprodukte sowie eine Erhöhung der Schwermetallmobilität. So berichtet KAUTT (1996) von der Freisetzung von Schwermetallen bei der Ozonung von Ackerböden. Gerade bei Kontakt des Ozons insbesondere mit sulfidischen Komponenten kann eine solche Freisetzung auftreten. Sulfide ihrerseits kommen ubiquitär vor und entstehen beispielsweise in Böden und Sedimenten im anaeroben Milieu durch Reduktion von Sulfat zu Sulfid.

Darüber hinaus gilt es bei der Ozonung einiger Sulfide noch die Bildung von freier Schwefelsäure zu berücksichtigen, die zu einer unerwünschten Versauerung des Bodens führen würde. Eine besondere Relevanz gewinnt die angesprochene "Schwermetallproblematik" in Zusammenhang mit der Ozonung kontaminierter Matrices dann, wenn die Umsetzungsgeschwindigkeiten der Sulfide in der gleichen Größenordnung wie die der organischen Kontaminanten liegen.

## 1.2 Zielsetzung

Untersucht wurde in dieser Arbeit die Umsetzung verschiedener umweltrelevanter Schwermetallsulfide in wässriger Suspension mittels Ozon. Dies geschah mit besonderem Blick auf deren eventuelle Mobilisierung als Schwermetallsulfate nach Einsatz von Ozon zum Zwecke einer Boden- oder Sedimentdekontamination, mit den entsprechenden, aber nicht erwünschten Folgen für das Grundwasser. Auf die Ozonung von schwermetall-kontaminierten Böden bzw. Sedimenten wurde bewusst verzichtet, um Matrixeffekte auszuschließen (z.B. Refixierungsprozesse) und damit die schnellstmögliche Freisetzungsrates zu ermitteln, d.h. also zu einer "worst-case"-Abschätzung hinsichtlich einer möglichen Mobilisierung der Schwermetalle unter den gewählten Bedingungen zu gelangen.

Ein Schwerpunkt war die Ermittlung kinetischer Daten. Dazu wurden in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer, die tatsächlich in Lösung gehenden Anteile an Schwermetall und gelösten schwefelhaltigen Spezies insbesondere die an Sulfat ermittelt. Dieses Vorgehen ermöglichte es, im Rahmen der Verfahrensgenauigkeit, Aussagen über das nach einer Ozonung vorliegende Produktspektrum treffen zu können. Durch die Variation der Versuchsparameter konnte der

Einfluß von Stoffübergang und chemischer Reaktion auf den Gesamtprozeß sowie die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Schwermetallsulfid-Ozonisierung abgeschätzt werden. Mit Hilfe des Modells vom schrumpfenden Feststoffkern (auch Asche-Kern-Modell genannt) sollten die dabei gewonnenen Erkenntnisse bestätigt und um die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeits- bzw. Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten erweitert werden.

### 1.3 Auswahl der Modellsubstanzen (Schwermetallsulfide)

Daß die Wahl der untersuchten Substanzen gerade auf die Stoffklasse der Sulfide fiel, hatte mehrere Gründe:

- Nur wenige Schwermetallverbindungsklassen werden überhaupt durch Ozon umgesetzt. Dazu gehören neben den Sulfiden, z.B. noch die viel selteneren Organo- sowie Cyano-(Schwer-)metallverbindungen. Letztere liegen im wesentlichen als stabile Eisen-Cyano-Komplexe vor, von denen nach heutigem Kenntnisstand direkt ein nur geringes Gefährdungspotential ausgeht [EISENMANN, 1991]. Weitere in diesem Zusammenhang bedeutende Cyano-Komplexe bilden außerdem noch Kupfer und Nickel [THEIS, 1994].
- Natürliche mineralische Sulfide treten ubiquitär auf. Sie bilden sich während magmatischer, metamorphoser sowie sedimentärer Prozesse innerhalb eines weiten Temperatur- und Druckbereiches [PARK, MCDIARMID 1975].
- Alle umweltrelevanten Schwermetalle bilden Sulfide, wenn auch nicht alle aus wäßriger Lösung. Ihre Bildung ist insbesondere unter anaeroben Bedingungen zu beobachten (s. dazu Kap. 1.4).
- Sulfidisch gebundene Schwermetalle stellen für Mensch und Umwelt ein geringeres Risiko dar, als die nach einem Ozonungsprozeß zu erwartenden löslicheren Schwermetall(-sulfat)-verbindungen.
- Bei der Oxidation mancher Sulfide bildet sich auch freie Schwefelsäure (z.B. Pyrit). Aus thermodynamischer Sicht ist aber auch bei der Weiteroxidation von Metallsulfaten die Bildung von Schwefelsäure nicht auszuschließen, sofern das Kation durch Ozon noch oxidierbar ist (z.B. Bleisulfid, s.a. Kap. 1.5).

Bei einer mit der Bodenozonung verbundenen Umsetzung von Sulfiden, gilt es daher neben der Erhöhung der Schwermetallmobilität auch eine eventuelle Versauerung in Betracht zu ziehen.

Als Modellsubstanzen wurden schließlich die Sulfide  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}_2$ , "FeS",  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  und  $\text{PbS}$  verwendet. Dies geschah unter besonderer Berücksichtigung ihres erwartbaren, unterschiedlichen Reaktionsverhaltens bzw. Produktspektrums, ihrer Toxizität sowie ihrer Umweltrelevanz, die schon von vielen Autoren diskutiert wurde (s. RÖMPP, 1995; TUREKIAN, 1961; WEDEPOHL, 1978; STEFFEN, 1989; BOWEN, 1979; NRIAGU, 1988).

In der genannten Auswahl zählen Kupfer, Chrom und Blei zu den toxischen Schwermetallen, für die es u.a. Grenzwerte im Trinkwasser (s. AURAND, 1991) und für die Klärschlamm-Aufbringung (s. KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG, 1992) gibt. Im folgenden seien einige toxikologische Daten und Grenzwerte der betreffenden Metalle angegeben:

Eisen ist z.B. als wichtiges Spurenelement essentiell für den tierischen und pflanzlichen Organismus. Ein Mensch von 70 kg Gewicht enthält ca. 4.2 g chemisch gebundenes Eisen, wovon 73 % auf das Hämoglobin des Blutes entfallen. Laut Weltgesundheitsbehörde (PASSMORE, 1974) beträgt der tägliche Eisenbedarf 5-9 mg für Männer bzw. 14-28 mg für Frauen. Der Trinkwasser-Grenzwert liegt bei 200 µg/l.

Auch Kupfer ist für Mensch und Tier essentiell, wirkt jedoch auf niedrigere Pflanzen schon in Spurenkonzentrationen als starkes Gift. Der Trinkwasser-Grenzwert liegt bei 15 µg/l; für den Klärschlamm beträgt er 800 mg/kg. Ein erwachsener Mensch enthält 80-120 mg Kupfer. Eine tägliche Aufnahme von 0.05-0.5 mg pro kg Körpergewicht gilt als vertretbar. In größeren Mengen verabreichte lösliche Kupfer-Salze wirken allerdings als starke Emetika.

Von dem für Mensch und Tier lebensnotwendigen Chrom liegt der tägliche Bedarf bei ca. 0.05-0.5 mg pro Erwachsenen; der Chrom-Gehalt des Gewebes schwankt zwischen 0.01-0.1 ppm. Nach LUCKEY (1975) tolerieren Säugetiere ohne Schäden bis zum 200-fachen ihres normalen Chrom-Gehaltes. Als toxikologisch bedeutsam gelten insbesondere Cr<sup>6+</sup>-Verbindungen, die im Gegensatz zu Cr<sup>3+</sup>-Verbindungen mutagen und/oder cancerogen wirken. Die entsprechenden Grenzwerte für Trinkwasser und Klärschlamm liegen bei 50 µg/l bzw. 900 mg/kg.

Sowohl metallisches Blei als auch seine Verbindungen wirken toxisch auf Tier und Pflanze. Der Grenzwert für das Trinkwasser beträgt derzeit 40 µg/l, der für den Klärschlamm 900 mg/kg. Während akute Bleivergiftungen relativ selten sind, kommt es wegen der geringen Blei-Ausscheidungsraten bei chronischer Exposition zu einer Anreicherung im Körper [MARUNA 1974; DRESCH, FORTMANN 1976], wo das Blei freie Thiol-Gruppen, insbesondere von Enzymen der Porphyrin-Synthese, blockiert. COLE (1973) und ULMER (1968) weisen darauf hin, daß bei einer Inhibition von Enzymen mit SH-Gruppen Bleikonzentrationen von bis zu 0.0001 - 0.001 mol/l in der Körperflüssigkeit gemessen werden können. Das ist mehr, als bei akuten Bleiintoxikationen beobachtet werden. (Zur Toxizität von Blei siehe auch ROTH, DAUNDERER, 1991).

### 1.4 Bindungsformen der Schwermetalle im Boden

Für die Beurteilung von Schwermetallen in natürlichen und gegebenenfalls ozonten Böden ist die "Mobilität" ein wesentlicher Gesichtspunkt. Hohe Mobilität unter in-situ Bedingungen bedeutet einen Stoffeintrag in das Grundwasser durch versickerndes Regenwasser.

Die bei einer Ozon-Behandlung entstehenden Schwermetall-Spezies lassen sich aufgrund ihrer chemischen Natur hinsichtlich der Mobilität bewerten. Allerdings muß man dabei auch bei leicht löslichen Verbindungen die Wechselwirkungen mit dem Boden berücksichtigen. So sind beispielsweise lösliche Pb(II)-Verbindungen nicht sehr mobil, weil Blei im Boden-Wasser-Milieu als schwerlösliches Bleicarbonat im Boden festgelegt wird.

Zur Bewertung der Mobilität wie auch zur Charakterisierung der vorliegenden Bindungsformen verwendet man bei der Boden- und Sedimentuntersuchung meist eine sequentielle Extraktion mit verschiedenen z.T. chemisch reaktiven Elutionslösungen.

Solche Extraktionsverfahren wurden beispielsweise von TESSIER (1979) bzw. FÖRSTNER (1983) entwickelt. Es können folgende Fraktionen unterschieden werden (in der Literatur Bindungsformen genannt):

Nr.:	Fraktion	Elutionsmittel
1	Austauschbare Kationen	1 mol/l Ammoniumacetat; pH 7
2	Karbonatische Bindungsform	Acetat-Essigsäure-Puffer; pH 5
3	Leicht reduzierbare Phasen	0.1 mol/l Hydroxylaminhydrochlorid + 0.01 mol/l HNO <sub>3</sub> ; pH 2
4	Mäßig reduzierbare Phasen	0.2 mol/l Ammoniumoxalat + Oxalsäure; pH 3
5	Organische Bindungsform und Sulfide	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> ; pH 2
6	Residualfraktion	konz. Säuren (z.B. HF/HClO <sub>4</sub> )

FÖRSTNER (1983) selbst macht auf die Schwierigkeiten und Einschränkungen der Aussagekraft solcher Extraktionsverfahren aufmerksam:

- die Verfahren sind weder "selektiv" noch "phasenspezifisch", sondern erfassen operationell definierte Gruppen von Komponenten.
- wichtig sind Effekte der Probennahme und der Trocknung bei den labilen Phasen; Oxidation verändert vor allem die sulfidischen Komponenten.
- es kann zu Wiederadsorptionen und -ausfällungen kommen.
- die Differenzierung der organischen und sulfidischen Metallverbindungen ist unbefriedigend.

Die sequentielle Extraktion ist also mehr ein Versuch dafür, ein Schema zu gewinnen, mit dem es unter Einschränkung möglich ist, Schwermetallbindungsformen zu charakterisieren. Eine eindeutige Zuordnung ist damit allerdings nicht möglich!

Von den in Böden mittels sequentieller Extraktion unterscheidbaren sechs möglichen Bindungsformen der Schwermetalle, sind für die Ozonung insbesondere die Sulfidische, aber auch die Organische interessant, da von beiden Bindungsformen eine Umsetzung durch Ozon zu erwarten ist<sup>1</sup>.

Im Fall der Sulfide ist dabei die Bildung der Sulfate wahrscheinlich. Bei der Ozonung organisch gebundener Schwermetalle ist das Produktspektrum vielfältig; häufig sind Schwermetallcarbonate das Endprodukt.

### Fazit:

Bei der Ozonung realen Bodenmaterials hätte zunächst eine Speziation erfolgen müssen. Im Endergebnis wären die Anteile an freigesetztem Sulfat aus der organischen bzw. sulfidischen Fraktion nicht zu unterscheiden gewesen. Wegen dieser und der weiter oben angesprochenen generellen Schwierigkeiten bei der Speziation, wurden in dieser Arbeit lediglich reine Schwermetallsulfid-Suspensionen ozont. Dadurch werden die erwähnten Probleme umgangen:

- Die Frage nach der Speziation entfällt.
- Eventuell durch Ozon ebenfalls umsetzbare organisch gebundene Schwermetalle werden ausgeschlossen.

---

<sup>1</sup> Es wird noch gezeigt, daß bei der Ozonung von Sulfid-Suspensionen pH-Werte auftreten, die im Bereich der organisch/sulfidischen Fraktion liegen (pH ≈ 2).

- Alle bodentypischen Retardierungsfaktoren (z. B. Sorptions- und andere Refixierungseffekte), die einen Eintrag in das Grundwasser verlangsamen und die Umsatzbestimmung erschweren, müssen nicht berücksichtigt werden.
- Ein auf die spontane Ozonzersetzung wirkender, denkbarer Matrixeffekt wird vermieden.

Somit sollte es durch die gewählte Vorgehensweise möglich sein, zu einer "worst case"-Abschätzung hinsichtlich des durch eine Ozon-Behandlung mobilisierbaren sulfidischen Schwermetallinventars zu gelangen.

## 1.5 Die Oxidation von Schwermetallsulfiden mit Ozon und mögliche Reaktionsprodukte

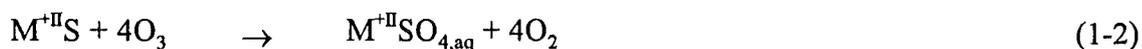
In diesem Abschnitt erfolgt anhand thermodynamischer Daten eine Abschätzung des möglichen Produktspektrums, das sich bei der Ozonisierung der in Kap. 1.3 ausgewählten Modellsulfide ergeben könnte. Der Übersichtlichkeit halber sollen nur "einfache" Reaktionsprodukte in die folgenden Überlegungen einbezogen werden.

Gemäß dieser Einschränkung ist bei der Oxidation eines Metallsulfides in wäßriger Lösung zunächst die Bildung von Sulfit, Thiosulfat, Sulfat und Peroxodisulfat denkbar. Vorstellbar ist auch die Bildung von elementarem Schwefel. Ein Vergleich der freien Standardbildungsenthalpien von Sulfit, Thiosulfat und Sulfat weist letzteres als die davon stabilste Schwefelsauerstoffspezies aus<sup>2</sup>. Eine Oxidation des Sulfides zu Peroxodisulfat durch Ozon ist anhand eines Vergleichs der elektrochemischen Standardpotentiale von Ozon und Peroxodisulfat für den in dieser Arbeit relevanten pH-Bereich (1-12) nicht wahrscheinlich.

- **Metallsulfide der Zusammensetzung MS** (z.B. CuS, FeS, PbS):

Wird die Bildung eines Sulfates bei der Umsetzung eines Sulfides mit Ozon angenommen, so ist unter thermodynamischen Gesichtspunkten diese Reaktion in wäßriger Phase mit oder ohne Entstehung von molekularem Sauerstoff, in allen betrachteten Fällen, in denen das Schwermetall seine Oxidationszahl nicht ändert, begünstigt<sup>3</sup>.

Den summarischen Verlauf dieser Umsetzungen kann man sich dann wie in den Reaktionsgleichungen (1-1) und (1-2) dargelegt vorstellen, wobei  $M^{+II}$  für ein beliebiges zweiwertiges — durch Ozon nicht weiteroxidierbares — Metall steht.



Für CuS, FeS und PbS ergeben sich dann die in Tabelle 1-1 aufgeführten freien Reaktionsenthalpien ( $\Delta G_R$ ).

---

<sup>2</sup> Standardbildungsenthalpien s. WAGMAN (1982) bzw. LIDE (1995). Im Fall gelöster Verbindungen wurde auf die Daten für Gehalte von 1 mol/kg zurückgegriffen.

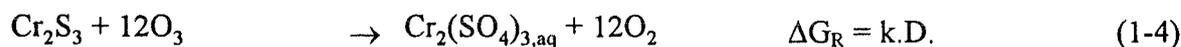
<sup>3</sup> Bei der Formulierung der Reaktionsgleichungen in denen die Entstehung von molekularem Sauerstoff angenommen wird, ist vorausgesetzt, daß pro Ozonmolekül formal ein Sauerstoffatom zur Oxidation des Sulfid-Schwefels verbraucht wird.

**Tabelle 1-1:** Freie Reaktionsenthalpien bei der Ozonisierung von CuS, FeS und PbS  
(nach WAGMAN, 1985)

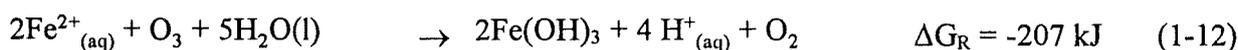
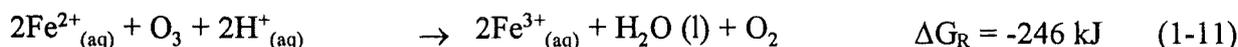
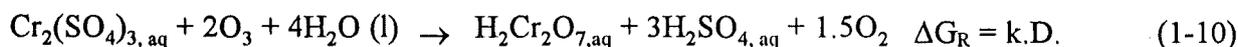
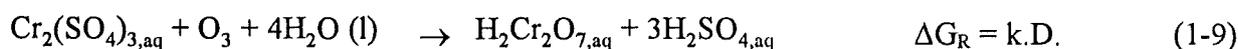
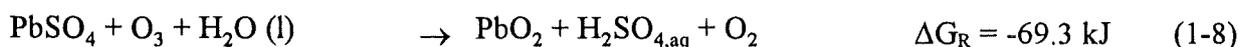
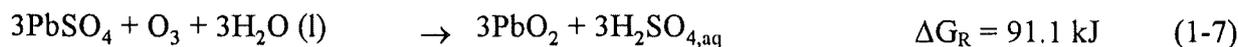
umzusetzendes Sulfid	freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_R$ in kJ bei Reaktion nach Gleichung	
	(1-1)	(1-2)
CuS	-2570	-1260
FeS	-2870	-1350
PbS	-2840	-1350

- **Metallsulfide der Zusammensetzung  $M_2S_3$  (z.B.  $Cr_2S_3$ ) bzw.  $MS_2$  (z.B.  $FeS_2$ ):**

Im Falle von  $Cr_2S_3$  und  $FeS_2$  gelten unter den oben getroffenen Voraussetzungen abgewandelte Reaktionsgleichungen. Auch hier dürfte die Bildung der entsprechenden Sulfate thermodynamisch begünstigt sein. Im Fall des  $Cr_2S_3$  standen zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie keine Daten zur Verfügung.



Neben der Oxidation des sulfidischen Schwefels ist für Metallkationen wie z.B.  $Fe^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  auch eine Oxidation durch Ozon zu höheren Wertigkeitsstufen vorstellbar. Wegen der vielen möglichen denkbaren Produkte im Falle einer Weiteroxidation von  $Fe^{2+}$ , wurde die Reaktionsgleichung hier zum einen in ionischer Form formuliert (1-11), zum anderen wurde beispielhaft die Bildung von  $Fe(OH)_3$  angenommen und die sich unter Vorgabe dieses Produktes resultierende freie Reaktionsenthalpie berechnet (1-12).



Unter thermodynamischen Gesichtspunkten muß nach Abschätzung der freien Reaktionsenthalpien, bei der Ozonisierung eines Sulfides mit der Bildung des entsprechenden Sulfates gerechnet werden. Im Falle des PbS,  $Cr_2S_3$  sowie der Eisensulfide ( $FeS$ ,  $FeS_2$ ) ist darüber hinaus noch eine Weiteroxidation des Kations zu erwarten.

Bei der Betrachtung rein thermodynamischer Daten sei aber daran erinnert, daß aus der großen "Wärmetönung" einer Reaktion auf deren spontanen Verlauf nicht notwendigerweise zu schließen ist, so daß die Frage nach der Umsetzungskinetik damit noch unbeantwortet bleibt.

## 1.6 Historie der Sulfid-Ozonungen

C.F. SCHÖNBEIN der 1839 das Ozon entdeckte, berichtet schon sechs Jahre danach u.a. davon, daß "es (das Ozon) viele Schwefelmetalle schnell in schwefelsaure Salze verwandelt" [SCHÖNBEIN, 1845]. Im Jahre 1854 erscheint in den "Annalen der Chemie und Pharmacie" auf Wunsch JUSTUS VON LIEBIG'S ein großer Übersichtsartikel von SCHÖNBEIN über die Darstellungsmethoden, Spaltungsmöglichkeiten, physikalischen, physiologischen sowie chemischen Eigenschaften von Ozon. Dabei verweist er auch darauf, daß Ozon keinerlei für ihn feststellbare Wirkung auf Schwefel hat, dafür aber Metalle (mit Ausnahme von Gold und Platin) in feinverteilter Zustand fast augenblicklich "bis zum Maximum" oxidiert werden (z.B. Ag, Pb und As). Schweflige Säure kann er mit Hilfe des Ozons in Schwefelsäure überführen. Weiterhin stellt er fest, daß "die Hydrate der Oxide des Bleis, Kobalts, Nickels und des Manganoxyduls in ozonisiertem Sauerstoff in Superoxyde verwandelt" werden<sup>4</sup> und an anderer Stelle bemerkt er, daß auch "die Lösungen der Oxydulsalze des Eisens [und] Zinns (...) rasch den ozonisierten Sauerstoff aufnehmen, in Folge dessen das Oxydul in Oxyd oder Superoxyd überführt wird" (s.a. SCHÖNBEIN, 1847).

Einen weiteren Aufschwung erfährt die Ozonchemie durch die Untersuchungen MAILFERT'S (1882a, b). Er bestätigt im wesentlichen noch einmal die Ergebnisse von SCHÖNBEIN und präzisiert sie zum Teil. In Gegenwart von Wasser gelingt es ihm z.B. Schwefel in Schwefelsäure zu überführen. Fast alle Sulfide reagieren seiner Ansicht nach "mehr oder weniger schnell mit Ozon", wobei einige von ihnen Sulfate ergeben (z.B. CuS), während andere nach einer Ozonbehandlung in einen festen Rückstand ("gewöhnlicherweise in das betreffende Superoxyd") unter Bildung von Schwefelsäure überführt werden (z.B. PbS). Wie bei SCHÖNBEIN fehlen in MAILFERT'S Literatur jegliche Hinweise auf durchgeführte Nachweise für die angeführten Reaktionsprodukte sowie präzisere Angaben über die Kinetik.

In der Folgezeit erscheinen immer speziellere Artikel, wobei das Maß der Angaben über Versuchsdurchführung sowie über experimentelle Daten oft im umgekehrten Verhältnis zum Alter der Veröffentlichung steht.

RIESENFELD und EGIDIUS (1914) beschäftigten sich eingehend mit der Frage der Produktbildung im Falle der Ozonung der *löslichen* Sulfide, Polysulfide, Thiosulfate sowie der Sulfite des Natriums und gelangen bei der zu der damaligen Zeit zur Verfügung stehenden analytischen Genauigkeit zu dem Schluß, daß bei Ozonüberschuß Sulfat als einziges Produkt entsteht, während bei Überschuß des Reduktionsmittels auch die "niederen" Reaktionsprodukte gefunden werden.

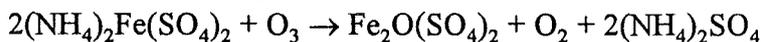
Im folgenden wird eine Auflistung weiterer Ergebnisse erstellt, die die Ozon-Behandlung der hier interessierenden Sulfide bzw. Schwermetalle betrifft:

- Neben den Arbeiten MAILFERT'S zur Umsetzung von CuS beschäftigten sich nachfolgende Autoren vorwiegend mit der Möglichkeit der Kupfer-Gewinnung mittels oxidativer "Ozonlaugung" aus Chalcosin-Mineralien bzw. kupferhaltigen (Elektrolyse-)Schlämmen [HAVLIK, 1985; BABAYAN, 1977].

---

<sup>4</sup> Oxydul: Veraltete Bezeichnung für die Oxide niedriger Wertigkeitsstufe, d.h. das jeweils sauerstoff-ärmste Oxid eines Elements; Beispiel: Kupferoxydul (Cu<sub>2</sub>O) [RÖMPP, 1995].

- Daß die Ozonisierung *löslicher* Bleisalze schließlich zu  $\text{PbO}_2$  führt, berichten JANNASCH und GOTTSCHALK in ihrem 1906 erschienenem Artikel "Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen". Damit werden die Aussagen MAILFERTS und SCHÖNBEINS nochmals unterstrichen. WILLARD (1942) in alkalischer Lösung und NOYES (1937) stellen demgegenüber nur eine bedingte Oxidation von  $\text{Pb}^{2+}$  zu  $\text{Pb}^{4+}$  unter den gewählten Bedingungen fest. FABER stellt 1979 ein Verfahren zur Darstellung von  $\text{Pb}^{4+}$ -Oxidpigmenten vor, die durch Ozonung einer  $\text{PbSO}_4$ -Suspension bei  $\text{pH} = 11$  und  $T = 80^\circ\text{C}$  entstehen.
- Während MAILFERT die Oxidation *löslicher*  $\text{Cr}^{3+}$ - zu  $\text{Cr}^{6+}$ -Salzen ohne Angabe der Versuchsbedingungen beschreibt, weisen sowohl WILLARD (1942) als auch NOYES (1937) darauf hin, daß in saurer Lösung auch unter Verwendung des als Katalysator wirkenden  $\text{Ag}^+$  nur eine partielle Oxidation erfolgt.
- YAMAUCHI untersuchte (1913) die von SCHÖNBEIN 1854 qualitativ getroffene Aussage einer Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  durch Ozon quantitativ. Messungen des Ozonverbrauchs lieferten ihm im Rahmen der Meßgenauigkeit die Bestätigung der Stöchiometrie für folgende Umsetzung:



### Resümee:

Neben den frühen, qualitativen Arbeiten SCHÖNBEIN'S und MAILFERT'S, deren Aussagen selten oder gar nicht durch die Angabe der durchgeführten Versuche untermauert werden, beschäftigten sich nachfolgende Autoren fast ausschließlich mit der Umsetzung von Ozon mit *gelösten* Schwermetallsalzen. Eine Ausnahme bildet HAVLIK'S 1985 erschienener Bericht, der die Umsatzkinetik von Ozon mit Chalcosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )<sup>5</sup> untersucht und in diesem Zusammenhang eine empirische Gleichung aufstellt, die das Auflösungsverhalten des Minerals in Abhängigkeit seiner Oberfläche, der Ozon- bzw. Sauerstoffkonzentration sowie der zudosierten Schwefelsäure beschreibt. Ansonsten muß das *Fehlen kinetischer Daten für die Ozonung von Sulfid-Suspensionen* konstatiert werden. Es sei aber vermerkt, daß es darüber hinaus eine unvergleichlich größere Anzahl an Artikeln gibt, die sich mit der Reaktion von Sulfiden und Sauerstoff beschäftigen. Qualitativ lassen sich die dabei gewonnenen Erkenntnisse trotz des kleineren Oxidationspotentials von Sauerstoff oftmals auf die analogen Reaktionen des Ozons übertragen, zumal viele der Untersuchungen Umsetzungen bei erhöhten Temperaturen bzw. Druck zum Gegenstand hatten<sup>6</sup>.

---

<sup>5</sup> In dieser Arbeit wurde die Ozonungskinetik von Covellin ( $\text{CuS}$ ) untersucht.

<sup>6</sup> Eine Zusammenstellung bisher ermittelter Geschwindigkeitskonstanten für Umsetzungen des Ozons findet sich in NETAS "Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution" (1988).

## 2 Laborversuchsanlage zur Ozonung

Ein Hauptaugenmerk bei der zu entwickelnden Anlage wurde auf eine kontinuierliche Ozonmessung gerichtet. Diese sollte es in Verbindung mit einer konstanten, aber regelbaren Gaszufuhr ermöglichen, eine Ozonbilanz zu erstellen.

Die Auswahl des Reaktortyps erfolgte im Hinblick auf eine oxidative ex-situ Behandlung kontaminierter Böden. Hierbei ist zu bedenken, daß sich Schadstoffe erfahrungsgemäß im Bodenfeinkorn anreichern [GROOT, 1976; STEFFEN, 1989].

Wird zur Behandlung dieses Feinkorns beispielsweise ein Trommelmischer eingesetzt, ist hier, wegen der für die Ozonung von Böden unerläßlichen Grundfeuchte, mit einer Agglomeration der feinen Partikel zu rechnen [JAKOB 1993; ETRICH 1996]. Eine der unerwünschten Folgen dieser Agglomeration ist die Herabsetzung der Umsetzungsgeschwindigkeit.

Obwohl in dieser Arbeit lediglich reine Sulfid-Suspensionen ozont wurden, sollten die eben erwähnten möglichen Schwierigkeiten bei der praktischen Durchführung einer Bodenozonung bei der Wahl des Reaktortyps Berücksichtigung finden. Als Alternative zum Trommelmischer bot sich zur Umgehung der Agglomerationsproblematik ein Suspensionsreaktor an (Kap. 2.1.1).

### 2.1 Gesamt-Anlagenschema

Die Anlage bestand im wesentlichen aus den folgenden Funktionseinheiten:

- 1 Sauerstoffversorgung (Druckflasche)
- 2 Einrichtungen zur Regelung des Gasflusses
- 3 Kieselgelsäule zur Trocknung des Gasstroms
- 4 Ozongenerator
- 5a Ozonmeßgerät zur Bestimmung des Reaktorzugases (Meßgerät A)
- 5b Ozonmeßgerät zur Bestimmung des Reaktorabgases (Meßgerät B)
- 6a Dreiwegehahn mit Teflonkern
- 6b Dreiwegehahn mit Teflonkern
- 7 Reaktoreinheit (Aufbau, Temperierung, Rührvorrichtungen s. Kap. 2.1.1.2)
- 8 Restozonzersetzer
- 9 Gasflußmeßgeräte
- 10 Abgas
- 11 Meßdatenerfassungsanlage (Aufbau, Funktionsweise s. Kap. 3.1)

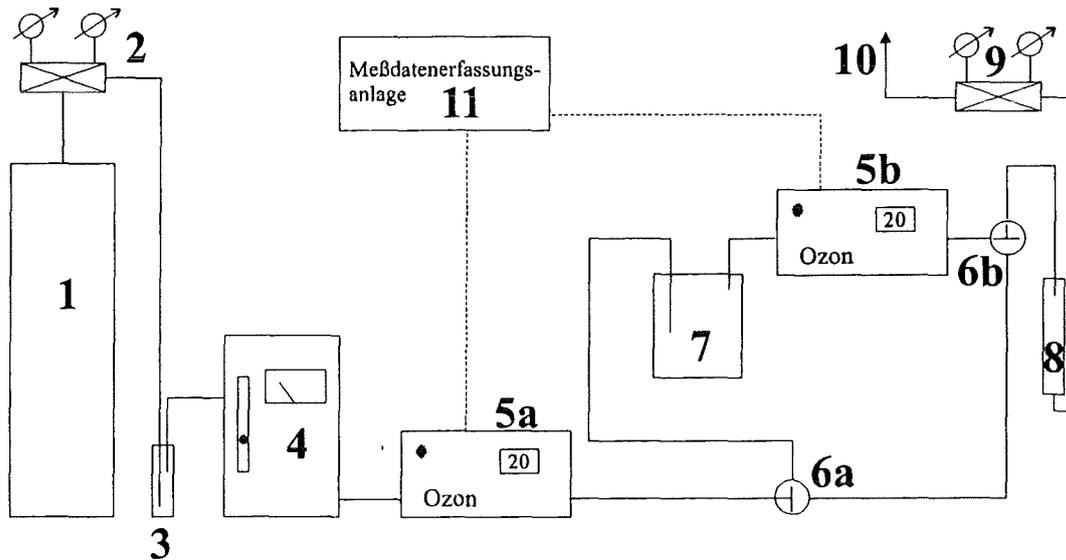


Abbildung 2-1: Anlagenschema

Obwohl es prinzipiell möglich ist, bei der Gasversorgung des Ozongenerators auf (synth.) Luft zurückzugreifen, wurden sämtliche Versuche unter Verwendung von reinem Sauerstoff ( $O_2$ -Gehalt  $> 99.995\%$ ) durchgeführt. Dadurch sind zum einen höhere Ozongehalte im Generatorabgas erreichbar, zum anderen wird die Bildung nitroser Gase und bei Anwesenheit von Wasser, die von Salpetersäure vermieden.

Eventuelle Spuren von Wasser im Sauerstoffzugas wurden vor dessen Eintritt in den Generator durch eine Kieselgelsäule beseitigt. Im Generator selbst wird dann ein Teil des Sauerstoffs in Abhängigkeit seiner Verweildauer in der Ozongasentladungsröhre durch stille elektrische Entladung in  $O_3$  überführt. Um die Empfindlichkeit des Generators (*Fa. Anseros, Ozomat Periphel COM* mit Regelung) gegenüber Spannungsspitzen, die sich in einer ungleichmäßigen Produktion widerspiegeln, zu reduzieren, wurden Netzfilter verwendet<sup>7</sup>. Des weiteren wurde zur Erzielung einer konstanten  $O_3$ -Produktion zwischen dem Ozonzugasmeßgerät (*Ozomat GM 6000* der *Fa. Anseros*) und dem Generator ein Regelkreis aufgebaut, so daß die dem Reaktor zugeführte Ozonkonzentration in geringer Breite um einen gegebenen Sollwert schwankte, wobei die Schwankungsbreite u.a. von der Güte der Gasflußregulation abhing. Daher war die Regulierung des Gasflusses von besonderer Bedeutung. Und dies um so mehr, da auch die Erstellung einer Ozonbilanz, neben der exakten Überwachung von Ozonzug- und abgaskonzentration, die genaue Kenntnis des Gasflusses erfordert. Zentrale Gas-Steuerereinheit war ein Gasflußregler der *Fa. Tylan General (FC-2900-4S)*, an dem der gewünschte Gasstrom eingestellt werden konnte. Dem Gasflußregler wurde seinerseits der Sauerstoff über ein Feinregelventil der *Fa. L'Air Liquide* bei einem angepaßten Vordruck von 0.7 bar zudosiert. Am Reaktorausgang wurde der Volumenstrom mit einem als Meßgerät eingesetzten Gasflußregler (s.o.) nochmals gemessen, was auch der Dichtigkeitsüberprüfung der Anlage dienlich war.

<sup>7</sup> Solche Netzfilter wurden aus analogen Gründen auch den Ozonmeßgeräten vorgeschaltet.

Sämtliche ozonführende Leitungen waren aus Teflon. Deren gasdichte Verbindung mit den Glasgefäßen, die mit Glasgewinden (GL 14, *Fa. Schott*) versehen waren, wurden über Verschraubungen der *Fa. EM-Technik* aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) hergestellt.

Für die kontinuierliche UV-photometrische Messung der Ozonkonzentration im Zu- und Abgas standen zwei Geräte (*Ozomat GM*) der *Fa. Anseros* zur Verfügung, die für Gasflüsse zwischen 20 und 40 l/h ausgelegt waren. (Zur Problematik der Ozonmessung s. Kap. 3).

Am Ende des Systems befand sich eine Säule, die wahlweise mit Aktivkohle oder einem Metallmischkatalysator zwecks Restozonvernichtung gefüllt war.

### 2.1.1 Reaktoreinheit

#### 2.1.1.1 Merkmale eines optimalen Rührkesselreaktors

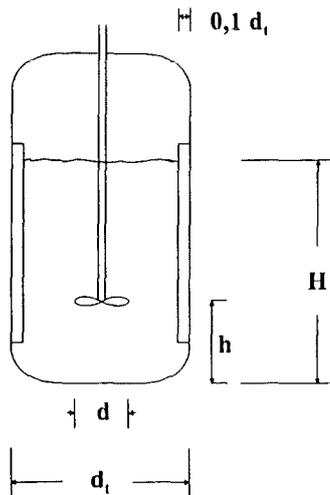
Wie oben ausgeführt, wurden die Umsetzungen in Suspension durchgeführt. Liegt die Teilchengröße der eingesetzten Partikel unter 100 µm und der Feststoffanteil unter 1 %, so daß die vom Rührer aufzubringende Leistung für die Feststoffsuspension sehr klein ist, kann das Dreiphasensystem hinsichtlich der Begasung wie ein Zweiphasensystem behandelt werden.

Da für die exakte Beschreibung der Homogenität einer Suspension keine geeigneten Kriterien zur Verfügung stehen, wird oft eine kritische Rührerdrehzahl definiert, oberhalb derer keine Teilchen längere Zeit (z.B. 1 s) auf dem Boden liegen bleiben. Auch eine Erhöhung der Drehzahl bewirkt keine ideale Homogenisierung der Suspension; die durchschnittliche Feststoffkonzentration unterhalb des Rührers, wird infolge der der Aufwärtsbewegung der Teilchen entgegenwirkenden Schwerkraft immer höher sein, als jene oberhalb.

Die Zuführung des Gases erfolgt im "optimalen Rührkesselreaktor" entweder von unten direkt an die Achse des Rührers oder wird durch Gasverteillerringe bzw. radial angebrachte Rohre vorverteilt. In Rührernähe werden dabei große Gasblasen in kleinere zerschlagen. Im starken Zentrifugalfeld werden sie zu einer zigarrenähnlichen Form auseinandergezogen, bis sie schließlich zu einer Vielzahl kleinerer Blasen auseinanderbrechen. Außerhalb des Rührerfeldes zirkulieren die Blasen viele Male, koaleszieren und verlassen dann den Reaktor. Daher ist auch die Bestimmung des mittleren Blasendurchmessers kein triviales Problem und die Anwendung verschiedener Methoden liefert keine übereinstimmenden Ergebnisse [ULLMANN, Band 1, 1981].

Beim Entwurf eines Rührkessels sollten folgende Konstruktionsregeln beachtet werden (s. Abbildung 2-2 und Tabelle 2-1:

- Das Verhältnis von Flüssigkeitshöhe zu Durchmesser sollte ungefähr 1 betragen.
- Die Rührerebene sollte sich in der Mitte zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Gefäßboden befinden.
- Verwendung von vier Strombrechern zur Vermeidung von Tromben; Breite 10 % des Behälterdurchmessers.
- Das Verhältnis von Behälter- zu Rührerdurchmesser sollte zwischen 3 und 4 liegen.
- Die Gasgeschwindigkeiten betragen 0.5 m/s (und darüber).
- Die relativen Gasgehalte  $\varepsilon$  liegen zwischen 0.2 und 0.3.



**Abbildung 2-2:**

Die wichtigsten Größen eines Rührkessels  
(s. dazu auch Tabelle 2-1)

h: Abstand Rührer-Reaktorboden

H: Höhe der Flüssigkeit

d: Durchmesser des Rührers

$d_i$ : Behälterdurchmesser

**Tabelle 2-1:** Optimale Größenverhältnisse in Rührbehältern [ULLMANN, Band 1, 1981]; zu den Bezeichnungen s. Abbildung 2-2.

Rührertyp	$\frac{h}{H}$	$\frac{H}{d_i}$	$\frac{d_i}{d}$
Propeller	0.1-0.2	1-2	2-3
Scheibenrührer	0.3-0.5	1	3-6

### 2.1.1.2 Die verwendeten Reaktoren

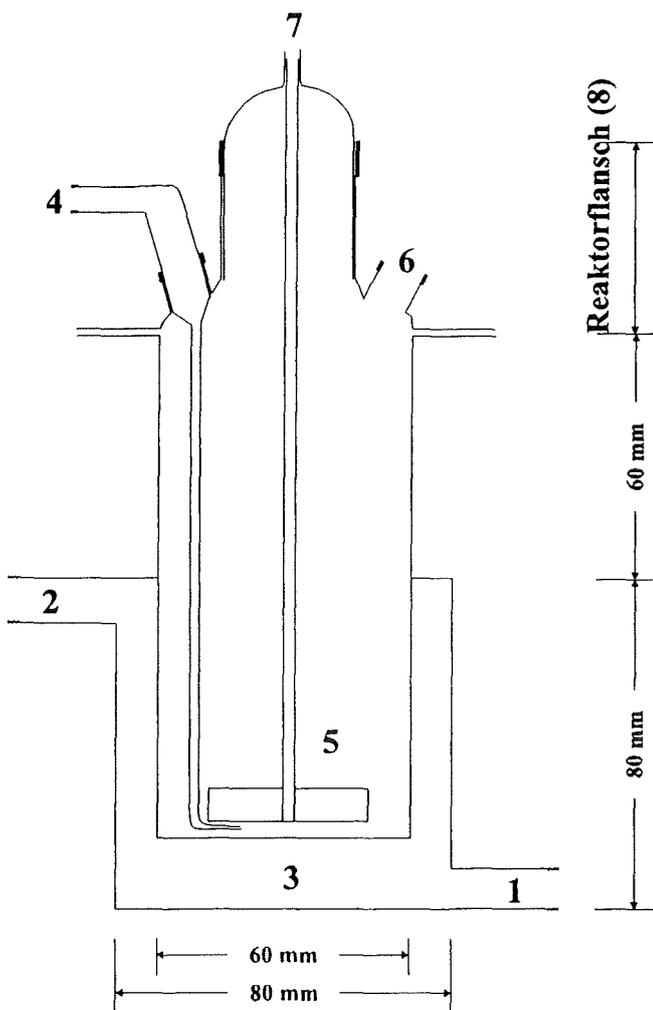
Selbstverständlich sollten die in Kap. 2.1.1.1 aufgeführten Merkmale bei der Konzeption der Reaktoren Eingang finden. Praktische Erfordernisse (wie z.B. Reaktormaterial, Fertigungsdauer, Reaktordimensionen) machten z.T. Abstriche von diesen "Idealregeln" erforderlich.

So standen zu Beginn der Versuchsserien als Reaktoren lediglich Normgaswaschflaschen zur Verfügung. Die Mehrzahl der ergebnisrelevanten Ozonungen erfolgte jedoch in einem eigens angefertigten Rührkesselreaktor aus Laborglas. Beide Reaktortypen erfüllten die Forderung einer homogenen Suspendierung der Feststoffpartikel nach Überschreiten der sog. kritischen Rührerdrehzahl hinreichend genau (s. Kap. 2.1.1.1). In den Gaswaschflaschen wurde dabei 1 mmol eines Sulfids in 60 ml Wasser mittels eines teflonbeschichteten Magnetrührstabes der Länge 30 mm suspendiert, im Rührkessel erfolgte die Ozonung von 2.5 mmol in 150 ml Wasser mit Hilfe eines KPG-Flügelrührers, so daß die Beladungsdichte in beiden Fällen gleich groß war<sup>8</sup>.

Auf Strombrecher wurde in beiden Reaktoren wegen der geringen Reaktordimensionen verzichtet (s. außerdem Fußnote 9).

Den schematischen Aufbau des Rührkesselreaktors zeigt Abbildung 2-3.

<sup>8</sup> Am Magnetrührstab war nach Beendigung jedes Versuches eine Partikelablagerung — möglicherweise in den Poren oder Rissen der Teflonbeschichtung — erkennbar.



**Abbildung 2-3:**

Rührkesselreaktor:

1: Kühlwasserzufuhr mit GL 14-Gewinde

2: Kühlwasserabfluß mit GL 14-Gewinde

3: Kühlmantel

4: Gaseinleitungsrohr mit GL 14-Gewinde und Glasschliffhülse NS 19

5: Flügelrührer

6: Gasauslaß (NS-Hülse 14)

(zwecks Wasserdampfkondensation war hier ein kleiner Rückflußkühler angebracht; s. Text)

7: KPG-Rührerwelle (NS 24-Hülse) mit angeschlossenem Rührmotor

8: Reaktoraufsatz

(Neben den in der Draufsicht gezeichneten drei Glasschliffhülsen, enthielt der verwendete Normflansch der *Fa. Schott*, noch eine weitere NS 19-Hülse, die während des Betriebs gasdicht verschlossen war und nur zum Zwecke der Probenahme geöffnet wurde. (s. a. Tabelle 2-2)

Das Gas wurde im Falle der Waschflasche durch ein modifiziertes Gaseinleitungsrohr, das sich in der Mitte des Gefäßes oberhalb des Magnetrührers befand und einen Innendurchmesser  $\varnothing_i \approx 6$  mm hatte, im Rührkessel mittels eines speziell angefertigten Einleitungsrohres mit einem Innendurchmesser  $\varnothing_i \approx 1.5$  mm — gemessen an der Gasaustrittsöffnung — unterhalb des Propellerrührers zugeführt. Die Verwendung feiner Glasfritten (G2 und feiner) zum Zwecke der besseren Dispersion des Gases und einer damit einhergehenden größeren Austauschfläche zwischen Gas und Flüssigkeit, schloß sich allein schon aufgrund eines sich dann im System aufbauenden und in Glasgefäßen nicht mehr handhabbaren Druckes aus. Diese Schwierigkeiten nehmen mit zunehmender Grobkörnigkeit der Fritte zwar ab, es zeigte sich jedoch bei einem Test, daß die Fritte von den suspendierten Partikeln ungleichmäßig verstopft wurde. Von solchen festsetzenden Partikeln ist einerseits eine andere Umsetzungskinetik zu erwarten als von frei beweglichen, andererseits ist dadurch die Konstanz der Gas-flüssig-Austauschfläche während der gesamten Reaktionsdauer ebensowenig zu gewährleisten wie ein konstanter Gasfluß bzw. eine konstante Ozonproduktion, was eine Bilanzierung sehr erschwert. Diese Erkenntnisse verlangten den Einsatz der beschriebenen einfachen Einleitungsrohre<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Ein ähnlicher Grund verhinderte auch die Fertigung einer einigermaßen einfach zu realisierenden automatisierten Probenahme. Wird der Reaktor z.B. mit einem Abgangsstutzen gefertigt, an den man eine Pumpe zur

Bei langen Ozonungszeiten ist durch Wasserdampfsättigung des Gasstroms mit einer Änderung des Reaktionsvolumens durch Wasserverlust zu rechnen; dieser sollte durch das Anbringen eines auf  $-1.5^{\circ}\text{C}$  gekühlten Rückflußkühlers am Reaktorausgang minimiert werden (sowohl bei der Waschflasche als auch beim Rührkessel).

Prinzipiell unterscheiden sich die beiden verwendeten Reaktoren (Normgaswaschflasche, Rührkessel) nur wenig. Ihre geringe Größe ist als Kompromiß zwischen Feststoffeinwaage und Flüssigkeitsvolumen zu verstehen. In der Regel lag der Feststoffgehalt für beide Reaktortypen deutlich unter 0.5 %. Der Grund für die Anfertigung des Rührkessels ist u.a. auch darin zu sehen, daß im Gegensatz zu den Waschflaschenversuchen hier wegen des größeren Reaktionsvolumens eine mehrmalige Beprobung möglich war, was neben einer enormen Versuchszeitreduzierung auch eine höhere Konstanz der Versuchsbedingungen gewährleistete.

**Tabelle 2-2:** Die Reaktoren im Vergleich (s. dazu auch die Werte aus Tabelle 2-1)

	Waschflasche	Rührkessel
Gesamtvolumen in ml ( $V_G$ )	190	350
Reaktionsvolumen in ml ( $V_R$ )	60	150
Gesamthöhe in mm ( $H_G$ )	190	120
Innendurchmesser $\varnothing_i$ in mm ( $d_i$ )	35	60
Höhe der Flüssigkeit in mm ( $H$ )	62	53
Rührwerk	Tauchmagnetrührer (Fa. H+P Labortechnik, Compact P)	KPG-Rührwerk (Fa. Heidolph RZR 2051 electronic)
Rührerart	teflonbeschichteter Magnetrührstab; Länge ( $d$ ) = 30 mm, Durchmesser = 8 mm	Propellerrührer; Rührerblattdimension: horizontal $d$ : 32 mm vertikal: 16 mm Anstellwinkel ca. $45^{\circ}$
Gaszuführung	oberhalb des Rührers, Abstand "h" vom Boden ca. 18 mm	unterhalb des Rührers, Abstand "h" vom Boden ca. 5 mm
Gaseinleitungsrohrinnendurchmesser $\varnothing_i$ in mm	6	1.5
Temperierung mittels eines Kryostaten (Fa. Lauda RC6)	im Wasserbad	mit Kühlmantel
$\frac{h}{H}$	0.29	0.094
$\frac{H}{d_i}$	1.77	0.88
$\frac{d_i}{d}$	1.17	1.88

Probenahme anschließt, sammeln sich im Laufe einer kurzen Zeit die Partikel im Stutzen, werden so dem Suspendierungsvorgang entzogen und verursachen dadurch einen nur schwer abschätzbaren Einfluß auf den gesamten Umsetzungsprozeß. Aus analogen Gründen wurde auf die Verwendung von Strombrechern verzichtet. Diese hätten "Mischungstotzonen" hervorgerufen, in denen sich wechselnde (nur schwer quantifizierbare) Mengen an Feststoffpartikeln angesammelt hätten.

### 3 Ozonmessung und spezifischer molarer Ozonverbrauch

Die Bestimmung der Ozonkonzentration erfolgte wie in Abbildung 2-1 gezeigt, im Zu- bzw. Abgas des Reaktors. Sollten sich dabei die in Kap. 1.5 getroffenen Annahmen über den Reaktionsverlauf als richtig erweisen, muß mit sehr kleinen Ozonverbräuchen gerechnet werden<sup>10</sup>. Die Leistungsmerkmale der beiden zur Verfügung stehenden Ozonmeßgeräte der *Fa. Anseros* sind in Tabelle 3-1 aufgeführt<sup>11</sup>.

**Tabelle 3-1** Daten der Ozonmeßgeräte

	Messung der Ozonzugaskonzentration (Meßgerät A; in Abbildung 2-1 mit 5a bezeichnet)	Messung der Ozonabgaskonzentration (Meßgerät B; in Abbildung 2-1 mit 5b bezeichnet)
Gerätebezeichnung	Ozomat GM 6000	Ozomat GM-OEM
Meßbereich in g/m <sup>3</sup>	0-40	0-30
Soll-Bereich für den Gasfluß in l/h	20-40	20-40
digitale Anzeigegenauigkeit in g/m <sup>3</sup>	0.1	0.1

Zur Berechnung des Ozonverbrauches ist neben der Kenntnis der Ozonkonzentrationen in Zu- und Abgas auch die Erfassung des Volumenstroms erforderlich. Dieser wurde mittels eines "mass flow controllers" *FC 2900-4S* der *Fa. Tylan* bestimmt bzw. auf einen — während der Dauer eines Versuches — konstanten Wert geregelt. Seine digitale Anzeigegenauigkeit beträgt 0.01 l/min. Der resultierende Volumenstrom kann daher bei einer Einstellung von beispielsweise 0.33 l/min lediglich auf einen Bereich von  $(19.8 \pm 0.3)$  l/h eingegrenzt werden.

#### 3.1 Die Meßdatenerfassungsanlage (MDE)

##### Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Spannungssignal und Ozonkonzentration

Die Bestimmung des Ozonverbrauchs erfolgte ausschließlich unter Zuhilfenahme einer Meßdatenerfassungsanlage (MDE). Das war möglich, da an den Ozonmeßgeräten (analoge) Stromsignale ausgelesen werden können. Diese werden in Spannungssignale umgewandelt einem A/D-Wandler (*HP 3497A Data Acquisition/Control Unit*) zugeführt und anschließend von einer Rechneinheit (*HP 9133XV*) digitalisiert weiterverarbeitet. Durch die Verwendung einer solchen MDE kann u.a. die Güte der Ozonverbrauchsmessung gesteigert werden, weil die an den Analogausgängen der Ozonmeßgeräte ausgelesenen Spannungen eine höhere Auflösung

<sup>10</sup> Bei einer (Standard-)Einwaage von 2.5 mmol CuS (s. Kap. 7.3.1), wäre demnach mit einem Verbrauch von 10 mmol (= 480 mg) Ozon im Falle der Totaloxidation des CuS zu rechnen.

<sup>11</sup> Eigentlich standen drei Ozonmeßgeräte zur Verfügung. Das dritte wurde nach der chemischen Kalibrierung mit der sog. Kaliumiodidmethode (s. Text), zur Messung der Zugaskonzentration in einer zeitweise zur Verfügung stehenden zweiten Anlage eingesetzt, die jedoch nicht mit einer MDE ausgestattet war! Bei dem Gerät handelte es sich um ein Ozomat GM-OEM der *Fa. Anseros* mit einem Meßbereich von 0-199.9 g/m<sup>3</sup>, das im Text auch als Meßgerät C bezeichnet wird.

des Meßwertes erlauben als es über die direkt ablesbare, digitale Angabe der Ozonkonzentrationen möglich ist<sup>12</sup> (zur Verbesserung der Genauigkeit s. u.).

Zur Berechnung des Ozonverbrauches anhand der Spannungssignale, muß zunächst deren Zusammenhang mit der Ozonkonzentration ermittelt werden.

Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Vorgabe eines definierten Gasflusses.

Es wurde schon erwähnt, daß aufgrund der digitalen Anzeigegenauigkeit der Meßgeräte der Gasfluß bei einer Einstellung von 0.33 l/min lediglich auf einen Bereich von  $(19.8 \pm 0.3)$  l/h =  $19.8 \text{ l/h} \pm 1.5 \%$  eingegrenzt werden konnte. Das bedeutet zum einen, daß man im Extremfall den Unterschied zweier Gasflüsse mit 19.5 l/h bzw. 20.1 l/h anhand der Anzeige am Meßgerät nicht unterscheiden kann. Zum anderen ist anzunehmen, daß die Unsicherheit des Gasflusses weniger als  $\pm 1.5 \%$  beträgt, sofern die Einstellungen am Meßgerät während eines Versuches unverändert bleiben; dies war bei allen Experimenten der Fall.

2. Einstellung verschiedener, aber definierter Ozonkonzentrationen am Ozongenerator.

3. In einem Intervall von 1 s werden die jeweiligen Spannungssignale an den Ozonmeßgeräten abgegriffen und von der MDE aufgenommen.

4. Für einen definierten Zeitraum wird das ozonhaltige Gas durch zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen mit je 400 ml phosphatgepufferter Kaliumiodidlösung (20 g/l KI; 14.68 g/l  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ; 3.5 g/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) geleitet. Das durch Oxidation mit Ozon entstandene Iod wird nach Ansäuern mit 0.5 mol/l Schwefelsäure mit 0.1 mol/l Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert<sup>13</sup>.

Aus der Kenntnis des Gasflusses (Punkt 1) und der Versuchsdauer (Punkt 4), ist aus der chemisch bestimmten Ozonmenge (Punkt 4) die ("chemisch wahre") Ozonkonzentration ermittelbar, die im Durchschnitt während der Versuchsdauer wirksam war. Die Korrelation mit der gleichzeitig gemessenen Spannung (Punkt 3) liefert den gewünschten Zusammenhang. Zur Erhöhung der Genauigkeit wird dieses Prozedere für die eingestellten Ozonkonzentrationen jeweils 8 mal bei unterschiedlich langen Versuchszeiten wiederholt. Der daraus ermittelbare meßgeräte-spezifische und in Abbildung 3-1 dargestellte Zusammenhang von Spannungssignal und Ozonkonzentration basiert also auf *gemittelten Werten*<sup>14</sup> (s. dazu auch Kap. 9.2). Jeder Spannung ist damit eine ganz bestimmte Ozonkonzentration zuzuordnen und umgekehrt ist auch jede Ozonkonzentration mit einer definierten Spannung korrelierbar<sup>15</sup>. Der gefundene Zusammenhang ist darüber hinaus von den Anzeigewerten der Ozonmeßgeräte unabhängig und chemisch verifiziert. Aus diesem Grund wurde bei der Auswertung bzw. Bestimmung des Ozonverbrauches ausschließlich auf diesen Zusammenhang zurückgegriffen.

---

<sup>12</sup> Je nach Konzentrationsbereich wären anhand des digitalisierten Anzeigewertes der Ozonmeßgeräte lediglich 1-3 signifikante Stellen ablesbar gewesen. Die Auswertung des Ozonverbrauches erfolgte auf Grundlage des korrelierten Spannungssignals mit 5 signifikanten Stellen.

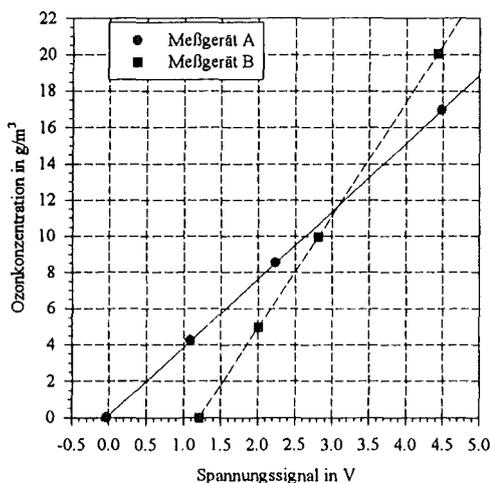
<sup>13</sup> Der Fehler der chemischen Analyse wird hier und in der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

<sup>14</sup> Der ermittelte Zusammenhang wurde innerhalb eines Zeitraumes von drei Jahren mehrmals auf die beschriebene Weise überprüft. Dabei konnten keinerlei signifikante Veränderungen festgestellt werden.

<sup>15</sup> Der Anschaulichkeit halber wurden an der MDE die aus den Spannungssignalen umgerechneten Ozonkonzentrationen angegeben.

Bei der experimentellen Bestimmung der Kalibriergeraden für die beiden Meßgeräte ergaben sich für die Steigung und den Ordinatenabschnitt die in Abbildung 3-1 angegebenen Werte. Daneben wurden auch die zugehörigen Standardabweichungen berechnet. Bei der Abschätzung der Verfahrensgenauigkeit wurden die Standardabweichungen der Geradensteigungen herangezogen. Sie liegen bei  $\sigma_m = 0.006 \text{ g/m}^3$  für Meßgerät A bzw.  $\sigma_m = 0.002 \text{ g/m}^3$  für Meßgerät B. Die relative Unsicherheit bei der Angabe der Ozonkonzentration betrage demnach weniger als  $\sigma_{m,rel.} \approx 0.15 \%$ <sup>16</sup>. Nach den bisherigen Überlegungen war eine Unsicherheit der zu bestimmenden absoluten Ozonkonzentrationen von weniger als  $\pm 1.5 \%$  zu erwarten (im wesentlichen verursacht durch die Unsicherheit des Volumenstroms, s.o.). Daß  $\sigma_{m,rel.}$  real deutlich kleiner ist, kann auf kleinere Schwankung des Gasflusses zurückgeführt werden, was wegen der unveränderten Einstellungen am Gasflußmeßgerät während des gesamten Kalibriervorganges durchaus plausibel erscheint (s.o., Punkt 1).

Die Bestimmung der Ozonkonzentration ist nach dem vorgestellten Verfahren mit einer höheren Präzision möglich, als jene auf Grundlage der Anzeigegenauigkeit der Ozonmeßgeräte ( $0.1 \text{ g/m}^3$ , s. Tabelle 3-1). Bei einer Zugaskonzentration von  $16.8 \text{ g/m}^3$  ergäbe sich dort nämlich eine Unsicherheit von  $0.6 \%$ . Wegen der höheren Präzision mit der sich die Ozonkonzentrationen in Zu- und Abgas auf Basis der durch die MDE ausgewerteten Signale angeben lassen, führt auch die Berechnung des Ozonverbrauches hier zu einer höheren Präzision als bei Zugrundelegung der Anzeigewerte der Ozonmeßgeräte.



**Abbildung 3-1:**

Zusammenhang zwischen denen von den beiden Ozonmeßgeräten A und B abgegebenen Spannungssignalen (U) und den ("chemisch wahren") Ozonkonzentrationen ( $c_{\text{Ozon}}$ ).

Geradengleichungen:  $c_{\text{Ozon}} = a_{\text{ord}} + m \cdot U$

$\sigma_{\text{ord}}$  und  $\sigma_m$  sind die abs. Standardabweichungen von  $a_{\text{ord}}$  und  $m$  in  $\text{g/m}^3$ .

Meßgerät A:	$a_{\text{ord}} = 0.12 \text{ g/m}^3$	$m = 3.751 \text{ g/m}^3$
	$\sigma_{\text{ord}} = 0.01$	$\sigma_m = 0.006$
Meßgerät B:	$a_{\text{ord}} = -7.538 \text{ g/m}^3$	$m = 6.230 \text{ g/m}^3$
	$\sigma_{\text{ord}} = 0.004$	$\sigma_m = 0.002$

### Das Meßdatenerfassungsprogramm und Durchführung der Ozonmessung:

Das Meßdatenerfassungsprogramm wurde in HP-Basic 5.0 verfaßt<sup>17</sup>. Zur Durchführung der Ozonbestimmung müssen folgende Daten vorgegeben werden:

1. Versuchsnummer, Datum, Uhrzeit.
2. Gasfluß. (Dieser ist während der Versuchsdauer konstant!).
3. Gesamtversuchsdauer. (Ein vorzeitiger Versuchsabbruch ist möglich!).

<sup>16</sup> Der angegebene Wert von  $\sigma_{m,rel.} \approx 0.15 \%$  resultiert aus  $\sigma_m = 0.006 \text{ g/m}^3$  und  $m = 3.751 \text{ g/m}^3$  (s. Abbildung 3-1).

<sup>17</sup> Bei der Erstellung des Programms stand mir Herr Dr.-Ing. K.-P. Schmitt bei allen auftretenden Problemen hilfreich zur Seite.

### 4. Angabe von zwei Meßintervallen:

Meßintervall 1 von 0-360 s. Zeitlicher Abstand zweier Meßpunkte je 1 s.

Meßintervall 2 von 360 s bis Versuchsende. Der zeitlicher Abstand zweier Meßpunkte wird dabei jeweils individuell an die vorgegebenen Gesamtversuchsdauer (s. Punkt 3) angepaßt.

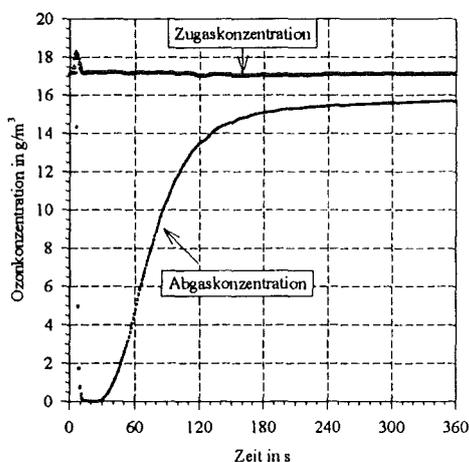
Fest integriert war im Programm auch der Zusammenhang zwischen Spannungssignal und Ozonkonzentration (s. Abbildung 3-1).

Vor Beginn einer Umsetzung wird die Anlage mit Sauerstoff ozonfrei gespült. Im Anschluß daran erfolgt der sog. "elektronische Nullabgleich". Hierbei wird die genaue Größe des Ordinateenabschnittes der beiden Geradengleichungen aus Abbildung 3-1 bestimmt. Dies war zum Ausgleich etwaiger tagesabhängiger Schwankungen gedacht, erwies sich aber wegen der schon weiter oben erwähnten Konstanz des Spannung-Ozonkonzentration-Zusammenhangs (s. Fußnote 14) letzten Endes als überflüssig.

Nun wird der Ozongenerator angeschaltet und die Anlage über den Bypass mit Ozon befüllt; der Gasstrom wird zunächst am Reaktor vorbeigeführt. Nach Einstellung einer konstanten Ozonkonzentration in Zu- und Abgas wird der Gasstrom schließlich ab dem Zeitpunkt  $t = 0$  durch den Reaktor geleitet, gleichzeitig wird mit der Aufnahme der Ozonkonzentrationen (bzw. der analogen Spannungssignale) in Zu- und Abgas begonnen. Aus der Differenz dieser Konzentrationen, dem vorgegebenen Gasfluß sowie der bekannten Meßintervalle, kann schließlich der Ozonverbrauch berechnet werden.

### Der Verlauf der gemessenen Ozonkonzentrationen:

Zu Beginn wird der Sauerstoff aus dem Reaktor sowie dessen Zu- und Ableitungen ausgespült, ferner sättigt sich das Wasser bis zur Einstellung eines stationären Wertes mit Ozon. Einhergehend damit, ist ein Absinken des Ozonsignals im Abgasstrom zu verzeichnen. Aus diesen Vorgängen resultiert nach 240 s ein Ozonverbrauch von ca. 8 mg. Bei einem Gesamtozonverbrauch von beispielsweise 480 mg sind dies weniger als 2 %. Es kommt zu folgendem charakteristischen Verlauf der Ozonzugas- und Abgaskonzentrationen, wobei der kurze Anstieg der Zugaskonzentration gleich zu Beginn, auf Druckschwankungen im System bei der Umstellung des Gasstroms vom Bypass auf den Reaktor zurückzuführen ist.

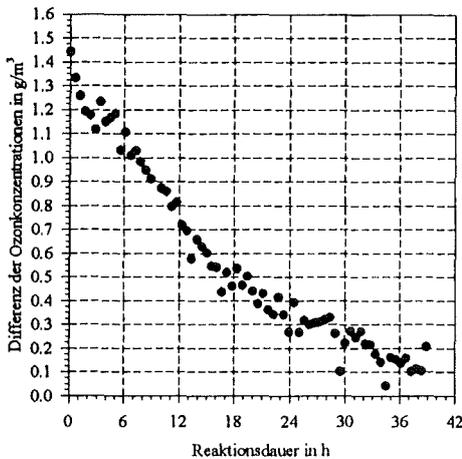


**Abbildung 3-2:**

Typischer Verlauf von Ozonzugas- und abgaskonzentration zu Beginn eines Versuches.

Im Verlauf der Umsetzung nähern sich die Ozonkonzentrationen in Zu- und Abgas dann immer mehr an (Abbildung 3-3). Gegen Ende einer Umsetzung werden die Ozondifferenzen

schließlich so klein, daß man in den Bereich ihrer Nachweisgrenze kommt. Ein aus solch kleinen Differenzen resultierender Ozonverbrauch sollte kritisch hinterfragt werden (Kap. 3.1; Punkt 1).



**Abbildung 3-3:**

Charakteristischer Verlauf für die Abnahme der Differenz der Ozonkonzentration in Zu- und abgasstrom.

### 3.2 Das molare Verhältnis aus Ozonverbrauch und umgesetztem Sulfid

Um dieses Verhältnis bestimmen zu können, sollen zunächst die bei der Bestimmung des Ozonverbrauchs auftretenden Fehler abgeschätzt werden<sup>18</sup>:

1. Werden sämtliche während eines Versuches gemessenen Ozonkonzentrationen gemittelt, ergibt sich für den Mittelwert eine Standardabweichung von meist weniger als 1.5 %. Diese setzt sich zusammen aus Schwankungen der Ozonproduktion, einer elektronisch bedingten "Drift" der Ozonmeßgeräte sowie dem Grundrauschen der Ozonmeßgeräte selbst. Dieses Grundrauschen macht sich in Schwankungen der abgegebenen Spannungssignale bemerkbar und kann wegen deren hohen Auflösung über die MDE gut beobachtet werden. Um das Grundrauschen zu quantifizieren, werden die Spannungssignale bei einem Meßintervall von 1 s über einen Zeitraum von 15 s gemittelt. Wegen der kurzen Meßdauer können sowohl eine "Drift" als auch Schwankungen der Ozonproduktion weitgehend ausgeschlossen werden. Man erhält so die "Standardabweichung des Grundrauschens", die unabhängig vom Konzentrationsniveau für beide Meßgeräte weniger als 0.15 % beträgt. Bei einer Zugaskonzentration von  $16.8 \text{ g/m}^3$  liegt der absolute "Fehler" damit bei  $\sigma \approx 0.03 \text{ g/m}^3$ . Damit können unter Zugrundelegung eines Vertrauensbereiches von  $2 \cdot \sigma$  Differenzen von weniger als  $0.1 \text{ g/m}^3$  statistisch nicht mehr sicher erfaßt werden. Als Konsequenz sollte bei Unterschreitung dieser Differenz ein daraus resultierender Ozonverbrauch eigentlich nicht mehr berücksichtigt werden.

Bei allen untersuchten Ozonungen von CuS-Suspensionen erreicht die Größe der Differenz zwischen Ein- und Ausgangssignal erst gegen Ende der Umsetzung in etwa diesen Wert (s. Abbildung 3-3). Daher ist nur ein sehr kleiner Teil des ermittelten Gesamtozonverbrauches auf durch das "Rauschen" der Meßsignale verursachte und nicht mehr statistisch abgesicher-

<sup>18</sup> Selbstverständlich sind auch die Umsatzdaten mit einem Fehler behaftet. Dieser ist jedoch im Vergleich zu denen der Ozonverbrauchsbestimmung recht klein (s. dazu Kap. 4.3.1.1).

te Differenzen zurückzuführen. Dieser Anteil wird in den weiteren Überlegungen vernachlässigt.

Als weitere Fehler bei der Ozonbestimmung kommen hinzu:

2. Die Anzeigeungenauigkeit des Gasflußmeßgerätes, die bei einem Fluß von 20 NI/h bei ca.  $\pm 1.5\%$  liegt.
3. Ein systematischer Fehler, der durch den Ausspülvorgang des Sauerstoffs zu Beginn des Versuches bedingt ist. Er beträgt ca. 8 mg (Abbildung 3-2).
4. Ein Mehrverbrauch an Ozon durch etwaige Nebenreaktionen.

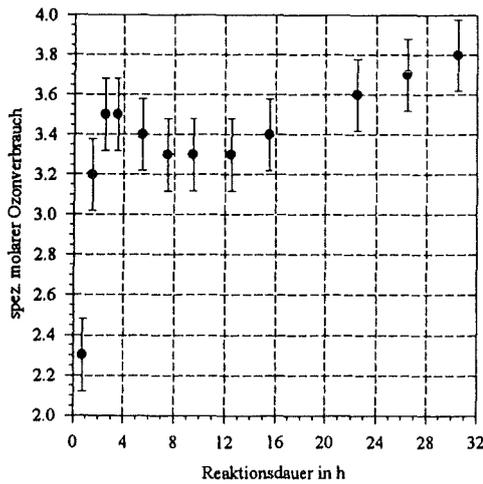
Die Größe dieses Verbrauches sollte durch Ozonung von reinem Wasser abgeschätzt werden. Vom Anfangsverhalten (Ausspülvorgang, s. Punkt 3) abgesehen, ergab sich dabei ein linearer Anstieg des Ozonverbrauches. Die Größe des durch Nebenreaktionen des Ozons verursachten Mehrverbrauches lag jedoch an der Nachweisgrenze, weil die Differenz zwischen Ein- und Ausgangssignal während der gesamten Versuchsdauer meist weniger als  $0.1 \text{ g/m}^3$  betrug (s. Punkt 1).

Bei einem Gasfluß von 20 NI/h ist damit ein statistisch nicht mehr sicher erfaßbarer Ozonverbrauch von max. 2 mg/h oder ca. 80 mg in 40 h denkbar. Bei einem angenommenen Gesamtverbrauch von 480 mg (gemäß Reaktionsgleichung (1-2)) wären das ca. 16 %.

Während die unter den Punkten 1 und 2 aufgeführten Fehler statistisch verteilt sein sollten und sich im Laufe einer Umsetzung u.U. herausmitteln können, ergeben die unter den Punkten 3 und 4 erwähnten Fehler systematisch zu große Ozonverbräuche. Von diesen zwei Fehlern konnte der durch den Ausspülvorgang bedingte Verbrauch von 8 mg durch Subtraktion vom ermittelten Ozonverbrauch eliminiert werden (s.u.). Auf eine Eliminierung des durch Nebenreaktionen verursachten Verbrauches (Punkt 4) wurde verzichtet. Seine Unterscheidung von dem durch die Oxidation von Sulfid bedingten, überlagerten Verbrauch ist nicht *sicher* möglich. Daher können die nachfolgend gemachten Ozonverbrauchsangaben um bis zu 16 % über dem Anteil des gemessenen Ozonverbrauches liegen, der der eigentlichen Sulfid-Oxidation zuzuschreiben ist.

### **Berechnung des spez. molaren Ozonverbrauches $1/b^*$ :**

Für jeden Versuch werden nun die zu den jeweiligen Probenahmezeiten berechenbaren Quotienten aus molarem Ozonverbrauch und der molaren Menge an umgesetztem CuS (die sog. spez. molaren Ozonverbräuche) gebildet, nach dem zunächst der durch den Ausspülvorgang bedingte Verbrauch von 8 mg subtrahiert wurde (s.o. Punkt 3). Einen typischen zeitlichen Verlauf des spez. molaren Ozonverbrauches zeigt Abbildung 3-4. Es ist deutlich zu erkennen, daß dieser spez. Verbrauch keineswegs während der Umsetzung konstant ist. Vielmehr steigt er im Laufe eines Versuches an und nähert sich dem nach Reaktionsgleichung (1-2) angegebenen Verhältnis von 4 an. Dieses Verhalten kann bei sämtlichen Versuchen beobachtet werden. Aus diesem Grund erhält man bei der Berechnung der Standardabweichung auch relativ große Werte (s. Tabelle 3-2).



**Abbildung 3-4:**

Zeitlicher Verlauf des spez. molaren Ozonverbrauches unter den folgenden Bedingungen:

Ozonzugaskonzentration : 16.8 g/m<sup>3</sup>

Gasfluß : 20 NI/h

Rührerdrehgeschwindigkeit : 500 U/min

Temperatur : 15°C

Einwaage an CuS : 2.5 mmol

Reaktionsvolumen : 150 ml

(Die eingezeichneten Fehlerbalken geben den Wert der absoluten Standardabweichung wieder)

In Tabelle 3-2 sind die arithmetisch gemittelten spez. molaren Ozonverbräuche  $1/b^*$  sowie die zugehörigen Standardabweichungen sämtlicher Versuche bei denen der O<sub>3</sub>-Verbrauch bestimmt wurde, aufgelistet<sup>19</sup>. Nach diesen Ergebnissen bedarf die Totaloxidation eines Mols an festem (Kupfer)-Sulfid im Durchschnitt 3.2 mol O<sub>3</sub><sup>20</sup>.

**Tabelle 3-2:** Arithmetisch gemittelte spez. molare Ozonverbräuche, berechnet aus denen den Reaktionszeiten zuzuordnenden Umsätzen und Ozonverbräuchen (zu den Versuchsbezeichnungen s. Kap. 9.6.1)

Versuchsbezeichnung	mittlerer spez. mol. Ozonverbrauch $1/b^*$	Standardabweichung
GCuS-13	3.1	0.7
GCuS-14	3.3	0.8
GCuS-15	3.4	0.6
GCuS-16	3.4	0.5
GCuS-17	3.7	0.7
GCuS-19	3.4	0.3
GCuS-22	3.2	0.3
GCuS-24	3.2	0.5
GCuS-26	3.4	0.2
GCuS-31	2.8	0.3
GCuS-35	3.0	0.3
GCuS-38	2.9	0.4
<b>Mittelwert aller Versuche</b>	<b>3.2</b>	
<b>Standardabweichung</b>	<b>0.3</b>	

### 3.2.1 Zusammenfassung und Diskussion

1. Die Bestimmung des Ozonbedarfs bei der Oxidation von Sulfiden anhand der Ermittlung des Ozonverbrauchs durch die gleichzeitige "on-line" Messung von Reaktorzu- und abgaskonzentrationen sowie des Gasflusses, ist wegen der geringen Verbräuche problematisch, so

<sup>19</sup> Einzelergebnisse befinden sich in Kap. 9.6.1.

<sup>20</sup> Neben Sulfat wären als Endprodukte auch kinetisch weniger stabile Schwefelspezies denkbar. Zur Frage der Totaloxidation des sulfidischen Schwefels s. Kap. 7.4.

daß größere Fehler nicht auszuschließen sind (s. dazu Kap. 3.2, Punkt 4)<sup>21</sup>. Selbst durch die Verwendung empfindlicherer Meßgeräte wäre eine kleine elektronische "Drift" der Meßgeräte (s.o.) nicht vermeidbar, die darüber hinaus in seiner *exakten* Größe und seinem zeitlichen Verlauf unbestimmt und somit nachträglich nicht *exakt* korrigierbar wäre.

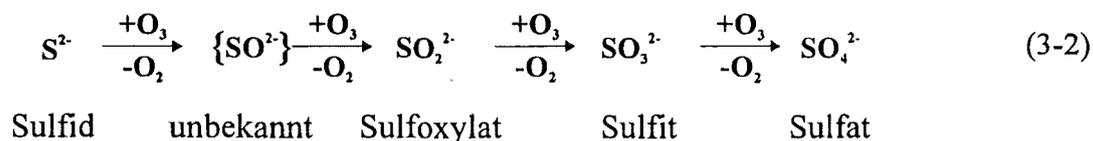
2. Die Bestimmung des spez. molaren Ozonverbrauches erfolgte für die in Tabelle 3-2 angegebenen Werte ohne Berücksichtigung der in Kap. 3.2 weiter oben erwähnten Fehler. Der durchschnittliche Ozonverbrauch für die Oxidation von einem Mol CuS wurde gemäß dieser Untersuchungen zu  $1/b^* = (3.2 \pm 0.3)$  mol ermittelt. Die rel. Standardabweichungen der spez. molaren Ozonverbräuche der einzelnen Versuche liegen ca. zwischen 5 und 25 % (Tabelle 3-2, sowie Abbildung 3-4). Gemäß der Fehlerabschätzung aus Kap. 3.2 ist der ermittelte Ozonverbrauch und damit auch das molare Verhältnis aus Verbrauch und Umsatz eher zu groß (bis zu etwa 16 %).

Daß die Bestimmung des spez. molaren Ozonverbrauches z.B. bei der Oxidation *gelöster* Schwefelspezies kein triviales Problem ist, zeigen auch die zum Teil widersprüchlichen Aussagen verschiedener Autoren zu dieser Thematik. Sie seien im folgenden in Auszügen vorgestellt: So verweist RIESENFELD [1914] in seinen Untersuchungen darauf, daß es bei der Oxidation verschiedener (gelöster) Schwefelspezies, je nach Anion, einen unterschiedlichen spez. molaren Ozonbedarf für die Oxidation gibt. Für die Oxidation von Sulfit zu Sulfat führt er beispielsweise einen spez. molaren Ozonverbrauch von 0.33 an, d.h., daß alle drei Sauerstoffatome des Ozons an der Reaktion teilnehmen. Die Umsetzung liefere dann gemäß folgender Reaktionsgleichung ab:



BRINER's Versuche [1931, 1932, 1933] zeigen, daß bei der Oxidation von gelöstem  $\text{SO}_3^{2-}$  "die Oxidationsausbeute mit Verringerung des  $\text{O}_3$ -Gehaltes anwächst", daß also der spez. molare  $\text{O}_3$ -Verbrauch mit abnehmendem Ozongehalt sinkt. Je nach Sulfit- und Ozonkonzentration sowie pH-Wert findet er spez. molare Ozonverbräuche von weniger als 0.02!

ESPENSON und TAUBE [1965] führten ihre Experimente zur Oxidation von gelöstem Sulfit mit radioaktiv markiertem Ozon durch und fanden, daß summarisch pro Ozonmolekül ein Sauerstoffatom übertragen wird. Demnach ist als eine der möglichen Interpretationen die *formale* stufenweise Oxidation des Sulfids gemäß



vorstellbar.

<sup>21</sup> Eine alternatives Verfahren zur Ermittlung des Ozonbedarfs wird in Kap. 7.3.9 gezeigt.

### Diskussion:

Für die Ergebnisse RIESENFELD's und BRINER's, wonach Ozon durchaus mit mehr als einem seiner drei Sauerstoffatome oxidativ wirken kann (s. Reaktionsgleichung (3-1)), spricht der in dieser Arbeit ermittelte spez. molare Ozonverbrauch von  $3.2 \pm 0.3$ , der bei Berücksichtigung etwaiger Nebenreaktionen sogar noch kleiner ist.

Auch in dem Anstieg des spez. Verbrauchs im Verlauf der Umsetzung (s. Abbildung 3-4), wäre ein Indiz für BRINER's Vorstellungen zu sehen: je größer das Verhältnis Sulfid-Ozon ist (d.h. je geringer der spez. Ozongehalt!), desto geringer ist der spez. molare Ozonbedarf.

Nimmt man dagegen an, daß jeweils nur ein Sauerstoffatom des Ozons oxidativ wirkt, dann wäre gemäß Gleichung (3-2) ein spez. molarer Ozonverbrauch von 4 zu erwarten. Hier ist anzumerken, daß nicht nur die Sauerstoffatome des Ozons, sondern auch die des molekularen Sauerstoffs, die im großen Überschuß mit dem ozonhaltigen Gas zugeführt werden, in die Reaktionskette miteingreifen können. So ist eine Oxidation der postulierten Zwischenstufen, insbesondere die von Sulfid (s. Gleichung (3-2)) durch  $O_2$  denkbar. TITOFF [1903] macht in diesem Zusammenhang darauf aufmerksam, daß die Oxidation von Sulfid zu Sulfat durch  $O_2$  bereits durch geringste Spuren an  $Cu^{2+}$  katalytisch beschleunigt werden kann. Gerade die Beobachtungen BRINER's der spez. molare Ozonverbräuche von weniger als 0.02 angibt, werden erklärbar, wenn man einen Ablauf der Umsetzung annimmt, an dem auch  $O_2$  beteiligt ist.

Wird ein Teil der Einsatzstoffe durch Sauerstoff oxidiert, dann läge der gemessene spez. molare Ozonverbrauch, wie in diesen Untersuchungen gefunden, unter dem nach Gleichung (1-2) zu erwartenden Wert von 4. Die Größe des Anteils dieser Sauerstoff-Oxidationsreaktionen konnte in der vorliegenden Arbeit nicht abgeschätzt werden. Ist er jedoch groß genug, wäre selbst bei Berücksichtigung von Meßungenauigkeiten sowie etwaiger Ozon-Nebenreaktionen (s.o.), ein allein durch Ozon bedingter spez. molarer Verbrauch von 4 wie ihn ESPENSON und TAUBE angeben, nicht ausschließen.

Der Vergleich der Oxidationsgeschwindigkeit von CuS durch reinen Sauerstoff einerseits sowie die durch ozonhaltiges Gas andererseits, weist dabei auf eine maßgebliche Beteiligung des Ozons am ersten Oxidationsschritt der oben aufgeführten Reaktionskette (Gleichung (3-2)) hin (s. Kap. 7, Fußnote 44).

### Resümee:

Der Wert des spez. molaren Ozonbedarfs  $1/b^*$  bei der Oxidation von Sulfid zu Sulfat beträgt nach den Untersuchungen in dieser Arbeit im Durchschnitt  $3.2 \pm 0.3$ . Werden Fehlmessungen, Meßungenauigkeiten und Nebenreaktionen mit in Betracht gezogen, dann ist davon auszugehen, daß er sogar noch kleiner ist. Werden umgekehrt jedoch mögliche Oxidationsreaktionen (postulierter) Schwefelzwischenprodukte durch molekularen Sauerstoff berücksichtigt, wären auch höhere spez. molare  $O_3$ -Verbräuche vorstellbar.

Die sehr langsame Oxidation von CuS durch reinen Sauerstoff im Vergleich zur Oxidation mit ozonhaltigem Gas, spricht dafür, daß am ersten Schritt der "Reaktionskette" Sulfid-Sulfat, Ozon maßgeblich beteiligt ist. Wird von den gebildeten Intermediaten angenommen, daß sie sowohl durch  $O_3$  als auch durch  $O_2$  weiteroxidiert werden können (s.o.), wäre der Anstieg des spez. molaren Ozonverbrauches (s. Abbildung 3-4), auf die Zunahme des Ozon-Sulfid-Verhältnisses im Verlauf der Umsetzung zurückzuführen.

## 4 Analytik

Neben der Beschreibung der Versuchsdurchführung sowie einer Übersicht über die zentralen analytischen Methoden, die der Bestimmung des Umsatzes dienen (IC, AAS, ICP), soll in diesem Abschnitt insbesondere eine Abschätzung der Güte der Analysenergebnisse mit Hilfe einer statistischen Meßdatenauswertung erfolgen.

### 4.1 Experimentelle Versuchsdurchführung

Für die Ozonisierungsreaktionen standen wie in Kap. 2.1.1.2 erwähnt zwei Reaktoren zur Verfügung. Jeder Reaktortyp erforderte aufgrund der Verschiedenartigkeit der Betriebsweise eine hinsichtlich der Probenahme gesonderte Versuchsdurchführung.

Vorgehensweise:

In einem Wägeschiffchen wird eine definierte Menge des Sulfids auf der Analysenwaage (*AT 200* der *Fa. Mettler-Toledo*) eingewogen, die anschließend möglichst vollständig in den Reaktor überführt wird. Die exakte Bestimmung der Masse des eingebrachten Reaktionsgutes erfolgt durch Zurückwiegen des Wägeschiffchens. Danach wird ein definiertes Volumen an bidestilliertem Wasser (Leitfähigkeit ca.  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ] bzw. Reinstwasser (Leitfähigkeit  $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) zugegeben, das mittels einer Umkehrosmose-Anlage der *Fa. Millipore* (Kombination aus *Milli-RO 12 Plus* und *Milli-Q Plus 185*) gewonnen wurde<sup>22</sup>.

Die weitere Vorgehensweise soll für die beiden Reaktortypen getrennt beschrieben werden.

**Normgaswaschflasche:**

Bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 U/min (Magnetührstab,  $d = 30 \text{ mm}$ ) wurde von der Suspension der pH-Wert bestimmt (pH-Meter *765 Calimatic* der *Fa. Knick*)<sup>23</sup>. Um das an der Elektrode (*Fa. Ingold*) anhaftende CuS wieder in den Reaktor zu überführen, mußte diese mit  $\text{H}_2\text{O}$  abgespült werden, was zu einer kleinen Unsicherheit des Reaktionsvolumens ( $\pm 2 \text{ ml}$ ) führt. Nach Anbringen des Gaseinleitungsrohres, wird der Reaktor an die Apparatur angeschlossen; anschließend erfolgt die Ozonisierungsreaktion.

Nach Versuchsende wird das System mittels Sauerstoff ozonfrei gespült. Noch in der Suspension erfolgt die Bestimmung des End-pH-Wertes. Das Reaktionsgemisch wird dann über Blauband-Rundfilterpapier ( $\varnothing$ : 110 mm, *Fa. Schleicher-Schuell*) über einen Büchner-Trichter in eine Saugflasche abfiltriert, der zwecks Filtratansäuerung 50  $\mu\text{l}$  konz. Salpetersäure (65 %, suprapur, *Fa. Merck*, Art.-Nr.:1.00441) zugesetzt waren. Der Filtrationsrückstand wird gut mit  $\text{H}_2\text{O}$  gespült, um eventuell anhaftendes  $\text{CuSO}_4$  vollständig in das Filtrat zu überführen.

---

<sup>22</sup> Der Wechsel von bidestilliertem Wasser auf "Millipore"-Wasser erfolgte etwa zur Hälfte sämtlicher Versuche. Einen signifikanten Einfluß auf die Kinetik hatte diese Umstellung nicht, wie ein Parallelversuch zeigte.

<sup>23</sup> Die Kalibrierung des pH-Meters wurde mit einer Acetat-Pufferlösung ( $\text{pH} = 4.66 \pm 0.02$ ;  $20^\circ\text{C}$ ; *Fa. Merck*, Art.-Nr.:1.07827) sowie einem Phosphat-Puffer ( $\text{pH} = 6.88 \pm 0.02$ ;  $20^\circ\text{C}$ ; *Fa. Merck*, Art.-Nr.:1.07294) durchgeführt.

Das Filtrat wird quantitativ in einen 500 ml Glasmeßkolben überführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die so erhaltene Stammlösung wird entweder direkt oder nach Verdünnung von 1:10 auf ihren Gehalt an  $\text{Cu}^{2+}$  (AAS),  $\text{SO}_4^{2-}$  (IC) und  $\text{tS}^{24}$  (ICP) untersucht (s. Kap. 4.2).

**Rührkesselreaktor:**

Zur Vermeidung eines nicht exakt bestimmbareren Eintrags bzw. Verlustes an Wasser bzw.  $\text{CuS}$  wurde hier auf die Bestimmung des Anfangs-pH-Wertes verzichtet<sup>25</sup>. Eine pH-Steuerung oder kontinuierliche pH-Messung schloß sich aufgrund der geringen Reaktordimensionen aus.

Die Konstruktion des Reaktors erlaubt eine halb-kontinuierliche Beprobung. Dazu wird das Rührwerk ausgeschaltet, um anschließend mit einer mittels Teflon-Kanüle verlängerten (5 ml) Spritze über eine Öffnung am Reaktorflansch ca. 3 ml Probe entnehmen zu können. Die Probe wird über einen  $0.45 \mu\text{m}$  Membran(spritzen)filter der *Fa. Sartorius* in ein 10 ml Becherglas abfiltriert. Vom Filtrat werden mit einer Vollpipette 2 ml entnommen und einem 100 ml Meßkolben zugeführt, in dem  $10 \mu\text{l}$  konz. Salpetersäure (65 %, suprapur, *Fa. Merck*, Art.-Nr.:1.00441) vorgelegt waren; die Bestimmung der interessierenden Gehalte erfolgt nach Auffüllung des Kolbens wie oben dargelegt. Die restliche Filtratlösung wird durch zweimalige Spülung des Becherglases mit je 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in den Reaktor überführt, um eine Konstanz des Reaktionsvolumens zu gewährleisten. Die Versuche im Rührkessel wurden fast immer bis zum vollständigen Umsatz geführt. Am Ende des Versuches erfolgte schließlich die Bestimmung des End-pH-Wertes.

**4.2 Übersicht über die zentralen analytischen Methoden**

Die Bestimmung der Filtratgehalte erfolgte mittels Ionenchromatographie (IC), Flammenatomabsorptionsspektroskopie (AAS) sowie Atomemissionsspektroskopie durch Anregung mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES). Sie werden hier kurz (Tabelle 4-1) und in Kap. 9.1 ausführlicher vorgestellt sowie in Kapitel 4.3 hinsichtlich ihrer Güte abgeschätzt, da ihre Ergebnisse von zentraler Bedeutung für die im folgenden (Kap. 7 und 8) abgeleiteten kinetischen Daten sind.

**Tabelle 4-1:** Kurzübersicht über die Verfahren zur Bestimmung der Filtratgehalte (näheres s. Kap. 9.1.1 bis 9.1.3)

	Methode		
	IC	AAS	ICP-AES
zu bestimmende Spezies	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Fe}^{2+/3+}$ ; $\text{Pb}^{2+}$ ; $\text{Cr}^{3+/6+}$	tS
Kalibrierbereich	1-30 mg/l	0.5-20.0 mg/l Cu 0.5-20.0 mg/l Fe 0.2-20.0 mg/l Pb 2.0-15.0 mg/l Cr	0-20 mg/l

<sup>24</sup> Unberücksichtigt bleiben sämtliche in diesem Zusammenhang denkbaren Adsorptionseffekte der Ionen an jedweden Oberflächen.

<sup>25</sup> Da die Beladungen von Waschflasche und Rührkessel identisch waren, sollten sich in beiden Systemen in erster Näherung auch ähnliche Anfangs-pH-Wert einstellen, so daß die Werte aus den Waschflaschen-Versuchen für die Rührkessel-Versuche übernommen wurden.

### 4.3 Abschätzung der Analysengüte

Aus der Kenntnis der Einwaage sowie der Bestimmung des Filtratgehaltes an  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  bzw. der Gesamtmenge an gelösten schwefelhaltigen Spezies (tS) mittels AAS, IC bzw. ICP, können der zum Probenahmezeitpunkt umgesetzte Sulfidanteil berechnet und die entsprechenden Umsatz-Zeit-Diagramme erstellt werden. (Der Umsatz  $X/X_0$  ist dabei definiert als Verhältnis der freigesetzten molaren Mengen an  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und tS zur molaren Menge an Cu bzw. S im Edukt zum Zeitpunkt  $t = 0$ ).

Gemessene Differenzen von Umsätzen bei gleichen Reaktionszeiten aber verschiedenen Versuchen, die sich in mindestens einem der Versuchsparameter unterscheiden, können dabei einerseits auf den Einfluß des Parameters, andererseits aber auch auf die dem Verfahren zur Umsatz-Bestimmung zugrundeliegenden Ungenauigkeiten zurückgehen. Um hierfür ein Entscheidungskriterium zur Hand zu haben, soll die "Güte" der Analyseergebnisse abgeschätzt werden.

Diese "Güte" kann statistisch über die Standardabweichung  $\sigma$  beschrieben werden. Durch sie wird der (unvermeidbare) *Zufallsfehler* eines Verfahrens ermittelt, sofern Probeninhomogenitäten, sowie personen- und laboratoriumsbedingte Zufallseinflüsse ausgeschlossen werden können. Da in der Praxis niemals die hierfür erforderlichen, unendlich vielen Meßwerte zur Verfügung stehen, erhält man anstelle der Standardabweichung  $\sigma$  lediglich ihren Schätzwert  $s$ . Trotz dieses Unterschiedes wird im folgenden auf eine Unterscheidung der Standardabweichung  $\sigma$  vom Schätzwert  $s$  verzichtet. Es wird einheitlich die Standardabweichung  $\sigma$  verwendet.

#### 4.3.1 Die Bestimmung der Gesamtunsicherheit

Der Gesamt-Zufallsfehler eines Analysenverfahrens setzt sich meist aus mehreren Teilfehlern zusammen. Diese Teilfehler werden hier durch die entsprechenden Standardabweichungen erfaßt und lassen sich nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung ermitteln, wobei die formelmäßige Verknüpfung der einzelnen Meßgrößen — die voneinander unabhängig sein müssen — sowie die Kenntnis der Teilfehler der verschiedenen Schritte dafür die Voraussetzung bilden.

Besteht dabei zwischen  $n$  unkorrelierten Variablen  $x_1 \dots x_n$  ein funktioneller Zusammenhang der Form

$$y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (4-1)$$

so läßt sich der zugehörige Gesamtfehler (bzw. die Gesamtunsicherheit)  $\sigma_y$  bzw. sein Quadrat näherungsweise angeben durch [ECKSCHLAGER, 1964]:

$$\sigma_y^2 = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^2 \sigma_{x_1}^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \right)^2 \sigma_{x_2}^2 + \dots + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_n} \right)^2 \sigma_{x_n}^2. \quad (4-2)$$

Aus Gleichung (4-2) wird ersichtlich, daß die resultierende Standardabweichung  $\sigma_y$  größer ist als die Standardabweichung der Einzelglieder. Die in der analytischen Chemie gebrauchten Zusammenhänge zur Berechnung des Gesamtunsicherheit  $\sigma_y$  lassen sich dabei meistens auf die Grundrechnungsarten zurückführen.

Ergibt sich z.B. eine Meßgröße durch Addition oder Subtraktion zweier Teilmeßgrößen, so addieren sich die zugehörigen Varianzen der Absolutfehler; resultiert die Meßgröße aus einem Produkt oder einem Quotienten zweier Teilmeßgrößen, addieren sich deren Relativfehler zum Gesamtfehler. Die verschiedenen mathematischen Zusammenhänge sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

**Tabelle 4-2:** Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet auf Summen, Differenzen, Produkte und Quotienten, bei Abhängigkeit der Meßgröße  $y$  von zwei Teilmeßgrößen  $x_1$  und  $x_2$  [gemäß SACHS, 1978]<sup>26</sup>.

Berechnungsformel	Gesamt-Standardabweichung
$y = x_1 + x_2$	$\sigma_y^2 = \sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2$ (4-3)
$y = x_1 - x_2$	$\sigma_y^2 = \sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2$ (4-4)
$y = x_1 \cdot x_2$	$\left(\frac{\sigma_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x_2}}{x_2}\right)^2$ (4-5)
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\left(\frac{\sigma_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x_2}}{x_2}\right)^2$ (4-6)

Um die maximale Gesamtunsicherheit eines Verfahrens bestimmen zu können, muß es in Teilschritte bekannter Varianzen zerlegt werden.

"Zielmeßgröße" war hier der Umsatz, dessen Wert von den im folgenden beschriebenen Teilmeßgrößen abhängt. Beispielhaft soll das Vorgehen zur Bestimmung der Gesamt-Unsicherheit des Umsatz-Wertes bei der Ozonung von CuS-Suspensionen gezeigt werden:

1. Das eingesetzte CuS der *Fa. Aldrich* weist eine garantierte Mindestreinheit von > 99 % auf. Daraus resultiert ein max. rel. "Fehler" von  $\sigma_{CuS} \leq 1 \%$ <sup>27</sup>.
2. Die eingewogene Menge an CuS wird mittels Differenzwägung ermittelt. Der absolute Wägefehler liegt bei  $\pm 0.0001$  g, woraus sich bei einer Einwaage von 239.0 mg CuS eine rel. Unsicherheit von  $\sigma_w \leq 0.06 \%$  errechnet.
3. Das Suspensionsvolumen von 150 ml ist mit einer rel. Unsicherheit von  $\sigma_{Vol} \leq 0.5 \%$  behaftet.
4. Für die sich bei der Probenahme ergebende Unsicherheit  $\sigma_{P,rel}$  kann folgende Formel verwendet werden:

$$\sigma_{P,rel} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{V_M}}{V_M}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_P}}{V_P}\right)^2} \quad (4-7)$$

<sup>26</sup> In diesem Zusammenhang sei eine Anmerkung von WHITTAKER aus dem Jahre 1929 erwähnt: "Jedermann glaubt an das Fehlergesetz; die Experimentatoren, weil sie es für einen mathematischen Lehrsatz halten, die Mathematiker, weil sie es für eine experimentelle Tatsache halten".

<sup>27</sup> Die nicht vollkommene Reinheit des verwendeten CuS ergibt tendenziell also zu kleine Werte. Es handelt sich hierbei streng genommen um einen systematischen Fehler. Er wird hier dennoch wie ein Zufallsfehler behandelt.

wobei  $V_M$  das Volumen des Meßkolbens (100 ml),  $V_P$  das Volumen der Vollpipette (2 ml) sowie  $\sigma_{V_M}$  (0.1 ml) und  $\sigma_{V_P}$  (0.01 ml) die zugehörigen (Einzel-)Varianzen sind.

Die rel. Unsicherheit der Probenahme ergibt sich danach zu  $\sigma_{P,rel} \leq 0.5 \%$ .

- Bei jeder Probenahme resultiert verfahrensbedingt ein Verdünnungsfehler (s. dazu Kap. 4.1), der eine (abgeschätzte) Größe  $\sigma_K$  von ca. 0.1 % hat.
- Schließlich erfordert die Probenahme eine endliche Zeit von ca. 1 min. Daraus ergibt sich eine Unsicherheit des Probenahmezeitpunktes  $\sigma_Z$ , die relativ mit der Gesamtdauer des Versuches abnimmt. Nach 45 min beträgt die rel. Unsicherheit noch 2.2 %, nach 3 h 0.55 % und nach 30 h nur noch 0.055 %.
- Die analytische Gehaltsbestimmung des gewonnenen Filtrates mit IC, AAS und ICP ist ihrerseits nur endlich genau. Die Genauigkeit der Analysenverfahren soll in Kap. 4.3.1.1 abgeschätzt werden. Ihre Größe wird durch  $\sigma_A$  ausgedrückt.

Da eine verifizierte Abhängigkeit des Umsatzes von den neun unter den Punkten 1-7 aufgeführten Einzelfehlern nicht bekannt ist, wird die Gesamtunsicherheit  $\sigma_G$  durch Addition sämtlicher quadratischer Einzelfehler und abschließender Wurzelziehung abgeschätzt [LICHTEN, 1988]. Eine etwaige Abhängigkeit der Teilmeßgrößen untereinander bleibt in dieser und den folgenden Abschätzungen unberücksichtigt.

Eine Sonderrolle kommt dabei der "Zeitunschärfe" (Punkt 6) zu, da sie im Gegensatz zu allen anderen erwähnten Einzelfehlern keinen wirklichen Einfluß auf die Größe des Umsatzes hat, sondern lediglich auf die Lage eines Meßpunktes in einem Umsatz-Zeit-Diagramm; sie soll daher in der weiteren Betrachtung ausgeklammert werden.

Für die Gesamtunsicherheit  $\sigma_G$  gilt dann:

$$\sigma_G = \sqrt{\sigma_{CuS}^2 + \sigma_W^2 + \sigma_{Vol}^2 + \sigma_{P,rel}^2 + \sigma_Z^2 + \sigma_A^2} = \sqrt{1.5 \% + \sigma_A^2} \quad (4-8)$$

Der durch "technische Prozesse" bedingte Fehler liegt damit bei weniger als 1.2 %. Weil die Werte von  $\sigma_W$ ,  $\sigma_{Vol}$ ,  $\sigma_{P,rel}$ ,  $\sigma_Z$  und  $\sigma_A$  für die anderen in dieser Arbeit eingesetzten Schwermetallsulfide die selbe Größe haben und auch die Reinheit der Einsatzstoffe vergleichbar ist, kann dieses Ergebnis auch für die anderen Substanzen übernommen werden.

### 4.3.1.1 Die Genauigkeit der eingesetzten Analysenverfahren

Um die Genauigkeit der eingesetzten Analysenverfahren (IC, AAS, ICP) abwägen zu können, sollte sowohl deren Richtigkeit als auch Präzision überprüft werden<sup>28</sup>. Diese Größen werden durch die Analyse von  $CuSO_4$ -Lösungen verschiedenen Gehaltes ermittelt. Der Gehalt dieser Proben ist ebenfalls mit einer Unsicherheit behaftet, die im folgenden taxiert werden soll.

Zunächst wird eine angesäuerte  $CuSO_4$ -Stammlösung hergestellt. Verwendet wird dafür  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (p.a. der *Fa. Merck*, Best.-Nr.: 2790). Das Ansäuern erfolgt mittels konz. Sal-

---

<sup>28</sup> Durch die Richtigkeit des Analysenwertes wird dessen Abweichung vom wahren Wert berücksichtigt.

Die Präzision ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen Ergebnissen bei wiederholter Anwendung eines festgelegten Analysenverfahrens. Dabei erfolgt eine Mehrfachmessung an verschiedenen Tagen, wobei vor jeder Messung zu kalibrieren ist.

petersäure (suprapur, *Fa. Merck*, Best.-Nr.: 1.00441) derart, daß die Zugabe 10 µl Säure auf 100 ml CuSO<sub>4</sub>-Lösung beträgt.

Einwaage an CuSO<sub>4</sub> : 259.2 mg ± 0.06 %  
 Gehalt des CuSO<sub>4</sub>-Salzes (Herstellerangabe): 99-100.5 % ⇒ max. rel. Fehler: ± 1 %  
 "Volumenfehler" (1000 ml Kolben) : ± 0.4 ml = ± 0.04 %

Bei der Herstellung der Stammlösung ergibt sich nach Addition aller Unsicherheiten (analog zu Gleichung (4-8)) eine rel. Gesamtunsicherheit von  $\sigma_{\text{Stamm}} \leq 1.0\%$ . Der Gehalt der Stammlösung an CuSO<sub>4</sub> beträgt demnach:  $(259.2 \pm 2.6) \text{ mg/l} = 259.2 \text{ mg/l} \pm 1.0\%$ .

Aus dieser Stammlösung werden sieben Einzelproben unterschiedlicher CuSO<sub>4</sub>-Gehalte hergestellt, wofür Vollpipetten bzw. Meßkolben der *Fa. Brand* verwendet wurden. Aus Herstellerangaben läßt sich für 20°C (Eichtemperatur) ein "Volumenfehler" bei der Herstellung der Einzelproben von  $\sigma_{\text{verd}} \approx 0.3\%$  errechnen.

Unberücksichtigt bleiben hier die durch geringe Temperaturdifferenzen (max. ± 3°C) zwischen Ist- und Eichtemperatur hervorgerufenen zusätzlichen Fehler. Sie sind kleiner als die o.a. Pipetten- bzw. Meßkolbenfehler, insbesondere dann, wenn die Temperaturen in Pipette und Messkolben gleichgroß sind.

Für die max. rel. Gesamtunsicherheit  $\sigma_{\text{Probe}}$  bei der Herstellung der CuSO<sub>4</sub>-Proben gilt:

$$\sigma_{\text{Probe}}^2 = \sigma_{\text{Stamm}}^2 + \sigma_{\text{verd}}^2 = 1.0^2 + 0.3^2 \approx 1.0 \quad (4-9)$$

Die nach dieser Gleichung berechnete mittlere relative Unsicherheit  $\sigma_{\text{Probe}}$  beträgt nach Einsetzen der o.a. Werte für  $\sigma_{\text{Stamm}}$  und  $\sigma_{\text{verd}}$  rund 1.0 %, d.h., daß die aus der Verdünnung resultierende Unsicherheit vernachlässigt werden kann.

Die so hergestellten Lösungen werden mittels AAS und IC auf ihre Gehalte an Cu<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> analysiert. Dabei wird jede der sieben Proben 10-mal an verschiedenen Tagen nach einer jeweils frisch erfolgten Kalibrierung gemessen. Dadurch können Probenvorbereitungs- und Kalibrierfehler abgeschätzt werden.

Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4 zeigen den Vergleich der durchschnittlichen Sollgehalte der Standards 1 bis 7 mit den durchschnittlich ermittelten Istgehalten aus AAS- und IC-Messungen. Mitangegeben sind auch die jeweiligen Standardabweichungen (Einzelergebnisse sind Kap. 9.3 zu entnehmen). Aus der Differenz von Soll- und Istgehalt können Rückschlüsse auf die *Richtigkeit* der Meßmethode gezogen werden.

**Tabelle 4-3:** Vergleich von Cu<sup>2+</sup>-Soll- und Istgehalten der Standards 1-7

Cu <sup>2+</sup> -Gehalte [mg/l]; Methode: AAS					
Probe	Ø-Sollgehalt [mg/l]	$\sigma_{\text{Probe}}$ des Sollgehaltes [mg/l]	Ø-Istgehalt [mg/l]	$\sigma_{\text{AAS}}$ des Istgehaltes [mg/l]	Differenz von Soll- und Istgehalt [mg/l]
1	1.32	0.01	1.33	0.02	-0.01 ± 0.02
2	2.64	0.03	2.66	0.02	-0.02 ± 0.04
3	6.60	0.07	6.60	0.09	0 ± 0.01
4	9.9	0.1	10.0	0.1	-0.1 ± 0.1
5	13.2	0.1	13.4	0.2	-0.2 ± 0.2
6	17.2	0.2	17.4	0.2	-0.2 ± 0.3
7	19.8	0.2	20.0	0.2	-0.2 ± 0.2

**Tabelle 4-4:** Vergleich von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Soll- und Istgehalten der Standards 1-7

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Gehalte [mg/l]; Methode: IC					
Probe	Ø-Sollgehalt [mg/l]	σ <sub>Probe</sub> des Sollgehaltes [mg/l]	Ø-Istgehalt [mg/l]	σ <sub>IC</sub> des Istgehaltes [mg/l]	Differenz von Soll- und Istgehalt [mg/l]
1	1.99	0.02	2.03	0.04	-0.04 ± 0.04
2	3.99	0.04	4.04	0.06	-0.05 ± 0.07
3	10.0	0.1	9.87	0.09	0.13 ± 0.13
4	15.0	0.2	15.0	0.1	0.0 ± 0.2
5	20.0	0.2	19.9	0.2	0.1 ± 0.3
6	25.9	0.3	26.0	0.3	-0.1 ± 0.4
7	29.9	0.3	30.0	0.2	-0.1 ± 0.4

Sowohl für die Ergebnisse aus AAS wie aus IC-Untersuchungen gilt, daß die Differenzen zwischen Soll- und Istgehalten im Mittel kleiner sind, als die zuvor abgeschätzten Unsicherheiten der Standardlösungen  $\sigma_{\text{Probe}}$ . Damit sind die Abweichung der Analysenwerte vom wahren Wert und damit die Richtigkeit der Methoden in ihrer *exakten* Größe mittels des gewählten Verfahrens nicht bestimmbar. Das äußert sich u.a. darin, daß die Standardabweichungen der Differenzen in der Größenordnung der Differenzen selbst liegen.

Unabhängig davon kann die Präzision der Analysenmethoden bestimmt werden. Sie ergibt sich aus den in Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4 angegebenen Standardabweichungen. Als arithmetisches Mittel der rel. Standardabweichungen (rel. Präzisionen!) erhält man für die AAS-Messungen  $\sigma_{\text{AAS,rel.}} \cong 1.2 \%$ , für die IC-Messungen  $\sigma_{\text{IC,rel.}} \cong 1.1 \%$ <sup>29</sup>.

Für  $\sigma_A$  werden nun in Gleichung (4-8) die entsprechenden Standardabweichungen ("relativen Präzisionen") der einzelnen Analysenmethoden  $\sigma_{\text{IC,rel.}}$ ,  $\sigma_{\text{AAS,rel.}}$  bzw.  $\sigma_{\text{ICP,rel.}}$  eingesetzt. Für die relativen Gesamtunsicherheiten  $\sigma_G$  gilt dann im Durchschnitt über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich je nach untersuchter Spezies:

$$\sigma_{G,IC} = \sqrt{1.2^2 + \sigma_{IC}^2} = \sqrt{1.2^2 + 1.1^2} = 1.6 \% \quad (4-10)$$

$$\sigma_{G,AAS} = \sqrt{1.2^2 + \sigma_{AAS}^2} = \sqrt{1.2^2 + 1.2^2} = 1.7 \% \quad (4-11)$$

$$\sigma_{G,ICP} = \sqrt{1.2^2 + \sigma_{ICP}^2} = \sqrt{1.2^2 + 3.7^2} = 3.9 \% \quad (4-12)$$

#### Zusammenfassung und Ausblick:

Sowohl die atomabsorptionsspektroskopischen als auch die ionenchromatographischen Messungen erbringen Ergebnisse guter Richtigkeit (d.h. Ergebnisse mit guter Übereinstimmung von Meß- und Sollwert) wie auch ausreichender Präzision (d.h. kleine Standardabweichung).

<sup>29</sup> Für die ICP-Messung liegen in diesem Umfang keine Daten vor. Lediglich die rel. Standardabweichung  $\sigma_{\text{ICP}}$  konnte anhand vorliegender Analysenprotokolle und dem Vergleich von Soll- und Istgehalten des miterfaßten Standards 10 ppm abgeschätzt werden. Sie beträgt ca. 3.7 %.

Die aus den Konzentrationsdaten dieser Verfahren ableitbaren Umsatzwerte sind für die spätere Interpretation der Ergebnisse gut geeignet. Die *exakte* Bestimmung der hier als Richtigkeit bezeichneten Abweichungen zwischen Meßwert und wahren Wert war nicht möglich. Dagegen konnte die rel. Präzision der Analysenmethoden ermittelt werden.

Es ist zu berücksichtigen, daß zwei Meßpunkte mit einer statistischen Sicherheit  $> 99\%$  als getrennt gelten, wenn gilt, daß ihre Differenz größer als  $2 \cdot (3\sigma_G) = 6\sigma_G$  ist. Mit den Werten der Gleichungen (4-10) bis (4-12), würde dies zu sehr großen Ausschließungsbereichen führen, so daß nach Lage der Dinge wahrscheinliche Unterschiede zwischen zwei Umsatzwerten in diesem Bereich als nicht signifikant beurteilt würden.

Bei der Auswertung der Umsatz-Daten sollen daher die folgenden Punkte Beachtung finden:

- Die in Kap. 4.3.1 abgeschätzte Gesamt-Unsicherheit  $\sigma_G$  betragen getrennt nach der jeweiligen Analysenmethode:

$$\sigma_{G, IC} = 1.6\%$$

$$\sigma_{G, AAS} = 1.7\% \text{ und}$$

$$\sigma_{G, ICP} = 3.9\%.$$

- Zwei Meßpunkte sollen als getrennt gelten, wenn ihre Differenz größer als  $2 \cdot \sigma_G$  ist. Die statistische Sicherheit dieser Aussage liegt dann bei 68 %.

*Bei der späteren ionenchromatographischen Auswertung der Meßergebnisse (s.u.) werden zwei Meßpunkte dann als verschieden definiert, wenn ihre Differenz mehr als  $2 \cdot \sigma_{G, IC} = 3.2\%$  beträgt.*

Dieses Ergebnis kann für die anderen in dieser Arbeit eingesetzten Schwermetallsulfide übernommen werden.

- Bei vergleichbaren Werten für die Präzision weisen die Ergebnisse der ionenchromatographischen Sulfat-Bestimmung gegenüber der atomabsorptionsspektroskopischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Bestimmung mehrere Vorteile auf:
  1. Die explizite Messung des Sulfates liefert im Falle des vollständigen Umsatzes Hinweise darüber, ob neben  $\text{SO}_4^{2-}$  noch andere gelöste Schwefelspezies entstanden sind oder ob eine Totaloxidation des sulfidischen Schwefels erfolgt ist (s. Kap. 7.4).
  2. Bei Entstehung eines unlöslichen Niederschlages würde die Messung des Schwermetallgehaltes als Leitparameter keinen Aufschluß hinsichtlich eines fortschreitenden Umsatzes erbringen (s. Kap. 8).
- Aus diesen Gründen werden zum Zwecke der Vergleichbarkeit — soweit nichts anderes erwähnt ist — zur Auswertung der Versuche die Ergebnisse der ionenchromatographischen Analysen herangezogen.

## 5 Charakterisierung der verwendeten Modellsubstanzen

Wie in Kap. 1 dargelegt, erfolgte die Auswahl der Modellsubstanzen aufgrund ihrer Umweltbedeutung sowie ihres zu erwartenden verschiedenartigen Reaktionsverhaltens gegenüber Ozon. Die für die Ozonungsversuche ausgewählten Einsatzstoffe werden im folgenden kurz charakterisiert.

### 5.1 Reinheit, Bezugsquellen, BET-Oberflächen und Partikelradien

Die für heterogene Reaktionen wichtigen Daten der BET-Oberflächen (Punkte 7, 8) sowie der Partikelradien sind in Tabelle 5-1 zusammengefaßt (s. Punkte 6, 9, 10). Der Tabelle 5-1 ist neben den Bezugsquellen der einzelnen Substanzen auch zu entnehmen, daß die verwendeten synthetischen Präparate ausnahmslos einen Reinheitsgrad von > 98 % hatten.

Beim Vergleich der Äquivalent-Radienwerte gemäß Herstellerangaben (soweit diese vorlagen) und jenen, die aus BET-Oberflächenmessungen errechnet wurden, traten z.T. große Diskrepanzen auf. Als dafür denkbare Ursachen kommen u.a. in Betracht:

1. Die Unterschiedlichkeit der verwendeten Meßverfahren.
2. Das Vorliegen innerer Oberflächen bzw. einer makroskopischen Strukturierung der Partikeloberfläche.

Zu 1.: Die verwendeten Meßverfahren zur Bestimmung der Partikelradien

#### A) Siebtechnik bzw. Laserabschattungsverfahren:

Die Partikelradien nach Punkt 6 der Tabelle 5-1 werden gemäß der Angaben eines Herstellers aus einem nach Siebung des Schüttgutes aufgenommenen Korngrößenverteilungsspektrums berechnet<sup>30</sup>. Dabei kann es entscheidend sein, ob nasses oder trockenes Schüttgut gesiebt wurde, da insbesondere Partikel geringer Größe Agglomerate bilden können, die zwar bei der Suspendierung in Wasser zerfallen (können), eine Trockensiebung jedoch weitgehend unzerstört überstehen (können). Allein die Siebtechnik kann also zu unterschiedlichen Partikelradien führen. Eine Angabe zur Siebtechnik (naß oder trocken) wurde vom Hersteller allerdings nicht gemacht.

Ein durch Siebung erhaltenes Spektrum spiegelt idealerweise die *Massenverteilung* der Partikel wider. Sehr kleine Partikel geringer Masse beeinflussen solche Verteilungen kaum, können jedoch real einen erheblichen Einfluß auf die Gesamtpartikeloberfläche haben. Zu unterscheiden von Massenverteilungen sind daher Partikelanzahlverteilungen. Durch Untersuchungen der Partikelgrößen mittels eines auf Laser-Abschattung basierenden Verfahrens (*CIS-100* der *Fa. GAIBEL*) konnte gezeigt werden, daß die Massen- bzw. die Anzahlverteilungen der unter-

---

<sup>30</sup> Diese Partikelradien werden im folgenden auch mit "Sieb-Radien" bezeichnet.

suchten Sulfid/Sulfat-Partikel sehr stark differieren, wobei mehr als 80 % (-90 %) aller Partikel eine Größe von weniger als 5 µm hatte<sup>31</sup>.

**Tabelle 5-1:** Charakterisierung der verwendeten Modellsubstanzen

	Substanz	CuS	PbS	PbSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>	FeS	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	synth. Pyrit	nat. Pyrit
1.	Bezugsquelle	<i>Fa. Aldrich</i>	<i>Alfa Prod.</i>	<i>Alfa Prod.</i>	-				
2.	Best.-Nr.:	34246-7	37259-5	30773-4	25425-8	34316-1	2413	17308	-
3.	garantierte Mindestreinheit in %	99	99.9	98	99.999	99.9	99	99.9	-
4.	Dichte in kg/m <sup>3</sup>	4600	7500	6200	6200	4740	3770	5000	5000
5.	max. Korngröße in µm (Herstellerangabe)	149	74	-	-	149	-	-	-
6.	mittl. Partikelradius in µm (Herstellerangabe)	65	8	-	-	44	-	-	-
7.	BET-Oberfläche in m <sup>2</sup> /g (2-Parameter-Gl.)	0.525	0.267	0.771	-	0.596	2.82	0.919	1.78
8.	BET-Oberfläche in m <sup>2</sup> /g (3-Parameter-Gl.)	0.491	0.250	0.723	-	0.543	3.52	0.877	2.08
9.	mittl. Partikelradius in µm berechnet nach 2-Parameter-Gl.	1.24	1.50	0.63	-	1.06	0.28	0.65	0.34
10.	mittl. Partikelradius in µm berechnet nach 3-Parameter-Gl.	1.33	1.60	0.67	-	1.17	0.23	0.68	0.29

**B) BET-Messung:**

Die BET-Oberflächenanalysen wurden bei der *Fa. Ströhlein* an einem "DEN-AR-mat 1000" durchgeführt. Bei der Bestimmung kleiner spezifischer Oberflächen (< 1 m<sup>2</sup>/g) muß u.U. anstelle des für diese Methode üblichen flüssigen Stickstoffs auf Krypton zurückgegriffen werden. Das Verfahrensprinzip (s. BATEL, 1971) ändert sich dadurch jedoch kaum. Durch die rechnerunterstützte Auswertung digitaler Signale kann die *Genauigkeit* gegenüber einer bei älteren Geräten gängigen manuellen Auswertung mittels Nomogrammen zwar gesteigert werden, doch sollte stets berücksichtigt werden, daß das Verfahren auf einer Modellannahme beruht, so daß die *Richtigkeit* der Ergebnisse von der Güte der getroffenen Annahmen abhängt. Diese Tatsache spiegelt sich auch in der Möglichkeit wider, die Isothermendaten nach der 2-

<sup>31</sup> Das Laserabschattungsverfahren konnte aufgrund technischer Schwierigkeiten nicht zur quantitativen Auswertung der Partikelgröße herangezogen werden:

- Für solche Messungen ist das gleichmäßige Aufwirbeln der Partikel unabdingbar. Wegen der großen Dichte der Substanzen konnte diese Forderung nicht hinreichend gut erfüllt werden. Mit zunehmender Größe der Teilchen nehmen die Schwierigkeiten zu.
- Anhand der gemessenen Verteilungen war nicht auszuschließen, daß es viele Partikel gibt, die kleiner als 0.5 µm sind und damit unterhalb der gerätebedingten Erfassungsgrenze liegen.

bzw. 3-BET-Parametergleichung auszuwerten<sup>32</sup>. Die Unterschiede der nach den beiden BET-Gleichungen berechneten Radien sind für die betrachteten Partikel allerdings kleiner als 20 %. Die so ermittelte BET-Oberfläche kann bei Annahme einer monoformen Radienverteilung in einen Äquivalentradius von N volumengleichen, glatten Kugeln umgerechnet werden. Dazu werden die Gleichungen für die Oberfläche (5-1) und der Masse (5-2) der N Kugeln ins Verhältnis gesetzt. Das liefert die spez. Oberfläche (BET-Oberfläche!) S/m, bei deren Kenntnis sich der für die N Kugeln gesuchte, konstante Radius  $r_{\text{BET}}$  errechnen läßt (5-3):

Für die Oberfläche S der N Kugeln gilt: 
$$S = N \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (5-1)$$

Für die Masse m der N Kugel gilt: 
$$m = N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \rho \cdot r^3 \quad (5-2)$$

Für den Radius  $r_{\text{BET}}$  der N Kugeln gilt: 
$$r_{\text{BET}} = \frac{3 \cdot m}{\rho \cdot S} \quad (5-3)$$

Lägen tatsächlich ideal glatte, sphärische Partikel vor, dann sollte sich der "BET-Radius" vom mittleren "Sieb-Radius" nicht unterscheiden (s. dazu auch in Kap. 5.1.1 die Gleichungen (5-4) - (5-9)). Real findet man für die betrachteten Verbindungen stets kleinere "BET-Radien" als "Sieb-Radien". Daß auch die Auswertung der mittels Laserabschattungsverfahren erhaltenen Anzahlverteilungsspektren der Partikel kleinere Radien als die auf einer Massenverteilung basierenden "Sieb-Radien" ergab, wurde bereits erwähnt. Ob die Unterschiede der bisher bestimmten Radien alleine verfahrensbedingt waren oder auch andere Gründe eine Rolle spielten, sollte mit Hilfe eines weiteren Verfahrens ermittelt werden.

### Zu 2.: Bestimmung der makroskopischen Strukturierung der Partikel

Neben Sieb-, BET- und Laserabschattungsverfahren bieten mikroskopische Verfahren eine weitere Möglichkeit Durchmesser, Oberfläche und Form der Partikel abzuschätzen bzw. zu charakterisieren. Von den Edukten wurden daher rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen gemacht. Um möglichst auszuschließen, daß es sich bei den untersuchten Streupräparaten um Teilchenagglomerate handelte, wurden die Verbindungen vor dem Aufbringen auf den Probenträger in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser oder Aceton oder Ethanol) suspendiert und für 10 min ultraschallbehandelt.

Die Auswertung der REM-Aufnahmen ergab:

1. Die Größe der Partikel entspricht eher jenen, wie sie durch die Siebanalysen ermittelt wurden.
2. Hinsichtlich ihrer Form sowie ihrer makroskopischen Strukturierung ergaben sich verbindungsabhängige Unterschiede:
  - Bei kleiner Vergrößerung kann man die Form der CuS-Partikel gut erkennen; sie sind sphärisch. Bei stärkerer Vergrößerung ist zu erkennen, daß viele Partikel substrukturiert sind. Einige Teilchen erscheinen wie Aggregate plättchenförmiger Subteilchen, andere wiederum scheinen aus sphärischen Untereinheiten aufgebaut zu sein. Als Ergebnis dieser

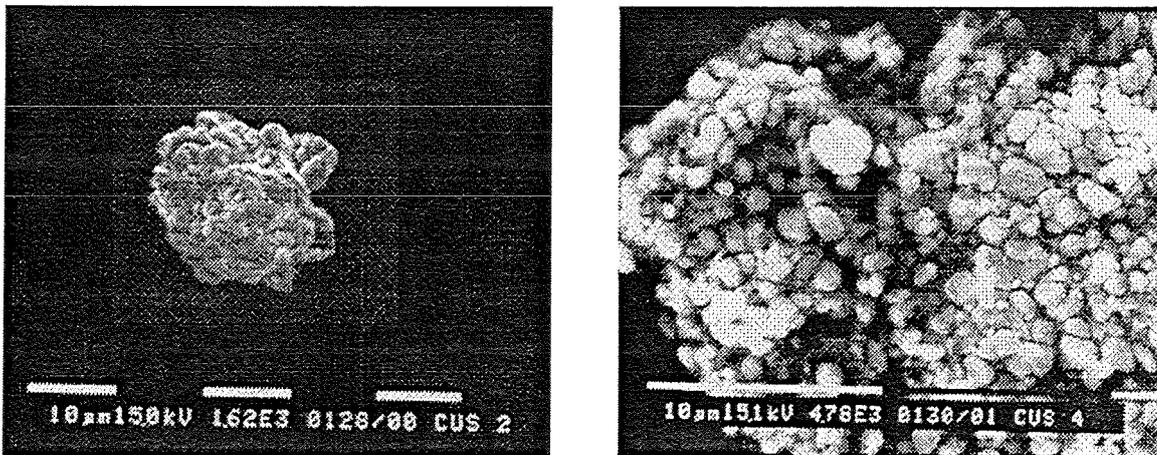
---

<sup>32</sup> Zur 2- und 3-Parametergleichung siehe Kap. 9.4.1.

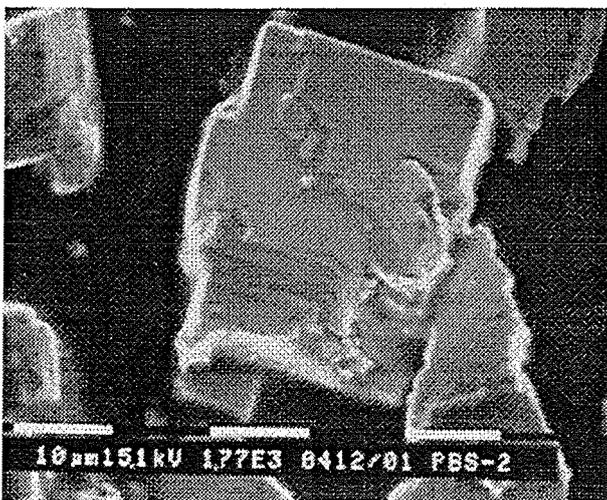
— keineswegs einheitlichen — Substrukturierung erhält man (stark) zerklüftete Oberflächen.

- Von ihrer Form und makroskopischen Strukturierung mit den CuS-Partikel vergleichbar, erscheinen im REM auch die Partikel von nat. und synth. Pyrit.
- Die untersuchten Partikel von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , PbS, ( $\text{PbSO}_4$ ) und FeS sind dagegen kaum substrukturiert. Für das PbS ergibt sich beispielsweise auch ein wesentlich geringerer Unterschied zwischen "Sieb- und BET-Radius" im Vergleich zu der Differenz, die für dieselben Messungen bei CuS gefunden wurde. Während  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , PbS und  $\text{PbSO}_4$  plättchenförmige Gestalt haben, ist FeS eher von doppelt-konvexer Form.

Die Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 zeigen zwei willkürlich herausgegriffene Vertreter einer CuS- bzw. PbS-Partikel. Gut zu erkennen sind die sphärische Form des CuS sowie die plättchenförmige Gestalt im Fall des PbS. Weitere Aufnahmen befinden sich in Kap. 9.4.2.



**Abbildung 5-1:** REM-Aufnahme von Kupfersulfid. Links bei 1600-facher, rechts bei 4800-facher Vergrößerung. Aus der Gesamtaufnahme der Partikel erkennt man die annähernd sphärische Gestalt; aus der Detailaufnahme geht die Oberflächenstrukturierung hervor.



**Abbildung 5-2:** REM-Aufnahme von PbS bei 1800-facher Vergrößerung. Erkennbar ist hier die plättchenförmige Gestalt der Partikel und die im Vergleich zum CuS geringe Oberflächenstrukturierung.

### 5.1.1 Diskussion und Zusammenfassung

Die REM-Aufnahmen sind hilfreich, um die Diskrepanz zwischen den aus Sieb- bzw. BET-Oberflächenmessungen abgeleiteten Radien besser zu verstehen. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Unterschiede in den vorliegenden Fällen nicht ausschließlich verfahrensbedingt sind, sondern auch auf der makroskopischen Strukturierung der Partikel beruhen dürften. Werden von solchen substrukturierten Teilchen gemäß der Gleichungen (5-1) bis (5-3) die "BET-Radien" berechnet, sind deren Werte z.T. wesentlich kleiner als die der "Sieb-Radien". Diese Aussage soll durch die folgenden Überlegungen verdeutlicht werden.

Aus der Siebanalyse erhält man den Radius  $r_s$ , aus dem die Oberfläche  $S_s$  für  $N_s$  Teilchen (Gleichung (5-4)) errechenbar ist, wobei (mangels weiterer Informationen über den Aufbau der Teilchen) von ideal glatten, sphärischen Teilchen ausgegangen wird.

Für  $S_s$  gilt: 
$$S_s = N_s \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_s^2 \quad (5-4)$$

Die Masse  $m_s$  der  $N_s$  Teilchen ist gegeben durch: 
$$m_s = N_s \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \rho \cdot r_s^3 \quad (5-5)$$

Wird von diesen Partikeln die "BET-Masse" bestimmt, muß gelten,  $m_s = m_{BET}$ , mit 
$$m_{BET} = N_{BET} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \rho \cdot r_{BET}^3 \quad (5-6)$$

Wegen  $m_s = m_{BET}$ , ist  $N_{BET}$ : 
$$N_{BET} = N_s \cdot \frac{r_s^3}{r_{BET}^3} \quad (5-7)$$

Die BET-Oberfläche  $S_{BET}$  errechnet sich mit: 
$$S_{BET} = N_{BET} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{BET}^2 \quad (5-8)$$

Wird Gleichung (5-7) in (5-8) eingesetzt, folgt: 
$$S_{BET} = N_s \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_s^2 \cdot \left( \frac{r_s}{r_{BET}} \right). \quad (5-9)$$

Wenn nun die gemessene BET-Oberfläche größer als die aus dem "Sieb-Radius" berechenbare Oberfläche ist, wenn also  $S_{BET} > S_s$ , muß gemäß der Gleichungen (5-4) und (5-9) gelten:

$$\frac{r_s}{r_{BET}} > 1, \text{ d.h. } r_s > r_{BET}, \text{ so daß die oben getroffene Aussage bestätigt ist.}$$

Zur Beschreibung kinetischer Daten wurde in den folgenden Kapiteln auf die für kinetische Berechnungen maßgeblichere BET-Oberfläche bzw. auf den dazu analogen "BET-Radius" zurückgegriffen.

An dieser Stelle sei in Erinnerung gerufen, daß die durch REM-Untersuchungen erfaßte Anzahl an Partikeln im Vergleich zu den oben angesprochenen Methoden (Siebanalysen, BET-Messungen, Laserabschattung) sehr klein und u.U. nicht repräsentativ ist.

Neben einem genaueren Blick auf die Oberfläche ist es mit Hilfe von REM-Aufnahmen möglich, die Form der Partikel abzugrenzen. Diese Formen sind äußerst mannigfaltig und exakt kaum beschreibbar (s.a. Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2). Werden die Partikel weniger detailliert betrachtet, lassen sich ihre Formen einer der drei Kategorien sphärisch, plättchenförmig oder zylindrisch zuordnen, was insbesondere mit Blick auf die Rechnungen der Kapitel 7 und 8 erfolgte. Dabei wurde den Partikeln von CuS, nat. Pyrit, synth. Pyrit und FeS im wesentlichen ein kugelförmiger, denen von PbS, PbSO<sub>4</sub> und Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ein mehr plättchenförmigen

Charakter zugeschrieben. Es ist zu bedenken, daß eine solche Zuordnung allein schon wegen der innerhalb einer Verbindungsklasse beobachtbaren verschiedenen Formen nur sehr vereinfachend möglich ist.

**Zusammenfassung:**

- Die Radien die nach der Auswertung von Sieb- und BET-Analysen erhalten wurden, differierten z.T. beträchtlich.
- Diese Unterschiede dürften teilweise verfahrensbedingt, insbesondere aber auf eine makroskopische Strukturierung der Partikeloberfläche zurückzuführen sein.
- Die ermittelten Oberflächen der Partikel waren trotz ihrer Strukturierung noch so klein, daß eine durch Mikroporen bedingte innere Oberfläche weitgehend ausgeschlossen werden konnte.
- Zur Berechnung kinetischer Daten wurden arithmetische Radienmittelwerte herangezogen. Diese wurden mit Hilfe der Gleichungen (5-1)-(5-3) aus den, unter Zugrundelegung der 2- bzw. 3-Parametergleichung resultierenden, BET-Oberflächen abgeleitet<sup>33</sup>.
- Durch REM-Aufnahmen war die Bestimmung der Partikelform möglich. Die dabei gefundenen verschiedenen Partikelformen lassen sich *vereinfachend* wie folgt kategorisieren:
  1. sphärische Gestalt: CuS, FeS, nat. und synth. Pyrit.
  2. plättchenförmige Gestalt: PbS, (PbSO<sub>4</sub>) und Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

**5.2 pH-Werte und Oberflächenanalysen der verwendeten Modellsubstanzen**

Die pH-Werte der verschiedenen Suspensionen wurden nach Einwaage von jeweils 1 mmol Feststoff in 60 ml Reinstwasser bestimmt. (Zur pH-Messung und zum verwendeten Reinstwasser s. Kap. 4.1). Es wurden die in Tabelle 5-2 aufgeführten Werte ermittelt.

**Tabelle 5-2:** Durchschnittliche pH-Werte wäßriger Suspensionen der verschiedenen Feststoffe bei jeweils gleicher Einwaage (1 mmol) und Reaktionsvolumen (60 ml)

Verbindung	Anzahl der Messung	durchschnittlicher pH-Wert
CuS	15	6.24 ± 0.07
PbS	7	6.6 ± 0.2
PbSO <sub>4</sub>	6	5.9 ± 0.3
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	6	4.66 ± 0.06
FeS	9	5.6 ± 0.3
nat. Pyrit	9	3.61 ± 0.07
synth. Pyrit	7	3.02 ± 0.03

Die relativ niedrigen pH-Werte der Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-, FeS-, nat. Pyrit- und synth. Pyrit-Suspensionen führten zu der Vermutung, daß diese Substanzen bereits während ihrer Lagerung durch Luft-

<sup>33</sup> Da die Oberfläche bzw. Masse anderer Partikelformen wie z.B. zylindrischer oder plättchenförmiger Partikel von zwei bzw. drei Unbekannten abhängen, sind die charakteristischen Größen solcher Partikel, ohne Zusatzinformation, aus BET-Messungen alleine nicht zugänglich.

sauerstoff anoxidiert wurden. Um das Ausmaß dieser Oxidation bestimmen zu können, wurde wie folgt vorgegangen:

In einem Parallelversuch wurden in 50 bzw. 100 ml Bechergläser definierte Sulfid-Mengen eingewogen und mit je 30 ml Wasser überschichtet. Anschließend wurde für 60 min mittels Magnetrührstab (40 mm) bei Raumtemperatur (23°C) und einer Rührerdrehgeschwindigkeit von 300 U/min gerührt. Nach dem Abnutschen des ungelösten Restes wurde auf 500 ml aufgefüllt und mit 10 µl konz. Salpetersäure angesäuert; das Filtrat wurde ionenchromatographisch auf Sulfat untersucht.

Die mittleren Sulfat-Freisetzungsgrade, die es bei der Bestimmung des Umsatzes der nachfolgenden Ozonungsversuche (s. insbesondere Kap. 8) zu berücksichtigen galt, betragen in Prozent der Einwaage:

Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	: 0.95 %
FeS	: 0.45 %
nat. Pyrit	: 4.4 %
synth. Pyrit	: 13.4 %.

Für die übrigen Verbindungen lagen die Sulfat-Freisetzungsgrade unter 0.3 %.

Die im Vergleich recht hohen Freisetzungsgrade von Sulfat für die beiden Pyrite, lassen auf einen hohen Oxidationsgrad durch Luftsauerstoff schließen. Gleichzeitig bieten sie die Erklärung für die niedrigen Anfangs-pH-Werte dieser beiden Substanzen. Denn neben dem aus sulfidischem Schwefel gebildeten Sulfat, ist bei einer ebenfalls erfolgenden Oxidation des Kations mit der formalen Freisetzung von H<sup>+</sup>-Ionen durch Hydrolyse, d.h. mit pH-Absenkung zu rechnen (s. Kap. 1.5 und 8).

### ESCA-Messungen:

ESCA-Messungen von nat. und synth. Pyrit sowie von Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> unterstützten die Befunde, daß die Sulfide schon vor ihrem Kontakt mit Ozon — (vermutlich) durch Luftsauerstoff — anoxidiert wurden. Das aus solchen Messungen erhaltene Photoelektronenspektrum dient dem Nachweis von Elementen (oberflächennaher) chemischer Verbindungen. Man regt dazu ein Atom mit Röntgenstrahlung an, wobei ein Elektron aus einer inneren Bahn zum Verlassen der Bahn gezwungen wird. Aus der kinetischen Energie dieses Photoelektrons läßt sich bei Kenntnis der Röntgen-Anregungsenergie die Bindungsenergie des durch den Photoeffekt emittierten Elektrons bestimmen. Diese Bindungsenergien sind für jedes Element charakteristisch und variieren je nach chemischer Umgebung des Elementes ein wenig. Daher können den gemessenen Bindungsenergien, die noch ladungskorrigiert werden müssen, nach einem Vergleich mit Literaturwerten, einzelne chemische Spezies zugeordnet werden.

Die Ergebnisse der ESCA-Messungen sind für nat. und synth. Pyrit sowie für Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in Tabelle 5-3 bis Tabelle 5-5 zusammengefaßt. In diesen sind neben Literaturwerten für die Bindungsenergien (BE in eV) [MOULDER, 1992], die gemessenen und die ladungskorrigierten (lad.korr.) BE, der Scofield-Parameter  $\sigma_{sc}$  [SCOFIELD, 1976], die gemessenen Peak-Flächen sowie die um die Scofield-Faktoren "normierten" Peak-Flächen aufgeführt.

**Auswertung der ESCA-Spektren:**

Die gemessenen Bindungsenergien (BE (gem.)) müssen zunächst ladungskorrigiert werden (BE (lad. korr.)). Dieser Korrekturwert (Ladungskorr.) wird anhand eines Vergleichs von gemessener Bindungsenergie für Kohlenstoff und dessen Literaturwert erhalten. Ergibt sich schließlich im Rahmen eines Toleranzbereiches (ca.  $\pm 0.5$  eV) zwischen den ladungskorrigierten Bindungsenergien und einem der Literaturwerte (BE (Lit.)), der als denkbar angenommenen Spezies, eine Übereinstimmung, dann ist die betreffende Spezies identifiziert.

Zur Abschätzung der Anteile der einzelnen, identifizierten Spezies, muß eine Normierung der Signalintensitäten (Fläche (gem.)) mit Hilfe der entsprechenden Scofield-Parameter  $\sigma_{sc}$  erfolgen. Große Werte zeigen nach dieser Normierung (Fläche/ $\sigma_{sc}$ ) einen hohen Anteil der entsprechenden Verbindung an. Die in den Oberflächen als Hauptkomponenten identifizierten Spezies sind in den Tabellen hervorgehoben<sup>34</sup>.

**Tabelle 5-3: XPS-Messung von nat. Pyrit**

Spezies	BE (Lit.)	$\sigma_{sc}$	BE (gem.)	BE (lad. korr.)	Fläche (gem.)	Fläche/ $\sigma_{sc}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710.9	10.54				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	710.4	10.54				
FeS	712.0	10.54				
FeS <sub>2</sub>	706.7	10.54	709.6	707.6	142	13.5
<b>FeSO<sub>4</sub></b>	<b>712.1</b>	<b>10.54</b>	<b>714.2</b>	<b>712.2</b>	<b>2253</b>	<b>213.8</b>
O (oxid.)	528.9-531.6	2.85				
O (hydrox.)	531.2-532.8	2.85				
<b>O (in FeSO<sub>4</sub>)</b>	<b>532.4</b>	<b>2.85</b>	<b>534.7</b>	<b>532.7</b>	<b>4693</b>	<b>1646.7</b>
C (C-H)	285.0	1	287			
S	164.25	1.74				
S (sulfid.)	162-163	1.74	165.3	163.3	196	112.6
S (sulfit.)	166.6	1.74				
<b>S (sulfat.)</b>	<b>169.1</b>	<b>1.74</b>	<b>171.7</b>	<b>169.7</b>	<b>1318</b>	<b>757.5</b>
Ladungskorr.			- 2.0 eV			

<sup>34</sup> An dieser Stelle sei Herrn Dr. Klewe-Nebenius (IFIA) für die Messungen gedankt.

**Tabelle 5-4: XPS-Messung von synth. Pyrit**

Spezies	BE (Lit.)	$\sigma_{sc}$	BE (gem.)	BE (lad. korr.)	Fläche (gem.)	Fläche/ $\sigma_{sc}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710.9	10.54				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	710.4	10.54				
FeS	712.0	10.54				
FeS <sub>2</sub>	706.7	10.54	708.8	707.9	127	12.0
<b>FeSO<sub>4</sub></b>	<b>712.1</b>	<b>10.54</b>	<b>713.7</b>	<b>712.8</b>	<b>1123</b>	<b>106.5</b>
O (oxid.)	528.9-531.6	2.85				
O (hydrox.)	531.2-532.8	2.85				
<b>O (in FeSO<sub>4</sub>)</b>	<b>532.4</b>	<b>2.85</b>	<b>533.5</b>	<b>532.6</b>	<b>4965</b>	<b>1742.1</b>
C (C-H)	285.0	1	285.9			
S	164.25	1.74				
S (sulfid.)	162-163	1.74	164.4	163.5	139	79.9
S (sulfit.)	166.6	1.74				
<b>S (sulfat.)</b>	<b>169.1</b>	<b>1.74</b>	<b>170.6</b>	<b>169.7</b>	<b>1725</b>	<b>991.4</b>
Ladungskorr.				- 0.9 eV		

**Tabelle 5-5: XPS-Messung von Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

Spezies	BE (Lit.)	$\sigma_{sc}$	BE (gem.)	BE (lad. korr.)	Fläche (gem.)	Fläche/ $\sigma_{sc}$
Cr	574.4	7.6	574	574	123	16.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576.8	7.6	577.7 (?)	577.7	1072	
Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub>	577.3	7.6				
<b>Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	<b>574.8</b>	<b>7.6</b>	<b>574.9</b>	<b>574.9</b>	<b>1079</b>	<b>142.0</b>
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		7.6				
O (oxid.)	528.9-531.6	2.85	532	532	2007	704.2
O (hydrox.)	531.2-532.8	2.85				
O	532.1	2.85				
C (C-H)	285.0	1	285	285		
S	164.25	1.74				
<b>S (sulfid.)</b>	<b>162-163</b>	<b>1.74</b>	<b>161</b>	<b>161</b>	<b>2595</b>	<b>1491.4</b>
S (sulfit.)	166.6	1.74				
S (sulfat.)	169.1	1.74	169	169	692	397.7
Ladungskorr.				- 0.0 eV		

Wegen der geringen Eindringtiefe von weniger als 10 nm bei XPS-Messungen, wird auf den Pyrit-Oberflächen fast ausschließlich sulfatischer Schwefel nachgewiesen, während beim Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> der sulfidische Schwefel die Hauptschwefelkomponente bildet. Dies steht, wie erwähnt, in sehr gutem Einklang mit den Elutionsversuchen (s.o.).

## 6 Modellierung der Ozonisierungsreaktionen

In diesem Abschnitt werden die Zweifilmtheorie und das Asche-Kern-Modell vorgestellt. Beide Modelle eignen sich nach geringfügigen Modifizierungen prinzipiell zur Beschreibung von Dreiphasenreaktionen. Zur Berechnung der Daten des Asche-Kern-Modells wurde ein Auswerteprogramm entwickelt, dessen Schema in Kap. 6.2.1 eingeführt wird.

### 6.1 Dreiphasenreaktionen

#### 6.1.1 Grundlagen

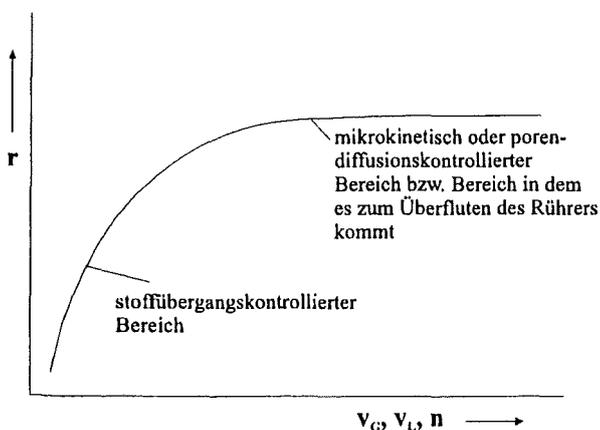
Die Ozonung von wäßrigen Feststoffsuspensionen ist eine typische Dreiphasenreaktion. Solche Gas-flüssig-fest-Reaktionen haben in der chemischen Industrie zwar eine große Bedeutung, sind im Vergleich zu Zweiphasenreaktionen bisher jedoch noch wenig intensiv untersucht. Wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von SATTERFIELD (1970). Die Beschreibung des Ablaufs von Dreiphasenreaktionen ist sehr kompliziert, da die Umsetzungsgeschwindigkeit von einer großen Zahl von Variablen — wie z.B. Druck, Konzentration, Temperatur, Hydrodynamik der fluiden Phasen u. a. — bestimmt wird.

Eine der bei Gas-flüssig-fest-Reaktionen zu klärenden Fragen kann die nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sein. Dieser kann auf mikro-, makrokinetische Prozesse oder das Zusammenwirken beider Größen zurückgeführt werden.

Steigt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration wenigstens eines der Reaktionspartner — wird also ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung festgestellt — kann bei Ausschluß von Porendiffusionseffekten sowohl der Stoffübergang als auch der Oberflächenprozeß geschwindigkeitsbestimmend sein.

Zur Prüfung, ob eine Stoffübergangshemmung vorliegt, wird üblicherweise die Turbulenz an den Phasengrenzen verändert, denn während die Umsetzungsgeschwindigkeit stoffübergangskontrollierter Reaktionen von den die Strömungsverhältnisse charakterisierenden Größen abhängt, ist dies bei einer mikrokinetisch kontrollierten Reaktion nicht der Fall.

Im speziellen Fall des Rührkessels üben die Drehzahl  $n$ , die Gasgeschwindigkeit  $v_G$  und evtl. die Flüssigkeitsgeschwindigkeit  $v_L$  im stoffübergangskontrollierten Bereich einen Einfluß auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit aus. Wird die Umsetzungsgeschwindigkeit  $r$  gegen  $v_G$ ,  $v_L$  und  $n$  aufgetragen, deutet ein Abflachen der Kurve entweder auf eine mikrokinetisch kontrollierte Reaktion oder ein Überfluten des Rührers durch das Gas hin (Abbildung 6-1).



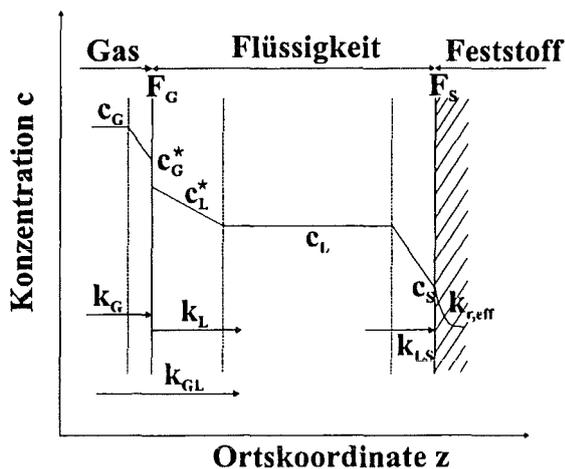
**Abbildung 6-1:**

Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $r$  in Festbett- und Suspensionsreaktoren von der Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeit  $v_G$ ,  $v_L$  sowie der Rührerdrehzahl  $n$ . (nach ULLMANN, Band 3, 1981)

### 6.1.2 Zweifilmtheorie — angewandt auf Dreiphasenreaktionen

Eine Möglichkeit Dreiphasenreaktionen zu beschreiben, besteht in der Erweiterung der Zweifilmtheorie von LEWIS und WHITMAN (1924) auf drei Phasen. Dabei müssen zwei Phasengrenzen betrachtet werden (s. Abbildung 6-2):

1. Die Phasengrenze Gas-flüssig
2. Die Phasengrenze flüssig-fest



**Abbildung 6-2:**

Konzentrationsverlauf und Stofftransportwiderstände bei Gas-flüssig-fest-Reaktionen (nach DIALER, 1986)

- $c_G$  : Konzentration in der Gasphase
- $c_G^*$  : Grenzkonzentration an der Phasengrenzfläche (gasseitig)
- $c_L^*$  : Grenzkonzentration an der Phasengrenzfläche (flüssigkeitsseitig)
- $c_L$  : Konzentration in der flüssigen Phase
- $c_S$  : Konzentration an der Feststoffoberfläche
- $k_{GL}$  : Stoffübergangskoeffizient Gas-flüssig, zusammengesetzt aus dem Stoffübergangskoeffizienten  $k_G$  (gasseitige Limitierung des Stoffübergangs) bzw.  $k_L$ . (Analogon zu  $k_G$  für die Flüssigkeitsseite)
- $k_{L,S}$  : Stoffübergangskoeffizient flüssig-fest
- $k_{r,eff}$  : auf den Formelumsatz des Feststoffs bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. (Zur Definition von  $k_{r,eff}$  s. Kap. 6.2, Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2).
- $F_G$  : spez. Phasengrenzfläche (Gas-flüssig)
- $F_S$  : spez. Phasengrenzfläche (flüssig-fest)

Zum Widerstand auf beiden Seiten der Gas-Flüssigkeitsphasengrenze sowie der chemischen Reaktion, tritt bei Dreiphasenreaktionen der Widerstand im Flüssigkeitsfilm an der Feststoffoberfläche. Bei Vorliegen eines porösen Feststoffs kommt noch der Porendiffusionswiderstand hinzu; dieser wird hier aber vernachlässigt. Durch Erweiterung der Modellvorstellung der Zweifilmtheorie kann für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung gezeigt werden, daß die Stoffübergangsprozesse sowie die chemische Reaktion selbst, als hintereinandergeschaltete Vorgänge zu betrachten sind, wobei die einzelnen "Widerstände" addiert werden können. Den Gesamtwiderstand setzt man für den makrokinetischen Ablauf der Reaktion aus den einzelnen Teilwiderständen zusammen, wobei man sich die Teilschritte örtlich getrennt ablaufend vorstellt (s. Gleichungen (6-1) bis (6-4)).

Wird folgende Reaktionsgleichung zugrundegelegt:



dann gilt im Fall eines konstanten Reaktionsvolumens  $V_R$ , für die Stoffübergangsgeschwindigkeit des Gases A in die flüssige Phase:

$$r = k_{GL} \cdot F_G \cdot (c_L^* - c_L) \quad (6-1)$$

Für die Stoffübergangsgeschwindigkeit flüssig-fest gilt:

$$r = k_{LS} \cdot F_S \cdot (c_L - c_S) \quad (6-2)$$

Für die Geschwindigkeit des Oberflächenprozesses kann nachstehende Gleichung formuliert werden:

$$r = k_{r,eff} \cdot F_S \cdot c_S \quad (6-3)$$

Nach Einstellung eines stationären Zustandes in Gas- und Wasserphase, laufen die drei Prozesse mit gleicher (Stoffmengenumsatz-)Geschwindigkeit ab. Die Kombination der Gleichungen (6-1) bis (6-3) ergibt dann:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{c_L^*} \left( \frac{1}{k_{GL} \cdot F_G} + \frac{1}{k_{LS} \cdot F_S} + \frac{1}{k_{r,eff} \cdot F_S} \right) \quad (6-4)$$

Eine der wichtigsten Konsequenzen dieser Modellvorstellung ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Prozesse entweder von der chemischen Kinetik, dem Stoffübergang oder von beiden bestimmt wird (s.o.). Welcher dieser Schritte für die betrachteten Ozonisierungen der Geschwindigkeitsbestimmende ist, soll in Kap. 7.2 geklärt werden.

## 6.2 Das Modell vom schrumpfenden Feststoffkern

Das Modell vom schrumpfenden Feststoffkern — hier äquivalent auch als "Asche-Kern-Modell" bezeichnet — wurde 1955 von YAGI und KUNII entwickelt (s.a. YAGI, KUNII, 1961).

Im klassischen Sinne Anwendung findet dieses Modell bei heterogenen Gas-Feststoffreaktionen, ist jedoch auch für alle Fluid-Feststoffreaktionen einsetzbar, in denen ein Fluid A mit einem Feststoff B gemäß folgendem Schemata reagiert:



Die Umsetzung selbst kann man sich zunächst in sieben Schritte zerlegt vorstellen:

1. Stoffübergang des gasförmigen Reaktionspartners A (Ozon) in die flüssige Phase.
2. Stoffübergang des in der Flüssigkeit gelösten Reaktionspartners A (Ozon) durch den Flüssigkeitsfilm der das Teilchen umgibt, zur Oberfläche des Feststoffs B.
3. Diffusion der A-haltigen Flüssigkeit durch die Schicht des gebildeten festen Reaktionsproduktes zur Oberfläche des Reaktionspartners B an der die Reaktion stattfindet.
4. Chemische Reaktion von A mit dem Feststoff B.

5. Diffusion der in der Flüssigkeit gelösten Reaktionsprodukte durch die Schicht des gebildeten Reaktionsproduktes zurück zur äußeren Oberfläche der festen Produktschicht.
6. Diffusion der in der Flüssigkeit gelösten Produkte durch den Flüssigkeitsgrenzfilm zurück in den Hauptstrom der Flüssigkeit.
7. Diffusion der in der Flüssigkeit gelösten gasförmigen Produktes ( $O_2$ ) durch den Gasgrenzfilm zurück in den Hauptstrom des Gases.

Im folgenden sollen nur die unter den Punkten 1-4 beschriebenen Teilprozesse als in Frage kommende geschwindigkeitsbestimmende Schritte betrachtet werden. Entstehen ausschließlich fluide bzw. in der Flüssigkeit gelöste Reaktionsprodukte, entfällt außerdem noch Schritt 3.

Ein Vergleich mit der in Kap. 6.1.2 vorgestellten "Dreifilmtheorie" zeigt, daß beim Asche-Kern-Modell zusätzlich noch die Möglichkeit der Reaktionshemmung durch eine sich bildende Ascheschicht berücksichtigt wird. Daher wird in den folgenden Kapiteln zur Modellierung der Ozonisierungsreaktionen fast ausschließlich vom Asche-Kern-Modell Gebrauch gemacht.

Nach den Vorstellungen dieses Modells haben feste Produkte, die gemäß der (Reaktions)-Gleichungen (6-6) bzw. (6-7) gebildet werden, die gleiche Größe wie das feste Edukt B. Die auf diesen Feststoff "aufwachsende" Produktschicht wird als "Asche" bezeichnet. Reagiert B dagegen gemäß Gleichung (6-5), schrumpft seine Größe im Laufe der Reaktion bis zu seinem völligen Verschwinden (schrumpfender Feststoffkern!); die löslichen Produkte werden von der Flüssigkeit aufgenommen. Weitere Voraussetzungen für die Anwendung des Modells sind:

- Es liegen isotherme Bedingungen vor.
- Die Wanderung der Reaktionsfläche ( $dR_K/dt$ ) ist klein gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit der A-haltigen Flüssigkeit, d.h. es liegen pseudo-stationäre Bedingungen vor.
- Die Oberflächenreaktion ist irreversibel und 1. Ordnung.
- Es erfolgt keine Reaktion in einer sich eventuell bildenden Ascheschicht.

Eine Übertragung der Modellvorstellung auf die Umsetzung fester Sulfidpartikel durch Ozon in wäßriger Lösung ist unter den folgenden Voraussetzungen denkbar:

1. Als A-haltige Flüssigkeit wird hier das ozonhaltige Wasser betrachtet. Maßgeblich ist in diesem Fall die Sättigungskonzentration des Ozons an der Phasengrenzfläche Gas-flüssig.
2. Oxidationen des Sulfids bzw. möglicher Zwischenprodukte durch molekularen Sauerstoff sowie Nebenreaktionen des Ozons selbst werden vernachlässigt.

Bei der "klassischen" Ableitung des Modells wird davon ausgegangen, daß eine Gas-Feststoffreaktion erfolgt [FITZER, 1995]. Eine Übertragung dieses Modells auf Dreiphasenreaktionen (hier sind Gas-flüssig und flüssig-fest Stoffübergang zu berücksichtigen) ist aber möglich.

Wird der gaseitige Stoffübergang vernachlässigt, was aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit des Ozons gerechtfertigt erscheint [ROUSTAN, MALLEVIALLE, 1982], dann gilt für die Stoffübergangsgeschwindigkeit Gas-flüssig, mit  $R_B$  = Radius der Gasblasen: (Zu den anderen Bezeichnungen s. weiter unten).<sup>35</sup>

---

<sup>35</sup> Bei der Ableitung wird von sphärischen Gasblasen und Feststoffpartikeln ausgegangen.

$$-\frac{dn_{\text{Ozon}}}{dt} = k_{\text{GL}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{B}}^2 \cdot (c_{\text{L}}^* - c_{\text{L}}) \quad (6-8)$$

Für die flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit gilt:

$$-\frac{dn_{\text{Ozon}}}{dt} = k_{\text{LS}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{S}}^2 \cdot (c_{\text{L}} - c_{\text{S}}) \quad (6-9)$$

Löst man Gleichung (6-8) nach  $c_{\text{L}}$  auf, und setzt das Ergebnis in Gleichung (6-9) ein, erhält man:

$$-\frac{dn_{\text{Ozon}}}{dt} = \frac{k_{\text{LS}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{S}}^2}{1 + \frac{k_{\text{LS}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{S}}^2}{k_{\text{GL}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{B}}^2}} \cdot (c_{\text{L}}^* - c_{\text{S}}) \quad (6-10)$$

Gleichung (6-10) ist identisch mit folgender Beziehung:

$$-\frac{dn_{\text{Ozon}}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{\text{LS}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{S}}^2} + \frac{1}{k_{\text{GL}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{B}}^2}} \cdot (c_{\text{L}}^* - c_{\text{S}}) \quad (6-11)$$

Die Einführung der Gleichung (6-11) erfolgte, weil hier einfacher zu erkennen ist, daß für den Fall, daß nur einer der beiden Stoffübergänge die Umsetzungsgeschwindigkeit maßgeblich bestimmt, lediglich einer der beiden Summanden im Nenner berücksichtigt zu werden braucht.

Wird nun in Gleichung (6-10) die Konstante  $\beta$  eingeführt, für die gilt:

$$\beta = \frac{k_{\text{LS}}}{1 + \frac{k_{\text{LS}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{S}}^2}{k_{\text{GL}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{B}}^2}}, \quad (6-12)$$

dann erhält man:

$$-\frac{dn_{\text{Ozon}}}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{S}}^2 \cdot \beta \cdot (c_{\text{L}}^* - c_{\text{S}}) \quad (6-13)$$

Für die Diffusion des Ozons durch die Produktschicht gilt ( $R_{\text{K}}$  ist der Radius des noch nicht abgereagierten Feststoffs):

$$-\frac{dn_{\text{Ozon}}}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{K}}^2 \cdot D \cdot \left( \frac{dc}{dR} \right)_{R=R_{\text{K}}} \quad (6-14)$$

Schließlich gilt für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktion 1. Ordnung) an der Stelle  $R = R_{\text{K}}$ :

$$-\frac{dn_{\text{Ozon}}}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot R_{\text{K}}^2 \cdot k_{\text{r,eff}} \cdot c_{\text{K}} \quad (6-15)$$

Ausgehend von den Gleichungen (6-13) bis (6-15) und der Annahme eines stationären Zustandes, können die in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 zusammengefaßten Beziehungen abgeleitet werden, die dort noch um die Partikelformen "Zylinder" bzw. "ebene Platte" erweitert sind. (Zur Herleitung s. FITZER, 1995 und LEVENSPIEL, 1972).

Es ist darauf hinzuweisen, daß eine getrennte Bestimmung von Gas-flüssig und flüssig-fest Stofftransfargeschwindigkeit durch das Asche-Kern-Modell wie es hier verwendet wird, nicht möglich ist. Eine Unterscheidung dieser beiden Stofftransporteinflüsse muß auf einem anderen Weg erfolgen. Dieser wird in Kap. 7.2 vorgestellt.

Unter den gegebenen Voraussetzungen können für Reaktionen, die unter Entstehung eines festen Reaktionsproduktes ablaufen, drei Grenzfälle mit unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten gegeneinander abgegrenzt werden:

- Die Diffusion/Stoffübergang (von A) durch die die Partikel umgebenden Grenzfilme.
- Die Diffusion (von A) durch die gebildete Asche-Schicht.
- Die chemische Reaktion.

Analoge Voraussetzungen wie oben, führen bei der ausschließlichen Entstehung fluider Produkte, zur Unterscheidung zweier Grenzfälle mit verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten:

- Die Diffusion/Stoffübergang (von A) durch die die Partikel umgebenden Grenzfilme.
- Die chemische Reaktion.

Die mathematischen Zusammenhänge zwischen dem Umsatz  $X_B$  des festen Reaktionspartners, der Reaktionszeit  $t$ , der Endzeit für vollständigen Umsatz  $\tau_{fin}$ , der Form der Partikel sowie dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichungen (6-5) bis (6-7) und den in den Gleichungen (6-8) bis (6-13) getroffenen Vereinbarungen, sind in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 aufgeführt.

**Tabelle 6-1:** Umsatz-Zeit-Relationen bei konstanter Größe der Partikel, aber verschiedenen Formen (nach LEVENSPIEL, 1972; die Kennzeichnung der Reihen A-C und Spalten 1-3 erleichtert später die Zuordnung der Gleichungen zu den verschiedenen Modellen (Kap. 6.2.1).

Reihe/Spalte	1	2	3
	geschwindigkeitsbestimmender Schritt		
Partikelform	Stoffübergang	Diffusion durch die Produktschicht	chemische Reaktion
<b>A</b> Plättchen (konstante Größe) $X_B = 1 - \frac{1}{L}$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = X_B$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot L}{b^* \cdot \beta \cdot c_L^*}$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = X_B^2$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot L^2}{2 \cdot b^* \cdot D \cdot c_L^*}$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = X_B$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot L}{b^* \cdot k_{r,eff} \cdot c_L^*}$
<b>B</b> Zylinder (konstante Größe) $X_B = 1 - \left(\frac{R_K}{R_S}\right)^2$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = X_B$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S}{2 \cdot b^* \cdot \beta \cdot c_L^*}$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = X_B + (1 - X_B) \cdot \ln(1 - X_B)$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S^2}{4 \cdot b^* \cdot D \cdot c_L^*}$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S}{b^* \cdot k_{r,eff} \cdot c_L^*}$
<b>C</b> Kugel (konstante Größe) $X_B = 1 - \left(\frac{R_K}{R_S}\right)^2$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = X_B$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S}{3 \cdot b^* \cdot \beta \cdot c_L^*}$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = 1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - X_B)$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S^2}{6 \cdot b^* \cdot D \cdot c_L^*}$	$\frac{t}{\tau_{fin}} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S}{b^* \cdot k_{r,eff} \cdot c_L^*}$

**Tabelle 6-2:** Umsatz-Zeit-Relationen bei abnehmender Größe sphärischer Partikel (nach LEVENSPIEL, 1972; die Kennzeichnung der Reihen D-E und Spalten 1-3 erleichtert später die Zuordnung der Gleichungen zu den verschiedenen Modellen (Kap. 6.2.1).

Reihe/Spalte	1	2	3
	geschwindigkeitsbestimmender Schritt		
Partikelform	Grenzfilmdiffusion	Diffusion durch die Produktschicht	chemische Reaktion
<b>D:</b> kleine Kugeln (Stokes-Gesetz befolgend)	$\frac{t}{\tau_{fin}} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}}$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot y \cdot R_S^2}{2 \cdot b^* \cdot D \cdot c_L^*}$	—	$\frac{t}{\tau_{fin}} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S}{b^* \cdot k_{r,eff} \cdot c_L^*}$
<b>E:</b> große Kugeln (u = konstant)	$\frac{t}{\tau_{fin}} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $\tau_{fin} = (\text{const.}) \cdot \frac{R_S^{\frac{3}{2}}}{c_L^*}$	—	$\frac{t}{\tau_{fin}} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S}{b^* \cdot k_{r,eff} \cdot c_L^*}$

Es bedeuten:

- $t$  : Reaktionsdauer.  
 $\tau_{\text{fin}}$  : Zeit für vollständigen Umsatz.  
 $X_B$  : Umsatz an der (Feststoff-)Komponente B.  
 $R_K$  : Radius des noch nicht abreagierten Feststoffs zum Zeitpunkt  $t$ .  
 $R$  : Radius der Partikel zum Zeitpunkt  $t$ .  
 $R_S$  : Radius der Partikel zum Zeitpunkt  $t = 0$ <sup>36</sup>.  
 $\rho_B$  : molare Dichte der (Feststoff-)Komponente B.  
 $k_{r,\text{eff}}$  : auf den Formelumsatz des Feststoffs bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.  
 $\beta$  : Konstante. Definition s. Gleichung (6-12).  
 $c_L^*$  : Grenzkonzentration der Komponente A (Ozon) in der flüssigen Phase.  
 $c$  : Konzentration der Komponente A (Ozon) an der Stelle  $R$ .  
 $l$  : charakteristische Länge bei der Abreaktion plattenförmiger Partikel zum Zeitpunkt  $t$ <sup>37</sup>.  
 $L$  : charak. Länge bei der Abreaktion plattenförmiger Partikel zum Zeitpunkt  $t = 0$ .  
 $D$  : Diffusionsgeschwindigkeitskonstante der A-haltigen Flüssigkeit in der Produktschicht.  
 $b^*$  : Über die Reaktionsgleichung (6-5) definierter stöchiometrischer Vorfaktor des Feststoffs B.  
 $y$  : Molenbruch der (gasförmigen) Komponente A.

#### Einführung der Konstanten $k_s$ , $\beta_s$ und $D_s$ :

Die in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 definierten Konstanten  $k_{r,\text{eff}}$ ,  $\beta$  und  $D$  enthalten über den Faktor  $b^*$  implizit Aussagen über den stöchiometrischen Verlauf der Reaktion.

In Kap. 3.2 wurde der spez. molare Ozonverbrauch bei der Umsetzung von CuS bestimmt, anhand dessen der Faktor  $b^*$  aus Reaktionsgleichung (6-5) erchenbar ist. Gleichzeitig wurde auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung dieses Faktors hingewiesen. Läge also der spez. molare Ozonverbrauch nicht bei 3.2, wie in Kap. 3.2 ermittelt, dann würden sich auch die Zahlenwerte für  $k_{r,\text{eff}}$ ,  $\beta$  und  $D$  ändern.

Nimmt man nun an, daß der Faktor  $b^*$  im Verlauf einer Umsetzung invariant ist, können die folgenden Konstanten eingeführt werden:

$$k_s = k_{r,\text{eff}} \cdot b^* \quad (6-16)$$

$$\beta_s = \beta \cdot b^* \quad (6-17)$$

$$D_s = D \cdot b^* \quad (6-18)$$

Die so definierten Konstanten  $k_s$ ,  $\beta_s$  und  $D_s$  haben den Vorteil, daß sie ohne Kenntnis des stöchiometrischen Ablaufs der Reaktion aus den in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 aufgeführten Definitionsgleichungen berechnet werden können. Das erweist sich insbesondere bei den Um-

---

<sup>36</sup> Diese Größe wird auch zur Charakterisierung zylindrischer Partikel verwendet. S. a. Fußnote 37.

<sup>37</sup> Für  $l$  bzw.  $L$  wird der Radius der der Platte entsprechenden volumengleichen Kugel eingesetzt, da nur dieser aus BET-Messungen zugänglich ist (s. dazu Kap. 5.1).

setzungen von PbS ( $\text{PbSO}_4$ ) und  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  von Vorteil, wo der spez. molare Ozonverbrauch nicht bestimmt werden konnte (s. Kap. 8).

Im folgenden werden daher stets die Werte für  $k_s$ ,  $\beta_s$  und  $D_s$  angegeben. Erst zur Abschätzung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sind der Faktor  $b^*$  bzw. die Werte von  $k_{r,\text{eff}}$ ,  $\beta$  und  $D$  von Bedeutung (s. insbesondere Kap. 7.6).

### 6.2.1 Berechnung kinetischer Daten nach dem Asche-Kern-Modell

Aufgrund der Vielzahl an Einzelbeziehungen die zwischen Umsatz, Reaktionsdauer und Endzeit  $\tau_{\text{fin}}$  in Abhängigkeit von Partikelform bzw. geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2) bestehen, wurde ein Auswerte-Programm entwickelt, das es ausgehend von Umsatz-Zeit-Wertepaaren ermöglicht, sämtliche durch das Modell vom schrumpfenden Feststoffkern zugänglichen kinetischen Daten zu berechnen. Basis des Programms ist die bei der Firma *MathSoft Inc.* erhältliche Software *MathcadPLUS 6.0*.

#### Funktionsweise von *MathcadPlus 6.0* – eine Kurzübersicht:

Zunächst werden Datenvariablen definiert. Die Werte können dabei Vektoren oder Matrizen sein. Dann werden die zu lösenden Gleichungen erstellt, wobei die zuvor definierten Variablen Bestandteile dieser Gleichungen sind. Im speziellen Fall des hier erarbeiteten Auswerte-Programms muß eine Lösungsfunktion definiert werden, die die Definitionsgleichung sowie deren 1. Ableitung nach dem zu bestimmenden Parameter (hier:  $\tau_{\text{fin}}$ ) enthält. Im letzten Schritt wird die *Mathcad*-eigene Funktion "genfit" aufgerufen, die mit Hilfe der zuvor definierten Größen den Wert des zu ermittelnden Parameters bestimmt. Eine Besonderheit von *Mathcad* ist, daß das Anschreiben der Gleichungen analog zu dem an einer Tafel erfolgt!

Man erstellt mit *Mathcad* kein Programm im eigentlichen Sinne, kann aber sehr komplizierte Zusammenhänge auswerten, in dem man z.B. mehrere nebeneinander definierte Gleichungen "abarbeitet". Beim Abspeichern der durchgeführten Rechnungen bleiben die Definitions- und Lösungsgleichungen erhalten, die dann beispielsweise für analoge Rechnungen mit anderen Datensätze wiederverwendet werden können. In Kap. 9.5.1 ist das Beispiel eines Rechenprotokolls (mit Textergänzungen) wiedergegeben.

#### Schematische Darstellung des Rechenvorganges:

In einem ersten Schritt werden die realen Umsatz-Zeit-Daten ( $X_B$ -t-Vektoren), die spezifischen Daten des umzusetzenden Feststoffs (Dichte, Partikelgröße) sowie die Ozongrenzkonzentration in der Flüssigkeit (unter Annahme von Gleichgewichtsbedingungen) vorgegeben.

Nun werden die aus den Vorstellungen des Asche-Kern-Modells resultierenden Gleichungen, die in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 hinsichtlich ihres geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes, der Partikelform sowie der Art des Abreagierens (Totalauflösung bzw. Bildung einer Ascheschicht) unterteilt sind, umgeformt. Ziel ist es, mathematische Zusammenhänge zwischen Umsatz  $X_B$ , Reaktionsdauer  $t$  und Endzeit  $\tau_{\text{fin}}$  zu erhalten, um den Vergleich zwischen errechneten und experimentell ermittelten Umsatz-Zeit-Diagrammen zu erleichtern. Die 13 (26) Einzgleichungen der Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 liefern 7 *verschiedene* mathematische Beziehungen, die in 7 Modellen zusammengefaßt werden (s.u.).

Ausgehend von den experimentell bestimmten Umsatz-Zeit-Verläufen, werden entsprechend der 7 Modelle zunächst 7 Anpassungsfunktionen und daraus die Endzeiten  $\tau_{\text{fin}}$  berechnet. Für

die Modelle 1-4 erfolgt die Berechnung von  $\tau_{fin}$  "automatisch". Im Fall der Modelle 5-7 ist das wegen mathematischer oder programmtechnischer Gründe nur "manuell" möglich.

Auf Basis dieser Zeiten  $\tau_{fin}$  können dann, mit Hilfe der in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 angegebenen Gleichungen, die zu den jeweiligen Modellen zugehörigen Geschwindigkeits- bzw. Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Um ein Maß für die Güte der Anpassung zu erhalten, wird die "Fehlerquadratsumme" eingeführt, die analog der Standardabweichung eines Einzelwertes berechnet wird<sup>38</sup>. Für jedes Modell ergibt sich eine andere Fehlerquadratsumme, wobei die kleinste davon, die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten anzeigt. Anhand der zu dieser besten Anpassung zugehörigen Modellvorstellung können schließlich Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umsetzung (und sogar zur Partikelform) gemacht werden. Es sei schon an dieser Stelle erwähnt, daß zur Auswahl des "geeigneten Modells" und damit zur Klärung der Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, neben der Fehlerquadratsumme noch weitere Kriterien herangezogen werden (s. Kap. 6.2.2).

Zum Schluß bleibt jedoch stets nur *ein* Modell und damit auch nur *ein* limitierender Teilprozeß übrig. Ob real ebenfalls nur *einer* oder aber *mehrere* Teilprozesse am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind, kann durch die hier vorgestellte Art der Auswertung nicht beurteilt werden.

Im folgenden sind die 7 mathematischen Zusammenhänge zwischen Umsatz  $X_B$ , Reaktionsdauer  $t$  und Endzeit  $\tau_{fin}$  dargestellt. Diesen werden 7 "Hauptmodelle" zugeordnet, die teilweise noch hinsichtlich Partikelform und/oder geschwindigkeitsbestimmenden Schritt untergliedert sind. Für diese Untergliederung stehen aber keine separaten Umsatz-Zeit-Beziehungen zur Verfügung. Zur Berechnung von Reaktions-, Stoffübergangs- bzw. Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten bedarf es weiterer Gleichungen, die Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 zu entnehmen sind. Um den Vergleich zwischen den hier angegebenen Gleichungen und jenen aus Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 zu erleichtern, ist bei den jeweiligen Modellen vermerkt, an welcher Stelle in den Tabellen der gewählte Zusammenhang zu finden ist. Dort kann dann auch der Zusammenhang zwischen  $\tau_{fin}$  und den Geschwindigkeitskonstanten nachgesehen werden.

(Obwohl es sich bei einem Versuch, unabhängig vom betrachteten Modell, immer um die selben Vektoren  $X_B$  und  $t$  handelt, sind diese, genau wie  $\tau_{fin}$ , im folgenden mit der Ziffer des jeweiligen Modells zur Unterscheidung bzw. programmtechnischen Auswertung gekennzeichnet).

### Modell 1:

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: *chemische Reaktion*.

Anwendung bei:

1a) sphärischen Partikeln konstanter Größe.

1b) sphärischen, schrumpfenden Partikeln.

---

<sup>38</sup> Für die Fehlerquadratsumme gilt:

$$\text{Fehlerquadratsumme} = \sqrt{\frac{(x_1 - x_2)^2}{n - 1}}$$

$x_1$ : gemessener Umsatz

$x_2$ : berechneter Umsatz

$n$ : Zahl der Meßwerte

Zwischen Umsatz  $X_B$  (bzw.  $X1$ ) Reaktionszeit  $t$  (bzw.  $t1$ ) sowie der Zeit  $\tau_{fin}$  (bzw.  $\tau1_{fin}$ ) für den Totalumsatz besteht folgender Zusammenhang (s. a. Tabelle 6-1: Reihe C, Spalte 3; Tabelle 6-2: D3, E3):

$$X1(t1) = 1 - \left(1 - \frac{t1}{\tau1_{fin}}\right)^3 \quad (6-19)$$

**Modell 2:**

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: *chemische Reaktion* oder *Stoffübergang*.

Anwendung bei:

2a) zylindrischen Partikeln konstanter Größe (Reaktionskontrolle).

2b) sphärischen, schrumpfenden ("großen") Partikeln (Stoffübergang)<sup>39</sup>.

Zwischen Umsatz  $X_B$  (bzw.  $X2$ ) Reaktionszeit  $t$  (bzw.  $t2$ ) sowie der Zeit  $\tau_{fin}$  (bzw.  $\tau2_{fin}$ ) für den Totalumsatz besteht folgender Zusammenhang (s. a. Tabelle 6-1: Reihe B, Spalte 3; Tabelle 6-2: E1):

$$X2(t2) = 1 - \left(1 - \frac{t2}{\tau2_{fin}}\right)^2 \quad (6-20)$$

**Modell 3:**

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: *Diffusion durch die Ascheschicht*.

Anwendung bei:

3a) plättchenförmigen Partikeln konstanter Größe.

Zwischen Umsatz  $X_B$  (bzw.  $X3$ ) Reaktionszeit  $t$  (bzw.  $t3$ ) sowie der Zeit  $\tau_{fin}$  (bzw.  $\tau3_{fin}$ ) für den Totalumsatz besteht folgender Zusammenhang (s. a. Tabelle 6-1: Reihe A, Spalte 2):

$$X3(t3) = \left(\frac{t3}{\tau3_{fin}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-21)$$

**Modell 4:**

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: *chemische Reaktion* oder *Stoffübergang*.

Anwendung bei:

4a) sphärischen Partikeln konstanter Größe (Stoffübergang).

4b) zylindrischen Partikeln konstanter Größe (Stoffübergang).

4c) plättchenförmigen Partikeln konstanter Größe (Stoffübergang).

4d) plättchenförmigen Partikeln konstanter Größe (Reaktionskontrolle).

Zwischen Umsatz  $X_B$  (bzw.  $X4$ ) Reaktionszeit  $t$  (bzw.  $t4$ ) sowie der Zeit  $\tau_{fin}$  (bzw.  $\tau4_{fin}$ ) für den Totalumsatz besteht folgender Zusammenhang (s. a. Tabelle 6-1: Reihe A, Spalte 1; B1; C1; A3):

---

<sup>39</sup> Eine Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist hier nicht möglich, weil es keinen Zusammenhang zwischen der Zeit  $\tau_{fin}$  und  $k_{r,eff}$  gibt (s. Tabelle 6-2, Reihe E, Spalte 1).

$$X_4(t_4) = \frac{t_4}{\tau_{4,fin}} \quad (6-22)$$

### Die Modelle 5-7:

Aufgrund programmtechnischer (Modell 5) oder mathematischer Gründe (Modelle 6, 7) kann eine automatische Anpassung von berechneten Werten und Meßwerten im Fall der Modelle 5-7 nicht erfolgen, weil beispielsweise bei den Modellen 6 und 7 eine Auflösung der Gleichungen nach dem Umsatz nicht möglich ist. Die Endzeit  $\tau_{fin}$  muß hier manuell vorgegeben und anschließend die sich ergebende Fehlerquadratsumme berechnet werden. Die Endzeit  $\tau_{fin}$  wird dann solange variiert, bis die Fehlerquadratsumme ein Minimum erreicht. Dann ist die für das jeweilige Modell beste Anpassung erzielt. Analog wird bei den Modellen 6 und 7 verfahren. Wegen dieser etwas umständlicheren Berechnungen wird die Anpassung der Versuchsdaten nach den Modellen 5-7 nur dann durchgeführt, wenn die Vermutung besteht, daß die Filmdiffusion schrumpfender, sphärischer Partikel geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umsetzung ist (Modell 5) oder, wenn aufgrund der Ergebnisse der Rechnungen für die Modelle 1-4 anzunehmen ist, daß die Diffusion durch die Ascheschicht limitierender Faktor der Reaktion ist. Das ist der Fall, wenn die für Modell 3 berechnete Fehlerquadratsumme gegenüber denen der Modelle 1, 2, 4 den kleinsten Wert aufweist. Stehen keine weiteren Kriterien zur Verfügung, kann schließlich der Vergleich der Fehlerquadratsummen der Modelle 3, 6 und 7 Aufschluß über die Partikelform (Plättchen, Zylinder, Kugeln) der ozonisierten Teilchen erbringen. Insbesondere in Kap. 8 konnten durch dieses Verfahren die in Kap. 5.1 ermittelten Partikelformen durch die Rechnungen (insbesondere für PbS und Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) bestätigt werden.

### Modell 5:

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: *Filmdiffusion*.

Anwendung bei:

5a) sphärischen, schrumpfenden Partikeln (die Partikel befolgen das Stokes Gesetz, vergleiche dazu Modell 2b).

Zwischen Umsatz  $X_B$  (bzw.  $X_5$ ) Reaktionszeit  $t$  (bzw.  $t_5$ ) sowie der Zeit  $\tau_{fin}$  (bzw.  $\tau_{5,fin}$ ) für den Totalumsatz besteht folgender Zusammenhang (s. a. Tabelle 6-2: Reihe D, Spalte 1):

$$X_5(t_5) = 1 - \left(1 - \frac{t_5}{\tau_{5,fin}}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (6-23)$$

### Modell 6:

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: *Diffusion durch die Ascheschicht*.

Anwendung bei:

6a) zylindrischen Partikeln konstanter Größe (s. a. Tabelle 6-1: Reihe B, Spalte 2).

Zwischen Umsatz  $X_B$  (bzw.  $X_6$ ) und Reaktionszeit  $t$  (bzw.  $t_6$ ) besteht folgender Zusammenhang, der analytisch jedoch nicht nach dem Umsatz auflösbar ist.

$$\frac{t_6}{\tau_{6,fin}} = X_6 + (1 - X_6) \cdot \ln(1 - X_6) \quad (6-24)$$

**Modell 7:**

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: *Diffusion durch die Ascheschicht.*

Anwendung bei:

7a) sphärischen Partikeln konstanter Größe (s. a. Tabelle 6-1: Reihe C, Spalte 2).

Zwischen Umsatz  $X_B$  (bzw.  $X_7$ ) und Reaktionszeit  $t$  (bzw.  $t_7$ ) besteht folgender Zusammenhang, der analytisch jedoch nicht nach dem Umsatz auflösbar ist.

$$\frac{t_7}{\tau_{fin}} = 1 - 3 \cdot (1 - X_7)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - X_7) \quad (6-25)$$

**6.2.2 Auswertung der Rechenergebnisse anhand eines Beispiels**

Mit Hilfe des Programms kann nach Vorgabe experimentell bestimmter Umsatz-Zeit-Werte-paare ermittelt werden, mit welchem der 7 Modelle sich die beste Übereinstimmung zwischen Rechen- und Meßwerten ergibt. Die aus den Berechnungen resultierenden Daten werden tabelliert und in der Reihenfolge größer werdender Fehlerquadratsummen in einer Ergebnismatrix sortiert und mit den entsprechenden Endzeiten  $\tau_{fin}$  sowie Reaktions-, Stoffübergangs- bzw. Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten korreliert (Tabelle 6-3). Es werden dabei die in den Gleichungen (6-16) bis (6-18) definierten Größen  $k_s$ ,  $\beta_s$  und  $D_s$  berechnet.

Bei den Rechnungen wird vorausgesetzt, daß die Konzentration des gelösten Ozons im Wasser während der Versuchsdauer konstant ist und der Sättigungskonzentration des Ozons  $c_L^*$  unter den gegebenen Bedingungen entspricht. Anhand eines Beispiels sei die Auswertung der in Tabelle 6-3 angegebenen Ergebnismatrix erläutert.

**Tabelle 6-3:** Kinetische Daten gemäß des Asche-Kern-Modells für die Umsetzung von CuS mit Ozon bei folgenden Bedingungen:

Einwaage	: 2.5 mmol	Gasfluß	: 20 NI/h
Reaktionsvolumen	: 150 ml	Temperatur	: 15°C
Rührerdrehgeschw.	: 500 U/min	Partikelradius	: 1.28 µm
Ozonzugaskonz.	: 16.8 g/m <sup>3</sup> ± 1.5 %		

Modell	Fehlerquadratsumme	Endzeit $\tau_{fin}$ [h]	$k_s, \beta_s$ <sup>40</sup> [m/s]	$D_s$ [m <sup>2</sup> /s]
1	0.00487	42	$3.8 \cdot 10^{-6}$	–
2	0.00827	31	$5.2 \cdot 10^{-6}$	–
5	0.01191	25	–	$4.2 \cdot 10^{-12}$
3	0.01437	33	–	$3.2 \cdot 10^{-12}$
6	0.02093	50	–	$1.0 \cdot 10^{-12}$
7	0.02278	65	–	$5.3 \cdot 10^{-13}$
4	0.03953	28	$2.0 \cdot 10^{-6}$	–

Aus Tabelle 6-3 geht hervor, daß sich die geringste Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Werten unter den o.a. Meßbedingungen für Modell 1 ergibt. Nun ist die Größe der

<sup>40</sup> Ob es sich bei den angegebenen Werten um  $k_s$  oder  $\beta_s$  handelt, ist von der Modelldefinition abhängig. Zur Genauigkeit der berechneten Geschwindigkeitskonstanten s. Kap. 6.2.3.

Fehlerquadratsumme aber nicht das alleinige Maß für die Auswahl des geeigneten Modells, sondern liefert dafür streng genommen lediglich Hinweise.

Andere, von den Rechnungen unabhängige Auswahlkriterien kommen hinzu:

### 1. Der beobachtete Reaktionsverlauf.

Beobachteter und durch eine Modellvorstellung definierter Reaktionsverlauf müssen übereinstimmen. Ist das nicht der Fall, ist das Modell zu verwerfen. Schrumpfen beispielsweise die Partikel im Verlauf der Reaktion (bis zu ihrem völligen Verschwinden) wie im Fall des CuS, brauchen die Modelle 1a, 2a, 3, 4, 6 und 7 nicht mit in die Betrachtung einbezogen werden. Das würde auch dann gelten, wenn sich für eines der eben genannten Modelle die kleinste Fehlerquadratsumme aller Modelle ergäbe.

### 2. Die Partikelform.

Beobachtete (s. Kap. 5.1) und durch eine Modellvorstellung definierte Partikelform müssen übereinstimmen. Reagieren z.B. sphärische Partikel ab, scheiden die Modelle 2a, 3, 4, 6 und 7 aus.

### 3. Der Vergleich von "gemessener" und berechneter Zeit $\tau_{\text{fin}}$ .

Hierzu sei angemerkt, daß die Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  eigentlich nicht exakt *gemessen* werden kann. Wird die Reaktion nicht bis nahe an den vollständigen Umsatz geführt, läßt sie sich auch nur (sehr) schwer hinreichend genau abschätzen. Für die Bestimmung eines *experimentellen* Näherungswertes von  $\tau_{\text{fin}}$  wurde die Reaktionszeit verwendet, zu der ein Umsatz von 97-98 % erzielt war.

Bei der Auswertung der Ergebnismatrix spielen also neben dem berechneten Zahlenwert der Fehlerquadratsumme noch andere davon unabhängig beobachtete Faktoren (Reaktionsablauf, Partikelform, "gemessene" Zeit  $\tau_{\text{fin}}$ ) eine entscheidende Rolle. Mit Hilfe dieser Zusatzkriterien können viele Modellvorstellungen vorab aus der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden. In der Praxis wurden dennoch für jeden Versuch zumindest die Modelle 1-4 durchgerechnet. Die Modelle 5-7 wurden dagegen nur in speziellen Fällen genauer untersucht (s. Kap. 6.2.1).

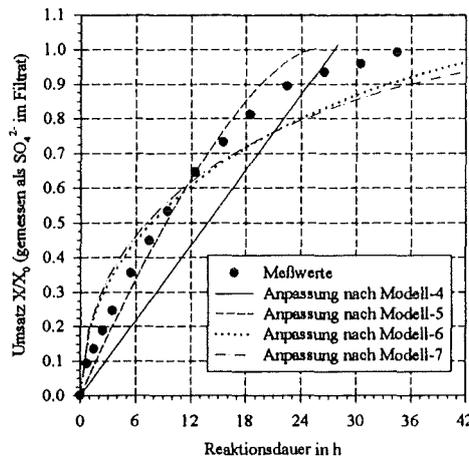
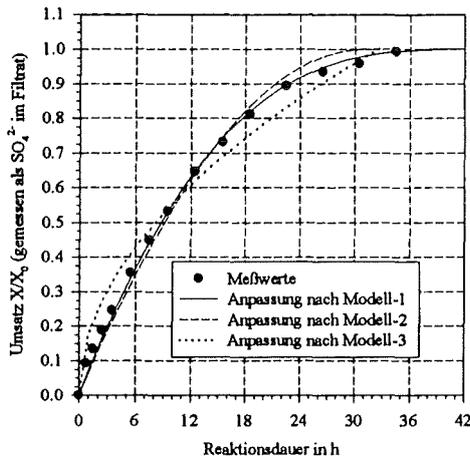
Für das gewählte Beispiel (Ozonung von CuS-Suspensionen) stimmen beobachteter Reaktionsverlauf und Partikelform mit den durch die Modelldefinitionen festgelegten Größen für die Modelle 1b, 2b und 5 überein. Hier wird stets von sphärischen, schrumpfenden Partikeln ausgegangen. Vergleicht man schließlich die "gemessene" (ca. 35 h) mit den berechneten Zeiten  $\tau_{\text{fin}}$ , ist Modell 5 ( $\tau_{\text{fin}} = 25$  h) zu verwerfen. Außerdem ergibt sich für Modell 5 die größte Fehlerquadratsumme (d.h., die schlechteste Übereinstimmung von berechneten Werten und Meßwerten) aller drei betrachteten Modelle (1b, 2b, 5).

Eine eindeutige Abgrenzung der Modelle 1b und 2b ist nach den sog. "unabhängigen" Entscheidungskriterien nicht mit letzter Sicherheit möglich. Hier hilft der Vergleich der Fehlerquadratsummen weiter. Auch wenn, wie im gewählten Beispiel, der Unterschied für die Fehlerquadratsummen zwischen den Modellen 1 und 2 nicht sehr groß erscheint, kann dieser durch eine geeignete Darstellung sichtbar gemacht werden (s. insbesondere Abbildung 6-5). Nach Abwägung aller genannten Entscheidungskriterien ist anzunehmen, daß die Umsetzung von CuS unter den o.a. Bedingungen gemäß der Modellvorstellung 1 (genauer 1b) abläuft. Daraus können folgende Erkenntnisse bestätigt (Punkte 1, 2) bzw. abgeleitet (Punkte 3-5) werden:

### 1. Die Partikel schrumpfen im Verlauf der Reaktion.

2. Die Partikel haben (in etwa) kugelförmige Gestalt.
3. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umsetzung ist die Oberflächenreaktion.  
(Ob nur die Oberflächenreaktion oder auch andere Teilprozesse am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind, kann durch die Rechnungen nicht entschieden werden).
4. Die Zeit bis zur Totaloxidation beträgt  $\tau_{fin} = 42$  h.
5. Die Konstante  $k_S$  hat einen Wert von  $3.8 \cdot 10^{-6}$  m/s.

Den Vergleich von berechneten Umsatz-Zeit-Kurven mit dem experimentell gefundenen Verlauf zeigen Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4 in Form einer graphischen Darstellung. Auch anhand dieser Abbildungen ist zu erkennen, daß sich zwischen berechneten Werten gemäß Modell 1 (und Modell 2) sowie den Meßwerten die geringste Abweichung ergibt.

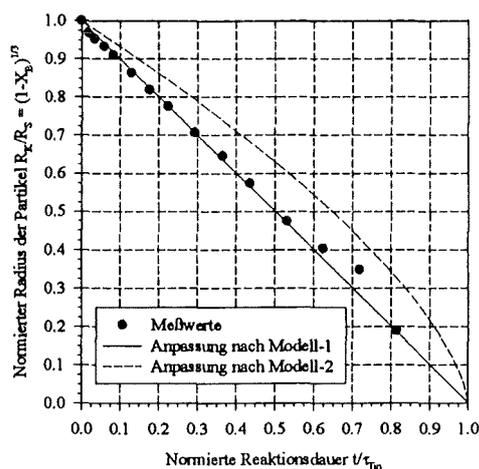


**Abbildung 6-3:**

**Abbildung 6-4:**

Vergleich von experimentell ermittelten mit berechneten Umsatz-Zeit-Verlauf. Die berechneten Kurven ergeben sich unter Annahme verschiedener geschwindigkeitsbestimmender Schritte (Modelle 1-3: s. Abbildung 6-3; Modelle 4-7: s. Abbildung 6-4) für die Umsetzung von CuS mit Ozon unter den in Tabelle 6-3 aufgeführten Bedingungen.

Eine andere Art der graphischen Ergebnisdarstellung zeigt Abbildung 6-5. Hier wird der normierte Partikelradius  $R_K/R_S$  gegen die normierte Reaktionszeit  $t/\tau_{fin}$  aufgetragen. In der Abbildung sind neben den Meßwerten auch die zwei besten Anpassungsfunktionen miteingetragen. Die beste Anpassungsfunktion ist dabei als durchgezogene Linie dargestellt. In dieser Darstellung wird noch deutlicher als in Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4, daß es hinsichtlich der Übereinstimmung zwischen Meßwerten und berechneten Werten zwischen den beiden Modellen (1b und 2b) einen Unterschied gibt.


**Abbildung 6-5:**

Vergleich der zwei besten Anpassungsfunktionen mit experimentell bestimmten Umsatzzeit-Daten unter Zugrundelegung des Asche-Kern-Modells bei Auftragung des normierten Partikelradius  $R_K/R_S$  gegen die normierte Reaktionszeit  $t/\tau_{fin}$  für die Ozonisierung von CuS unter den in Tabelle 6-3 aufgeführten Bedingungen

### 6.2.3 Abschätzung einer Gesamtunsicherheit der berechneten kinetischen Größen

An dieser Stelle soll nun die Genauigkeit der berechneten Werte von Reaktions- bzw. Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten und Stoffübergangskoeffizienten bestimmt werden. Ein Blick in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{r,eff}$ ,  $\beta$  bzw.  $D$  als Produkt von 5 Teilmeßgrößen berechnet werden. Die Größen  $k_s$ ,  $\beta_s$  und  $D_s$  sind gemäß ihrer Definitionen nur von 4 Teilmeßgrößen abhängig (der stöchiometrische Faktor  $b^*$  braucht hier nicht berücksichtigt werden).

Die Werte dieser Teilmeßgrößen sowie ihre zugehörigen relativen Standardabweichungen bzw. Meßunsicherheiten betragen:

Nr.	Beschreibung der Teilmeßgröße	Wert der Teilmeßgröße	Meßunsicherheit in %
1	Die Dichte des Feststoffs	$\rho_B = 48000 \text{ mol/m}^3$	wird zu Null gesetzt
2	Stöchiometriefaktor des Feststoffs (gemäß Gleichung (6-5))	$b^* = 0.31$	$\sigma_{b,rel} = 11 \%^{41}$
3	Konzentration des gelösten Ozons	$c_L^* = 5.07 \text{ g/m}^3$	$\sigma_{c,rel} = 1.5 \%$
4	Partikelradius	$R = 1.28 \text{ }\mu\text{m}$	$\sigma_{R,rel}$ ; S.U.
5	Zeit $\tau_{fin}$ für vollständigen Umsatz	$\tau_{fin} = 42 \text{ h}$	$\sigma_{\tau,rel}$ ; S.U.

(Die Werte der hier angegebenen Teilmeßgrößen können zwischen verschiedenen Versuchen variieren und beziehen sich auf das in Tabelle 6-3 vorgestellte Beispiel. Die Werte der relativen Meßunsicherheiten sind hingegen unabhängig vom Versuch).

Während  $\sigma_{b,rel}$  und  $\sigma_{c,rel}$  in ihrer Größe bekannt sind, soll im folgenden versucht werden, die beiden anderen — in ihrer Größe unbekannt — Meßunsicherheiten  $\sigma_{p,rel}$  und  $\sigma_{\tau,rel}$  abzuschätzen.

<sup>41</sup> S. dazu Kap. 3.2.

Als Partikelradius wird in dieser Arbeit der Mittelwert der zwei "BET-Radien" verwendet, die aus den über die 2- bzw. 3-Parametergleichung bestimmten BET-Oberflächen abgeleitet werden können (s. Kap. 5.1). Die zur Berechnung von BET-Oberflächen notwendige Ermittlung der Isothermendaten, erfolgt nach Angaben der *Fa. Ströhlein* mit einer Unsicherheit von weniger als  $\pm 3\%$ . *Modellimmanente Fehler werden nicht berücksichtigt*. Ob und welche Fehler also durch die "BET-Modellannahmen" zur eigentlichen Messung hinzukommen läßt sich hier nicht bewerten. Der Wert von  $\sigma_{R,rel}$  wird daher mit  $\pm 3\%$  angesetzt.

Die Unsicherheit  $\sigma_{\tau,rel}$ , die der Angabe der Zeit  $\tau_{fin}$  anhaftet, kann nicht allgemeingültig für alle Umsetzungen abgeschätzt werden. Sie hängt zum einen ab von der Güte der Anpassung: je besser die Anpassung, desto kleiner ist die Standardabweichung und damit  $\sigma_{\tau,rel}$ . Zum anderen kann  $\tau_{fin}$  — selbst bei kleiner Standardabweichung — nur "ungenau" berechnet werden, sofern die Umsetzung bei kleinem Umsatzgrad abgebrochen wird. Dies dürfte um so entscheidender sein, je kleiner das Verhältnis aus Abbruchzeitpunkt der Reaktion und der Zeit  $\tau_{fin}$  ist, die für den Totalumsatz benötigt wird.

In einer Vorwegnahme folgender Ergebnisse sei an dieser Stelle gesagt, daß für den Fall der Umsetzungen von CuS (ohne Niederschlagsbildung) für das Modell mit der kleinsten Fehlerquadratsumme (s. Kap. 6.2.1)  $\sigma_{\tau,rel} \leq \pm 5\%$  ist; oft gilt sogar  $\sigma_{\tau,rel} \leq \pm 2\%$ . Die Größe  $\sigma_{\tau,rel}$  ist dabei gleichzeitig ein Maß für die Güte der Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten.

Wird auf die angegebenen Teilmeßgrößen das Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet, dann ergibt sich das Quadrat des Gesamtfehlers als Summe der quadrierten "Relativfehler" der Teilmeßgrößen (s. ECKSCHLAGER, 1964, sowie Kap. 4.3.1). Die Meßunsicherheit der Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{r,eff}$ ,  $\beta$  und  $D$ )  $\sigma_G$  errechnet sich je nach Modell zu:

$$\sigma_G = \sqrt{\sigma_{b,rel}^2 + \sigma_{c,rel}^2 + \sigma_{R,rel}^2 + \sigma_{\tau,rel}^2} \quad \text{Gilt für die Modelle: 1, 2, 4} \quad (6-26)$$

$$\sigma_G = \sqrt{\sigma_{b,rel}^2 + \sigma_{c,rel}^2 + 2 \cdot \sigma_{R,rel}^2 + \sigma_{\tau,rel}^2} \quad \text{Gilt für die Modelle: 3, 5, 6, 7} \quad (6-27)$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_S$ ,  $\beta_S$  und  $D_S$  gilt:

$$\sigma_G^* = \sqrt{\sigma_{c,rel}^2 + \sigma_{R,rel}^2 + \sigma_{\tau,rel}^2} \quad \text{Gilt für die Modelle: 1, 2, 4} \quad (6-28)$$

$$\sigma_G^* = \sqrt{\sigma_{c,rel}^2 + 2 \cdot \sigma_{R,rel}^2 + \sigma_{\tau,rel}^2} \quad \text{Gilt für die Modelle: 3, 5, 6, 7} \quad (6-29)$$

Mit Hilfe der bekannten Meßunsicherheiten von  $\sigma_{b,rel}$  und  $\sigma_{c,rel}$  sowie den abgeschätzten Werten von  $\sigma_{R,rel}$  und  $\sigma_{\tau,rel}$ , können die (max.) Gesamtunsicherheiten  $\sigma_G$  bzw.  $\sigma_G^*$ , die den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{r,eff}$ ,  $\beta$  und  $D$  bzw.  $k_S$ ,  $\beta_S$  und  $D_S$  anhaften, bestimmt werden.

Nach Gleichung (6-26) und (6-27) ist  $\sigma_G \leq 13\%$  und nach Gleichung (6-28) bzw. (6-29) ist  $\sigma_G^* \leq 6\%$ .

Für die Umsetzung des CuS bedeutet dies, daß die in dieser Arbeit berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{r,eff}$ ,  $\beta$  bzw.  $D$ , in dem Fall, daß alle betrachteten Meßunsicherheiten in gleicher Richtung wirken, eine Größe  $\sigma_G$  von bis zu 13% annehmen können. Für die in dieser Arbeit fast durchgängig verwendeten Werte  $k_S$ ,  $\beta_S$  und  $D_S$  liegt  $\sigma_G^*$  (max.) bei 6%.

Anmerkung:

1. Werden  $\sigma_{b, \text{rel}}$ ,  $\sigma_{c, \text{rel}}$  und  $\sigma_{p, \text{rel}}$  vernachlässigt, dann ist  $\sigma_G$  mit  $\sigma_{\tau, \text{rel}}$  identisch. Der Wert von  $\sigma_G$  läge dann im Fall der CuS-Ozonisierungen bei max. 5 %. Durch diese Größe wird die Güte der Übereinstimmung der nach den Modellen (s. Kap. 6.2.1) berechneten mit den gemessenen Werten ausgedrückt.
2. Die hier berechneten Gesamtunsicherheiten  $\sigma_G$  bzw.  $\sigma_G^*$  gelten auch für die Umsetzungen der anderen Sulfide, da die Unsicherheiten der Teilmeßgrößen dort ähnliche Werte wie im Fall des CuS haben.

### 6.2.4 Resümee

Anhand experimentell bestimmter Umsatz-Zeit-Werte-Paare können mit Hilfe des vorgestellten Auswerte-Programms (Kap. 6.2.1) auf sehr bequeme Art und Weise, sämtliche relevanten Daten des Asche-Kern-Modells berechnet werden. Dabei wird für jede der (sieben) Modellvorstellungen, deren Abgrenzung gegeneinander aufgrund des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und der Partikelform erfolgt, die sog. Fehlerquadratsumme ermittelt, die ein Maß für die Anpassung der berechneten Werte an die Meßdaten ist. Bei der Auswahl des geeigneten Modells müssen unabhängig beobachtete "Systemparameter" (wie Reaktionsablauf, Partikelform und gemessene Zeit  $\tau_{\text{fin}}$ ) mit den in den Modelldefinitionen festgelegten Größen in Einklang zu bringen sein (s. Kap. 6.2.2). Modelle bei denen das nicht möglich ist, sind zu verwerfen. Übrig bleiben von den 7 Modellen nach einer solchen Vorauswahl dann meist nur 2 oder 3 Modelle. Zwischen diesen erfolgt die endgültige Zuordnung des geschwindigkeitslimitierenden Schrittes aufgrund der kleinsten Fehlerquadratsumme. An dieser Stelle sei nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß die durch die Modelldefinitionen bedingte, scharfe Trennung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte dazu führt, daß nur *ein* Teilprozeß als limitierend angenommen wird. Es ist aber durchaus vorstellbar, daß auch *mehrere* Teilprozesse am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind. Eine solche Beteiligung ist jeweils unabhängig von den Berechnungen für den Einzelfall abzuwägen und kann nur durch unabhängige Untersuchungen ermittelt werden.

Wie in Kap. 6.2.3 erwähnt, liegt das Maß der Übereinstimmung zwischen Rechen- und Messwerten bei CuS-Ozonisierungen für das jeweils beste Modell bei  $\sigma_{\tau, \text{rel}} \leq \pm 5 \%$  (bzw. oft ist  $\sigma_{\tau, \text{rel}} \leq \pm 2 \%$ ). Das zeigt, daß sich das Umsatz-Zeit-Verhalten bei der Ozonisierung von CuS in wäßriger Suspension mit Hilfe des Asche-Kern-Modells gut beschreiben läßt.

Neben einem Hinweis auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, kann über das ausgewählte Modell noch die Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  zur Erreichung eines vollständigen Umsatzes sowie die Reaktions- bzw. Diffusionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden. Wie in Kap. 6.2.3 gezeigt wurde, liegt der Fehler der auf diese Art bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$ ,  $\beta_s$  und  $D_s$  bei  $\sigma_G^* \leq \pm 6 \%$  und für die Größen  $k_{r, \text{eff}}$ ,  $\beta$  bzw.  $D$  bei  $\sigma_G \leq \pm 13 \%$ .

In analoger Art und Weise wie hier exemplarisch gezeigt, können nun die Berechnungen für sämtliche Umsetzungen durchgeführt werden (Kap. 7 und 8).

## 7 Ozonung von Kupfersulfid-Suspensionen

Reagiert Kupfersulfid<sup>42</sup> mit Ozon, ist lediglich eine Oxidation des Sulfid-Schwefels, hingegen keine weitere Oxidation des Kations wie im Falle der anderen Modellsubstanzen (PbS, FeS, FeS<sub>2</sub> und Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> s. Kap. 8), noch das Aufwachsen einer Asche-Schicht zu erwarten. Kupfersulfid eignet sich daher gut zur Bestimmung kinetischer Parameter, weshalb auch die ausgedehntesten Versuchsserien während dieser Arbeit mit Kupfersulfid durchgeführt wurden. Aufgrund der in Kap. 1.4 angestellten Überlegungen wurden alle ergebnisrelevanten Versuche in Suspension durchgeführt, wodurch eine "störende" Feststoffmatrix ausgeschlossen war.

### 7.1 Ozonisierungen im Waschflaschenreaktor

Als Reaktoren für die ersten Suspensionsversuche dienten 100 ml Normgaswaschflaschen. Es wurden sieben Versuchsserien durchgeführt, bei denen die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von der Temperatur, der O<sub>3</sub>-Zugaskonzentration sowie von der Feststoffkonzentration untersucht wurde. Der Einfluß dieser Parameter auf die Umsetzungsgeschwindigkeit wurde später auch in Rührkesselversuchen bestimmt (s. ab Kap. 7.3.1).

Abbildung 7-1 bis Abbildung 7-3 zeigen die Ergebnisse der "Waschflaschenversuche". Als Leitparameter für den Umsatz wurde der im Filtrat gemessene Gehalt an Cu<sup>2+</sup> herangezogen<sup>43</sup>. Die Durchführung sämtlicher Versuche erfolgte soweit nicht anders vermerkt, bei den u.a. Betriebsbedingungen<sup>44</sup>:

Einwaage an CuS	: 1 mmol
Reaktionsvolumen	: 60 ml
Rührerdrehgeschwindigkeit	: 400 U/min
Temperatur	: 15°C
Gasfluß	: 20 l/h
Ozonzugaskonzentration	: 16.8 g/m <sup>3</sup> ± 1.5 %
mittlerer Anfangs-pH-Wert	: 6.24 ± 0.07

#### Reproduzierbarkeitstest:

Ein zunächst erfolgter Reproduzierbarkeitstest, bei dem in zwei Versuchsserien CuS-Suspensionen unter möglichst identischen Bedingungen ozont wurden, zeigte, daß zwischen den ermittelten Umsätzen keine statistisch relevanten Differenzen auftraten (s. Tabelle 7-1).

---

<sup>42</sup> Zur Charakterisierung des verwendeten CuS s. Kap. 5 und Kap. 9.7 (röntgendiffraktometrische Daten).

<sup>43</sup> Daten zur Sulfat-Konzentration (bzw. für "tS") konnten für diese Versuche nicht ermittelt werden.

<sup>44</sup> Tatsächlich ist bei der Umsetzung von CuS der Reaktionsfortschritt nahezu vollständig dem Ozon und nicht dem ebenfalls im Gasstrom befindlichen molekularem Sauerstoff zuzuschreiben. So werden lediglich ca. 4 % CuS in 120 h durch reinen O<sub>2</sub> unter den hier angegebenen Bedingungen umgesetzt. Schon in Kap. 3.2.1 wurde dieses Verhalten als Indiz dafür gewertet, daß das Ozon maßgeblich am ersten Oxidationsschritt beteiligt sein dürfte.

**Tabelle 7-1:** Vergleich der Umsatz-Werte für zwei CuS-Ozonisierungen unter identischen Bedingungen (Reproduzierbarkeitstest)

Reaktionsdauer in h	0	1.5	3	5	8
Umsatz (Versuch 1) in %	0	11.2	20.6	37.4	52.4
Umsatz (Versuch 2) in %	0	14.5	23.0	36.0	50.0
Umsatz-Differenz in %	0	3.3	2.4	-1.4	-2.4

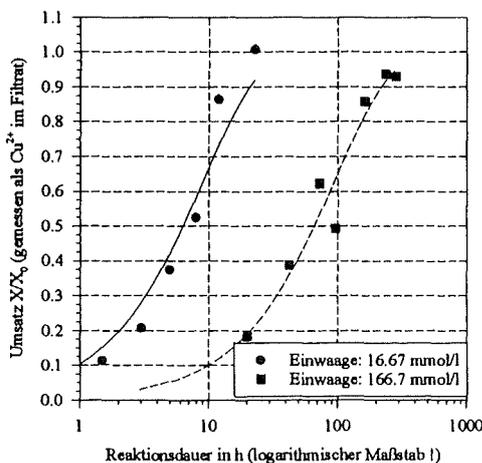
**Ozonisierung bei verschiedener Feststoffeinwaage:**

Wird das Umsatz-Zeit-Verhalten bei der Ozonung zweier Suspensionen unterschiedlichen Feststoffgehaltes miteinander verglichen, ist zu bedenken, daß dabei unterschiedliche Strömungsverhältnisse vorliegen können. Eine zunehmende Feststoffeinwaage kann nämlich eine Verringerung der Größe der dispergierten Gasblasen bewirken [ULLMANN, Band 1, S.234] und dadurch zu einer Steigerung der Gas-flüssig-Phasengrenzfläche  $F_G$  führen. Als Folge würde der Stofftransport des Ozons in die Suspension erhöht werden. Demnach wäre ein unterproportionaler Anstieg der Umsetzungsdauer bei einer Steigerung der Feststoffeinwaage bei Vorliegen einer stofftransport-limitierten Reaktion vorstellbar. Tatsächlich aber scheint  $\tau_{fin}$  proportional zur Einwaage zu wachsen, wenn zwei Suspensionen verschiedenen Feststoffgehaltes ozont werden (s. Abbildung 7-1 und Kap. 7.3.4). Das könnte daran liegen, daß der erwähnte Effekt, der zur Vergrößerung des Stoffüberganges führen kann, bei kleinen Änderungen der Feststoffkonzentrationen klein ist.

Den Umsatz-Verlauf bei der Ozonisierung von 16.67 mmol/l bzw. 166.7 mmol/l CuS zeigt Abbildung 7-1.

Um die Umsatzverläufe bei verschiedenen Feststoffeinwaagen (besser) miteinander vergleichen zu können, wurde für die Zeitachse ein logarithmischer Maßstab gewählt; anschließend wurden für beide Meßwertreihen die Regressionsfunktion ( $y = 1 - e^{-ax}$ ) berechnet. Die Regressionsgüte selbst — ausgedrückt in Form der relativen Standardabweichung des Anpassungsparameters  $a$  — liegt bei etwa 9 % (für 166.7 mmol/l) bzw. 12 % (für 16.67 mmol/l).

Das ermittelte Umsatz-Zeit-Verhalten spricht für das Vorliegen einer stofftransport-limitierten Umsetzung bzw. zumindest dafür, daß die Umsetzung nicht alleine durch den Oberflächenprozeß bestimmt wird. Die Verhältnisse der Zeiten zur Erreichung eines bestimmten Umsatzgrades verhalten sich wie die entsprechenden Einwaagen.



**Abbildung 7-1:**

Vergleich des Umsatzes von CuS im Waschflaschen-Reaktor bei verschiedenen Feststoffeinwaagen.

Für die Zeitachse wurde ein logarithmischer Massstab gewählt!

Regressionskurven vom Typ:  $y = 1 - e^{-ax}$

Für eine Einwaage von 16.67 mmol/l gilt:

$$a = 0.1104 \quad \sigma_{A,rel} = 12 \%$$

Für eine Einwaage von 166.7 mmol/l gilt:

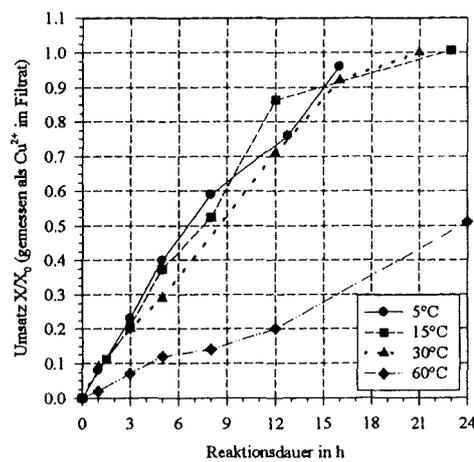
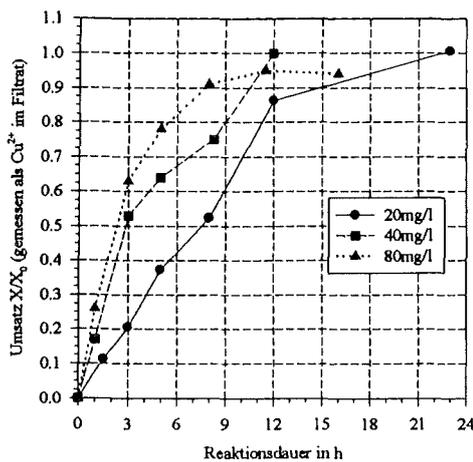
$$a = 0.01055 \quad \sigma_{A,rel} = 9 \%$$

**Ozonisierung bei unterschiedlichen Ozonzugaskonzentrationen:**

Die Umsetzungsgeschwindigkeit von CuS steigt mit der Ozonkonzentration (Abbildung 7-2). Der Zeitbedarf für einen beliebigen Umsatz (< 90 %) ist um so kleiner, je höher die Zugaskonzentration ist. Eine definierte (z.B. lineare) Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der O<sub>3</sub>-Konzentration kann aus den Resultaten jedoch nicht abgeleitet werden.

**Ozonisierung bei unterschiedlichen Temperaturen:**

Eine weitgehende Invarianz der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur im Bereich 5°C < T < 30°C spiegelt sich in den Meßwerten der Abbildung 7-3 wider. Etwas überraschend ist, daß höhere Temperaturen (60°C) eine signifikante Verlangsamung der Reaktion bewirken. Im wesentlichen durch die Erhöhung der Temperatur bedingte Einflüsse sind die abnehmende Löslichkeit von Ozon in Wasser, der Anstieg der Ozonzersetzung sowie die Beschleunigung von Diffusionsprozessen. Während die beiden erstgenannten Effekte verlangsamend auf die Oxidationsreaktion wirken sollten, ist letzterer reaktionsbeschleunigend. Nach KOSAK-CHANNING (1983) ist die Henry-Konstante für das System Ozon/Wasser bei 60°C etwa 2.2-mal so groß wie bei 25°C<sup>45</sup>. Der Unterschied der Steigungen der Umsatzkurven ist erheblich größer. Es ist daher zu vermuten, daß hier die Erhöhung der Ozon-Selbstzersetzung eine wesentliche Rolle spielt.



**Abbildung 7-2:**

Abhängigkeit des Umsatzes von der Ozonzugaskonzentration.

**Abbildung 7-3:**

Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur

Im Rahmen der erreichbaren Reproduzierbarkeit bei Versuchen mit absatzweiser Betriebsführung ergeben sich für Umsätze < 90 %, sowohl bei Änderung der Ozonzugaskonzentration als auch der Temperatur, annähernd lineare Umsatz-Zeit-Kurven. Diese Linearität spricht wie schon im Fall der Ozonung von CuS-Suspensionen unterschiedlichen Feststoffgehaltes, für eine Stofftransportlimitierung der Umsetzung.

<sup>45</sup> Die eigenen Messungen (s. Kap. 7.2.1) ergaben einen Faktor von etwa 4, der allerdings den Zersetzungseffekt mit enthält.

Hinsichtlich des Einflusses von Ozonkonzentration und Temperatur sei an dieser Stelle auf die analoge Wiederholung dieser Versuche im Rührkesselreaktor verwiesen (Kap. 7.3.2 und 7.5).

### 7.1.1 Zusammenhang von pH-Wert und Umsatz

In Abbildung 7-4 ist u.a. der pH-Verlauf dreier Versuchsserien gegen den Umsatz aufgetragen. Etwaige Abweichungen der Ozonungsbedingungen von den o.a. "Standardbedingungen" sind in der Abbildungslegende nachzulesen.

Zu Beginn der Versuche lag der pH-Wert im Durchschnitt bei  $6.24 \pm 0.07$  (CuS/H<sub>2</sub>O-Suspension). Die Messung des End-pH-Wertes erfolgt nach Abbruch der Reaktion der im "batch" Betrieb erfolgenden Ozonisierungen. Trotz der z.T. erheblichen Streuung<sup>46</sup> der Meßwerte ist zu erkennen, daß der pH-Wert mit steigendem Umsatz sinkt. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da der pH-Wert in erster Näherung von der sich einstellenden CuSO<sub>4</sub>-Konzentration abhängen sollte, hingegen nicht von den Ozonungsbedingungen.

Werden die pH-Werte für verschiedene Umsatzgrade mit Hilfe des Programms AWASA NT4 [EBERLE, 1996] berechnet, so ergibt sich zwischen diesen und den gemessenen pH-Werten unter der Annahme der ausschließlichen Entstehung von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> eine gute Übereinstimmung. Das Absinken des pH-Wertes wird dabei in erster Linie durch die Hydrolyse des entstehenden CuSO<sub>4</sub> verursacht.

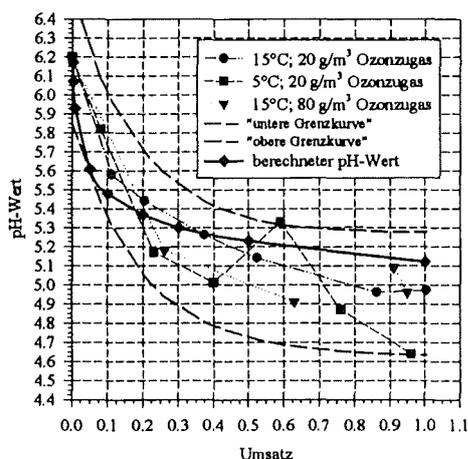


Abbildung 7-4:

pH-Meßwerte verschiedener Versuchsserien. (Die Abweichung von den in Kap. 7.1 angegebenen Ozonungsbedingungen sind in der Legende vermerkt).

Das pH-Intervall zwischen "oberer" und "unterer Grenzkurve", umfaßt den pH-Bereich, in dem die gemessenen pH-Werte streuen.

### 7.1.2 Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

Zu den Versuchen in den Waschflaschenreaktoren kann zusammenfassend festgehalten werden:

<sup>46</sup> Auch wenn vorausgesetzt wird, daß sowohl die pH-Meßeinrichtung als auch die Kalibrierung einwandfrei arbeiteten bzw. durchgeführt wurden, ist eine solche Streuung innerhalb einer Meßserie kaum zu unterdrücken, da

- die pH-Messung bei unterschiedlichen Umsatzgraden und damit in Suspensionen unterschiedlicher Feststoffkonzentration erfolgte,
- schon kleine Verunreinigungen des verwendeten Wassers bzw. der Gefäße zu erheblichen pH-Veränderungen führen.
- es sich um salzarme Lösungen handelt.

1. Die Meßwerte innerhalb einer Versuchsserie streuen teilweise nicht unerheblich. Es sind immer wieder "Ausreißer" — insbesondere bei hohen Umsätzen — zu beobachten. Gerade diese "Ausreißer" deuten darauf hin, daß trotz des zufriedenstellenden Verlaufes des Reproduzierbarkeitstests (s. Tabelle 7-1), der Reaktortyp Waschflasche nicht immer eine (absolute) Konstanz der Betriebsbedingungen gewährleisten kann. Darunter leidet die Vergleichbarkeit der (Meß-)Ergebnisse. Es handelt sich hierbei um ein generelles Problem der absatzweisen Betriebsführung.
2. Um zu quantitativen Aussagen zu kommen, muß eine experimentelle Anordnung gewählt werden, mit der sich gleichmäßigere Betriebsbedingungen erreichen lassen.
3. Durch die "Waschflaschen-Versuche" konnten Hinweise dafür ermittelt werden, daß die Umsetzung von CuS mit Ozon im wäßrigen System stoffübergangskontrolliert verläuft, da sich die Verhältnisse der Zeiten zur Erreichung eines bestimmten Umsatzgrades wie die entsprechenden Einwaagen verhalten (Abbildung 7-1). Aber auch der nahezu lineare Anstieg des Umsatzes (bis ca. 90 % Umsatz), spricht für das Vorliegen einer stofftransportlimitierten Reaktion.
4. Steigende Ozonkonzentrationen bewirken höhere Umsatzraten (Abbildung 7-2).
5. Temperaturen von 5-30°C führen zu keiner signifikanten Änderung der Umsetzungsgeschwindigkeit.
6. Wegen der absatzweisen Betriebsführung ist es möglich, den pH-Wert bei verschiedenen Umsatzgraden zu ermitteln<sup>47</sup>. Berechneter und gemessener pH-Wert stimmen im Rahmen der für salzarme Lösungen erreichbaren Genauigkeit überein (Abbildung 7-4). Der Berechnung wurde dabei die ausschließliche Entstehung von  $\text{SO}_4^{2-}$  zugrundegelegt. Die Bildung stabiler anderer schwefelhaltiger Spezies — insbesondere die von Sulfit, die zu einem signifikant höheren pH-Wert führen müßte — erscheint danach als nicht wahrscheinlich (s. dazu auch Kap. 7.4).
7. Die Art der Versuchsdurchführung gestattet neben der Messung des pH-Wertes auch die Analyse des nicht umgesetzten Feststoffes. Die Möglichkeit zur Charakterisierung der Rückstände erwies sich insbesondere bei der Ozonisierung von PbS (bzw.  $\text{PbSO}_4$ ),  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  und FeS als Vorteil (s. Kap. 8).

Den Vorteilen einer Weiterführung der Versuche im Batch-Reaktor (Punkte 6, 7) standen die ungelösten Schwierigkeiten bei der Schaffung einheitlicher Betriebsbedingungen sowie der enorme Zeitaufwand<sup>48</sup> der diskontinuierlichen Fahrweise entgegen, so daß die weiteren Versuche im Rührkesselreaktor erfolgten.

---

<sup>47</sup> Demgegenüber wurde bei den Versuchen mit dem Rührkessel die Reaktion fast immer bis zur Totaloxidation geführt, wobei es wegen der Reaktordimensionen nicht möglich war, eine pH-Elektrode im Reaktor zu positionieren. Eine diskontinuierlich erfolgende pH-Messung wäre nicht ohne Einfluß auf die Ozonmessung geblieben, darüber hinaus hätte das notwendige Abspülen der Elektrode das Reaktionsvolumen verändert, so daß die pH-Messung während der "Rührkessel-Versuche" unterblieb (s. Kap. 2.1.1.2 und 4.1).

<sup>48</sup> Allein die Umsetzung von 10 mmol CuS (Serie-2 in Abbildung 7-1) erforderte eine Ozonungsdauer von 38 Tagen. Zur Durchführung von nur *neun Versuchsserien* ähnlicher Dauer hätte es einen Zeitraum von ca. 1 Jahr bedurft.

## 7.2 Abschätzung der Stoffübergangsgeschwindigkeiten

Bevor mit den Versuchen im Rührkesselreaktor begonnen wurde, sollte zunächst der geschwindigkeitsbestimmende Teilprozeß eingegrenzt werden. In diesem Zusammenhang galt es, die Größen der Stoffübergangsgeschwindigkeiten Gas-flüssig und flüssig-fest zu ermitteln.

### 7.2.1 Vorversuche: Bestimmung des Zusammenhangs von Extinktion und der Konzentration an gelöstem Ozon

Für einen Teil dieser Versuchsreihe wurde ein spezielles Reaktionsgefäß<sup>49</sup> angefertigt. Es handelte sich dabei um ein temperierbares zylindrisches Glasgefäß mit einem Gesamt-Reaktorvolumen von ca. 350 ml und einem (Innen-)Durchmesser von ca. 74 mm. Das Ozon wird hier über ein einfaches Einleitungsrohr vom Querschnitt 3.1 mm zugeführt, so daß die Gasblasen etwa 1 cm oberhalb des Reaktorbodens in die Versuchslösung eingetragen werden; gerührt wird mit Hilfe eines Magnetrührstabes der Länge 30 mm. Die Besonderheit des Gefäßes besteht in einem an der Reaktoraußenwand angebrachten (mittels Zwei-Wege-Hahns mit Teflonkern verschließbaren) Abgangsstutzen über den eine Probenahme ohne Unterbrechung der Ozonzufuhr und ohne besondere Schutzmaßnahmen möglich ist — im Gegensatz zum Waschflaschen- bzw. Rührkesselreaktor.

#### Versuchsdurchführung<sup>50</sup>:

Der Reaktor wird mit 100 ml Wasser<sup>51</sup> befüllt, das anschließend bei konstanter Temperatur und Ozonzugaskonzentration ozongesättigt wird. Prinzipiell hätte zur Ermittlung des Extinktion-Konzentrations-Zusammenhangs auch die Anreicherung des Wassers mit Ozon genügt; die Sättigung ermöglicht nachträglich aber die Validierung des Verfahrens durch den Vergleich mit Literaturwerten (s.u.).

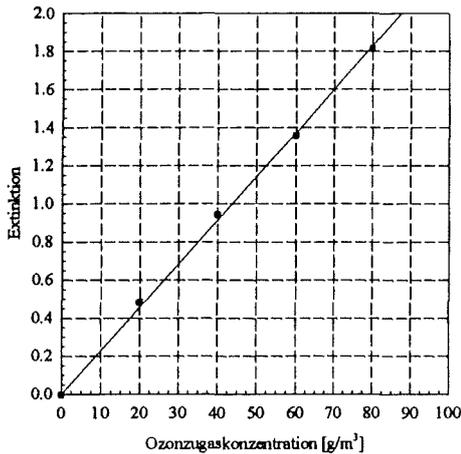
Die zu entnehmenden Proben werden direkt vom Abgangsstutzen in eine mit Teflonstopfen verschließbare (1 cm) Quarzglasküvette überführt. Bei einer Wellenlänge von 254 nm wird sie dann (möglichst rasch) — nach dem Nullabgleich des Gerätes gegen eine (unbehandelte) Wasserprobe — spektralphotometrisch vermessen. Wiederholt man dieses Verfahren für verschiedene Ozonzugaskonzentrationen sowie verschiedene Temperaturen, erhält man folgende Abhängigkeiten:

---

<sup>49</sup> Im folgenden auch als "Reaktor 3" bezeichnet.

<sup>50</sup> Diese Versuche wurden mit Anlage 2 durchgeführt (s. Kap. 7.3).

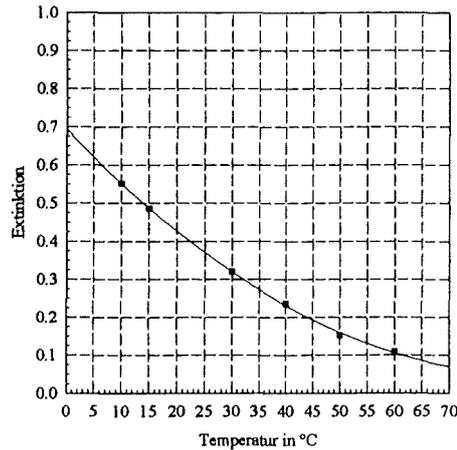
<sup>51</sup> Gilt es nur die Sättigungskonzentration bzw. Extinktion zu betimmen, ist das eingesetzte Wasservolumen eigentlich nicht von Bedeutung.



**Abbildung 7-5:**

Sättigungsextinktionen von Ozon in der Wasserphase bei 15°C und verschiedenen Ozonzugaskonzentrationen; pH-Wert ca. 7.4.

Geradengleichung  $y = m \cdot x + b$ , mit  
 $m = 0.0225 \pm 0.0003 \text{ g/m}^3$ ;  
 $b = 0.02 \pm 0.02 \text{ g/m}^3$ .



**Abbildung 7-6:**

Abhängigkeit der Sättigungsextinktionen von Ozon in der Wasserphase von der Temperatur bei einer Zugaskonzentration von 20 g/m³; pH-Wert ca. 7.4. Als Regressionsfunktion wurde verwendet:  $y = a \cdot \exp(-x/b)$ , mit

$a = 0.76 \pm 0.02 \text{ g/m}^3$        $b = 33 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Man erkennt anhand der Abbildung 7-5, daß die Extinktion in einem Bereich von 0-80 g/m³ linear mit der Zugaskonzentration steigt. Die Güte der Messung weist diese Methode als geeignet aus, um die Ozonkonzentration in wäßriger Phase zu bestimmen.

Aus Abbildung 7-6 geht hervor, daß die Ozonlöslichkeit bei einer Temperaturzunahme von 5°C auf 60°C, ca. um den Faktor 5.5 abnimmt.

Anhand der Extinktionen können noch keine Schlüsse auf den absoluten Gehalt an Ozon in der Wasserphase gezogen werden. Dieser muß mindestens für eine Zugaskonzentration bei einer definierten Temperatur separat bestimmt werden. Dazu wird ozongesättigtes Wasser hergestellt, wovon 70 ml über den Abgangsstutzen entnommen werden; dabei sind die ersten 20 ml als Vorlauf zu verwerfen. Die restlichen 50 ml werden iodometrisch (s. a. Kap. 3.1) auf ihren Ozongehalt hin untersucht. Im Durchschnitt wird bei einer Temperatur von 15°C und einer Zugaskonzentration von ca.  $(20.8 \pm 0.8) \text{ g/m}^3$  in der wäßrigen Phase ein Ozongehalt von  $(6.93 \pm 0.06) \text{ mg/l}$  ermittelt. Daraus resultiert ein Bunsenkoeffizient  $\alpha$  von  $0.33 \pm 0.01$ . Für eine Zugaskonzentration von 20 g/m³ und 15°C liegt der in der Literatur angegebene Wert von  $\alpha$  bei 0.302 [CAPRIO, 1982]. Die zwischen Meßwert und Literaturwert auftretende Diskrepanz liegt somit im Rahmen der diesem Versuch anhaftenden Meßungenauigkeiten (z.B. Schwankungen der Zugaskonzentration!) Die Brauchbarkeit des Verfahrens ist damit verifiziert; für weitere Rechnungen werden die Bunsenkoeffizienten aus der Literatur sowie die ermittelten Zusammenhänge von Ozonkonzentration und Extinktion aus Abbildung 7-5 und Abbildung 7-6 verwendet.

### 7.2.2 Ozonzersetzung

Interessant erscheint im Zusammenhang mit der Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wie der Ozonisierungen der Sulfide überhaupt, auch die Klärung der Frage nach dem Ozonzerfall. Bei einer "schnellen" Spaltung des Ozons kann sowohl die der Probenahme zeitverzögerte photometrische Gehaltsbestimmung gestört sein, als auch ein Einfluß bei den langsam erfolgenden Umsetzungen der Sulfide nicht ausgeschlossen werden.

Aus Literaturdaten geht hervor, daß die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls im Idealfall nur von pH-Wert und Temperatur abhängt. In der Praxis kommen weitere Einflüsse hinzu (z.B. Wandeffekte). Über die Größe der Ozonzerfallsgeschwindigkeit sowie die (Gesamt)-Reaktionsordnung bestehen Uneinigkeit [GUROL, 1982]. Nach HOIGNÉ und STAEHELIN (1982) ist die Ozonzersetzung proportional zu  $[\text{OH}^-]$  und  $[\text{O}_3]$  und es gilt bei (20°C):

$$-\left(\frac{d[\text{O}_3]}{dt}\right)_{\text{pH}} = k_{\text{diss,eff}} \cdot [\text{O}_3] \quad (7-1)$$

mit

$$k_{\text{diss,OH}^-} = \frac{k_{\text{diss,eff}}}{[\text{OH}^-]} = 210 \pm 20 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (7-2)$$

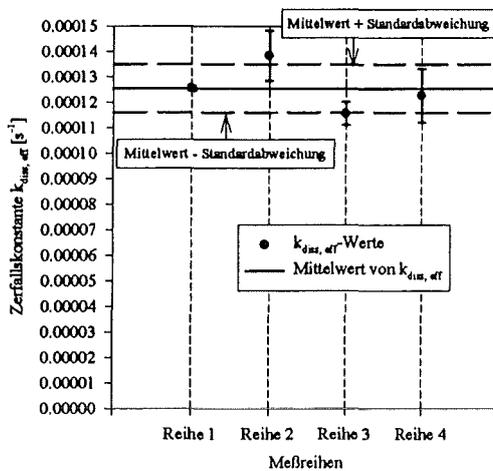
HOIGNÉ und STAEHELIN führten ihre Messungen bei pH-Werten zwischen 8 und 10 durch, weil die Zerfallsgeschwindigkeiten unter pH 8 noch so klein sind, daß sie durch andere Reaktionen wie z.B. Wandeffekte gestört werden, während sie bei  $\text{pH} > 10$  wegen der hohen Geschwindigkeiten nur noch mittels spezieller Meßtechnik verfolgt werden können<sup>52</sup>.

Um die Zersetzungskonstante des Ozons durch eigene Versuche abschätzen zu können, wird Wasser bei 15°C und einer Ozonzugaskonzentration von ca. 16.8 mg/l im "Reaktor 3" (s. Kap. 7.2.1) ozongesättigt. Der pH-Wert wird mittels eines Schliff-pH-Meters zur Vermeidung eines  $\text{CO}_2$ -Eintrages (bei fortlaufender Begasung) gemessen. Der pH-Wert schwankte in dieser Arbeit zwischen 7.1 und 7.6; der Mittelwert aus 60 Einzelbestimmungen betrug 7.4.

Dem ozongesättigten Wasser wird nach Verwerfen von 20 ml Vorlauf über den Abgangsstutzen eine Probe entnommen, die direkt einer verschließbaren 1 cm Quarzglasküvette zugeführt wird. Bei einer Wellenlänge von 254 nm wird der zeitliche Verlauf des Konzentrationsrückgangs des gelösten Ozons in Form der meßbaren Absorptionsabnahme in der Küvette innerhalb eines max. Zeitintervalls von 130 min verfolgt. Es wurden dabei 15 (Meßreihe 1) bzw. 50-60 Meßwerte (Reihen 2-4) aufgenommen. Der aus den 4 Meßreihen gemittelte Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Ozonzersetzung unter den aufgeführten Bedingungen beträgt  $k_{\text{diss,eff}} \approx (1.3 \cdot 10^{-4} \pm 0.1 \cdot 10^{-4}) \text{ s}^{-1}$  (Abbildung 7-7); es wird ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung in bezug auf die Ozonkonzentration ermittelt. Dieser Wert ist etwas größer als der von HOIGNÉ und STAEHELIN (1982) für einen pH von 7.4 und einer Temperatur von 20°C angegebene Wert für  $k_{\text{diss,eff}}$  von  $(5.3 \cdot 10^{-5} \pm 0.5 \cdot 10^{-5}) \text{ s}^{-1}$ . Im Rahmen der von GUROL (1982) angesprochenen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Zerfallskonstante des Ozons in (reinem) Wasser stimmen diese beiden Werte aber ausreichend gut überein (s. Fazit), zumal,

<sup>52</sup> Bei sehr niedrigen pH-Werten (pH ca. 2) kann der Ozonzerfall auch durch  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen initiiert werden. Die Halbwertszeit ist dabei größer als  $2 \cdot 10^5 \text{ s}$ , während der Wert der Geschwindigkeitskonstanten für den Spontanzerfall in diesem pH-Bereich mit  $k_{\text{diss,eff}} < 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  angegeben wird [HOIGNÉ, STAEHELIN, 1982].

wenn berücksichtigt wird, daß die Messung der Ozonzersetzung in Küvetten erfolgte. Dort nämlich liegt ein ungünstiges (Reaktor-)Volumen/Wandverhältnis vor. Von Gefäßwänden aber ist bekannt, daß sie den Ozonerfall fördern (s.o.).



**Abbildung 7-7:**  
Geschwindigkeitskonstante des Ozonerfalls bei 15°C und pH 7.4.

**Fazit:**

Unter den vorgegebenen Versuchs-Bedingungen (15°C, pH = 7.4) verläuft die Zersetzung des Ozons noch so langsam, daß ein (signifikanter) Minderbefund bei der zeitverzögerten photometrischen Gehaltsbestimmung vernachlässigt werden kann. In dem zwischen Probenahmezeitpunkt und Messung liegenden Zeitraum von ca. 1 min, zersetzen sich gemäß der ermittelten Zerfallskonstante  $k_{diss,eff}$  von  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  weniger als 1 % des Ozons. Auch ein Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit von (Kupfer-)Sulfid ist für vergleichbare Versuchsbedingungen (pH < 6, Ozonzug: 16.8 g/m<sup>3</sup>; Temperatur: 15°C) nicht zu erwarten, zumal die Ozonzersetzung in diesem Fall wegen des niedrigeren pH-Wertes noch langsamer erfolgt<sup>53</sup>.

**7.2.3 Ermittlung der Stoffübergangskoeffizienten**

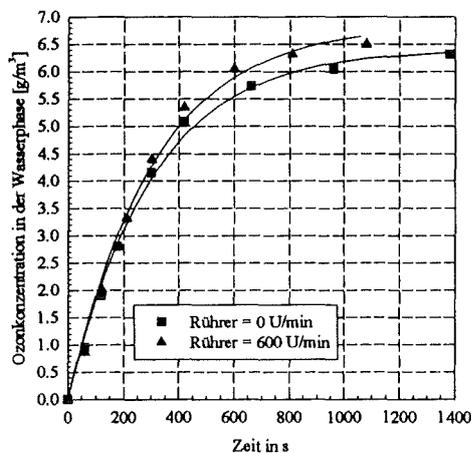
**7.2.3.1 Bestimmung der Gas-flüssig Stoffübergangsgeschwindigkeit im Reaktor 3**

Zur Ermittlung der Stoffübergangsgeschwindigkeit von Ozon aus der Gas- in die Wasserphase im "Reaktor 3", werden 250 ml Wasser in diesem Reaktor bei einem Gasfluß von 20 NI/h mit Ozon angereichert, die Gehaltsbestimmung des Ozons erfolgt photometrisch (Kap. 7.2.1). Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt:

1. Die Ozonanreicherung erfolgt durch Gaseinleitung *ohne Rühren*.  
Hier herrschen die für das gegebene System zur Sättigung ungünstigsten Verhältnisse, weil die kleinste Gas-flüssig-Austauschfläche vorliegt.
2. Die Ozonanreicherung erfolgt durch Gaseinleitung *unter Rühren* mit einer Rührerdrehgeschwindigkeit von 600 U/min.

<sup>53</sup> Bei einem Vergleich des Ozonerfalls in reinem Wasser mit dem in einer 1 mmol/l CuSO<sub>4</sub>-Lösung, wurde kein meßbarer Unterschied festgestellt.

Durch das Rühren wird *eventuell* eine Zerschlagung der Gasblasen erwirkt, wodurch sich die Gas-flüssig-Phasengrenzfläche vergrößert und mit ihr die Stoffübergangsgeschwindigkeit.



**Abbildung 7-8:**

Verlauf der Ozonanreicherung in der Wasserphase in "Reaktor 3" bei folgenden Bedingungen:

Temperatur : 15°C

Ozonzugaskonz. :  $20 \pm 1 \text{ g/m}^3$

Gasfluß : 20 NI/h

Reaktionsvolumen : 250 ml

Regressionsfunktion :  $c = c_0 \cdot \{1 - \exp[-(k_{GL} \cdot F_G) \cdot t]\}$

Bei 0 U/min:  $c_0 = 6.4 \pm 0.1 \text{ g/m}^3$

$$k_{GL} \cdot F_G = (3.3 \cdot 10^{-3} \pm 0.2 \cdot 10^{-3}) \text{ s}^{-1}$$

Bei 600 U/min:  $c_0 = 6.9 \pm 0.2 \text{ g/m}^3$

$$k_{GL} \cdot F_G = (3.3 \cdot 10^{-3} \pm 0.2 \cdot 10^{-3}) \text{ s}^{-1}$$

Aus Abbildung 7-8 ist zu erkennen, daß die Ozonkonzentration in der Wasserphase unter den angegebenen Bedingungen in den ersten 200 s nahezu linear zunimmt, während sie sich nach 20-25 min einem Sättigungswert nähert. Dieser Grenzwert beträgt im Mittel aller Versuche  $(6.7 \pm 0.2) \text{ g/m}^3$  Ozon und liegt wegen der schon in Kap. 7.2.1 dargelegten Gründe leicht über dem aus Literaturdaten zu erwartenden Wert. Mit Hilfe von Regressionsdaten läßt sich unter Zugrundelegung des o.a. Sättigungswertes für das Produkt aus spezifischer Phasengrenzfläche und Stoffübergangskoeffizienten  $F_G \cdot k_{GL}$  (der sog. spezifischen Absorptionsgeschwindigkeit) beim stehenden Rührer ein Mittelwert  $F_{G,0} \cdot k_{GL}$  von  $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  errechnen. Denselben Mittelwert  $F_{G,600} \cdot k_{GL}$  erhält man auch bei einer Rührerdrehzahl von 600 U/min.

**Resümee:**

Mit den vorangegangenen Versuchen ist eine Bestimmung der spez. Absorptionsgeschwindigkeit von Ozon in Wasser für den sog. "Reaktor 3" (Kap. 7.2.1) möglich. Von dieser muß systembedingt angenommen werden, daß sie kleiner als jene im Rührkesselreaktor ist, da die Zuführung des Gases im "Reaktor 3", bei weniger intensivem Rühren unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen mittels eines Einleitungsrohres größeren Durchmessers erfolgt (was größere, aber weniger Gasblasen zur Folge hat), als bei den Sulfid-Umsetzungen im Rührkessel.

Daß hier die spez. Absorptionsgeschwindigkeit in gerührtem bzw. ungerührtem System von gleicher Größe ist, kann auf die geringe Effizienz des verwendeten Magnetührstabes hinsichtlich

1. der Erhöhung der Turbulenz um die Blasen sowie,
2. seiner Fähigkeit zur Blasenzerschlagung zurückgeführt werden.

Das ist insofern nicht verwunderlich, da die Gaszuführung hier oberhalb des Rührers erfolgt (s. Kap.7.2.1). Die Blasen steigen hier in einer Rotationsbewegung nach oben zur Flüssigkeitsoberfläche auf. Im Rührkesselreaktor dagegen wird das Gas unterhalb des Propeller-

rührers zugeführt (s. Abbildung 2-3); ab Rührerdrehzahlen von > 400 U/min ist dort eine Zerschlagung der Blasen zu beobachten.

Eine Übertragung der in "Reaktor 3" gemessenen spez. Absorptionsgeschwindigkeit auf die Verhältnisse im Rührkessel ist denkbar, wenn vorausgesetzt wird, daß der Stoffübergangskoeffizient  $k_{GL}$  unverändert bleibt, während sich die Phasengrenzflächen  $F_G$  wegen der Unterschiedlichkeit der Einleitrohre sowie der Strömungsverhältnisse unterscheiden; es gilt also  $F_G$  abzuschätzen.

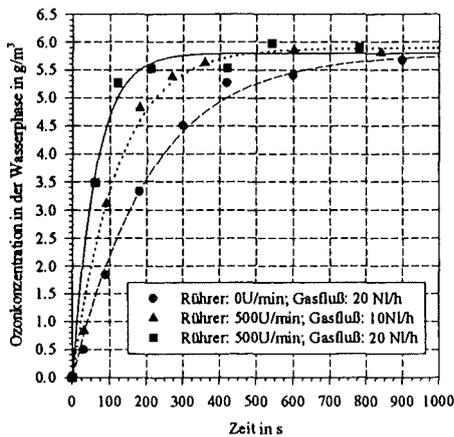
Da sich die spezifische Phasengrenzfläche  $F_G$  aus der (Gesamt-)Anzahl der Blasen sowie der Oberfläche einer einzelnen Blase ergibt, gilt für das Verhältnis der Gas-flüssig Grenzflächen in Rührkessel- bzw. "Reaktor 3":

$$\frac{F_G(\text{Rührkessel})}{F_G(\text{Reaktor 3})} = \frac{\text{Blasenanzahl}_{\text{Rührkessel}} \cdot \text{Einzelblasenoberfläche}_{\text{Rührkessel}}}{\text{Blasenanzahl}_{\text{Reaktor 3}} \cdot \text{Einzelblasenoberfläche}_{\text{Reaktor 3}}} \quad (7-3)$$

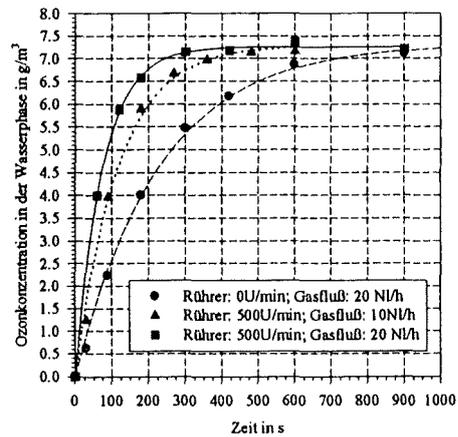
Zur Abschätzung der Grenzflächen  $F_G$  wäre also die Kenntnis der Blasenzahl- und Blasenoberflächenverhältnisse in den beiden Reaktoren erforderlich, bei deren experimentellen Bestimmung erhebliche Probleme auftreten können [ULLMANN, Band 1, 1981, S.234]. Daher soll die spez. Absorptionsgeschwindigkeit direkt im Rührkessel bestimmt werden.

### 7.2.3.2 Ermittlung der spez. Stoffübergangsgeschwindigkeit im Rührkesselreaktor

Die Bestimmung der Gas-flüssig-Stoffübergangsgeschwindigkeit im Rührkessel ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Probenahme erfolgt wie in Kap. 4.1 beschrieben, jedoch nun bei ununterbrochener Gaszufuhr, so daß wegen der Toxizität des ausströmenden Ozons geeignete Schutzmaßnahmen zu treffen sind! Der Ozongehalt, der dem Reaktor mittels Spritze entnommenen Probe, wird gemäß Kap.7.2.1 bestimmt.



**Abbildung 7-9:**  
Verlauf der Ozonanreicherung in der Wasserphase im Rührkessel bei einer Zugaskonzentration von  $20 \pm 0.2 \text{ g/m}^3$  und  $T = 15^\circ\text{C}$



**Abbildung 7-10:**  
Verlauf der Ozonanreicherung in der Wasserphase im Rührkessel bei einer Zugaskonzentration von  $25 \pm 0.2 \text{ g/m}^3$  und  $T = 15^\circ\text{C}$

Die Zugaskonzentration variierte während dieser Versuche nicht so stark wie bei den analogen Versuchen mit "Reaktor 3" (Kap.7.2.3.1)<sup>54</sup>. Die gemessenen Ozongehalte in der Wasserphase erreichen für die Zugaskonzentrationen von 20 bzw. 25 g/m<sup>3</sup> nahezu die in der Literatur angegebenen Werte von 6.04 g/m<sup>3</sup> bzw. 7.55 g/m<sup>3</sup> (Tabelle 7-2). Bei der Berechnung des Produktes  $k_{GL} \cdot F_G$  wird wie zuvor die Regressionsfunktion  $c = c_0 \cdot \{1 - \exp[-(k_{GL} \cdot F_G) \cdot t]\}$  zugrundegelegt.

**Tabelle 7-2:** Vergleich der spez. Absorptionsgeschwindigkeiten im Rührkessel bei verschiedenen Zugaskonzentrationen

	Zugas-Konzentration: 20 g/m <sup>3</sup>		
Rührer [U/min]	0	500	500
Gasfluß [NI/h]	20	20	10
Sättigungskonz. $c_0$ [g/m <sup>3</sup> ]	$5.8 \pm 0.1$	$5.80 \pm 0.02$	$5.89 \pm 0.1$
$k_{GL} \cdot F_G \cdot 10^2$ [s <sup>-1</sup> ]	$0.48 \pm 0.03$	$1.7 \pm 0.1$	$0.84 \pm 0.06$
	Zugas-Konzentration: 25 g/m <sup>3</sup>		
Rührer [U/min]	0	500	500
Gasfluß [NI/h]	20	20	10
Sättigungskonz. $c_0$ [g/m <sup>3</sup> ]	$7.32 \pm 0.07$	$7.27 \pm 0.03$	$7.30 \pm 0.1$
$k_{GL} \cdot F_G \cdot 10^2$ [s <sup>-1</sup> ]	$0.44 \pm 0.02$	$1.34 \pm 0.03$	$0.86 \pm 0.05$

Von der spez. Gasabsorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$ , der spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  und dem relativen Gasgehalt  $\epsilon$  ist bekannt, daß sie abgesehen von den physikalischen Eigenschaften der fluiden Phasen und der Reaktorgeometrie, vom Gasfluß und der Rührerdrehzahl  $n$  abhängen. Bei niedrigen Drehzahlen bei denen der Rührer noch unwirksam ist, steigen die drei Größen nur mit dem Gasfluß an. Bei Drehzahlen  $n > n_0$  ist der Einfluß des Gasvolumenstromes noch vorhanden, jedoch nehmen die drei Größen stark mit der Drehzahl zu, weil sich die Blasengröße unter dem Einfluß des Rührers verringert. Bei sehr hohen Drehzahlen sinkt die Phasengrenzfläche  $F_G$  mit zunehmendem Gasfluß wegen des Überflutungseffektes des Rührers wieder ab [ULLMANN, Band 3, 1981].

Diese Aussagen können durch die Ergebnisse aus eigenen Untersuchungen z.T. bestätigt werden. Wie aus Tabelle 7-2 hervorgeht, steigt die spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  mit zunehmendem Gasfluß und steigender Rührerdrehzahl an. Wie erwartet, liegen die Werte  $k_{GL} \cdot F_G$  im Rührkessel über jenen, die in "Reaktor 3" ermittelt wurden. So ist beispielsweise die höhere Absorptionsgeschwindigkeit im Rührkessel im Vergleich zu "Reaktor 3" bei stehendem Rührer und gleichem Gasfluß darauf zurückzuführen, daß das Gaseinleitungsrohr des Rührkessels einen kleineren Durchmesser hat.

<sup>54</sup> Bei diesen Versuchen wurde mit Anlage 1 gearbeitet (s. Kap. 7.3).

### 7.2.3.3 Theoretische Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten $k_{GL}$ sowie Bestimmung der Phasengrenzfläche $F_G$

Für Gasblasen die in einer Flüssigkeit frei und ungehindert zu deren Oberfläche aufsteigen können, existieren mehrere Kennzahl-Beziehungen für den Stoffübergang Gas-flüssig, von denen hier zwei erwähnt werden. Hieraus ist eine Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten  $k_{GL}$  möglich.

Nach HIGBIE (1935) gilt für den Stoffübergang ausgedrückt in Form der Sherwood-Kennzahl:

$$Sh_{GL} = 1.13 \cdot Re_{GL}^{0.5} \cdot Sc_{GL}^{0.5} \quad (7-4)$$

Sherwood  $Sh_{GL}$ -, Reynolds  $Re_{GL}$ - und Schmidt  $Sc_{GL}$ -Kennzahl sind ihrerseits gegeben durch:

$$Sh_{GL} = \frac{k_{GL} \cdot d_B}{D} \quad (7-5)$$

$$Re_{GL} = \frac{u_{GL} \cdot d_B}{\nu_1} \quad (7-6)$$

$$Sc_{GL} = \frac{\nu_1}{D} \quad (7-7)$$

Darin bedeuten:

- $\nu_1$  : kinematische Viskosität [ $m^2/s$ ]<sup>55</sup>
- $u_{GL}$  : Relativgeschwindigkeit von Feststoff zu flüssiger Phase [m/s]
- $k_{GL}$  : Stoffübergangskoeffizient flüssig-fest [m/s]
- $D$  : Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]
- $d_B$  : Gasblasendurchmesser [m]

Der Stoffübergangskoeffizient  $k_{GL}$  ist abschätzbar mit (s. HIGBIE, 1935):

$$k_{GL} = 1.13 \cdot \sqrt{\frac{D}{t_c}}, \quad (7-8)$$

wobei  $t_c$  die Kontaktzeit von Gas und Flüssigkeit ist, für die gilt:

$$t_c = \frac{d_B}{U}, \quad (7-9)$$

mit  $U$  als Aufströmgeschwindigkeit der Blasen.

Neben den von HIGBIE entwickelten Beziehungen, die streng nur für einzelne, freie Gasblasen mit einem Durchmesser  $d_B > 2.5$  mm gelten, sei an dieser Stelle auch auf eine von HUGMARK (1969) aufgestellte, universeller einsetzbare Gleichung hingewiesen. Hier gilt für den Stoffübergang ausgedrückt in Form der Sherwood-Kennzahl:

$$Sh_{GL} = 2 + a_1 \cdot \left[ Re_{GL}^{0.484} \cdot Sc_{GL}^{0.34} \cdot \left( \frac{d_B \cdot g^{0.33}}{D^{0.66}} \right)^{0.072} \right]^b \quad (7-10)$$

<sup>55</sup> Der Wert der kinematischen Viskosität des Wassers beträgt bei 15°C  $\nu_1 = 1.16 \cdot 10^{-6} m^2/s$  [LIDE, 1995], der der Diffusionskonstante des Ozons in Wasser  $D = 1.06 \cdot 10^{-9} m^2/s$  [MATROZOV, 1976].

Für die Parameter  $a_1$  und  $b$  gelten folgende Zahlenwerte:

$$b = 1.61$$

$$a_1 = 0.061 \text{ für separate Blasen}$$

$$a_1 = 0.0187 \text{ für Blasen-\"Agglomerate\"}$$

$$g = \text{Erdbeschleunigung } 9.81 \text{ m/s}^2.$$

### **Bestimmung von Blasenanzahl und Blasenaufströmgeschwindigkeit:**

Um den Gas-flüssig Stoffübergangskoeffizienten  $k_{GL}$  nach den HIGBIE'schen Überlegungen abschätzen zu können, müssen Gasblasendurchmesser und Aufströmgeschwindigkeit gemessen werden. Dazu wurden zunächst photographische Aufnahmen des bei einem Gasfluß von 20 NI/h und stehendem Rührer begasten Rührkessels, der mit 150 ml Wasser befüllt war, ausgewertet. In diesem Zustand ist die Blasenanzahl minimal, der Blasendurchmesser maximal. Die Bestimmung dieser beiden Größen ist in diesem Zustand noch am genauesten möglich; außerdem sind die Blasen annähernd von kugelförmiger Gestalt. Die Auswertung ergab für das Beobachtungsfeld (Rührkessel) im zeitlichen Mittel eine Blasenanzahl von  $N = 4$  sowie einen Blasendurchmesser von  $d_B = 9 \text{ mm}$ . Aus diesen experimentellen Daten kann die spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  abgeleitet werden. Sie beträgt für den stehenden Rührer  $F_G \approx 6.8 \text{ m}^{-1}$ .

Die Bestimmung der spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  für den bewegten Rührer gestaltete sich schwierig, da wegen der beginnenden Blasenerschlagung durch den sich drehenden Rührer, nur noch eine stark fehlerbehaftet auswertbare Blasengrößenverteilung erhalten wurde. Für Rührerdrehzahlen  $> 400 \text{ U/min}$  ist eine Bestimmung von Blasenanzahl und -durchmesser durch Auswertung photographischer Aufnahmen (nahezu) unmöglich. (Zur Veränderung der spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  bei kleinerem Blasendurchmesser, aber konstantem relativen Gasgehalt  $\epsilon$ , s.u. Tabelle 7-3; zu den Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Blasendurchmessers s. ULLMANN, Band 1, 1981, S.234).

Die Ermittlung der Aufströmgeschwindigkeit  $U$  war mit den zur Verfügung stehenden Meßmethoden im Rührkessel nicht möglich. Um die Aufströmgeschwindigkeit  $U$  der Blasen im Rührkessel abschätzen zu können, wurde die Zeit ermittelt, die die Gasblasen zum Durchströmen einer 40 cm hohen Wassersäule benötigten. (Verwendung des gleichen Einleitrohres wie für die Versuche im Rührkessel, Gasfluß 20 NI/h). Unter Annahme einer gleichmäßigen Bewegung, Vernachlässigung des gegenüber dem Rührkessel veränderten hydrostatischen Drucks und einem Blasendurchmesser von etwa 9 mm, kann die in diesen Versuchen bestimmte Aufströmgeschwindigkeit  $U$  auf die Verhältnisse im Rührkessel übertragen werden. Sie liegt bei  $U \cong 0.5 \text{ m/s}$ .

Nun kann unter Anwendung der Gleichungen (7-8) und (7-9) der Blasendurchmesser  $d_B$  mit der Aufströmgeschwindigkeit  $U$  korreliert werden, wobei der größte Blasendurchmesser mit der größten Aufströmgeschwindigkeit korreliert, da große Blasen schneller an die Flüssigkeitsoberfläche streben als kleine. Wird vorausgesetzt, daß  $k_{GL}$  und  $D$  konstant sind, muß dies auch für die Kontaktzeit  $t_C$  gelten (s. Gleichung (7-8)).

In Tabelle 7-3 wird gezeigt, wie sich *ausgehend von experimentell bestimmten Daten* bei stehendem Rührer [ $d_B(\text{max}) = 9 \text{ mm}$ ,  $U(\text{max}) = 0.5 \text{ m/s}$ , Blasenanzahl  $N = 4$ ], für verschiedene Blasendurchmesser  $d_B$ , die spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  und letzten Endes die spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  ändern.

Für die Berechnung der weiteren Daten aus Tabelle 7-3 wird festgelegt, daß für den *stehenden* Rührer gelten soll:

$$F_G \text{ (experimentell)} = F_G \text{ ("theoretisch").}$$

Man erkennt anhand der Werte der Tabelle 7-3, daß sich unter diesen Randbedingungen die Aufströmgeschwindigkeit  $U$  proportional und die spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  bzw. die spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  umgekehrt proportional zum Blasendurchmesser verhalten. D.h., daß eine Verkleinerung des Blasendurchmessers um den Faktor 10 — beispielsweise verursacht durch Blasenerschlagung bei höheren Rührerdrehzahlen — eine Vergrößerung der spez. Absorptionsgeschwindigkeit um den selben Faktor zur Folge hätte.

**Tabelle 7-3:** Berechnung von Phasengrenzfläche  $F_G$  und spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  bei verschiedenen Blasendurchmessern  $d_B$  bzw. Aufströmgeschwindigkeiten  $U$  sowie konstantem relativem Gasgehalt  $\varepsilon$  im Rührkesselreaktor, gemäß dem Modell von HIGBIE ausgehend von

einer Kontaktzeit  $t_C = \text{konstant} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ s}$   
 einem Stoffübergangskoeffizient  $k_{GL} = \text{konstant} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .  
*exp.* bestimmten Phasengrenzfläche  $F_G = 6.8 \text{ m}^{-1}$  (für  $d_B = 9 \text{ mm}$ ,  $U = 0.5 \text{ m/s}$ )

Durchmesser der Blasen $d_B$ [mm]	Aufströmgeschwindigkeit $U$ [m/s]	spez. Phasengrenzfläche $F_G$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	spez. Absorptionsgeschwindigkeit $k_{GL} \cdot F_G \cdot 10^2$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
9.0	0.50	6.8	0.19
4.5	0.25	14	0.37
3.0	0.17	20	0.56
2.3	0.13	27	0.74
1.8	0.10	34	0.93
1.5	0.083	41	1.1
1.3	0.071	48	1.3
1.1	0.063	54	1.5
1.0	0.056	61	1.7
0.90	0.050	68	1.9

**Diskussion:**

Die in Tabelle 7-3 berechneten Daten basieren auf der Annahme, daß kugelförmige Gasblasen und eine monoforme Radienverteilung vorliegen. Das ist sicherlich eine Vereinfachung. Auch bei der Bestimmung der Aufströmgeschwindigkeit  $U$  wurden einige Vereinfachungen gemacht. (Z.B. Übertragung der mittels einer 40 cm hohen Blasensäule erhaltenen Meßergebnisse auf die Verhältnisse im Rührkessel). Auf die Berechnung des möglichen Gesamtfehlers der daraus abgeleiteten Werte von  $k_{GL}$ ,  $F_G$  sowie  $k_{GL} \cdot F_G$  wird an dieser Stelle verzichtet. Das erscheint gerechtfertigt, da keiner der berechneten Werte, sondern lediglich der aus experimentellen Daten ermittelte Wert von  $F_G = 6.8 \text{ m}^{-1}$  im folgenden zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten  $k_{GL}$  verwendet wird. Die Unsicherheit des Wertes  $F_G$ , hängt dabei ab von der Güte mit der die Blasenanzahl pro Zeiteinheit  $N$  und der Blasendurchmesser  $d_B$  für den stehenden Rührer bestimmt werden konnten, sowie vom Zutreffen der Annahme, daß es sich um kugelförmige Blasen handelt.

**Fazit:**

Die Untersuchungen ergaben für die spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  einen Wert von  $6.8 \text{ m}^{-1}$ . Er wurde aus den bei stehendem Rührer noch am sichersten bestimmbarsten Werten von  $U$  ( $= 0.5 \text{ m/s}$ ),  $d_B$  ( $= 9 \text{ mm}$ ) und der Blasenanzahl ( $N = 4$ ) ermittelt.

Gemäß dem HIGBIE'schen Modell kann daraus für die spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  ein Wert von  $\cong 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und ein Stoffübergangskoeffizient  $k_{GL}$  von  $\cong 3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$  berechnet werden (Tabelle 7-3).

Die Werte der in dieser Arbeit angegebenen Stoffübergangskoeffizienten  $k_{GL}$  basieren zum einen auf experimentell ermittelten Daten der Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$ , zum anderen auf dem Wert der hier bestimmten Phasengrenzfläche  $F_G$ . Da die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  recht genau möglich ist, wird die Güte des Wertes des Stoffübergangskoeffizienten  $k_{GL}$  in erster Linie von der Güte der Bestimmung der spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  abhängen. Deren statistische Sicherheit wurde hier nicht berechnet. Daher soll für die in den folgenden Kapiteln berechneten Werte von  $k_{GL}$  auch kein "Fehler" angegeben werden.

**Alternatives Verfahren zur Abschätzung der Absorptionsgeschwindigkeit:**

Andere Ansätze zur Abschätzung der spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  gehen von der spez. Rührerleistung  $P$  aus [VAN'T RIET, 1979]<sup>56</sup>. Im turbulenten Strömungsbereich gilt nach REITH (1968):

$$P \propto n^3 \cdot d^2 \tag{7-11}$$

$n$ : Rührerdrehzahl

$d$ : Rührerdurchmesser

Bei Drehzahlen  $n > n_0$  (wobei  $n_0$  die minimale Drehzahl ist, um das Gas zu dispergieren) sinkt die spez. Rührerleistung mit steigendem Volumenstrom wegen der geringer werdenden Dichte der Gas-flüssig-Dispersion langsam ab, bis bei einem maximalen Gasfluß der Rührer überflutet, d.h. vom Gas umspült wird, das dann unverteilt zur Flüssigkeitsoberfläche aufsteigt.

Zur Abschätzung der spez. Absorptionsgeschwindigkeit gibt es schließlich mehrere Ansätze. Für Scheibenrührer beispielsweise gilt:

---

nach DIERENDONCK (1968, 1972)	$k_{GL} \cdot F_G \propto (n - n_0) \cdot d$	(7-12)
-------------------------------	--	--------

---

nach JOHN (1971) und REITH (1968), wobei für $m$ nach VALENTIN (1967) gilt:	$k_{GL} \cdot F_G \propto P^m$ ; $0.4 < m < 1$	(7-13)
--	---	--------

Zur Bestimmung der spez. Rührerleistung wurden Drehmomentmessungen bei verschiedenen Rührerdrehzahlen in Luft, in Wasser sowie im begasten Rührkessel durchgeführt. Die Messungen lieferten Werte, die aufgrund ihrer Streuung nicht auswertbar waren. Es ist anzunehmen, daß der Hauptwiderstand für das Drehmoment im Antriebsmechanismus des zur Verfügung stehenden starken Rührmotors zu suchen ist. Dieser Widerstand war während der Messungen nicht (exakt) kompensierbar. Aus diesem Grund konnte diese Möglichkeit zur Abschätzung der spez. Phasengrenze nicht genutzt werden.

---

<sup>56</sup> Die spez. Rührerleistung  $P$  ist die auf das unbegaste Flüssigkeitsvolumen  $\varepsilon \cdot V_R$  bezogene Rührerleistung.

**7.2.3.4 Vergleich von theoretischem und gemessenem Gas-flüssig Stoffübergangskoeffizienten  $k_{GL}$  bei stehendem Rührer**

Die durchschnittliche, *gemessene* Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  des Ozons bei einer Rührerdrehzahl von 0 und einem Gasfluß von 20 NI/h beträgt  $(4.6 \cdot 10^{-3} \pm 0.4 \cdot 10^{-3}) \text{ s}^{-1}$  (Tabelle 7-2, Kap. 7.2.3.2). Die *theoretische Abschätzung* ergab für diese Bedingungen einen Wert für  $k_{GL} \cdot F_G$  von etwa  $2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  (s. Tabelle 7-3).

In diesem Zustand (stehender Rührer!) ist die Zahl der Blasen, deren Größe — und damit die spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  — durch photographische Aufnahmen noch am genauesten bestimmbar (s. Kap. 7.2.3.3).  $F_G$  beträgt in diesem Fall  $6.8 \text{ m}^{-1}$ . Mit Hilfe dieses Wertes und der experimentell bestimmten Absorptionsgeschwindigkeit ergibt sich damit für den Stoffübergangskoeffizient  $k_{GL}$  ein Wert von etwa  $7 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ . Dieselbe Rechnung auf Grundlage des theoretisch abgeschätzten Wertes für  $k_{GL} \cdot F_G$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ ) führt zu einem Stoffübergangskoeffizient  $k_{GL}$  von ca.  $3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ .

Der Vergleich der gemessenen Werte mit jenen, die nach einer Abschätzung gemäß dieses Modells erhalten wurden, liefert eine (recht) gute Übereinstimmung. Damit erscheint für den vorliegenden Reaktortyp eine Abschätzung kinetischer Daten gemäß des Modells von HIGBIE als gerechtfertigt. Bei dieser Bewertung gilt es zu berücksichtigen, welche Unsicherheiten bzw. Vereinfachungen bei der Abschätzung der "theoretischen" Werte zugrundegelegt wurden. Schon allein wegen dieser Unsicherheiten wurde bei der weiteren Betrachtung auf die experimentellen Daten zurückgegriffen. Außerdem sollte an dieser Stelle in Erinnerung gerufen werden, daß die Abschätzung nach HIGBIE auf vereinfachenden Annahmen beruht und ("streng") nur für freie, unabhängige Blasen mit einem Durchmesser  $d_B > 2.5 \text{ mm}$  gilt<sup>57, 58</sup>.

In Tabelle 7-4 sind die charakteristischen, experimentellen bzw. theoretisch abgeschätzten Werte des Gas-flüssig Stoffübergangs, die sich im Fall des stehenden Rührers ergaben, zusammengefaßt.

**Tabelle 7-4:** Vergleich von experimentell bestimmten und theoretisch abgeschätzten Werten für den Stoffübergangskoeffizienten  $k_{GL}$ , der Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  bei übereinstimmenden Phasengrenzflächen  $F_G$  unter folgenden Bedingungen:

Aufströmgeschwindigkeit der Blasen : 0,5 m/s;  
 Durchmesser der Gasblasen : 9 mm; Gasfluß : 20 NI/h  
 Rührerdrehgeschwindigkeit : 0; Temperatur : 15°C

experimentell bestimmte Werte für			theoretisch abgeschätzte Werte für		
$k_{GL} \cdot F_G [\text{s}^{-1}]$	$F_G [\text{m}^{-1}]$ <sup>59</sup>	$k_{GL} [\text{m/s}]$	$k_{GL} \cdot F_G [\text{s}^{-1}]$	$F_G [\text{m}^{-1}]$	$k_{GL} [\text{m/s}]$
$4.6 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	6.8	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	6.8	$3 \cdot 10^{-4}$

<sup>57</sup> Daß bei der Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten auch die Wahl des zugrundegelegten Modells von entscheidender Bedeutung ist, zeigen ROUSTAN und MALLEVIALLE (1982) in ihrem Vergleich der Modelle von HIGBIE bzw. HUGMARK.

<sup>58</sup> Nach MAJUMDAR (1976) liegt der Wert des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten  $k_{GL}$  bei  $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ .

<sup>59</sup> Die spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  ist nicht direkt experimentell bestimmt worden, sondern ergibt sich durch Auswertung photographischer Aufnahmen aus Blasenanzahl und -größe. Nach Voraussetzung soll die "theoretische" spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  bei einer Rührerdrehzahl von 0 mit der "experimentellen" übereinstimmen.

### 7.2.3.5 Theoretische Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten flüssig-fest $k_{LS}$

Für den Stoffübergang an Einzelteilchen kann aus theoretischen Überlegungen eine zum Gasflüssig Stoffübergang analoge Kennzahl-Beziehung abgeleitet werden (s. Gleichung (7-4) und (7-10)). Für den Übergang flüssig-fest gelten für Sherwood  $Sh_{LS}$ -, Reynolds  $Re_{LS}$ - und Schmidt  $Sc_{LS}$ -Kennzahl nachstehende Gleichungen:

$$Sh_{LS} = 2 + C \cdot Re_{LS}^{0.5} \cdot Sc_{LS}^{0.33} \quad (7-14)$$

$$Sh_{LS} = \frac{k_{LS} \cdot d_s}{D}; \quad \text{Sherwood-Kennzahl} \quad (7-15)$$

$$Sc_{LS} = \frac{\nu_1}{D}; \quad \text{Schmidt-Kennzahl und} \quad (7-16)$$

$$Re_{LS} = \frac{u_{LS} \cdot d_s}{\nu_1}; \quad \text{Reynolds-Kennzahl.} \quad (7-17)$$

Für kleine Teilchen ist zwischen Feststoff und Flüssigkeit nur eine geringe Relativgeschwindigkeit  $u_{LS}$  zu erwarten. Im Extremfall bewegen sich die Teilchen mit derselben Geschwindigkeit wie die Flüssigkeit — für  $u_{LS}$  bzw.  $Re_{LS}$  gilt dann:  $u_{LS} = Re_{LS} = 0$  (s. Gleichung (7-17)), so daß der zweite Summand der Gleichung (7-14) entfällt. Damit beträgt die minimale Sherwood-Zahl für den Stoffübergang  $Sh_{LS} = 2$ . In Kombination mit Gleichung (7-15) ergibt sich für den minimalen Stoffübergangskoeffizienten flüssig-fest  $k_{LS}$ :

$$k_{LS} = \frac{2 \cdot D}{d_s} \quad (7-18)$$

Für die spezifische flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit erhält man

$$(k_{LS} \cdot F_s) = \frac{12 \cdot m_{konz} \cdot D}{\rho_s \cdot d_s^2}, \quad (7-19)$$

da für die spezifische Austauschfläche  $F_s$  kugelförmiger Partikel gilt [ULLMANN, Band 3, 1981]:

$$F_s = \frac{6 \cdot m_{konz}}{\rho_s \cdot d_s} \quad (7-20)$$

mit

- $\nu_1$  : kinematische Viskosität [ $m^2/s$ ]
- $u_{LS}$  : Relativgeschwindigkeit von Feststoff zu flüssiger Phase [ $m/s$ ]
- $k_{LS}$  : Stoffübergangskoeffizient flüssig-fest [ $m/s$ ]
- $m_{konz}$  : Feststoffkonzentration [ $kg/m^3$ ]
- $D$  : Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]
- $\rho_s$  : Dichte des Feststoffs [ $kg/m^3$ ]
- $d_s$  : Partikeldurchmesser [ $m$ ].

Die Güte der Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten  $k_{LS}$ , hängt in entscheidendem Maße von der Richtigkeit des zugrundegelegten Teilchendurchmessers  $d_s$  ab<sup>60</sup>. An dieser Stelle

<sup>60</sup> Die Unsicherheit des Wertes der Diffusionsgeschwindigkeitskonstante wird hier vernachlässigt.

sei daher nochmals auf die in Kap. 5.1 diskutierten Diskrepanzen hingewiesen, die bei der Bestimmung der Partikelgröße zwischen Siebanalyse, rasterelektronischen Aufnahmen sowie BET-Messungen der Sulfide auftraten. Während der aus der BET-Messung errechenbare Radius bei ca. 1.3  $\mu\text{m}$  lag, deuteten die anderen Analyseverfahren auf einen Radius von  $> 5 \mu\text{m}$  hin. Für diese Diskrepanzen wurde im wesentlichen die Substrukturierung der Teilchen verantwortlich gemacht, die durch die REM-Aufnahmen belegbar war. Wird nun angenommen, daß die BET-Oberfläche und die flüssig-fest Phasengrenzfläche  $F_S$  von gleicher Größe sind, dann kann der "BET-Radius" von etwa 1.3  $\mu\text{m}$  für die Abschätzung der Stoffübergangskoeffizient  $k_{LS}$  herangezogen werden. Wird, wie in Kap. 6.2.3 davon ausgegangen, daß die Bestimmung des "BET-Partikelradius" mit der Genauigkeit erfolgt, mit der die "BET-Isothermendaten" gemessen wurden, dann läge die Unsicherheit des Wertes von  $d_S$  bei  $\pm 3 \%$ . Werden Unsicherheiten bei der Bestimmung von  $m_{\text{konz}}$  und  $\rho_S$  vernachlässigt, dann folgte daraus unter Einbeziehung der Gleichung (7-18), daß der Wert des Stoffübergangskoeffizienten  $k_{LS}$  auf  $\pm 3 \%$  und aus Gleichung (7-19), daß die spez. Stoffübergangsgeschwindigkeit  $k_{LS} \cdot F_S$  auf  $\pm 5 \%$  abgeschätzt werden könnten.

Zur Verdeutlichung des Einflusses des Partikelradius auf die charakteristischen Größen des flüssig-fest Stoffübergangs sind in Tabelle 7-5 exemplarisch die Differenzen, die sich für zwei verschiedene Durchmesser — dem "BET-Durchmesser" sowie einem größeren Vergleichsdurchmesser — für  $F_{S,0}$ ,  $k_{LS,0}$  und  $k_{LS,0} \cdot F_{S,0}$  gezeigt. (Der Grund für die Wahl eines Vergleichsdurchmessers von 20  $\mu\text{m}$  wird in Kap. 7.2.3.6 erläutert). Bei dem betrachteten Unterschied sinkt die spez. Stoffübergangsgeschwindigkeit quadratisch mit abnehmendem Durchmesser.

**Tabelle 7-5:** Vergleich theoretisch abgeschätzter Werte von Phasengrenzfläche  $F_{S,0}$  und Stoffübergangskoeffizienten<sup>61</sup>  $k_{LS,0}$  für zwei verschiedene Partikeldurchmesser und einer Feststoffkonzentration von  $m_{\text{konz},0} = 1.6 \text{ kg/m}^3$  ( $T = 15^\circ\text{C}$ ).

Werte für $d_S = 2.56 \mu\text{m}$			Werte für $d_S = 20 \mu\text{m}$		
$k_{LS,0} \cdot F_{S,0} [\text{s}^{-1}]$	$F_{S,0} [\text{m}^{-1}]$	$k_{LS,0} [\text{m/s}]$	$k_{LS,0} \cdot F_{S,0} [\text{s}^{-1}]$	$F_{S,0} [\text{m}^{-1}]$	$k_{LS,0} [\text{m/s}]$
$0.67 \pm 0.03$	$840 \pm 25$	$8.3 \cdot 10^{-4} \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$104 \pm 3$	$1.1 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-6}$

### 7.2.3.6 Zusammenfassung und Diskussion

In Tabelle 7-6 (s.u.) sind die bisher experimentell ermittelten bzw. daraus ableitbaren kinetischen Daten für den Stoffübergang (Gas-flüssig und flüssig-fest) des Ozons in wäßriger Suspension im Rührkessel zusammengefaßt. Bei der Angabe der spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  von  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  handelt es sich um den Durchschnittswert aus Tabelle 7-2 (Kap. 7.2.3.2) entsprechend der in Tabelle 7-6 aufgeführten Versuchsbedingungen. Aus diesem Wert kann bei Kenntnis von  $k_{GL}$  (s. Tabelle 7-4) die spez. Phasengrenzfläche  $F_G$  für eine Rührerdrehzahl von 500 U/min berechnet werden.

<sup>61</sup> Die Bezeichnung  $F_{S,0}$  soll genau wie  $k_{LS,0}$  darauf hindeuten, daß es sich um die (flüssig-fest) Phasengrenzfläche bzw. den Stoffübergangskoeffizienten zum Zeitpunkt  $t = 0$  handelt.  $F_S$  bzw.  $k_{LS}$  sind die Phasengrenzfläche bzw. der Stoffübergangskoeffizient für einen beliebigen Zeitpunkt  $t > 0$ .

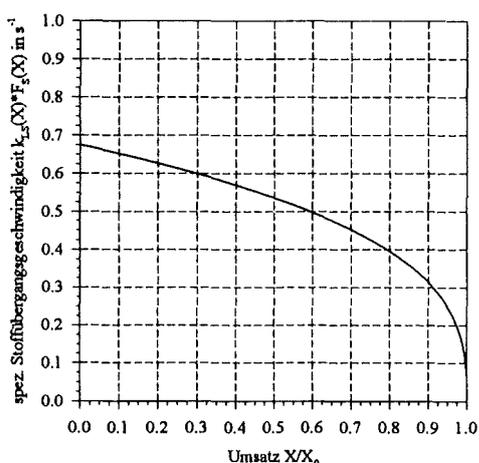
**Tabelle 7-6:** Stoffübergangskoeffizienten und -geschwindigkeiten sowie Phasengrenzflächen für die Umsetzung von CuS mit Ozon bei nachstehende Bedingungen.

Gasfluß : 20 NI/h; CuS-Konzentration : 16.67 mmol/l;  
 Temperatur : 15°C; Ozonzugaskonz. : 16.8 g/m<sup>3</sup> ± 1.5 %  
 Rührerdrehzahl : 500 U/min; Partikelradius : 1.28 µm ± 3 %

$k_{GL} \text{ [m/s]}^{62}$	$k_{GL} \cdot F_G \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$k_{LS,0} \text{ [m/s]}$	$k_{LS,0} \cdot F_{S,0} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$F_G \text{ [m}^{-1}\text{]}$	$F_{S,0} \text{ [m}^{-1}\text{]}$
$6.8 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-2} \pm 0.001$	$8.3 \cdot 10^{-4} \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$	$0.67 \pm 0.03$	23	$840 \pm 25$

Aus den Daten der Tabelle 7-6 geht hervor, daß zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Gas-flüssig Stoffübergangsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  unter den angegebenen Bedingungen um einen Faktor von etwa 46 kleiner ist als die flüssig-fest Übergangsgeschwindigkeit  $k_{LS,0} \cdot F_{S,0}$ . Auf die Ozonung von CuS-Suspensionen übertragen bedeutet das, daß der Ozoneintrag in die wäßrige Phase zumindest zu Beginn der Umsetzung der limitierende Prozeß dieser beiden Teilschritte ist.

Im Laufe der Umsetzung sinkt die (flüssig-fest) Stoffübergangsgeschwindigkeit ( $k_{LS} \cdot F_S$ ) wegen der mit steigendem Umsatz kleiner werdenden Gesamtoberfläche, während die Stoffübergangsgeschwindigkeit Gas-flüssig in erster Näherung umsatzinvariant bleibt. In Abbildung 7-11 ist die Abnahme der spez. flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit  $k_{LS} \cdot F_S$  mit zunehmendem Umsatz dargestellt.



**Abbildung 7-11:**

Abhängigkeit der spez. flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit  $k_{LS} \cdot F_S$  vom Umsatz. (Bedingungen s. Tabelle 7-6).

Neben der Abnahme der flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit kann man der Abbildung entnehmen, daß  $k_{LS} \cdot F_S$  erst für sehr hohe Umsätze ( $> 99\%$ ) unter den Wert der spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  von  $0.015 \cdot s^{-1}$  sinkt. Damit ist rein rechnerisch, trotz der Abnahme von  $k_{LS} \cdot F_S$ , der Stoffübergang Gas-flüssig bis für Umsätze  $> 99\%$  der limitierende Schritt dieser beiden Teilprozesse. Wird darüber hinaus noch berücksichtigt, daß anhand theoretischer Überlegungen die *kleinste* zu erwartende Stoffübergangsgeschwindigkeit von der flüssigen zur festen Phase abgeschätzt wurde, sollte der flüssig-fest Stoffübergang als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umsetzung praktisch keine Rolle mehr spielen.

Erst bei einer Phasengrenzfläche  $F_{S,0}$  von etwa  $100 \text{ m}^{-1}$ , was bei einer Feststoffkonzentration von  $16.67 \text{ mmol/l}$  einem Partikeldurchmesser von ca.  $20 \text{ µm}$  entspräche, wären die spezifische

<sup>62</sup> Die Angabe von  $k_{GL}$  erfolgt aus den in Kap. 7.2.3.3 angegebenen Gründen ohne ein Vertrauensintervall.

Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  ( $0.015 \cdot s^{-1}$ ) und die spezifische flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit  $k_{LS,0} \cdot F_{S,0}$  ( $0.011 \cdot s^{-1}$ ; s. Tabelle 7-5) zum Zeitpunkt  $t = 0$  von etwa gleicher Größe. D.h., daß für große Partikel ( $d_s > 20 \mu m$ ) der Stoffübergang flüssig-fest der limitierende bzw. ein an der Geschwindigkeitslimitierung beteiligter Transportprozeß wird.

Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte bei der Umsetzung von CuS mit Ozon verbleiben nach den bisherigen Erkenntnissen damit noch der Gas-flüssig Stofftransport sowie die chemische Reaktion. Dies sollen die folgenden Überlegungen nochmals unterstreichen:

Mit dem Wert von  $k_{GL} \cdot F_G$  kann die maximale Umsetzungsgeschwindigkeit für das vorliegende System bei den o.a. Betriebsbedingungen berechnet werden. Sie ergibt sich für den Fall, daß sich an den Stofftransport eine sehr schnelle chemische Reaktion anschließt, wobei eine dadurch eventuell bedingte Beschleunigung des Ozoneintrages von der Gasphase in die flüssige Phase außer Acht gelassen werden soll.

Die Konzentration des Ozons an der Oberfläche des Feststoffs läge dann in erster Näherung bei  $c_s \approx 0$  und die Umsetzung verlief so schnell, wie Ozon in die Wasserphase eingetragen wird.

Für die Annahme  $c_s \approx 0$  läßt sich nun, wie im folgenden gezeigt wird, eine einfache Beziehung für den Umsatz als Funktion der beiden diffusen Reaktionsschritte Gas-flüssig bzw. flüssig-fest ableiten.

Der Stoffmengentransfer von der Gasphase in die flüssige Phase  $n_{GL}(t)$  ist gegeben durch:

$$n_{GL}(t) = k_{GL} \cdot F_G \cdot (c_L^* - c_L) \cdot t \cdot V_R \quad (7-21)$$

Der Stoffmengentransfer von der flüssigen zur festen Phase  $n_{LS}(t)$  ist gegeben durch:

$$n_{LS}(t) = k_{LS} \cdot F_S \cdot (c_L - c_s) \cdot t \cdot V_R \quad (7-22)$$

Im stationären Zustand gilt:

$$n_{GL}(t) = n_{LS}(t) = n(t) \quad (7-23)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (7-21) und (7-22) und unter der Annahme, daß  $c_s$  annähernd Null ist, ergibt sich für  $c_L$ :

$$c_L = \frac{k_{GL} \cdot F_G \cdot c_L^*}{k_{GL} \cdot F_G + k_{LS} \cdot F_S} \quad (7-24)$$

und für  $n(t)$ :

$$n(t) = \frac{k_{GL} \cdot F_G \cdot c_L^*}{1 + \frac{k_{GL} \cdot F_G}{k_{LS} \cdot F_S}} \cdot t \cdot V_R \quad (7-25)$$

Weil aber  $k_{LS} \cdot F_S$  bis zu Umsätzen von über 99 % (viel) größer ist als  $k_{GL} \cdot F_G$ , gilt gemäß der Gleichungen (7-24) und (7-25):

$$c_L \approx 0 \quad \text{und} \quad (7-26)$$

$$n(t) \approx k_{GL} \cdot F_G \cdot c_L^* \cdot t \cdot V_R \quad (7-27)$$

Die Rechnungen bestätigen also die weiter oben getroffene Aussage, daß die flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit den Ozoneintrag aus der Gasphase nicht wesentlich beeinträchtigt, denn

- die maximale Gas-flüssig Stoffübergangsgeschwindigkeit ergibt sich, wenn die Konzentration des Ozons in der flüssigen Phase  $c_L$  näherungsweise Null ist. Das ist nach Gleichung (7-26) der Fall.
- Wenn aber  $c_L \approx 0$  ist, heißt das, daß der Stofftransfer von der Gasphase in die flüssige Phase durch den "Widerstand" an der flüssig-fest Phasengrenzfläche nicht nennenswert beeinflusst wird! (Der "Widerstand" der chemischen Reaktion wurde ja ausgeschlossen! S.o.).
- **Schlußfolgerung:** Der Stofftransfer flüssig-fest sollte als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umsetzung nahezu keine Rolle spielen!

Wegen der geringen Löslichkeit von Ozon ist darüber hinaus anzunehmen, daß der gesamte Stoffübergangswiderstand beim Transfer des Ozons von der Gas- in die flüssige Phase auf der Flüssigkeitsseite liegt [ROUSTAN, MALLEVIALLE, 1982]. Bei einer Zugaskonzentration von  $16.8 \text{ g/m}^3$  und einer Temperatur von  $T = 15^\circ\text{C}$  hat die Gleichgewichtskonzentration im Grenzfilm (flüssigkeitsseitig) einen Wert von  $c_L^* = 5.07 \text{ g/m}^3$ . Mit Hilfe dieser Größe ist die aus der Gasphase in die Flüssigphase übergehende Ozonmenge  $n_{GL}(t)$  bestimmbar:

$$n_{GL}(t) = k_{GL} \cdot F_G \cdot (c_L^* - c_L) \cdot t \cdot V_R \quad (7-21)$$

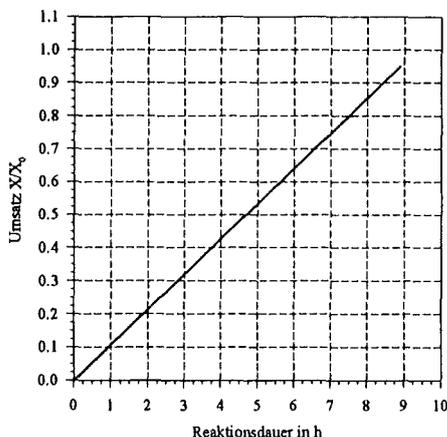
Werden in Gleichung (7-21) die entsprechenden Zahlenwerte eingesetzt, ergibt sich für den Stoffeintrag des Ozons (mit  $c_L \approx 0$ ):

$$n_{GL}(t) = 1.5 \cdot 10^{-2} \cdot (5.07 - 0) \cdot t \cdot V_R$$

$$\text{mit } V_R = 150 \text{ ml}$$

$$n_{GL}(t) = 1.14 \cdot 10^{-2} \cdot t \cdot \frac{\text{mg}}{\text{s}} \quad (7-28)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung und der in Kap. 3.2 bestimmten Reaktionsstöchiometrie, kann ein Umsatz-Zeit-Diagramm unter der Voraussetzung berechnet werden, daß keine Limitierung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit seitens der chemischen Reaktion vorliegt und der flüssig-fest Widerstand für Umsätze bis 99 % kaum Bedeutung hat. Als einziger Reaktionswiderstand verbleibt in diesem Fall der Gas-flüssig Stoffübergang. Nach Gleichung (7-28) ergibt sich dann die in Abbildung 7-12 dargestellte Gerade.



**Abbildung 7-12:**

Theoretischer Umsatz-Zeit-Verlauf für Umsätze bis  $X = 95 \%$  unter der Annahme, daß der Gas-flüssig Stofftransfer limitierender Schritt der Umsetzung ist sowie der in Kap. 3.2 ermittelten Reaktionsstöchiometrie.

Weitere Bedingungen: s. Tabelle 7-6

Es sollte beachtet werden, daß der in Abbildung 7-12 gezeigte Umsatz-Zeit-Verlauf lediglich die Näherung eines realen Umsatz-Verhaltens unter den angegebenen Voraussetzungen wiedergibt. Den exakten Umsatz-Zeit-Verlauf bei Berücksichtigung eines Gas-flüssig und flüssig-fest Stoffübergangs erhält man unter Verwendung von Gleichung (7-25). Daraus ist abzuleiten, daß wegen der mit zunehmenden Umsatz abnehmenden spez. Stoffübergangsgeschwindigkeit flüssig-fest, der Stofftransfer abnimmt. Im vorliegenden Fall ist die Dominanz des Gas-flüssig Übergangswiderstandes bis für Umsätze  $> 99\%$  gegenüber dem des flüssig-fest Übergangs so groß — der Oberflächenprozeß wurde ja nicht in die Betrachtungen miteinbezogen — daß diese Abflachung praktisch kaum erkennbar ist.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich wichtige Konsequenzen:

Erhält man bei der Ozonung von CuS-Suspensionen ebenfalls einen solchen linearen Zusammenhang, dann ist eine Geschwindigkeitslimitierung durch den Gas-flüssig-Stoffübergang in Betracht zu ziehen. Liegen die Umsatz-Kurven "unterhalb" der in Abbildung 7-12 eingezeichneten Geraden, dann ist die chemische Reaktion an der Limitierung der Umsetzungsgeschwindigkeit zumindest wesentlich beteiligt, wenn nicht sogar bestimmend. In diesem Fall erhielte man Meßpunkte, die auf einer sich abflachenden Kurve lägen.

Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes ein Beispiel:

Zur vollständigen Umsetzung von 2.5 mmol CuS im Rührkessel ( $V_R = 150$  ml) sind nach der in Kap. 3.2 bestimmten Reaktionsstöchiometrie 8 mmol Ozon notwendig. Dieser Stoffeintrag von der Gas- in die Wasserphase erfolgt gemäß Gleichung (7-28) nach ca. 9.4 h unter der Annahme, daß die Konzentrationen  $c_L$  und  $c_S$  näherungsweise Null sind<sup>63</sup>. Das bedeutet:

Dauert die Umsetzung eines (Kupfer-)Sulfids unter den in Tabelle 7-6 aufgeführten Bedingungen (wesentlich) länger als 10 h, dann kann die Näherung  $c_L = c_S \approx 0$  nicht gelten. Da aber der Einfluß des Stoffübergangs flüssig-fest als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für Umsätze bis 99 % nahezu ausgeschlossen werden kann, wäre daraus zu folgern, daß dann der Oberflächenprozeß zumindest auch einen Einfluß auf die Geschwindigkeitslimitierung der Reaktion hat.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß mit Hilfe des in Kap. 6.2 vorgestellten Asche-Kern-Modells eine Unterscheidung des Stoffübergangswiderstandes Gas-flüssig bzw. flüssig-fest, nicht möglich gewesen wäre. Daher war die separate Bestimmung der beiden Stofftransporteinflüsse auf dem vorgestellten Weg notwendig.

---

<sup>63</sup> Wird die Rechnung mit den Daten aus Tabelle 7-2 (Kap. 7.2.3.2) für eine Rührerdrehzahl von 0 durchgeführt (Gasfluß 20 NI/h), erfolgte der Stoffeintrag erst nach ca. 30 h.

### 7.3 Ozonisierungen im Rührkessel

#### 7.3.1 Allgemeines und Versuchsbedingungen

Im Gegensatz zu den Waschflaschenversuchen, in denen das CuS eine definierte Zeit lang ozonisiert und anschließend der Versuch abgebrochen wurde (man erhält lediglich einen Punkt im Umsatz-Zeit-Diagramm), erfolgte bei den "Rührkessel-Versuchen" eine mehrmalige Beprobung oft bis nahe an den totalen Umsatz<sup>64</sup>. Man erhält so aus einem Versuchsansatz eine von der Zahl der Beprobungen abhängige Anzahl an Umsatz-Zeit-Wertepaaren. Diese Art der Betriebsweise verspricht in der Regel eine höhere Konstanz der Versuchsbedingungen als die absatzweise Reaktionsführung im Waschflaschen-Reaktor. Die quantitative Auswertung der Versuche im Rührkesselreaktor liefert kinetische Daten, mit deren Hilfe nach der Abschätzung der Stoffübergangsgeschwindigkeiten Gas-flüssig sowie flüssig-fest, die Beantwortung der Frage nach dem gesamtgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umsetzung ermöglicht wird.

Die Durchführung sämtlicher Versuche erfolgte, soweit nicht anders vermerkt, bei den u.a. Betriebsbedingungen, die Berechnung des Umsatzes anhand des im Filtrat nachgewiesenen Sulfat-Gehaltes (s. Kap. 4.2). Bei der Angabe der kinetischen Daten (Geschwindigkeitskonstanten etc.) wird auf die Größen  $k_s$ ,  $\beta_s$  und  $D_s$  (s. Kap. 6.2) zurückgegriffen, deren Werte unabhängig von der Reaktionsstöchiometrie ermittelt werden können. Die beste Übereinstimmung zwischen Meßwerten und berechneten Werten der im folgenden vorgestellten Versuchsreihen ergibt sich in nahezu allen Fällen mit Modellvorstellung 1 (s. dazu Kap. 6.2.1), die davon ausgeht, daß eine *chemisch kontrollierte* Abreaktion schrumpfender, sphärischer Teilchen ohne Bildung einer Ascheschicht (!) stattfindet. Das wird der Realität insoweit gerecht, als die Ozonung von CuS-Suspensionen ohne Bildung eines Rückstandes (Asche) verläuft und die CuS-Partikel bis zu ihrem völligen Verschwinden umgesetzt werden können.

Die Standard-Versuchsbedingungen der "Rührkessel-Versuche" sind nachfolgend aufgeführt; davon abweichende Parameter sind bei der jeweiligen Versuchsserie angegeben.

Einwaage an CuS	: 2.5 mmol
Reaktionsvolumen	: 150 ml
Rührerdrehgeschwindigkeit	: 500 U/min
Temperatur	: 15°C
Gasfluß	: 20 NI/h
Ozonzugaskonzentration <sup>65</sup>	: 16.8 g/m <sup>3</sup> ± 1.5 %
mittlerer Anfangs-pH-Wert	: 6.24 ± 0.07
Partikelradius	: 1.28 µm ± 3 %

Neben der in Abbildung 2-1 vorgestellten Anlage ("Anlage 1") stand zeitweise noch eine zweite, einfachere Ozonungsanlage zur Verfügung ("Anlage 2"). Diese war analog zu "Anlage 1" aufgebaut, jedoch fehlten hier die elektronische Meßdatenerfassung sowie ein zweites

---

<sup>64</sup> Eine Beschreibung des Rührkesselreaktors sowie der Versuchsdurchführung befinden sich in den Kap. 2.1.1.2 und 4.1.

<sup>65</sup> Zur Konstanz der Ozonzugaskonzentration s.a. Kap. 3.2.

Ozonmeßgerät am Reaktorausgang, so daß eine Ozonverbrauchsbestimmung nicht möglich war.

Ein Reproduzierbarkeitstest, bei dem in beiden Anlagen CuS-Suspensionen unter identischen Bedingungen ozont wurden, zeigte, daß die Umsätze, die in Anlage 1 bzw. 2 erzielt wurden, im Rahmen der analytischen Genauigkeit übereinstimmen.

### 7.3.2 Einfluß der Ozonzugaskonzentration auf die Umsetzungsgeschwindigkeit

Daß es einen Einfluß der Ozonkonzentration auf die Umsatzrate gibt, haben schon Versuche im Waschflaschenreaktor gezeigt (Abbildung 7-2). Analoge Versuche im Rührkessel erhärten diesen Befund. Aus Abbildung 7-13 geht eindeutig hervor, daß steigende Zugaskonzentrationen steigende Umsetzungsgeschwindigkeiten zur Folge haben.

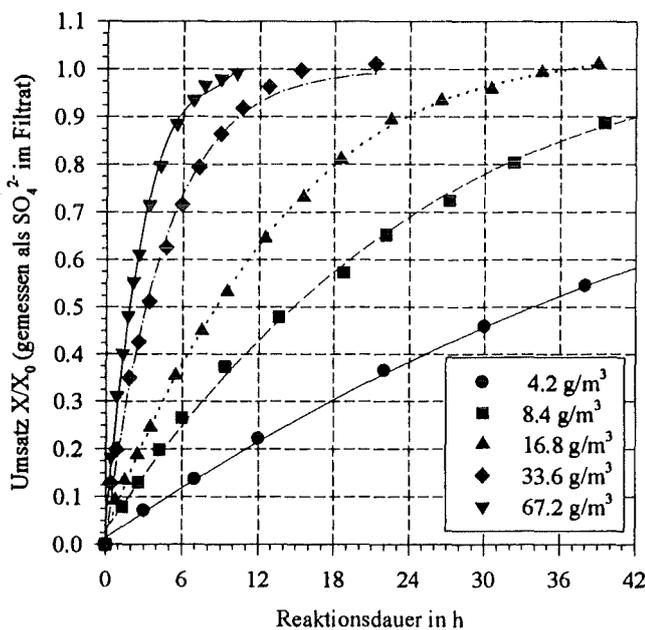


Abbildung 7-13:

Abhängigkeit des Umsatzverlaufes von der Ozonkonzentration bei der Ozonung von CuS-Suspensionen.

Tabelle 7-7: Nach dem Asche-Kern-Modell berechnete kinetische Daten für die Ozonung von CuS-Suspensionen bei Variation der Ozonzugaskonzentration bei ansonsten zu den in Kap. 7.3.1 angegebenen Bedingungen

Ozonzugaskonzentration [g/m <sup>3</sup> ]	beste Übereinstimmung von Rechen- und Meßwerten durch Modell (s. Kap. 6.2.1)	Endzeit $\tau_{fin}$ [h]	$k_S \cdot 10^6$ bzw. [m/s]	Quotient aus $k_S \cdot 10^6$ und Ozonzugaskonzentration
4.2	1	170	3.8	0.90
8.4	1	74	4.4	0.52
16.8	1	42	3.8	0.23
33.6	1	17	4.9	0.15
67.2	1	9	4.3	0.064

In Tabelle 7-7 sind u.a. die aus den Berechnungen gemäß des Asche-Kern-Modells hervorgehenden Daten von  $\tau_{fin}$  und  $k_S$  für die verschiedenen Ozonzugaskonzentrationen aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß die auf die Ozonkonzentration normierte Geschwindigkeitskonstante  $k_S$  nahezu invariant bleibt und der Quotient aus Geschwindigkeitskonstante und Ozonzugaskonzentration mit steigender Zugaskonzentration in etwa linear sinkt. Aus diesem Verhalten kann

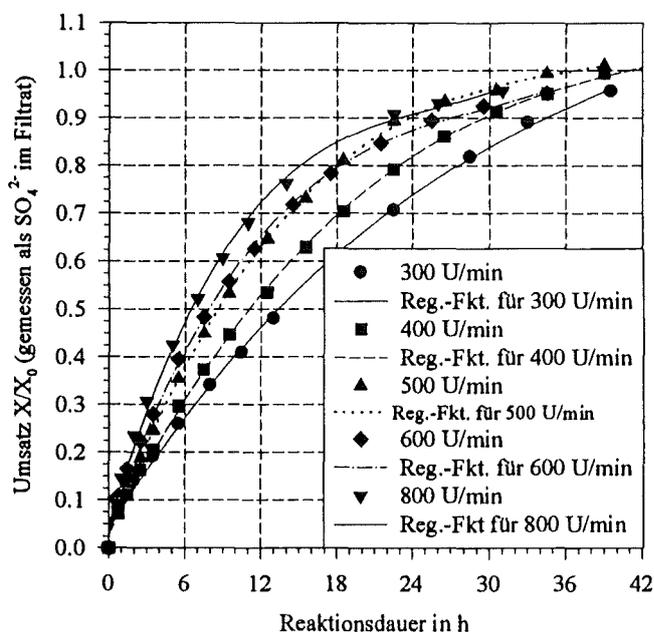
abgeleitet werden, daß die Reaktion einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung in Bezug auf die Ozonkonzentration gehorcht<sup>66</sup>.

Sofern nur der Gas-flüssig Stofftransfer limitierend auf die Umsetzungsgeschwindigkeit wirkt, sollte gemäß der Ergebnisse aus Kap. 7.2.3.6 die Totaloxidation des CuS bei einer Ozonzugaskonzentration von  $16.8 \text{ g/m}^3$  nach ca. 9.4 h erfolgen. In dieser Zeit können nämlich die, nach dem in Kap. 3.2 ermittelten stöchiometrischen Zusammenhang, zur Umsetzung von  $2.5 \text{ mmol}$  CuS benötigten  $8 \text{ mmol}$  Ozon von der Gas- in die (150 ml) Wasserphase überführt werden. Dabei war vorausgesetzt worden, daß die Konzentration des Ozons im Wasser  $c_L$  bzw. an der Oberfläche des Feststoffs  $c_S \approx 0$  ist. Ermittelt wurde bei einer Ozonkonzentration von  $16.8 \text{ g/m}^3$  ein  $\tau_{\text{fin}}$  von 42 h. Daraus ist im Umkehrschluß zu folgern, daß der Oberflächenprozeß am Reaktionswiderstand maßgeblich beteiligt ist und  $c_L$  bzw.  $c_S > 0$  sind.

### 7.3.3 Einfluß der Rührerdrehgeschwindigkeit auf die Umsetzungsgeschwindigkeit

Steigende Rührerdrehzahlen bewirken eine Annäherung an den Idealzustand einer "homogenen" Suspension in der die Feststoffteilchen völlig gleichverteilt über das gesamte Reaktionsvolumen vorliegen. Außerdem besteht bei hohen Rührgeschwindigkeiten die Möglichkeit der Zerschlagung der in das System eingebrachten Gasblasen, so daß die Phasengrenzfläche Gas-flüssig vergrößert, der Stoffübergang Gas-flüssig (sowie u.U. der Stoffübergang flüssig-fest) verbessert und bei Vorliegen einer stofftransportlimitierten Umsetzung die effektive Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird.

Abbildung 7-14 zeigt die Veränderung des Umsatz-Zeit-Verhaltens bei fünf verschiedenen Rührgeschwindigkeiten zwischen 300 U/min bis 800 U/min.



**Abbildung 7-14:**  
Abhängigkeit des Umsatzverlaufes von der Rührerdrehzahl bei der Ozonung von CuS-Suspensionen

<sup>66</sup> Daß eine Erhöhung der Ozonkonzentration in der Gasphase im betrachteten Bereich eine proportionale Zunahme in der Wasserphase zur Folge hat und damit dem HENRY'schen Gesetz [ATKINS, 1984] gehorcht, wurde mittels photometrischer Detektion des Ozons bei  $\lambda = 254 \text{ nm}$  nachgewiesen (s. Kap. 7.2).

Bei Rührerdrehzahlen bis etwa 300 U/min ist noch viel nicht aufgewirbelter Bodensatz vorhanden, eine Zerschlagung der Gasblasen findet nicht statt, was durch visuelle Beobachtung bzw. fotografische Aufnahmen belegbar war. Bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 U/min, verbleiben dagegen kaum noch Partikel auf dem Reaktorboden und die Zerschlagung der Gasblasen beginnt. Ab Rührgeschwindigkeiten  $> 500$  U/min sind praktisch alle Feststoffpartikel im Schwebезustand; die Suspension wirkt "homogen". Entsprechend dieser Beobachtungen führen steigende Rührerdrehzahlen in erster Näherung auch zu höheren Umsätzen bei gleichen Reaktionszeiten, wobei sich dieser Einfluß abzuschwächen scheint.

So wirkt sich eine Änderung im unteren Drehzahlbereich des Rührers (z.B. Erhöhung von 300 auf 400 U/min bzw. von 400 auf 500 U/min) stärker auf die Umsetzungsgeschwindigkeit aus als Veränderungen bei höheren Rührgeschwindigkeiten ( $> 500$  U/min). Während die Steigerung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Rührerdrehzahl von 300 auf 400 U/min in erster Linie der Verringerung des Bodensatzes und einer Steigerung der flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit zugeschrieben werden kann, dürfte der Grund für die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich  $> 400$  U/min, in erster Linie in der Vergrößerung der Gas-flüssig-Phasengrenzfläche aufgrund der Zerschlagung der Gasblasen zu suchen sein. Die Ergebnisse deuten insgesamt gesehen auf einen Stofftransporteinfluß im gesamten beobachteten Rührerdrehzahlbereich hin, da man ansonsten unabhängig von der Rührgeschwindigkeit gleiche Umsätze pro Zeiteinheit hätte erzielen müssen.

Wie Tabelle 7-8 zeigt, ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen Meßwerten und berechneten Werten im Bereich 300-500 U/min für Modell 1 und im Bereich 600-800 U/min für Modell 3. Es ist anzunehmen, daß hier kleine Meßfehler dazu führten, daß als bestes Modell zur Anpassung Modell 3 und nicht Modell 1 ermittelt wurde. Die Abweichung der Fehlerquadratsummen für die nach Modell 1 bzw. 3 berechneten Kurven sind dementsprechend auch sehr gering (s. Kap. 9.6.2). Trotz der etwas kleineren Fehlerquadratsumme, die sich bei Berechnung nach Modell 3 ergab, wurden die kinetischen Daten nach diesem Modell für die weitere Betrachtung nicht verwendet. Der Grund hierfür ist, daß Modell 3 die Diffusion durch eine Asche-Schicht als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt annimmt, was dem realen Verlauf einer "rückstandsfreien" Umsetzung von CuS aber nicht gerecht würde (s. dazu auch Kap. 6.2.1). Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle die Daten, die sich nach Modell 1 (Annahme: geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die chemische Reaktion bei schrumpfenden, sphärischen Partikeln) ergeben, erwähnt: Für eine Rührgeschwindigkeit von 600 U/min erhält man  $\tau_{\text{fin}} = 41$  h mit  $k_s = 4.1 \cdot 10^{-6}$  m/s; die Zahlen für 800 U/min lauten  $\tau_{\text{fin}} = 33$  h mit  $k_s = 5.0 \cdot 10^{-6}$  m/s.

Werden für sämtliche Rührerdrehzahlen, die sich nach Modell 1 ergebenden kinetischen Daten zugrundegelegt, dann stützen die Rechnungen die weiter oben getroffene Aussage über einen Rührerdrehzahleinfluß auf die Umsetzungskinetik. Danach haben steigende Rührgeschwindigkeiten sinkende Totaloxidationszeiten  $\tau_{\text{fin}}$  und steigende Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$  zur Folge.

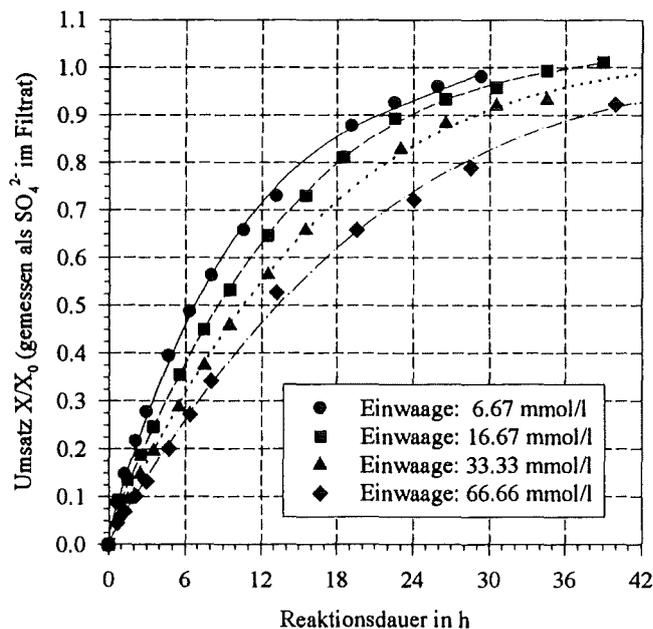
**Tabelle 7-8:** Nach dem Asche-Kern-Modell berechnete kinetische Daten für die Ozonung von CuS-Suspensionen bei Variation der Rührerdrehzahl bei ansonsten zu den in Kap. 7.3.1 angegebenen Bedingungen

Rührerdrehzahl [U/min]	beste Übereinstimmung von Rechen- und Meßwerten durch Modell (s. Kap. 6.2.1)	Endzeit $\tau_{fin}$ [h]	$k_S$ bzw. $D_S$
300	1	64	$2.5 \cdot 10^{-6}$ m/s
400	1	54	$3.0 \cdot 10^{-6}$ m/s
500	1	42	$3.8 \cdot 10^{-6}$ m/s
600	3	33	$3.2 \cdot 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s
800	3	28	$3.6 \cdot 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s

### 7.3.4 Einfluß der Feststoffkonzentration auf die Umsetzungsgeschwindigkeit

Um den Einfluß der Feststoffkonzentration auf die Umsetzungsgeschwindigkeit zu verifizieren, wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 U/min, die zu einer vollständigen Aufwirbelung des Feststoffs führt (s. Kap. 7.3.3), die Umsatzverläufe bei vier verschiedenen CuS-Einwaagen untersucht.

Wie aus Abbildung 7-15 (s.u.) zu erkennen ist, sinken die sich für gleiche Reaktionszeiten ergebenden *relativen* Umsätze mit steigender Einwaage.



**Abbildung 7-15:**

Abhängigkeit des Umsatzverlaufes von der Feststoffkonzentration bei der Ozonung von CuS-Suspensionen

Dieses Verhalten wurde schon bei den Versuchen im Waschflaschenreaktor beobachtet (Kap. 7.1). Im Gegensatz zu dort, verzehnfacht sich hier die Zeit bis zum vollständigen Umsatz  $\tau_{fin}$  allerdings nicht, wenn die Feststoffeinwaage verzehnfacht wird. Das machen die berechneten Daten aus Tabelle 7-9 deutlich. Eine Verzehnfachung der Einwaage führt im Rührkessel lediglich zu einer annähernden Verdoppelung von  $\tau_{fin}$  (bzw. zu einer Halbierung des Wertes von  $k_S$ ).

**Tabelle 7-9:** Nach dem Asche-Kern-Modell berechnete kinetische Daten für die Ozonung von CuS-Suspensionen bei Variation der Feststoffeinwaage bei ansonsten zu den in Kap. 7.3.1 angegebenen Bedingungen

Feststoffeinwaage [mmol]	beste Übereinstimmung von Rechen- und Meßwerten durch Modell (s. Kap. 6.2.1)	Endzeit $\tau_{fin}$ [h]	$k_s \cdot 10^6$ [m/s]
1	1	34	4.7
2.5	1	42	3.8
5	1	52	3.1
10	1	66	2.5

Unter den gegebenen Bedingungen sollte gemäß der Überlegungen aus Kap. 7.2.3.6 die Abreaktion des CuS in ca. 10 h erfolgen, sofern keine Hemmung der Umsetzungsgeschwindigkeit durch den Oberflächenprozeß besteht. Weil aber die hier berechneten Zeiten  $\tau_{fin}$  alle größer sind als 10 h, ist von einer Beteiligung der chemischen Reaktion am Gesamtwiderstand auszugehen.

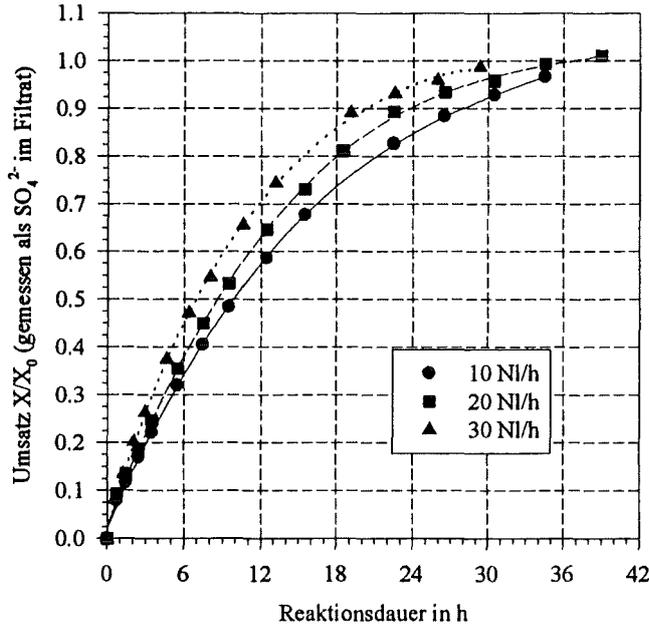
Der Gas-flüssig Stoffübergang ist aus folgendem Grund dennoch nicht zu vernachlässigen:

Wird angenommen, es stünde stets genügend Ozon zur Umsetzung zur Verfügung (d.h. ausreichender Stoffeintrag!), dann wäre der relative Umsatz unabhängig von der Feststoffeinwaage. Das ist jedoch nicht der Fall (Abbildung 7-15), woraus im Umkehrschluß eine Mitwirkung des Gas-flüssig Stofftransportes an der Reaktionslimitierung gefolgert werden kann.

### 7.3.5 Einfluß des Gasvolumenstromes auf die Umsetzungsgeschwindigkeit

In den beiden vorangegangenen Unterkapiteln wurde gezeigt, daß sowohl die Änderung der Rührgeschwindigkeit als auch die der Feststoffkonzentration, einen Einfluß auf die Umsatzrate haben. Beide Befunde sprechen für eine Beteiligung des Gas-flüssig Stofftransportes am Gesamtwiderstand der Umsetzung.

In dieser Versuchsreihe sollte untersucht werden, ob sich auch eine Variation des Volumenstromes auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Dazu wurden je 2.5 mmol CuS bei drei Gasflüssen zwischen 10 und 30 NI/h bei einer konstanten Rührgeschwindigkeit von 500 U/min ozonisiert.



**Abbildung 7-16:**  
Abhängigkeit des Umsatzverlaufes vom Gasfluß bei der Ozonung von CuS-Suspensionen.

Aus Abbildung 7-16 ist zu erkennen, daß eine Erhöhung des Volumenstromes zu einer Steigerung der Umsätze bei gleicher Reaktionsdauer führt.

In allen Fällen liegen die Zeiten  $\tau_{fin}$  deutlich über 10 h (s. auch Tabelle 7-10). Wie bereits in Kap. 7.3.4 dargelegt, kann daraus eine Beteiligung der chemischen Reaktion am limitierenden Schritt der Umsetzung geschlußfolgert werden.

Andererseits wird das beobachtete Verhalten erst dann plausibel, sofern auch eine Mitwirkung des Ozon-Überganges von der Gas- in die wäßrige Phase am Reaktionswiderstand besteht. In einem solchen Fall führt nämlich eine Erhöhung des Gasflusses generell zu einer Steigerung der Umsetzungsgeschwindigkeit, solange es noch nicht zum "Überfluten" des Rührers gekommen ist (s. Abbildung 6-1). Durch den erhöhten Gasfluß wird bei — in erster Näherung gleichbleibender Größe der Blasen — deren Anzahl gesteigert und die zeitnormierte Gas-flüssig Austauschfläche vergrößert.

Die Berechnung der Umsatz-Zeit-Kurven nach dem Asche-Kern-Modell (s. dazu Tabelle 7-10) bestätigen die qualitativ erhaltenen Resultate. Steigt der Gasfluß, dann steigt auch der Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$ , während umgekehrt die Zeiten bis zur Totaloxidation  $\tau_{fin}$  sinken. Die Daten zeigen aber auch, daß eine Verdoppelung des Gasflusses nicht die Verdoppelung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, obwohl die Stoffübergangsgeschwindigkeit Gas-flüssig bei einer Steigerung von 10 auf 20 NI/h tatsächlich in etwa proportional zum Gasfluß wächst (s. Kap. 7.2.3.2, Tabelle 7-2).

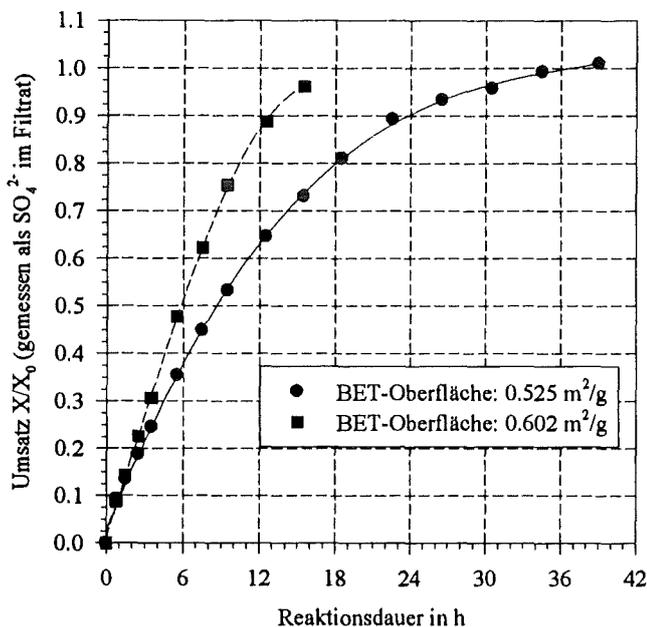
**Tabelle 7-10:** Nach dem Asche-Kern-Modell berechnete kinetische Daten für die Ozonung von CuS-Suspensionen bei Variation des Gasflusses bei ansonsten zu den in Kap. 7.3.1 angegebenen Bedingungen

Gasfluß [NI/h]	beste Übereinstimmung von Rechen- und Meßwerten durch Modell (s. Kap. 6.2.1)	Endzeit $\tau_{fin}$ [h]	$k_s \cdot 10^6$ [m/s]
10	1	49	3.3
20	1	42	3.8
30	1	35	4.7

Diese Nicht-Proportionalität zwischen zunehmendem Gas-flüssig Stoffübergang und der Zunahme der Umsetzungsgeschwindigkeit, spricht wie schon in den vorangegangenen Kapiteln dafür, daß die Umsetzung unter den gegebenen Bedingungen für die untersuchten Gasflüsse im Übergangsbereich zwischen stofftransport- bzw. chemisch-kontrollierter Reaktion stattfindet.

### 7.3.6 Einfluß der Korngröße des CuS auf die Umsetzungsgeschwindigkeit

Um den Einfluß der Korngröße der umzusetzenden CuS-Partikel auf die Kinetik zu untersuchen, wurde das CuS gesiebt und die kleinste erhaltene Fraktion<sup>67</sup> unter denselben Bedingungen (s. Kap. 7.3.1) ozont, wie das ungesiebte Sulfid. Die spez. BET-Oberflächen von ungesiebt bzw. gesiebt Korn verhalten sich wie 1.15:1, die aus der 2- bzw. 3-Parametergleichung ableitbaren gemittelten "BET-Partikelradien" wie 1.17:1 (s. Tabelle 5-1).



**Abbildung 7-17:**  
Vergleich des Umsatzverlaufes bei der Ozonisierung zweier Kupfersulfide unterschiedlicher spez. BET-Oberfläche

Wie Abbildung 7-17 erkennen läßt, führt die Ozonung einer CuS-Suspension höherer spez. BET-Oberfläche im Vergleich zu der mit einer kleineren spez. BET-Oberfläche, zu größeren Umsätzen bei gleichen Reaktionszeiten.

Daß sich bei der Ozonung zweier CuS-Suspensionen verschiedener spez. BET-Oberfläche unterschiedliche Umsatz-Zeit-Verläufe ergeben, spricht zunächst einmal für das Vorliegen einer chemisch-kontrollierten Umsetzung<sup>68</sup>. In diesem Fall muß  $\tau_{fin}$  mit steigender Oberfläche sinken, da die effektive Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt  $k_{r,eff} \cdot F_S$  proportional ist, das seinerseits linear mit der zur Verfügung stehenden Oberfläche wächst.

Inwieweit der Gas-flüssig Stofftransport am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist, wurde hier nicht abgeschätzt. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse ist eine Mitwirkung des spez. Gas-flüssig Stofftransfers am Reaktionswiderstand aber anzunehmen.

<sup>67</sup> Die kleinste Kornfraktion wurde durch Siebung mittels eines Normsieves der Maschenweite 45 µm erhalten.

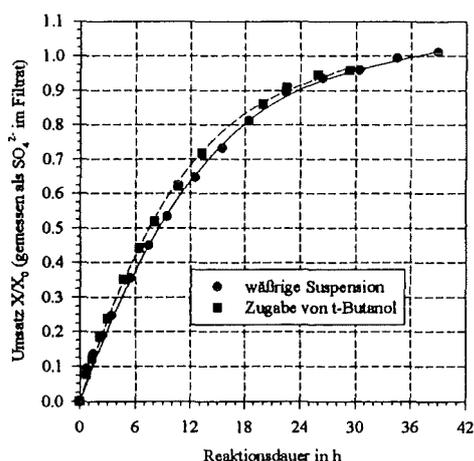
<sup>68</sup> Wäre die spez. Absorptionsgeschwindigkeit alleine geschwindigkeitsbestimmend, dann sollten sich trotz unterschiedlicher BET-Oberflächen deckungsgleiche Umsatz-Zeit-Kurven ergeben.

### 7.3.7 Einfluß anderer Parameter auf die Umsetzungsgeschwindigkeit

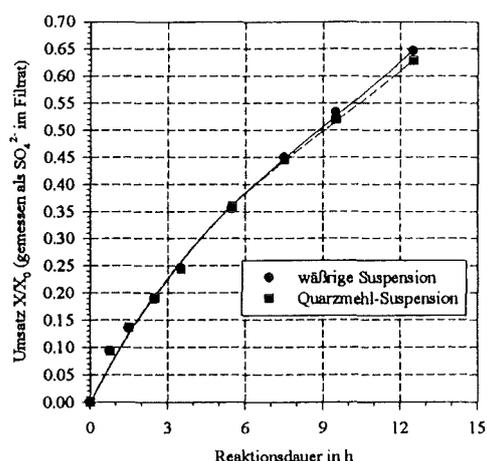
#### Einfluß eines OH-Radikalfängers

Da Ozon im wäßrigen System (insbesondere bei höheren pH-Werten) Radikale bilden kann, wurde, um deren etwaigen Einfluß bei der Ozonung von CuS-Suspensionen auszuschließen, der Suspension 0.140 ml t-Butanol p.a. der *Fa. Fluka* (Art.-Nr.: 19460) zugesetzt, da von t-Butanol eine radikalabfangende Wirkung bekannt ist [HOIGNÉ, BADER, 1983a]. Abbildung 7-18 zeigt den Vergleich des Umsatz-Zeit-Verhaltens bei der Ozonisierung von reinem CuS und der Ozonung einer CuS-Suspension unter Zusatz des Radikalfängers. Im Rahmen der analytischen Meßgenauigkeit (s. Kap. 4.3.1.1) sind die auszumachenden Unterschiede nicht signifikant.

Dieses Resultat wird durch Berechnungen auf Grundlage des Asche-Kern-Modells bestätigt. Man erhält für die Umsetzung von CuS unter Zusatz von t-Butanol  $\tau_{\text{fin}} = 38 \text{ h}$  ( $k_S = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ ), während die Umsetzung ohne t-Butanol zu geringfügig anderen Werten führt:  $\tau_{\text{fin}} = 42 \text{ h}$  und  $k_S = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ . Daraus ist zu schließen, daß Radikale bei der Umsetzung von CuS *im gewählten pH-Bereich* (< pH 6) praktisch keine Rolle spielen.



**Abbildung 7-18:**  
Einfluß der Radikalkonzentration auf den Umsatzverlauf bei der Ozonisierung von CuS



**Abbildung 7-19:**  
Vergleich der Umsatzverläufe bei der Ozonisierung von CuS in einer Quarzmehl-Suspension bzw. in wäßriger Lösung

#### Einfluß eines zugesetzten inerten Feststoffes

Durch den Zusatz von ca. 15 g eines Quarzmehls (Korngröße < 20  $\mu\text{m}$ ) sollten im Rührkessel Strömungs- und Blasengrößenverhältnisse simuliert werden, wie sie bei der Ozonung einer Bodenfeinkornfraktion in Suspension auftreten können. Die Veränderung der Strömungs- und Blasengrößenverhältnisse *kann* zu einer Veränderung des Gas-flüssig Stoffübergangs führen, was sich letzten Endes in einer Veränderung der Umsetzungsgeschwindigkeit niederschlagen würde.

Aus Voruntersuchungen war bekannt, daß das verwendete Quarzmehl weder nennenswerte Gehalte an  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  noch andere gelöste Schwefelspezies adsorbiert bzw. emittiert.

Wie aus Abbildung 7-19 (s.o.) hervorgeht, ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine signifikanten Unterschiede im Umsatzverhalten bei der Ozonisierung von CuS in Wasser bzw. Gegenwart von Quarzmehl.

Dieser Befund wird durch die Berechnungen mit Hilfe des Asche-Kern-Modells erhärtet. So liegt die Zeit  $\tau_{fin}$  für die Ozonungen in der Quarzmehl-Suspension bei 39 h,  $k_S$  beträgt  $4.1 \cdot 10^{-6}$  m/s. Diese Daten sind mit denen, die bei der Ozonisierung von CuS in reinem Wasser erhalten werden, nahezu identisch ( $\tau_{fin} = 42$  h;  $k_S = 3.8 \cdot 10^{-6}$  m/s).

Das bedeutet, daß die hier gewählte Quarzmehl-Einwaage praktisch keinen Einfluß auf Blasengröße, Strömungsverhältnisse und damit auf den Stoffübergang hat.

### **Einfluß des pH-Wertes:**

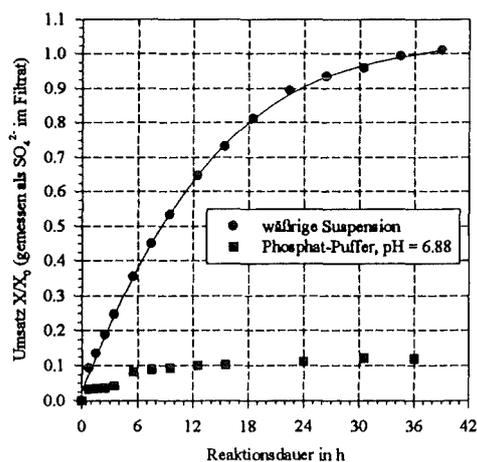
Die bisherigen Ozonisierungsreaktionen erfolgten beim sog. "System-pH", d.h. ohne pH-Regulierung. In diesem Versuch wurde CuS unter Verwendung eines Phosphat-Puffers (*Fa. Merck*, Art.-Nr.: 1.07294) bei einem konstanten pH-Wert von 6.88 ozonisiert.

Das hat, wie man aus Abbildung 7-20 erkennt, zur Folge, daß die Sulfat-Freisetzung gegenüber dem wäßrigen System stark verlangsamt erfolgt. Der Umsatz, gemessen als Sulfat im Filtrat, erreicht nach 74 h, nach leichtem stetigen Anstieg, einen Wert von 15 % (in der Abbildung nicht mehr dargestellt).

Die parallel durchgeführte Bestimmung des Filtrat-Cu<sup>2+</sup> zeigt, daß hier, anders als bei den bisherigen Versuchen, eine nicht-äquimolare Freisetzung von Cu<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> erfolgt. In Abbildung 7-21 ist der Verlauf der Cu<sup>2+</sup>-Konzentration wiedergegeben. Daraus ist zu erkennen, daß die Cu<sup>2+</sup>-Konzentration innerhalb der 1. Stunde ansteigt und bis zur 6. Stunde auf einen dann konstanten Wert von 0.02 mg/l abfällt<sup>69</sup>. Dieses Verhalten spricht dafür, daß sich ab einer bestimmten Cu<sup>2+</sup>-Konzentration ein schwerlöslicher Niederschlag bildet.

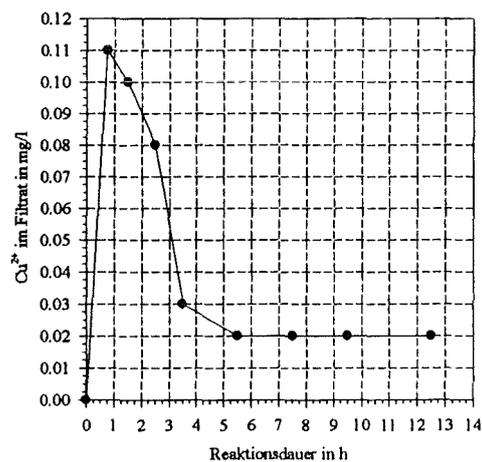
---

<sup>69</sup> Es ist zu beachten, daß man sich bei dieser Konzentration schon im Bereich der Nachweisgrenze des AAS-Gerätes befindet. Um eine "zuverlässigere" Grenzkonzentration des Cu<sup>2+</sup> ermitteln zu können, wären diverse Blindproben sowie ein anderes, empfindlicheres Analysenverfahren notwendig gewesen.


**Abbildung 7-20:**

Vergleich der Umsatzverläufe bei der Ozonisierung von CuS in Phosphat-Puffer-Lösung bei pH = 6.88 mit dem in wässriger Lösung

Werden für die gegebenen Randbedingungen Löslichkeitsberechnungen durchgeführt, dann ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen der sich im stationären Zustand ( $t > 6$  h) einstellenden, meßbaren  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration und der berechneten  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration unter Zugrundelegung eines  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ -Niederschlags. Auf Grundlage eines Löslichkeitsproduktes von  $\text{p}K_L(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) = -36.85$  [NTIS-BERICHT, 1980], läge die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration bei 0.022 mg/l; ein Wert, der sich sehr gut mit dem Gemessenen deckt. Demgegenüber sollte die Bildung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{CuO}$  (Tenorit),  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen von 5.9 mg/l bzw. 2.09 mg/l ergeben. Gemäß dieser Betrachtungen erscheint also die Bildung von  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  als wahrscheinlich.


**Abbildung 7-21:**

Verlauf der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration (Filtrat) bei der Ozonisierung von CuS in Phosphat-Puffer-Lösung (Maßstab der Ordinate beachten!)

Nach dem bisher Gesagten ist folgender Verlauf der Reaktion vorstellbar:

1. Die am weitesten außenliegende Schicht des Sulfids wird von dem an die Partikel herantransportierten Ozon umgesetzt.
2. Es entstehen  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen sowie  $\text{O}_2$ .
3. Vom freigesetzten  $\text{Cu}^{2+}$  ist beim vorliegenden pH-Wert aufgrund von Löslichkeitsberechnungen zu erwarten, daß es als Phosphat ausfällt. Dieser neue Niederschlag bedeckt nun das noch nicht umgesetzte Sulfid.
4. Das weiterhin an die Partikel herantransportierte Ozon muß jetzt zunächst durch die Schicht des neu gebildeten Kupfer-Niederschlags diffundieren. Je dicker diese Schicht, desto schwerer wird das Vordringen des Ozons zum nicht umgesetzten Sulfid sein, zumal eine katalytische Zersetzung des Ozons an dem Niederschlag nicht ausgeschlossen werden kann. Als Folge davon sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit.

Übereinstimmend mit diesen Vermutungen weist das Asche-Kern-Modell aufgrund der vorliegenden Umsatz-Zeit-Daten eine sich bildende Produktschicht durch die das Ozon hindurchdiffundieren muß, als geschwindigkeitslimitierend für die Umsetzung aus. Die Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  beträgt

unter der Annahme, daß sphärische Partikel umgesetzt werden ca. 6000 h ( $D_S \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Da die Gesamtversuchsdauer bei einem Freisetzungsgrad von rund 15 % Sulfat lediglich 74 h betrug, kann es sich bei den angegebenen Zeiten für  $\tau_{\text{fin}}$  und  $D_S$  nur um (sehr) grobe Richtwerte handeln (s. dazu Kap. 6.2.3).

Zur Steuerung des pH-Wertes bei der Ozonung von CuS-Suspensionen bleibt folgendes festzuhalten:

- die Verwendung von Phosphat-Puffer verlangsamt die Umsetzung des CuS.  
Ob hierfür die Niederschlagsbildung auf den nicht abreagierten Partikeln oder der höhere pH-Wert ursächlich verantwortlich ist, konnte nicht endgültig geklärt werden. Es ist aber anzunehmen, daß ein ähnlicher Effekt wie der hier beobachtete, auch in Abwesenheit von Phosphat bei höheren pH-Werten bei der Bildung von Hydroxiden eintritt (s. dazu Kap. 8.5, FeS-Ozonisierung).  
In Hinblick auf eine sog. "worst case" Abschätzung ist eine Verlangsamung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit auf alle Fälle unerwünscht.
- beim Einsatz von Puffersystemen bei pH-Werten  $< 6.5$  wäre darauf zu achten, daß die Puffersubstanz keine komplexierende Wirkung hat, da von dieser nicht auszuschließen wäre, daß sie die Umsetzungskinetik des Sulfids beeinflusst. Genauso wichtig und schwierig zu lösen, ist die Forderung eines ozon-inerten Verhaltens des Puffers. Aus diesem Grund scheiden nahezu alle organischen Puffer sowie der Einsatz von  $\text{CO}_2$ , von dem bekannt ist, daß es die Ozonisierungsgeschwindigkeit organischer Substanzen vermindert, zur pH-Regulierung aus.
- gepufferte oder ungepufferte Ozonisierungsreaktionen bei sehr niedrigen pH-Werten ( $< 2$ ) erscheinen wenig zweckmäßig, da der Reaktion des Sulfids mit dem Ozon, eine Sulfid-Auflösung durch Reaktion mit  $\text{H}^+$ -Ionen überlagert sein könnte.  
Reaktionsprodukte und Umsetzungsgeschwindigkeit von Ozonisierungen in diesem pH-Bereich sollten sich im übrigen nicht oder nur sehr wenig von jenen bei pH-Werten um 5 unterscheiden.
- der Einsatz einer pH-Steuerungseinrichtung unter Zudosierung von beispielsweise NaOH-Lsg. hätte den Nachteil einer ständig neu zu berücksichtigenden (variablen) Volumenveränderung bei der Berechnung des Umsatzes anhand von Filtratgehalten. Außerdem kann die Bildung von sich nicht mehr auflösenden (Kupfer-)Hydroxiden an der Eintropfstelle der Lauge nicht ausgeschlossen werden. Im übrigen wäre beim hier verwendeten Reaktor eine pH-Steuerung schon aus räumlichen Gründen nicht möglich gewesen.

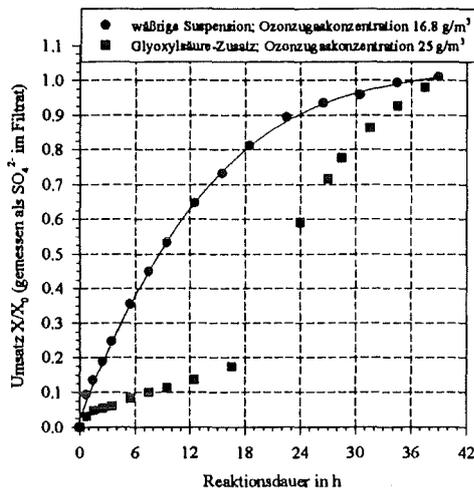
Als Konsequenz der soeben aufgeführten Schwierigkeiten zur pH-regulierten Ozonung, erscheint die pH-ungeregelte Ozonung von CuS-Suspensionen in dieser Arbeit als gerechtfertigt.

### **Einfluß eines homogen gelösten Konkurrenzstoffes:**

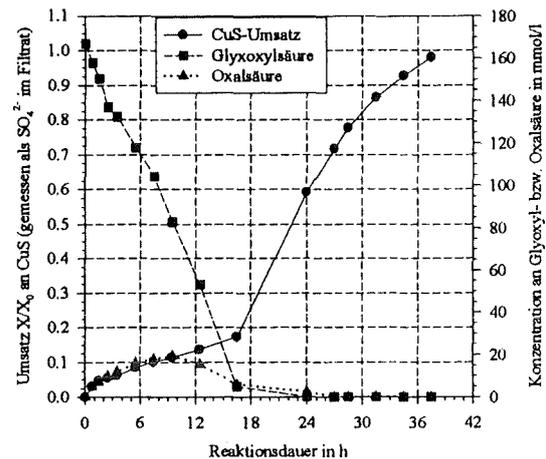
Bei der Auswahl einer Verbindung zur Untersuchung des Einflusses eines in homogener Phase vorliegenden Konkurrenzstoffes auf die (heterogene) Reaktion des Ozons mit CuS, sollten folgende Kriterien Beachtung finden:

- Die Konkurrenzverbindung sollte wasserlöslich und gut detektierbar sein, ihre Umsetzungsgeschwindigkeit mit Ozon in der Größenordnung von der des CuS liegen.

Alle diese Forderungen werden von Glyoxylsäure hinreichend genau erfüllt [HOIGNÉ, BADER, 1983b]. Die veränderte Umsatzkinetik bei der Ozonisierung von CuS nach Zusatz von 25 mmol Glyoxylsäure (Fa. Sigma-Aldrich, Art.-Nr.: G4627) gegenüber jener in wäßriger Phase, zeigt Abbildung 7-22. Der Umsatz verläuft sehr viel schleppender und erreicht nach 16 h einen Wert von 18 %, obwohl die Ozonzugaskonzentration für diesen Versuch auf 25 g/m<sup>3</sup> angehoben wurde. Die verbliebenen rund 80 % des CuS werden anschließend (t > 16 h) jedoch in knapp 24 h umgesetzt.



**Abbildung 7-22:**  
Vergleich des Umsatzverlaufes bei der Ozonisierung von CuS unter Zusatz von Glyoxylsäure mit dem in wäßriger Suspension

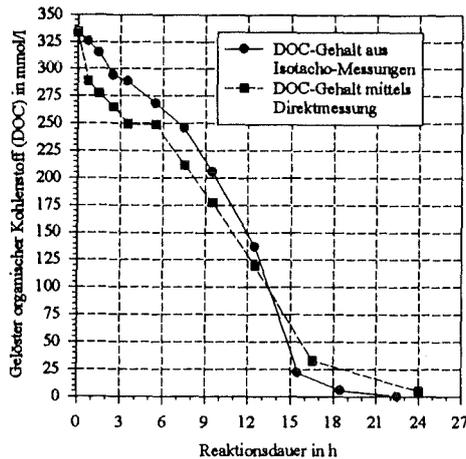


**Abbildung 7-23:**  
Verlauf der Sulfat-Konzentration bei der Ozonisierung von CuS + Glyoxylsäure sowie der Verlauf des Abbaus von Glyoxylsäure bei intermediärer Bildung von Oxalsäure

Verständlich wird dieses Reaktionsverhalten, wenn man sich den gleichzeitig erfolgenden Umsatz der Glyoxylsäure sowie deren Abbauprodukt der Oxalsäure anschaut (Abbildung 7-23). Angenommen wird dabei, daß bei der Ozonisierung von Glyoxylsäure lediglich Oxalsäure und CO<sub>2</sub> entstehen, wobei die Oxalsäure ihrerseits zu Kohlendioxid abgebaut wird<sup>70</sup>. Der Abbau der Glyoxylsäure schreitet nahezu linear mit zunehmender Reaktionsdauer voran, die Oxalsäure-Konzentration durchläuft nach ca. 9 h ein Maximum. Beide Säuren sind nach etwa 16 h fast und nach 24 h völlig zu CO<sub>2</sub> abgebaut.

Zur Bestätigung des angegebenen Reaktionsablaufes wurde parallel zu den isotachophoretischen Messungen der gelöste organische Kohlenstoff der Lösungen (DOC) bestimmt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit deckt sich dieser Wert sehr gut mit jenem, der durch Berechnung aus dem summarischen, isotachophoretischen Gehalt an Glyoxyl- und Oxalsäure erhalten wird (Abbildung 7-24).

<sup>70</sup> Die Glyoxyl- und die Oxalsäure wurden isotachophoretisch detektiert (*Isotachophoretic Analyzer IP-3A* der Fa. Shimadzu, s. dazu Kap. 9.1.11). Für die Messungen sei an dieser Stelle Frau S. v. Hodenberg gedankt.



**Abbildung 7-24:**  
Verlauf der DOC-Konzentration bei der Ozonisierung von CuS/Glyoxylsäure ermittelt als DOC durch Verbrennungsanalyse (Gerät *TOC 5000* der *Fa. Shimadzu*) bzw. berechnet aus den isotachophoretisch bestimmten Gehalten an Glyoxyl- und Oxalsäure

Der nahezu lineare Verlauf, der sich beim Abbau der Glyoxylsäure bis  $t = 16$  h ergibt (s. Abbildung 7-23), weist auf eine Stofftransportlimitierung der Umsetzung hin, was durch den linearen Anstieg des ebenfalls gemessenen Ozonverbrauches bis  $t = 16$  h untermauert wird.

Berechnet man aus dem Ozonverbrauch bis  $t = 16$  h die spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$ , dann ergibt sich ein Wert von  $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , wobei angenommen wird, daß die Ozonkonzentration in der Wasserphase  $c_L$  während der gesamten Versuchsdauer annähernd Null ist. Der Stoffübergang des Ozons wird hier also durch die nachfolgende chemische Reaktion (Umsetzung der Glyoxylsäure!) etwas beschleunigt, denn der Wert von  $k_{GL} \cdot F_G$  für den rein "physikalischen" Stoffübergang beträgt  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (s. Kap. 7.2.3.2, Tabelle 7-2).

Verallgemeinert man die soeben gewonnenen Erkenntnisse, dann dürfte die Umsetzung von CuS (weitgehend) gehemmt zu sein, solange eine noch nicht abgebaute homogen gelöste Verbindung vorliegt, deren Umsetzungsgeschwindigkeit mit Ozon ähnlich oder höher ist als die des CuS, da von dieser im wesentlichen das von der Gas- in die Wasserphase übergehende Ozon verbraucht wird.

### Einfluß einer zugesetzten heterogenen Konkurrenzverbindung

Verglichen wird an dieser Stelle der Umsatzverlauf bei der Ozonisierung von 5 mmol CuS, mit dem, der sich bei der Behandlung einer Suspension, der neben 2,5 mmol CuS noch 2,5 mmol nat. Pyrit zugesetzt waren, ergab. (Wie in Kap. 8.3 gezeigt wird, sind die Umsetzungsgeschwindigkeiten von nat. Pyrit und CuS von vergleichbarer Größe).

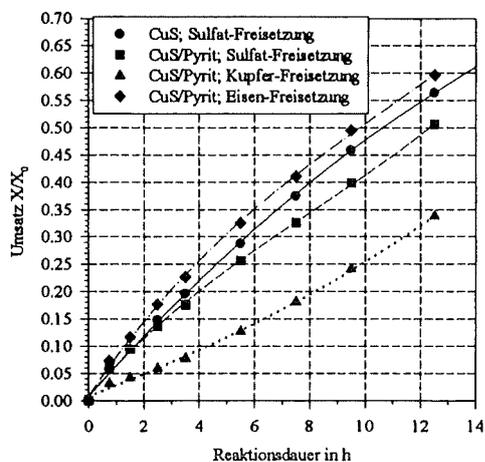
Anhand der Freisetzungsraten an Sulfat geht aus Abbildung 7-25 hervor, daß der Umsatz von 5 mmol CuS etwas schneller erfolgt als der von 2,5 mmol CuS und 2,5 mmol Pyrit. Weiterhin ist zu erkennen, daß in der CuS/Pyrit-Suspension das Eisen des Pyrits schneller in Lösung geht als das Kupfer des CuS.

Das bedeutet, daß sich die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten von Pyrit und CuS mit Ozon unterscheiden. Als Ursache dafür wird die im Vergleich mit CuS größere BET-Oberfläche des Pyrits vermutet (s. Tabelle 5-1; zur Umsetzungskinetik von Pyrit s.a. Kap. 8.3).

Der Befund einer höheren relativen Freisetzungsrates an Sulfat bei der Ozonung der CuS-Suspension gegenüber der in der CuS/Pyrit-Suspension, ist mit den Ergebnissen des Kap. 7.3.4 in Einklang zu bringen. Dort wurde schon gezeigt, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Feststoffkonzentration sinkt. Weil die umzusetzende Sulfid-Menge im Fall der

CuS-Suspension 5 mmol, im Fall der CuS/Pyrit-Suspension aber 7.5 mmol betrug, war das beobachtete Verhalten zu erwarten.

Der Versuch zeigt, daß auch die Zugabe eines heterogenen Feststoffs zu einer Herabsetzung der Umsetzungsgeschwindigkeit des CuS führen kann. Auf eine weitergehende quantitative Auswertung der Meßergebnisse wird an dieser Stelle verzichtet.



**Abbildung 7-25:**

Vergleich der Umsatzverläufe bei der Ozonung einer Suspension mit 5 mmol CuS bzw. bei der Ozonung einer Suspension mit 2.5 mmol CuS bei Zusatz von 2.5 mmol Pyrit.

### 7.3.8 Erste Zusammenfassung und Diskussion

Aus den oben aufgeführten Versuchsserien können folgende Ergebnisse abgeleitet werden:

1. Freie Radikale haben für die beim sog. "System-pH" verlaufende Reaktion des Kupfersulfids mit Ozon keine meßbare Bedeutung. Es ist zu vermuten, daß die Umsetzung des Sulfids daher im wesentlichen auf dem Angriff von Ozonmolekülen basiert (Abbildung 7-18).
2. Die Zugabe von 10 Gew.-% eines Quarzmehls zur Suspension zwecks Simulation einer analog durchzuführenden Sanierung eines freie Kupfersulfidpartikel enthaltenden Bodenfeinkorns, hat auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Sulfids praktisch keine Auswirkung (Abbildung 7-19).
3. Ein Einfluß des pH-Wertes auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht auszuschließen. Es muß an dieser Stelle aber offen gelassen werden, ob die beobachtete Verlangsamung der Umsetzung tatsächlich auf einem pH-Effekt oder auf der Bildung eines Niederschlages (Bildung einer Ascheschicht) beruht.
4. Konkurrenzstoffe in heterogener, insbesondere aber jene in homogener Phase, deren Umsetzungsgeschwindigkeiten mit Ozon höher oder in gleicher Größenordnung wie die des Kupfersulfids liegen, beeinträchtigen dessen Umsatzrate teilweise erheblich (Abbildung 7-22 bis Abbildung 7-25).

Das hätte Konsequenzen für den Einsatz von Ozon zur Bodensanierung, da im Boden viele natürliche sowie anthropogen eingebrachte Stoffe vorhanden sind, die mit dem Kupfersulfid (oder anderen Schwermetallsulfiden) in Konkurrenz um das Ozon treten können. Daher dürfte eine Freisetzung von Schwermetallen in natürlichen Systemen gegenüber einem reinen wäßrigen System wie es in dieser Arbeit untersucht wurde, (stark) eingeschränkt sein.

An dieser Stelle soll nun anhand aller bisher vorliegenden Ergebnisse versucht werden, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umsetzung zu bestimmen. In Betracht zu ziehen sind dabei aufgrund der Ergebnisse aus Kap. 7.2.3.6, lediglich noch der Gas-flüssig Stoffübergang bzw. die chemische Reaktion selbst.

5. Die Umsetzungsgeschwindigkeit des CuS wächst proportional mit der Ozon(zugaskonzentration (Abbildung 7-13). Dies deutet darauf hin, daß die Umsetzung gemäß eines Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung abläuft. Da in einem solchen Fall jedoch sowohl Stoffübertragungsphänomene als auch chemische Reaktion in gleicher Art und Weise durch die  $O_3$ -Konzentration beeinflusst werden, ist eine Zuordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes nicht möglich.
6. Eine erhöhte Rührerleistung steigert die Umsetzungsgeschwindigkeit (Abbildung 7-14). Das spricht für eine Beteiligung des Gas-flüssig Stoffüberganges am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Während die chemische Reaktionsgeschwindigkeit durch diesen Parameter in erster Näherung unbeeinflusst bleibt, werden Diffusionsstrecken durch die erhöhte Turbulenz verringert und die Stoffübergangsgeschwindigkeit Gas-flüssig durch die Vergrößerung der Phasengrenzfläche wegen der Zerschlagung der Gasblasen erhöht.
7. Der Stoffaustausch Gas-flüssig wächst proportional zur Erhöhung des Gasflusses, sofern der Durchmesser der in die Flüssigkeit eingepreßten Blasen invariant vom Gasfluß und es noch nicht zur Überflutung des Rührers gekommen ist (s.a. Abbildung 6-1).  
In dieser Arbeit konnte zwar ein Anstieg der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Gasfluß beobachtet werden (Abbildung 7-16), jedoch sind die beiden Größen keineswegs proportional zueinander. Als Ursache hierfür käme einer der gerade erwähnten Gründe, die zu einem nicht-proportionalen Verhalten führen, in Betracht (z.B. Überflutung des Rührers).  
Wäre andererseits der Oberflächenprozeß der einzig limitierende Faktor der Umsetzung, sollten die Umsatzgeschwindigkeiten für alle (betrachteten) Gasflüsse gleich groß sein.
8. Abbildung 7-17 zeigt, daß mit einer Erhöhung der BET-Oberfläche bei gleicher Feststoffkonzentration die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wächst, obwohl die Stoffübergangsgeschwindigkeit Gas-flüssig hier nahezu unverändert ist. Die spez. Phasengrenzfläche flüssig-fest wächst demgegenüber bei gleicher Feststoffkonzentration mit sinkendem Radius (d.h. größerer BET-Oberfläche) der Partikel und damit die chemische Reaktionsgeschwindigkeit sowie die flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit.  
Daß sich das Umsatz-Zeit-Verhalten zweier CuS verschiedener BET-Oberflächen unterscheidet, weist auf eine Begrenzung der Umsetzung durch den Oberflächenprozeß hin.
9. Nimmt die Feststoffkonzentration im Reaktor zu, sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit (Abbildung 7-15). Dies ist ein Hinweis auf das Vorliegen einer stofftransportlimitierten Reaktion. Wäre jedoch der Stoffübergang Gas-flüssig der ausschließlich geschwindigkeitsbestimmende Schritt, dann sollte die Umsatzgeschwindigkeit proportional zur Einwaage sinken, was aber nicht der Fall ist.
10. Die Anwendbarkeit des Asche-Kern-Modells vorausgesetzt (s. dazu auch Kap. 7.2.3.6), weist dieses die Umsetzungen von CuS für nahezu alle gewählten Bedingungen als chemisch kontrolliert aus.

Dabei zeigt sich die Leistungsfähigkeit des Asche-Kern-Modells bei der Modellierung der Umsetzungen und der Berechnung kinetischer Daten nicht zuletzt darin, daß die durch REM-Aufnahmen festgestellten Partikelformen durch die Rechnungen bestätigt werden konnten, sofern als Maßstab dafür die Anpassungsgüte zwischen Meßwerten und berechneten Werten verwendet wird (s. Kap. 6.2.1).

### Fazit:

Anhand der Ergebnisse aus den bisherigen Versuchen mit CuS ist eine eindeutige Zuweisung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (Gas-flüssig Stofftransport oder chemische Reaktion) nicht möglich.

Gemäß der Überlegungen aus Kap. 7.2.3.6 sollten alle CuS-Umsetzungen, die unter den in Kap. 7.3.1 angegebenen "Standardbedingungen" zur vollständigen Abreaktion (wesentlich) länger dauern als 10 h, durch den Oberflächenprozeß limitiert sein. Dennoch weisen die unter den Punkten 6, 7 und 9 zusammengefaßten Ergebnisse trotz der für fast alle Versuche ermittelten Zeiten  $\tau_{\text{fin}}$  von mehr als 30 h, auf eine Beteiligung des Übergangs des Ozons von der Gas- in die flüssige Phase als einem der begrenzenden Faktoren der Umsetzung hin. Die Parametervariationen führen dort allerdings stets zu kleineren Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten als bei Vorliegen *ausschließlich* stofftransportlimitierter Umsetzungen zu erwarten gewesen wäre.

Das bisher vorliegende Datenmaterial zeigt, daß

- die Ausnutzung des (technisch) begrenzenden Rahmens der Parametervariationen für die Rührerdrehgeschwindigkeit, Feststoffeinwaage und dem Gasfluß (s. Kap. 7.3.3, 7.3.4, 7.3.5) in keinem der Fälle zu einer Verschiebung in Richtung einer *eindeutigen* Reaktions- bzw. Stofftransport-Kontrolle der Umsetzung führt.
- die Umsetzung von CuS unter den in Kap. 7.3.1 angegebenen Bedingungen im Übergangsbereich zwischen einer stofftransport- bzw. einer chemisch-kontrollierten Reaktion stattfindet. Aus den Überlegungen und Ergebnissen des Kap. 7.2.3.6 wird angenommen, daß es sich bei dem stofftransportlimitierenden Schritt um den Übergang Gas-flüssig handelt. Eine abschließende Beurteilung über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt in den Kap. 7.3.9 bzw. 7.6.

### 7.3.9 Abschließende Versuchsreihe zur Klärung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Umsetzung

Wie die bisherigen Ausführungen des Kapitels 7.3 gezeigt haben, verläuft die Umsetzung von CuS im Grenzbereich zwischen stofftransport- und chemisch kontrollierter Reaktion.

Gelänge es den Stofftransport zu eliminieren, ohne daß dadurch die Umsetzungsgeschwindigkeit gesteigert werden kann, so sollte sich daraus ableiten lassen, welcher Teilprozeß limitierend ist. Ändert sich nämlich die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht, dann bedeutete dies, daß der Oberflächenprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist.

Um den Stoffübergang des Ozons in die Wasserphase für die anschließende Umsetzung als eventuell begrenzenden Faktor auszuschließen, werden  $(2000 \pm 10)$  ml Wasser in einem Rundkolben bei Raumtemperatur ( $24^\circ\text{C}$ ),  $\text{pH} = 6.2$ , einem Gasfluß von 20 NI/h und einer Zugaskon-

zentration von  $95 \pm 1 \text{ g/m}^3$  unter Rühren mittels Magnetrührstabes ( $l = 60 \text{ mm}$ ;  $400 \text{ U/min}$ ) mit Ozon angereichert. Es wird angenommen, daß es durch diese Rührverhältnisse zu einer annähernden Gleichverteilung des Feststoffs im Reaktionsvolumen kommt. Nun wird eine Probe entnommen, um die Anfangsozonkonzentration in der Wasserphase photometrisch zu bestimmen (s. Kap. 7.2.1). Ab dem Zeitpunkt  $t = 0$  wird der Ozonstrom am Reaktor vorbeigeführt; gleichzeitig ( $t \approx 0$ ) wird eine definierte Menge CuS zugesetzt. Gerührt wird während der gesamten Versuchsdauer. In regelmäßigen Abständen wird dem Kolben mit Hilfe einer um eine Teflonkanüle verlängerten 5 ml Einwegspritze eine Probe entnommen, deren Inhalt zur Abtrennung etwaiger CuS-Partikel nach Filtration über einen  $0.45 \mu\text{m}$  Spritzenfilter (*Fa. Sartorius*) in eine 1 cm verschließbare Quarzglasküvette überführt wird. Nun kann der Ozongehalt photometrisch bestimmt werden<sup>71</sup>. Man erhält so eine Beziehung für die zeitliche Abnahme der Ozonkonzentration (Abbildung 7-26, s.u.). Aus dem Zusammenhang zwischen gemessener Extinktion und Zugaskonzentration (Abbildung 7-5) ist schließlich, unter Einbeziehung des Bunsenkoeffizienten  $\alpha$  von 0.22 bei  $T = 24^\circ\text{C}$  bzw.  $\alpha = 0.302$  bei  $T = 15^\circ\text{C}$ , die Ozonkonzentration der Wasserphase errechenbar. Nach Versuchsende wird noch der Sulfatgehalt der Lösung bestimmt.

In Tabelle 7-11 sind die aus den Extinktionen nach der beschriebenen Methode ermittelten Ozonkonzentrationen bzw. -mengen aufgeführt, die sich nach Zugabe von  $102.0 \text{ mg} = 1.067 \text{ mmol}$  CuS im zeitlichen Verlauf in der Wasserphase ergaben.

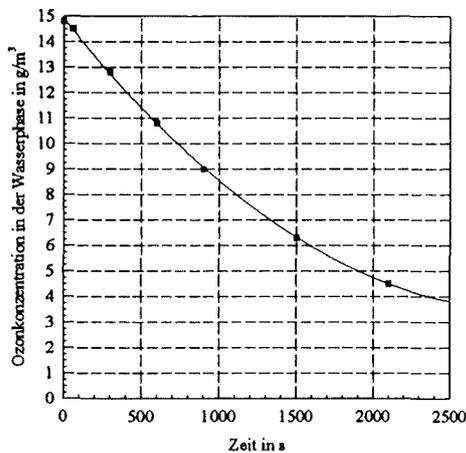
**Tabelle 7-11** Zeitliche Abnahme der gelösten Ozonmenge nach Zugabe von  $102.0 \text{ mg}$  CuS ( $F_{S,0} = 26 \text{ m}^{-1}$ )

Probe-Nr.	Zeit in min	Extinktion	O <sub>3</sub> -Konz. in der Wasserphase in $\text{g/m}^3$ : (Umrechnung der Extinktion erfolgt gemäß des Zusammenhangs aus Abbildung 7-5)	Gesamtmenge an gelöstem Ozon in	
				mg	mmol
0	0	1.103	14.8	29.6	0.617
1	1	1.078	14.5	28.9	0.603
2	5	0.951	12.8	25.5	0.532
3	10	0.804	10.8	21.6	0.450
4	15	0.670	8.99	18.0	0.375
5	25	0.470	6.31	12.6	0.263
6	35	0.336	4.51	9.02	0.188

In diesem Versuch wurde nach 35 min im Reaktor eine Sulfat-Konzentration von  $7.52 \text{ mg/l}$  detektiert, was einem Sulfat-Gesamtgehalt (in  $2000 \text{ ml}$ !) von  $0.157 \text{ mmol}$  oder einem Umsatzgrad von  $X_R = 14.7 \%$  entsprach. Der Brutto-Ozonverbrauch betrug zu diesem Zeitpunkt  $0.429 \text{ mmol}$ . Werden die Aussagen HOIGNÉS und STAEHELINS (s. Kap. 7.2.2) auf einen pH-Bereich bis  $\text{pH} = 6$  erweitert, dann zersetzen sich in 35 min gemäß Gleichung (7-1) ca.  $0.14 \text{ mg}$  Ozon, so daß ein Netto-Ozonverbrauch von  $0.426 \text{ mmol}$  resultiert. Das molare Verhältnis aus Ozonverbrauch und umgesetzttem CuS beträgt dann 2.7. Das ist ein Wert, der mit den Ergebnissen aus Kap. 3.2 gut übereinstimmt.

<sup>71</sup> In einem analogen Versuch ohne CuS-Zugabe konnte gezeigt werden, daß die Art der Probenahme — mit oder ohne Filtration der Probelösung — keinen meßbaren Einfluß auf die Extinktion aufgrund etwaiger Ozonzersetzungseffekte ausübte.

Die zeitliche Abnahme der Ozonkonzentration in der Wasserphase dokumentiert Abbildung 7-26. Im Mittel betrug die  $O_3$ -Konzentration (Wasserphase) ca.  $8.6 \text{ g/m}^3$ . Bei einem Bunsenkoefizient von  $\alpha = 0.22$  (bei  $24^\circ\text{C}$ ) entspräche das umgerechnet einer Zugaskonzentration von etwa  $39 \text{ g/m}^3$  (bei  $24^\circ\text{C}$ ). Der Umsatz lag unter den o.a. Bedingungen bei  $X_R = 14.7 \%$ .



**Abbildung 7-26:**

Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration bei Ozonisierung von  $51 \text{ mg/l}$  CuS in zuvor ozonangereichertem Wasser.

Die Übertragung dieser Verhältnisse auf jene im Rührkessel ist möglich, wenn vereinfachend angenommen wird, daß der Einfluß der Temperatur auf die Umsetzungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann (s. dazu auch Kap. 7.5). Unter dieser Voraussetzung kann der hier bei  $24^\circ\text{C}$  erzielte Umsatz mit jenem im Rührkessel verglichen werden, sofern die Konzentrationen des Ozons in den jeweiligen Wasserphasen übereinstimmen. Wäre nun die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umsetzung, dann wäre der pro Zeiteinheit abregierende *relative* Mengenanteil an CuS unabhängig von der Einwaage und den Rührverhältnissen.

Bei  $15^\circ\text{C}$  und einer Zugaskonzentration von  $16.8 \text{ g/m}^3$  (resultierende Sättigungsozonkonzentration in der Wasserphase  $c_1 = 5.07 \text{ g/m}^3$ ) werden im Rührkessel nach 35 min ca.  $X_1 = 7.2 \%$  umgesetzt. Wegen der Linearität von Umsetzungsgeschwindigkeit und Ozonkonzentration in der Wasserphase (s. Kap. 7.3.2), kann der Umsatz bei  $c_2 = 8.6 \text{ g/m}^3$  Ozon in der Wasserphase ausgehend von diesen Daten berechnet werden. Er betrüge dann ca.  $X_2 = 12.3 \%$  (mit  $X_2 = X_1 \cdot c_2 / c_1$ ). Verglichen mit dem im Rundkolben erhaltenen Umsatz von  $X_R = 14.7 \%$  verläuft die Umsetzung im Rührkessel (trotz besserer Rührverhältnisse) etwa um den Faktor 1.2 langsamer.

Der Versuch zeigt, daß die Eliminierung des Gas-flüssig Stoffübergangs unter der getroffenen Voraussetzung zu einer (kleinen) Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit führt.

Daraus läßt sich folgern, daß beide Prozesse (Stofftransport und chemische Reaktion) zum Reaktionswiderstand beitragen. Dieses Ergebnis hat auch dann Gültigkeit, wenn ein Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt wird, sofern dieser Einfluß nicht allzu groß ist (s. Kap. 7.5).

## 7.4 Nachweis der Totaloxidation des sulfidischen Schwefels

Bei der Oxidation von CuS durch Ozon in wäßriger Suspension galt das Interesse auch der Frage, ob neben Sulfat noch andere Schwefel-Spezies entstehen.

Aus thermodynamischer Sicht stellt die höchstoxidierte Schwefel-Form dabei die stabilste dar. Dies schließt eine kinetische "Bevorzugung" von Schwefelverbindungen niedrigerer Oxidationsstufen jedoch keineswegs aus. Auch die Bildung von elementarem Schwefel als Zwischenstufe bei der Oxidation von sulfidischem Schwefel zu sauerstoffreicheren Schwefelverbindungen, muß zunächst in Erwägung gezogen werden.

Einen ersten Hinweis für die alleinige Entstehung von Sulfat, ergab der Vergleich von gemessenen und berechneten pH-Werten (s. Kap. 7.1.1).

Des weiteren zeigt die Tatsache, daß bei vollständigem Umsatz der eingesetzte sulfidische Schwefel zu nahezu 100 % als Sulfat vorliegt, daß zu Versuchsende andere Schwefelspezies keine praktische Bedeutung haben. Das trifft auch für elementaren Schwefel zu, dessen Bildung am Ende der Umsetzung zumindest visuell nicht zu beobachten war.

Diese Feststellungen gelten zunächst nur für hohe Umsätze. Es ist nun noch zu klären, ob im Verlauf der Umsetzung neben Sulfat noch andere Schwefelspezies in meßbaren Konzentrationen auftreten. Dazu wurde folgende Überlegung angestellt:

Unabhängig vom Verlauf der Reaktion und des Oxidationszustandes des Schwefels muß für einen gegebenen Zeitpunkt bei Umsetzungen von CuS, die ohne Niederschlagsbildung verlaufen, gelten (X steht für den Freisetzungsgrad in %):

$$\frac{X(\text{Cu}^{2+})}{X(\text{SO}_4^{2-})} \geq 1 \quad \text{bzw.} \quad (7-29)$$

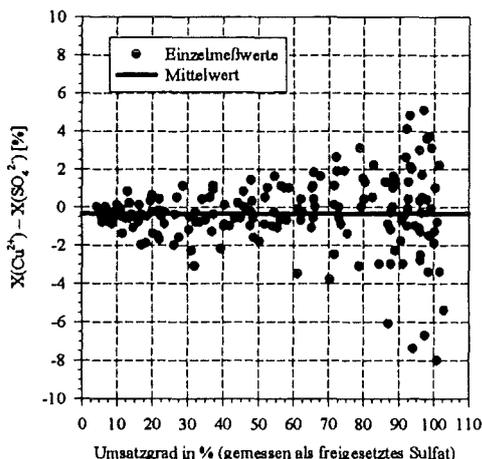
$$X(\text{Cu}^{2+}) - X(\text{SO}_4^{2-}) \geq 0 \quad (7-30)$$

Entstehen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  bei der Oxidation von CuS zu jedem Zeitpunkt äquimolar, dann wird der Quotient (7-29) zu Eins. Oder anders ausgedrückt: die Differenz der molaren Umsätze zwischen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  wird zu Null (7-30).

In Abbildung 7-27 (s.u.) ist die Differenz der Freisetzungsgrade (in %) von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  gegen den Umsatz für einige CuS-Ozonisierungen aufgetragen. Diese Differenzen werden mit zunehmendem Umsatz zwar größer, dennoch liegen sie im gesamten Bereich fast alle innerhalb der analytischen Meßgenauigkeit (s. Kap. 4.3.1.1). Wie aus der eingezeichneten Gerade ersichtlich ist, ergibt sich für die Differenz von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  für sämtliche Umsatzgrade im Mittel ein Wert von annähernd Null. Die Werte streuen dabei statistisch um diesen Mittelwert (abs. Standardabweichung 2 %).

Die Ausdehnung dieser Betrachtung auf die entsprechenden Quotienten und Differenzen aus  $\text{Cu}^{2+}$  und "tS" bzw. Sulfat und "tS" für sämtliche bei System-pH verlaufenden CuS-Umsetzungen, bestätigen dieses Ergebnis (s. Tabelle 7-12). Alle Quotienten liegen nahe bei Eins, die Differenzen hinreichend genau bei Null.

Aus diesem Befund ist zu folgern, daß neben Sulfat während der gesamten Umsetzung keine nennenswert bedeutsamen Konzentrationen an anderen Schwefelspezies auftreten, so daß sich eine weitergehende Schwefelanalytik erübrigt.



**Abbildung 7-27:**

Abhängigkeit der Differenz der Freisetzungsggrade an  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  [%] im Verlauf der Umsetzung, dargestellt für 14 exemplarisch ausgewählte CuS-Ozonisierungen.

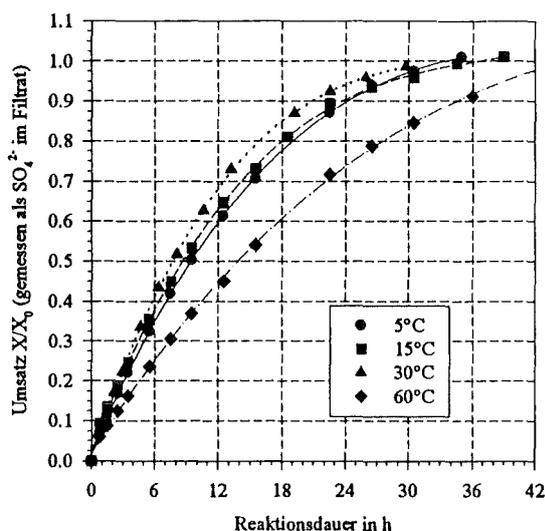
Mittelwert aus 186 Meßpunkten = -0.34 %  
Standardabweichung (abs.) = 2 %

**Tabelle 7-12:** Über die gesamte Reaktionszeit gemittelte Quotienten und Differenzen der Filtratgehalte an  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und "tS" sämtlicher CuS- Ozonisierungen, die bei System-pH erfolgten. (tS steht für die Summe aus gelösten schwefelhaltigen Spezies, gemessen mit ICP, s. Kap. 4.2)

molares Verhältnis aus			Differenzen der molaren Gehalte [%] von		
$X(\text{Cu}^{2+})/X(\text{tS})$	$X(\text{Cu}^{2+})/X(\text{SO}_4^{2-})$	$X(\text{tS})/X(\text{SO}_4^{2-})$	$X(\text{Cu}^{2+})-X(\text{tS})$	$X(\text{Cu}^{2+})-X(\text{SO}_4^{2-})$	$X(\text{tS})-X(\text{SO}_4^{2-})$
$0.96 \pm 0.03$	$0.97 \pm 0.04$	$1.02 \pm 0.03$	$-2.5 \pm 1.5$	$-0.4 \pm 0.8$	$2.1 \pm 1.4$

### 7.5 Einfluß der Temperatur auf die Umsetzungsgeschwindigkeit

Bei der Ozonung von CuS-Suspensionen ergeben sich unter den in Kap. 7.3.1 aufgeführten Bedingungen bei vier verschiedenen Temperaturen, die in Abbildung 7-28 dargestellten Umsatz-Zeit-Verläufe.



**Abbildung 7-28:**

Umsatz-Zeit-Verhalten bei der Ozonung von CuS-Suspensionen bei den angegebenen Temperaturen.

(weitere Versuchsbedingungen s. Kap. 7.3.1)

Man erkennt, daß Temperaturänderungen im Bereich von 5-30°C nur wenig Einfluß auf den Umsatzverlauf haben, während eine Versuchstemperatur von 60°C den Fortschritt der Reaktion schon deutlicher beeinträchtigt.

Damit bestätigen die Versuche im Rührkesselreaktor die Erkenntnisse der Waschflaschenversuche über die weitgehende Unabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von der Reaktionstemperatur in einem Bereich von 5 bis 30°C (s. Abbildung 7-3).

Während sich also in diesem Temperaturbereich beschleunigende und retardierende Effekte nahezu ausgleichen, bewirken höhere Temperaturen (> 30°C) eine Verschiebung zu Lasten der beschleunigenden Effekte, so daß die effektive Reaktionsgeschwindigkeit signifikant erniedrigt wird. Zurückgeführt werden kann diese Beobachtung auf das Absinken der Ozonlöslichkeit in Wasser sowie den Anstieg der Selbstersetzung des Ozons mit der Temperatur (s. dazu Kap. 7.1, Kap. 7.2.1 sowie CAPRIO, 1982). Wenn es aber im betrachteten Bereich zwei entgegengesetzte Effekte gibt, dann sollte sich bei einer bestimmten Temperatur ein Extremwert ergeben. In diesem Fall bedeutet das, daß die beobachtbare Umsetzungsgeschwindigkeit ein Maximum aufweisen sollte, oder, was dasselbe besagt, die Zeit zur Totaloxidation  $\tau_{fin}$  ein Minimum hat. Tatsächlich kann man bei genauen Hinsehen in Abbildung 7-28 (insbesondere im Bereich zwischen 6 und 24 h) erkennen, daß die Umsätze für gleiche Reaktionszeiten für die Ozonisierungen bei 5°C unter denen von 15°C und diese wiederum unter denen bei 30°C liegen. Eine Steigerung der Temperatur auf 60°C führt hingegen zu einem Sinken des Umsatzes. Für die untersuchten Temperaturen ergibt sich also für 30°C der erwartete Maximalwert der Umsetzungsgeschwindigkeit.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Ozonlöslichkeit zu quantifizieren, wurden zunächst einmal die Ozongleichgewichtskonzentrationen in der Wasserphase bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen berechnet. In Tabelle 7-13 sind diese für Temperaturen zwischen 5°C und 60°C unter Einbeziehung der Bunsenkoeffizienten und einer konstanten Zugaskonzentration von 16.8 g/m<sup>3</sup> angegeben.

**Tabelle 7-13:** Bunsenkoeffizienten und resultierende Gleichgewichtskonzentrationen in der Wasserphase bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Ozonzugaskonzentration

Ozonkonzentration in der Gasphase in g/m <sup>3</sup>	Temperatur in °C	Bunsenkoeffizient $\alpha$ (nach CAPRIO, 1982)	Gleichgewichtskonzentration in der Wasserphase in g/m <sup>3</sup>
16.8	5	0.450	7.56
16.8	15	0.302	5.07
16.8	30	0.175	2.94
16.8	60	0.065	1.09

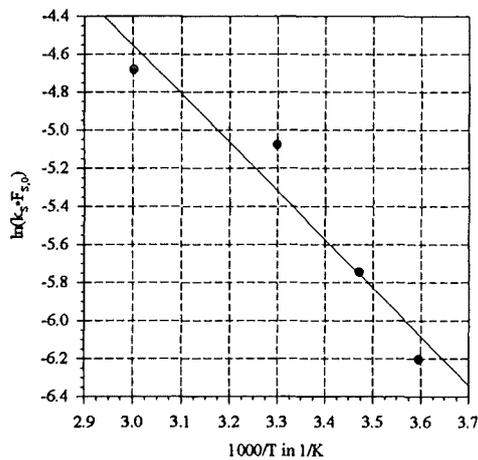
Die Ozongleichgewichtskonzentration sinkt von 7.56 g/m<sup>3</sup> bei 5°C auf etwa 15 % dieses Wertes bei 60°C ab.

Bei den Berechnungen der kinetischen Daten nach dem Modell vom schrumpfenden Feststoffkern, sind daher die der jeweiligen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen des Ozons in der Wasserphase zu berücksichtigen. Die Resultate der Rechnungen sind in Tabelle 7-14 aufgelistet. Während die auf die Gleichgewichtskonzentration des Ozons normierten Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur stetig anwachsen, durchschreiten die Werte  $\tau_{fin}$ , das zuvor qualitativ beschriebene Minimum.

**Tabelle 7-14:** Nach dem Asche-Kern-Modell berechnete kinetische Daten für die Ozonung von CuS-Suspensionen bei Variation der Reaktionstemperatur bei ansonsten zu den in Kap. 7.3.1 angegebenen Bedingungen

Temperatur [°C]	beste Übereinstimmung zwischen Rechen- und Meßwerten durch Modell (s. Kap. 6.2.1)	Endzeit $\tau_{fin}$ [h]	$k_s \cdot 10^6$ [m/s]
5	1	45	2.4
15	1	42	3.8
30	1	38	7.4
60	1	66	11

Mit Hilfe dieser Daten läßt sich ein Arrhenius-Diagramm erstellen (*Annahme des Vorliegens reaktionskontrollierter Umsetzungen*), in dem  $(k_s \cdot F_{s,0})$  halblogarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen wird. Es ergibt sich in erster Näherung eine Gerade (Abbildung 7-29).



**Abbildung 7-29:**

Arrhenius-Diagramm für die Umsetzung von CuS mit Ozon bei 5°C, 15°C, 30°C und 60°C.

Für die Aktivierungsenergie  $E_a$  gilt nach Arrhenius:

$$(k_s \cdot F_{s,0}) = C \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7-31)$$

C: Konstante

Die Überführung der Arrhenius-Gleichung (7-31) in ihre logarithmische Form (7-32) ergibt:

$$\ln(k_s \cdot F_{s,0}) = \ln(C) + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7-32)$$

Werden nun die Daten der Regressionsgerade aus Abbildung 7-29 eingesetzt, erhält man:

$$\ln(k_s \cdot F_{s,0}) = \ln(C) + \left(-\frac{2.6 \pm 0.5}{T}\right) \quad (7-33)$$

$$r^2 = 0.935$$

Aus Gleichung (7-33) ergibt sich mit  $R = 0.0083 \text{ kJ} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$  eine Aktivierungsenergie  $E_a$  von  $(22 \pm 4) \text{ kJ/mol}$ <sup>72</sup>. Gültig ist dieser Wert jedoch nur für die angegebenen Versuchsbedingungen (Rührerdrehzahl etc.). Vorstellbar ist z.B., daß verschiedene Kupfersulfide mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften zu anderen Werten von  $E_a$  führen.

Erwähnt werden sollte an dieser Stelle auch, daß der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie nahe an dem Bereich liegt, der üblicherweise für die Aktivierung diffusiver Prozesse (4 - 8 kJ/mol) angegeben wird. EMIG [1990] macht beispielsweise darauf aufmerksam, daß Aktivierungsenergien von weniger als 40 kJ/mol häufig auf Stofftransporteinflüsse hindeuten.

## 7.6 Zusammenfassung und Diskussion

In Tabelle 7-15 sind die bisher ermittelten kinetischen Daten für die Reaktion von CuS mit Ozon in wäßriger Suspension im Rührkessel zusammengefaßt.

**Tabelle 7-15:** Geschwindigkeitskonstanten, Stoffübergangskoeffizienten und Phasengrenzflächen für die Umsetzung von CuS mit Ozon in wäßriger Suspension.

Versuchsbedingungen:

Einwaage an CuS	: 2.5 mmol;	Reaktionsvolumen	: 150 ml
Partikelradius	: $1.28 \mu\text{m} \pm 3 \%$	Temperatur	: 15°C
Gasfluß	: 20 NI/h;	Rührerdrehzahl	: 500 U/min
Ozonzugaskonz.	: $16.8 \text{ g/m}^3 \pm 1.5 \%$		

( $\Delta$  ist die dem jeweiligen Meßwert max. anhaftende Unsicherheit. Siehe dazu Kap. 6.2.3, Kap. 7.2.3.2 und 7.2.3.6).

n.b. : nicht bestimmt

			$\Delta$ in %
Pseudo-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$k_S$ in [m/s]	$3.8 \cdot 10^{-6}$	6
spez. molarer Ozonverbrauch	$1/b^*$	3.2	11
eff. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$k_{r,eff} = k_S/b^*$ in [m/s]	$1.2 \cdot 10^{-5}$	13
spez. Reaktionsgeschwindigkeit	$k_{r,eff} \cdot F_{S,0}$ in [ $s^{-1}$ ]	$1.0 \cdot 10^{-2}$	13
Gas-flüssig Stoffübergangskoeffizient	$k_{GL}$ in [m/s]	$6.8 \cdot 10^{-4}$	n.b.
spez. Absorptionsgeschwindigkeit	$k_{GL} \cdot F_G$ in [ $s^{-1}$ ]	$1.5 \cdot 10^{-2}$	n.b.
flüssig-fest Stoffübergangskoeffizient	$k_{LS,0}$ in [m/s]	$8.3 \cdot 10^{-4}$	3
spez. flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit	$k_{LS,0} \cdot F_{S,0}$ in [ $s^{-1}$ ]	$6.7 \cdot 10^{-1}$	4
spez. Gas-flüssig Phasengrenzfläche	$F_G$ in [ $m^{-1}$ ]	23	n.b.
spez. flüssig-fest Phasengrenzfläche	$F_{S,0}$ in [ $m^{-1}$ ]	840	3
Zerfallskonstante	$k_{diss, eff}$ in [ $s^{-1}$ ]	$1.3 \cdot 10^{-4}$	8

<sup>72</sup> Für die chemisch kontrollierte Umsetzung von Chalcosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) geben HAVLIK und KMETOVA (1985) einen Wert von 92 kJ/mol an.

Aus Tabelle 7-15 geht hervor, daß die Stoffübergangsgeschwindigkeit (flüssig-fest)  $k_{L,S,0} \cdot F_{S,0}$  deutlich größer ist als die spez. Absorptionsgeschwindigkeit Gas-flüssig  $k_{GL} \cdot F_G$ . Der flüssig-fest Stoffübergang kann also als geschwindigkeitsbestimmender Schritt zu Beginn der Umsetzung für die o.a. Bedingungen ausgeschlossen werden. Wie in Kap. 7.2.3.6 ausgeführt wurde, kann diese Aussage bis zu Umsatzgraden von etwa 99 % erweitert werden, denn es gilt:

$$k_{L,S} \cdot F_S > k_{GL} \cdot F_G \quad (\text{bis für Umsätze } X \cong 99 \%) \quad (7-34)$$

Für den Vergleich der Geschwindigkeit von chemischer Reaktion mit der des Gas-flüssig Stoffüberganges ist es notwendig, die Reaktionsstöchiometrie der Umsetzung zu berücksichtigen. Daher wird im folgenden auf die sog. eff. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{r,\text{eff}}$  zurückgegriffen (s. a. Kap. 6.2, Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2). Sie resultiert ganz allgemein aus der Konstanten  $k_s$  unter Einbeziehung eines definierten stöchiometrischen Ablaufes der Reaktion. An dieser Stelle wird der in Kap. 3.2 ermittelte stöchiometrische Zusammenhang eingesetzt, wonach zur Umsetzung von 1 mol CuS 3.2 mol Ozon benötigt werden. Aufgrund seiner Definition (s. Kap. 6.2, Gleichung (6-5)), ergibt sich damit für den Faktor  $b^*$  ein Wert von  $1/3.2 \approx 0.31$ . Zwischen  $k_{r,\text{eff}}$  und  $k_s$  besteht dann folgender Zusammenhang:

$$k_{r,\text{eff}} = \frac{k_s}{b^*} \quad (7-35)$$

Werden nun die spez. Reaktionsgeschwindigkeit und die spez. Absorptionsgeschwindigkeit einander gegenübergestellt, dann erkennt man, daß schon zum Zeitpunkt  $t = 0$  gilt:

$$k_{GL} \cdot F_G > k_{r,\text{eff}} \cdot F_{S,0} = \frac{k_s}{b^*} \cdot F_{S,0} \quad (7-36)$$

Nach diesen Ergebnissen ist die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Wegen der (Werte-)Ähnlichkeit der Geschwindigkeiten von chemischer Reaktion und der des Gas-flüssig Stofftransportes ist eine gegenseitige Beeinflussung der in Frage kommenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritte nicht auszuschließen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß zunächst auch der Stofftransport zum Gesamtwiderstand der Umsetzung beiträgt. Durch die ähnlichen Größen der spez. Geschwindigkeiten von Gas-flüssig Stoffübergang und chemischer Reaktion sind die teilweise uneindeutigen Ergebnisse aus Kap. 7.3 erklärbar. Das nicht-proportionale Verhalten der gemessenen Umsetzungsgeschwindigkeit bei Veränderung von Feststoffkonzentration (Abbildung 7-15), Rührerdrehzahl (Abbildung 7-14) bzw. Gasfluß (Abbildung 7-16) ist ein typisches Charakteristikum für den Übergangsbereich zwischen einer rein transportkontrollierten und einer chemisch kontrollierten Reaktion (s. Abbildung 6-1).

Während aber die spez. Absorptionsgeschwindigkeit  $k_{GL} \cdot F_G$  in erster Näherung zeitlich konstant ist, sinkt die spez. chemische Reaktionsgeschwindigkeit  $k_{r,\text{eff}} \cdot F_S$  wegen der Abnahme von  $F_S$  mit zunehmendem Umsatz. Mit anderen Worten: eine zu Beginn nicht auszuschließende Mitwirkung des Stofftransportes am Reaktionswiderstand nimmt im Verlauf der Umsetzung ab.

Des weiteren sollte berücksichtigt werden, daß die quantitative Abschätzung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes abhängt, von der Güte mit der die Reaktionsstöchiometrie bestimmt werden konnte. Aus Gleichung (7-36) geht hervor, daß der Wert von  $k_{r,\text{eff}}$  und damit

auch der von  $k_{r,eff} \cdot F_{S,0}$  linear proportional von der Größe  $b^*$  abhängen. Daher gelten die in diesem Abschnitt getroffenen Aussagen auch nur für den angegebenen spez. molaren Ozonverbrauch von 3.2 exakt. Andererseits würde sich erst ab einem spez. molaren Ozonverbrauch  $1/b^* > 4.7$  Grundlegendes ändern, denn dann würde  $k_{GL} \cdot F_G > k_{r,eff} \cdot F_{S,0}$  gelten. Ein solcher spez. molarer Ozonverbrauch erscheint jedoch als wenig wahrscheinlich.

**Aus der Ozonung von CuS-Suspensionen unter den o.a. Bedingungen können folgende Ergebnisse zusammenfassend abgeleitet werden:**

1. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:

Die Geschwindigkeit des flüssig-fest Stoffüberganges ist bis für Umsatzgrade von etwa 99 % größer als die des Gas-flüssig Stofftransfers und der chemischen Reaktion. Die beiden letzteren sind von ähnlicher Größe. Die Umsetzung findet daher im Übergangsbereich einer Gas-flüssig stoffübergangs- und einer chemisch-kontrollierten Reaktion statt.

Während aber das Produkt  $k_{GL} \cdot F_G$  im Laufe der gesamten Reaktionsdauer konstant bleibt, wird  $k_{r,eff} \cdot F_S$  wegen der Abnahme von  $F_S$  mit zunehmendem Umsatz stetig kleiner, so daß der Oberflächenprozeß als Reaktionswiderstand an Bedeutung gewinnt.

2. Einfluß der Feststoffoberfläche:

Eine unveränderte spez Absorptionsgeschwindigkeit vorausgesetzt, würde für das vorliegende System ab einer Feststoffoberfläche  $F_{S,0}$  von mehr als  $7000 \text{ m}^{-1}$  für Umsätze bis etwa 95 % gelten:  $k_{GL} \cdot F_G < k_{r,eff} \cdot F_{S,0}$ . D.h., der Gas-flüssig Stofftransport wäre dann formal fast für die gesamte Umsetzung der limitierende Faktor. Solche Oberflächen werden in dem System ab Feststoffgehalten von mehr als 200 mmol/l oder bei Verwendung eines feinkörnigeren CuS mit einem Partikelradius unter  $0.11 \text{ } \mu\text{m}$  (Feststoffgehalt 16.7 mmol/l) erreicht.

3. Begrenzung der Umsetzungsgeschwindigkeit durch den Gas-flüssig Stofftransfer:

Unter den gegebenen Umständen erfolgt im Zeitraum von 1.4 h ein Transfer von 8 mmol Ozon in 1000 ml Wasser. Schon Reaktionsgeschwindigkeiten gelöster Verbindungen mit einem  $k_{eff}$ -Wert  $> 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  — eine Reaktion 1. Ordnung und ein spez. molarer Ozonverbrauch von 1 vorausgesetzt sowie eine Beschleunigung des Stoffübergangs durch die nachfolgende Reaktion ausgeschlossen — würden durch den Stofftransport im vorliegenden System begrenzt sein.

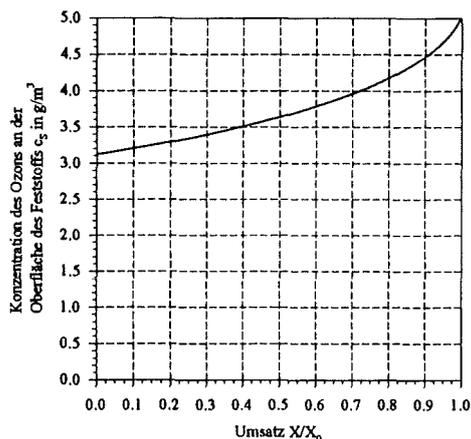
Um den Stofftransport (Gas-flüssig) bei gleicher Zugaskonzentration zu verbessern, müßte daher die Austauschfläche  $F_G$  vergrößert werden. Hierfür empfiehlt sich zum einen die Verwendung eines Gasdispersers, mit dem allerdings kaum Blasen mit einem kleineren Durchmesser als 1 mm technisch realisierbar sind. Außerdem kann durch Erhöhung des Gasflusses die Zahl der Blasen und damit  $F_G$  gesteigert werden.

4. Ozonkonzentration an der Oberfläche des Feststoffs:

Unter Vernachlässigung des Grenzfilms flüssig-fest, d.h., wenn gilt  $c_L \approx c_S$ , kann in Analogie zu den Überlegungen aus Kap. 7.2.3.6 (Gleichungen (7-21) - (7-24)) die Konzentration des Ozons an der Oberfläche  $c_S$  abgeleitet werden. Für  $c_S$  gilt:

$$c_s = \frac{c_L^*}{\frac{k_{r,\text{eff}} \cdot F_s}{k_{GL} \cdot F_G} + 1} \quad (7-37)$$

Wird vorausgesetzt, daß  $k_{r,\text{eff}}$ ,  $k_{GL}$  und  $F_G$  konstant sind, ist  $c_s$  lediglich eine Funktion der im Verlauf der Umsetzung kleiner werdenden spez. flüssig-fest Phasengrenzfläche  $F_s$ . Weil  $F_s$  mit fortschreitender Reaktionsdauer sinkt, nimmt  $c_s$  zu. Daraus läßt sich mit Hilfe von Gleichung (7-37) die zu jedem Zeitpunkt der Umsetzung herrschende Ozonkonzentration  $c_s$  berechnen. Den Verlauf von  $c_s$  zeigt Abbildung 7-30.



**Abbildung 7-30:**

Berechneter Verlauf der Konzentration des Ozons an der Feststoffoberfläche  $c_s$  mit zunehmendem Umsatz.

Die Sättigungskonzentration an der Grenzfläche Gas-flüssig  $c_L^*$  beträgt  $5.07 \text{ g/m}^3$ .

Grundlage der Berechnung ist Gleichung (7-37).

Nach Kap. 3.2 müssen zur Totaloxidation von  $2.5 \text{ mmol CuS}$  mindestens  $8 \text{ mmol Ozon}$  von der Gas- in die flüssige Phase übergehen. Unter der Voraussetzung, daß die Konzentrationen  $c_L$  und  $c_s$  annähernd Null sind (s. Kap. 7.2.3.6), würde der Ozoneintrag nach  $42 \text{ h}$  ( $= \tau_{\text{fin}}$ ) ca.  $1700 \text{ mg}$  ( $= 36 \text{ mmol}$ ) betragen. Da aber die chemische Reaktion am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist, wird  $c_s > 0$ . Damit ist der Ozoneintrag in  $42 \text{ h}$  kleiner als  $1700 \text{ mg}$ . Gemäß Gleichung (7-37) erreicht  $c_s$  bei einer konstanten Grenzflächenkonzentration des Ozons von  $c_L^* = 5.07 \text{ g/m}^3$ , die in Abbildung 7-30 angegebenen Konzentrationen; ( $c_s$  ist von der Phasengrenzfläche  $F_s$  direkt und vom Umsatz indirekt abhängig). Ausgehend von diesen Daten für  $c_s$  erhält man nach  $42 \text{ h}$  einen Ozoneintrag von  $470 \text{ mg}$ . Dieser Wert liegt in einem Bereich, der mit den experimentell gemessenen Verbräuchen gut übereinstimmt.

5. Einfluß der Temperatur:

Aus dem Umsatz-Zeit-Verhalten bei verschiedenen Temperaturen ( $5^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$ ), kann der Wert der Aktivierungsenergie  $E_a$  zu  $(22 \pm 4) \text{ kJ/mol}$  berechnet werden (Kap. 7.5). Der Wert der Aktivierungsenergie liegt damit nahe an dem Bereich, der üblicherweise für die Aktivierung diffusiver Prozesse ( $4\text{-}8 \text{ kJ/mol}$ ) angegeben wird.

6. Entstehung anderer Schwefelspezies:

Im Rahmen der Meßgenauigkeit treten während der gesamten Versuchsdauer keine nennenswert bedeutsamen Konzentrationen anderer Schwefelspezies als Sulfat auf (Kap. 7.4).

7. Spez. molarer Ozonverbrauch:

Die Ergebnisse aus Kapitel 3.2 hinsichtlich eines spez. molaren Ozonverbrauchs von  $< 4$  konnten (durch Versuche aus Kap. 7.3.9) bestätigt werden.

## 8 Ozonung anderer Schwermetallsulfid-Suspensionen

Neben der Reaktion von Kupfersulfid war auch die Umsetzungen anderer Schwermetallsulfide mit Ozon Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit.

Die Auswahl der anderen Schwermetalle bzw. deren Verbindungen erfolgte in Hinblick auf Toxizität, Umweltrelevanz und zu erwartendem Reaktionsverhalten (s. Kap. 1). Die Wahl fiel schließlich auf Pyrit, "FeS", PbS und Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Als "Pyrit" wurde sowohl ein natürliches als auch ein synthetisches Produkt verwendet.

### 8.1 Die Versuchsbedingungen

Die Ozonungen der anderen Verbindungen erfolgte z.T. im absatzweisen Betrieb unter Verwendung des Waschflaschenreaktors, z.T. im Rührkessel.

Die Ozonung im Waschflaschenreaktor erfolgte analog zu den in Kap. 7.1 angegebenen Bedingungen. Die Art der Reaktionsführung bei den Waschflaschenversuchen ermöglichte die einfache Gewinnung der sich während der Ozonung eventuell bildenden Niederschläge. Bei unterschiedlich langer Ozonung ist für die Niederschläge entsprechend des Reaktionsfortschrittes, eine unterschiedliche Zusammensetzung zu erwarten. Nach Versuchsende können sie im diskontinuierlichen Betrieb problemlos abgetrennt werden können.

Zur Bestimmung kinetischer Parameter wurden dagegen Versuche im Rührkesselreaktor (s. Abbildung 2-3) durchgeführt. Die Versuchsdauer erstreckte sich dabei meist bis zur Totaloxidation der betreffenden Verbindung. Sämtliche Experimente erfolgten unter nachstehenden Bedingungen:

Sulfid-Einwaage	: 2.5 mmol
Reaktionsvolumen	: 150 ml
Gasfluß	: 20 NI/h
Temperatur	: 15°C
Ozonzugaskonzentration	: 16.8 g/m <sup>3</sup> ± 1.5 %
Rührerdrehgeschwindigkeit	: 500 U/min

### 8.2 Die Stoffübergangsgeschwindigkeiten

Aufgrund der Verwendung derselben Reaktionsapparaturen wie bei der Ozonung von Kupfersulfid-Suspensionen sowie vergleichbarer Reaktionsbedingungen (s.o.), sind die im Kapitel 7.2 erhaltenen Ergebnisse des Gas-flüssig Stofftransfers auf die Umsetzungen der anderen Verbindungen übertragbar. Für den Fall, daß die Zeit bis zur Totaloxidation  $\tau_{fin}$  einer der anderen Verbindungen *sehr viel größer* wäre als die Zeit  $\tau_{fin}(\text{CuS})$ , kann der Stoffübergang Gas-flüssig als geschwindigkeitslimitierender Schritt der Umsetzung vernachlässigt werden.

Weil außerdem die Partikelradien von FeS, synth. Pyrit, nat. Pyrit sowie von Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kleiner waren als die des CuS (s. Tabelle 5-1), sind die berechenbaren minimalen flüssig-fest-Stoffübergangskoeffizienten bzw. die spez. flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeiten größer als die für das CuS (s. Kap. 7.2.3.5). Beim PbS liegen der Partikelradius und damit die flüssig-fest Stoffübergangsgeschwindigkeit zumindest in der gleichen Größenordnung wie beim CuS.

Im Fall des CuS konnte der flüssig-fest Stoffübergang als limitierender Schritt der Umsetzung vernachlässigt werden. Analoge Versuchsbedingungen wie bei der Ozonung der CuS-Suspensionen vorausgesetzt, braucht dieser Schritt auch bei der Umsetzung der anderen Sulfide nicht in Betrachtung gezogen zu werden, sofern deren Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  größer als die für das CuS ist.

### 8.3 Ozonung von Pyrit-Suspensionen

#### 8.3.1 Voruntersuchungen

Pyrit kann in Gegenwart von Wasser bereits durch Luftsauerstoff vollständig zu  $\text{FeSO}_4$  oxidiert werden [MOSES, NORDSTROM, 1987]. Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß für die beiden verwendeten Präparate, einem natürlichen Pyrit und einem synthetischen Pyrit der *Fa. Alfa Products* — im folgenden auch als  $\text{FeS}_2$  bezeichnet — recht niedrige Anfangs-pH-Werte (s.u.) ermittelt wurden, gaben Anlaß zu der Vermutung, daß die beiden Pyrite bereits durch Luftsauerstoff anoxidiert waren. Eine wäßrige Elution ergab einen mittleren Sulfatgehalt des nat. Pyrits von 4.4 % bzw. von 13.4 % für den synth. Pyrit (s. Kap. 5.2)<sup>73</sup>. Diese Gehalte wurden von dem bei der Ozonisierung gemessenen Umsatz subtrahiert. In welchem Umfang die Pyrite bei den Ozonisierungen auch durch den Sauerstoff des  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Gasgemisches oxidiert wurden, ließ sich nicht ermitteln, weil bei den untersuchten Reaktionen nicht zwischen der Wirkung des im Zugas enthaltenen Sauerstoffs und der des Ozons unterschieden werden konnte.

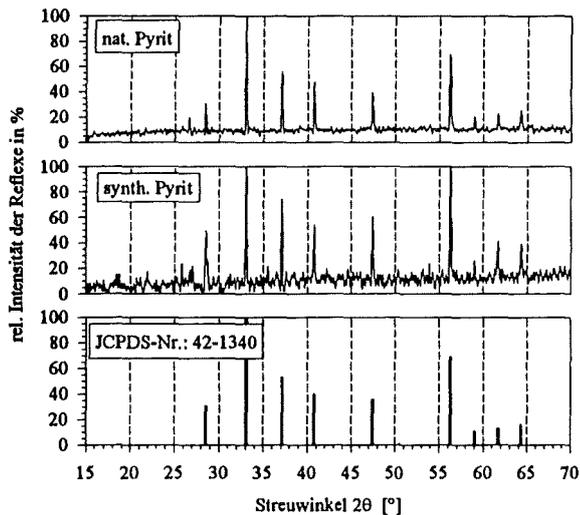
Die Zusammensetzung des nat. Pyrits wurde anhand der Gehalte einer filtrierten ( $0.45 \mu\text{m}$ ) Probe, die 4 h bei Raumtemperatur mit Königswasser behandelt wurde, ermittelt. Nach Verdünnung der Probe wurden die Gesamtgehalte an Eisen und gelösten schwefelhaltigen Spezies mittels ICP bestimmt. Es wurde ein molares Fe/S-Verhältnis von nahezu 1:2 gefunden, wie es der Zusammensetzung von Pyriten entspricht. Nebenbestandteile waren somit in nicht nennenswertem Umfang ( $< 1 \%$ ) vorhanden.

Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigte, daß beide Präparate mit dem Pyrit (JCPDS-Nr.: 42-1340) gut übereinstimmten. Einen Vergleich der Röntgendiffraktogramme der beiden Pyrite mit den Reflexen eines Referenz-Pyrits zeigt Abbildung 8-1. (S.a. Kap. 9.7, Tabelle 9-11)<sup>74</sup>.

---

<sup>73</sup> Die Konsequenzen der Anoxidation der Pyrite auf die Einwaage wurde hier nicht berücksichtigt.

<sup>74</sup> Zur Auswertung der Röntgendiffraktometerdaten wird auf das Programmpaket DIFFRAC AT V3.2 der *Fa. Siemens* zurückgegriffen. Die Röntgenreflexe werden in einem ersten Schritt durch Vergleich mit der auf CD-ROM verfügbaren Datenbank PC-PDF zugeordnet. Die Referenzdaten basieren auf Angaben der JCPDS-ICDD.

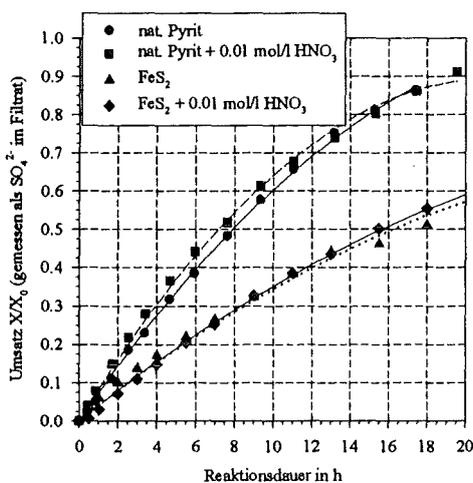


**Abbildung 8-1:**  
 Vergleich der Röntgendiffraktogramme von nat. und synth. Pyrit mit den Reflexen eines Referenz-Pyrits (JCPDS-Nr.: 42-1340).  
 (Die Diffraktogramme sind "geglättet" und "Untergrund-korrigiert"; die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung von Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung.)

### 8.3.2 Ergebnisse der Ozonisierungen

Bei der Ozonung von Pyrit-Suspensionen ist die Bildung einer schwerlöslichen Eisenverbindung nicht auszuschließen. Daher wurden mit beiden Pyriten je zwei Versuchsreihen durchgeführt. Einmal in wässriger Suspension, zum anderen in 0.01 mol/l HNO<sub>3</sub>. Durch die Ozonung in der Salpetersäure sollte die Entstehung eines Niederschlages unterdrückt werden. Die pH-Werte zu Beginn betragen für den nat. Pyrit 3.61 ± 0.07 in wässriger bzw. 2.13 ± 0.04 in salpetersaurer Suspension und für den synth. Pyrit 3.02 ± 0.03 bzw. 2.08 ± 0.04. Sie sanken während der Ozonisierung in wässriger Suspension auf 2.00 (86 % Umsatz des nat. Pyrits) bzw. auf 2.06 (71 % Umsatz des synth. Pyrits).

Abbildung 8-2 zeigt das Umsatzverhalten bei der Ozonisierung der beiden Pyrite in wässriger und salpetersaurer Suspension. Daraus ist abzuleiten, daß die Anwendung von Salpetersäure zu keiner signifikanten Veränderung der Umsetzungsgeschwindigkeit der jeweiligen Pyrite führt<sup>75</sup>, während die der beiden Pyrite beträchtlich differieren.



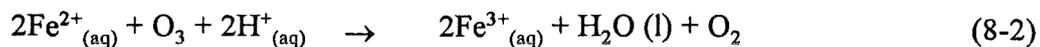
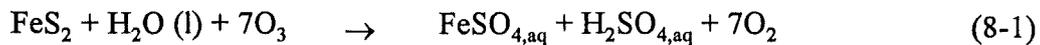
**Abbildung 8-2:**  
 Vergleich des Umsatz-Zeit-Verhaltens von nat. und synth. Pyrit (FeS<sub>2</sub>) in wässriger Suspension bzw. 0.01 mol/l HNO<sub>3</sub>.  
 Reaktor : Rührkessel  
 Bedingungen : s. Kap. 8.1  
 pH-Werte in wässriger Suspension:  
 Start-pH (nat. Pyrit) : 3.61 ± 0.07  
 Start-pH (FeS<sub>2</sub>) : 3.02 ± 0.03  
 End-pH (nat. Pyrit) bei 86 % Umsatz : 2.00  
 End-pH (FeS<sub>2</sub>) bei 71 % Umsatz : 2.06

<sup>75</sup> Eine der Umsetzung durch Ozon eventuell überlagerte Auflösung der Pyrite durch die Salpetersäure kann im Ansatz also unberücksichtigt bleiben.

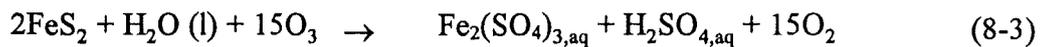
Sowohl in wäßriger als auch in salpetersaurer Suspension kann die Bildung eines Niederschlages während der Ozonisierung zunächst aufgrund visueller Beobachtungen verneint werden. In dieselbe Richtung weisen auch die erzielten Umsätze von nahezu 100 % (nat. Pyrit). Diese werden anhand der im Filtrat nachweisbaren, freigesetzten Gehalte an Sulfat, Eisen oder gelösten schwefelhaltigen Spezies (tS) bestimmt, wobei das ermittelte molare Freisetzungverhältnis von Eisen zu Sulfat von 1:2 der Summenformel von Pyrit entspricht.

### 8.3.3 Der Reaktionsablauf

Ein Reaktionsverlauf wie in Kap. 1.5 (Gleichung (1-5)) bzw. hier in Gleichung (8-1) angedeutet, bei dem summarisch freie Schwefelsäure entsteht, ist mit den Beobachtungen in Einklang zu bringen (sinkender pH-Wert, keine Niederschlagsbildung!). Da  $\text{Fe}^{2+}$  in Gegenwart von Ozon nicht stabil ist, sollte es zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert werden, die Reaktion läßt sich in zwei Hauptstufen unterteilen:



Für den Gesamtprozeß ist also Reaktionsgleichung (8-3) formulierbar<sup>76</sup>:



Nach Gleichung (8-3) sollten sich je Mol umgesetztem Pyrit 0.5 mol Schwefelsäure bilden; die restlichen 1.5 mol Sulfat sind durch das vorliegende gelöste  $\text{Fe}^{3+}$  kompensiert. Demnach entstehen nach Abreaktion von 2.15 mmol Pyrit, was bei einer Einwaage von 2.5 mmol einem Umsatz von 86 % entspricht, ca. 1.08 mmol Schwefelsäure. Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt also rund 7.17 mmol/l ( $V_R = 150$  ml). Der pH-Wert sollte damit bei ca. 2.1 liegen, was gut mit dem experimentellen Wert von 2.0 bei diesem Umsatzgrad übereinstimmt<sup>77</sup>. PH-Wert und Umsatzgrad scheinen also gemäß dem vorgeschlagenen Reaktionsablauf korrelierbar zu sein.

---

<sup>76</sup> Unberücksichtigt bleibt an dieser Stelle zunächst eine mögliche Oxidation des Pyrits durch  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  [MOSES, NORDSTROM, 1987].

<sup>77</sup> Berücksichtigt wird hier nur die erste Deprotonierungsstufe der gebildeten Schwefelsäure bei einem angenommenen Aktivitätskoeffizienten von 1.

### 8.3.4 Ozonverbrauch

Bei der Ozonisierung des synth. Pyrits in wäßriger bzw. salpetersaurer Suspension wurde auch der Ozonverbrauch bestimmt. Für den "spez. Ozonverbrauch" (Tabelle 8-1) erhält man folgende Werte:

**Tabelle 8-1:** Molares Verhältnis aus Ozonverbrauch und freigesetztem Sulfat bei der Ozonung von FeS<sub>2</sub>-Suspensionen

Reaktionsmedium	molares Verhältnis aus Ozonverbrauch und freigesetztem Sulfat
Wasser	3.9 ± 0.7
0.01 mol/l HNO <sub>3</sub>	4.3 ± 0.1

Trotz der Schwierigkeiten und möglichen Fehler bei der Messung des Ozonverbrauchs (s. dazu Kap. 3.2), deuten die Werte aus Tabelle 8-1 darauf hin, daß dieser bei der Umsetzung von Pyrit höher liegt, als bei der Ozonung von CuS- oder FeS-Suspensionen, s. Kap. 8.5). Gemäß der Reaktionsgleichungen (8-1) bzw. (8-3), sollte der spez. molare Ozonverbrauch sogar 7-7.5 betragen. Tatsächlich werden "nur" spez. molare Verbräuche um 4 festgestellt. Da ein derartig großer Fehler bei der Bestimmung von Ozon und Sulfat nicht wahrscheinlich ist, muß, analog wie bei der CuS-Ozonisierung, eine oxidative Wirkung des im Gasstrom vorhandenen Sauerstoffs in die Betrachtung miteinbezogen werden (s. dazu auch Fußnote 76). Dadurch würde ohne Ozonmehrverbrauch ein erhöhter Pyrit-Umsatz resultieren. Vermutlich ist insbesondere die Weiteroxidation vom Fe<sup>2+</sup> zum Fe<sup>3+</sup> auf ein Zusammenwirken von Ozon und des anwesenden Sauerstoffs zurückzuführen.

### 8.3.5 Kinetische Daten

Die nach dem Asche-Kern-Modell für diese Umsetzungen ermittelten Daten sind in Tabelle 7-7 zusammengestellt. Bei den Berechnungen wurde auf die Konstante k<sub>s</sub> zurückgegriffen, deren Größe unabhängig von der tatsächlichen Reaktionsstöchiometrie ist (s. Kap. 6.2).

**Tabelle 8-2:** Nach dem Asche-Kern-Modell berechnete kinetische Daten für die Ozonisierung von nat. bzw. Synth. Pyrit unter den in Kap. 8.1 angegebenen Bedingungen

Ozonisierung von	bei der Berechnung zugrundegelegtes Modell(s. Kap. 6.2.1)	Endzeit τ <sub>fin</sub> [h]	k <sub>s</sub> ·10 <sup>7</sup> [m/s]
nat. Pyrit/Wasser	1	37	9.2
nat. Pyrit/0.01 mol/l HNO <sub>3</sub>	1	35	9.8
synth. Pyrit/Wasser	1	84	8.7
synth. Pyrit/ 0.01 mol/l HNO <sub>3</sub>	1	77	9.6

Die Rechnungen bekräftigen die in Kap. 8.3.2 (qualitativ) beschriebenen Ergebnisse. Die Durchführung der Ozonisierungen der Pyrite in Wasser bzw. in Salpetersäure hat nur wenig Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit; die Werte für τ<sub>fin</sub> bzw. k<sub>s</sub> sind ähnlich. Dagegen unterscheiden sich die Werte von τ<sub>fin</sub>, die man für die beiden Pyrite erhält, stark.

Ein Vergleich der "Pyrit"-Werte mit jenen, die sich bei der Ozonung von CuS-Suspensionen unter analogen Reaktionsbedingungen ergeben, zeigt, daß nat. Pyrit in etwa so schnell abregiert wie CuS; die Zeiten  $\tau_{fin}$  sind in beiden Fällen ähnlich.

Zur Totaloxidation von 2.5 mmol Pyrit bedarf es bei einem zugrundegelegten spez. molaren Ozonverbrauch von 4 (s. Kap. 8.3.4), einer Gesamtmenge von 10 mmol Ozon. Diese könnten gemäß der Ergebnisse aus Kap. 7.2.3.6 in ca. 12 h in das System eingebracht werden. Nach den berechneten Zeiten  $\tau_{fin}$  dauert der Total-Umsatz der Pyrite merklich länger.

Daraus ist zu folgern, daß ein maßgeblicher Einfluß der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion auf die Umsatzgeschwindigkeit vorliegt.

Den Einfluß der Feststoffoberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt ein Vergleich der Verhältnisse aus den jeweiligen Endzeiten  $\tau_{fin}$  (Gleichung (8-6)) bzw. BET-Oberflächen (Gleichungen (8-4) und (8-5)) der beiden Pyrite (s. Tabelle 5-1; 2- bzw. 3-Parametergleichung). Sie stimmen im Rahmen der hier erzielbaren Genauigkeit überein.

$$\frac{\text{BET-Oberfläche (synth. Pyrit, 2-Parametergl.)}}{\text{BET-Oberfläche (nat. Pyrit, 2-Parametergl.)}} = 0.51 \quad (8-4)$$

$$\frac{\text{BET-Oberfläche (synth. Pyrit, 3-Parametergl.)}}{\text{BET-Oberfläche (nat. Pyrit, 3-Parametergl.)}} = 0.42 \quad (8-5)$$

$$\frac{\tau_{fin}(\text{nat. Pyrit})}{\tau_{fin}(\text{synth. Pyrit})} \approx 0.45 \quad (8-6)$$

### 8.3.6 Zusammenfassung:

- Reiner Pyrit wird in wäßriger Suspension durch Ozon "rückstandsfrei" in das entsprechende  $\text{Fe}^{3+}$ -Sulfat überführt. Dabei entsteht freie Schwefelsäure. Dies wäre bei der Ozonung pyrit-haltiger Böden zu beachten ("Versauerungs-Gefahr").
- Die Ozonverbrauchsdaten lassen darauf schließen, daß die Oxidation des sulfidischen Schwefels sowohl der Wirkung des Ozons, als auch der des im Gasstrom enthaltenen  $\text{O}_2$  zuzuschreiben ist. Neben der Oxidation intermediärer Schwefelspezies (s. Kap. 3.2.1), kann insbesondere die Weiteroxidation des gelösten  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{O}_3$  als auch durch  $\text{O}_2$  erfolgen. Für den spez. molaren Ozonverbrauch wurde ein Wert von etwa 4 ermittelt.
- Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Oxidation ist bei den verwendeten Pyriten unter den angewandten Reaktionsbedingungen überwiegend die chemische Reaktion. Ein Einfluß des Gas-flüssig Stoffüberganges kann jedoch aufgrund der Überlegungen aus Kap. 7.6 nicht ganz ausgeschlossen werden. Die Ozonisierungsgeschwindigkeit steigt proportional zur BET-Oberfläche. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$  liegen für beide Pyrite etwa bei  $9.3 \cdot 10^{-7}$  m/s.

## 8.4 Ozonung von Bleisulfid-Suspensionen

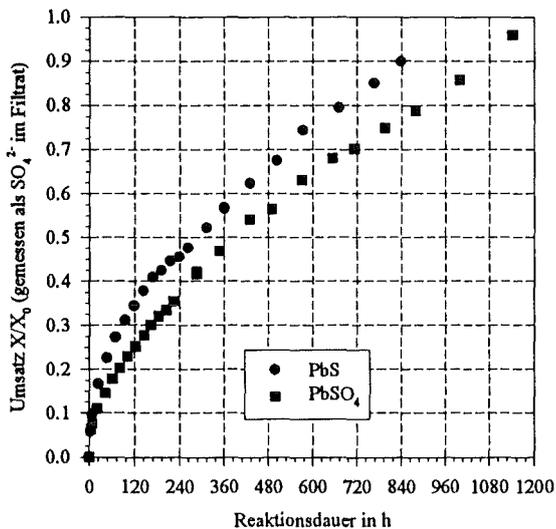
Sulfidisch/organisch gebundene Bleianteile im Boden sind in erster Linie bei anaerobem Milieu stark vertreten [FÖRSTNER, 1982, 1985, 1988]. Bleisulfid als typischer Vertreter dieser Gruppe wird durch Ozon nach Angaben MAILFERTS (1882) über das Intermediat Bleisulfat zu Bleidioxid oxidiert<sup>78</sup>. Andere Autoren überführten lösliche  $Pb^{2+}$ -Salze mittels Ozon in  $Pb^{4+}$ -Salze. Über das Maß, die Versuchsbedingungen und die Geschwindigkeit solcher Reaktionen, existieren wenige und z.T. widersprüchliche Angaben (Kap. 1.6).

Ziel der Untersuchungen sollte es daher sein, einen Teil der noch offenen Fragen bei der Ozonisierung von  $PbS$  zu klären. Parallel dazu wurden Ozonisierungen von  $PbSO_4$  durchgeführt, die ja generell zum selben Endprodukt führen sollten. (Zur Charakterisierung der beiden Bleisalze s. a. Tabelle 5-1).

### 8.4.1 Ergebnisse der Ozonisierungen

Sowohl bei  $PbS$  als auch  $PbSO_4$  tritt während der Ozonbehandlung eine Farbveränderung des Feststoffs auf. Im Fall des grau-schwarzen  $PbS$  ist sie weniger deutlich als beim  $PbSO_4$ , wo sie schon nach wenigen Minuten augenscheinlich wird. Hier verfärbt sich die zunächst weiße Suspension mit zunehmender Reaktionsdauer immer intensiver nach (dunkel-)braun. Man erhält in beiden Fällen ein dunkelbraunes Endprodukt, was der erwarteten Bildung von  $PbO_2$  entspricht (Nachweis der  $PbO_2$ -Bildung in Kap. 8.4.2).

Den Umsatzverlauf bei der Ozonisierung von  $PbS$  und  $PbSO_4$  — jeweils gemessen in Form der freigesetzten Gehalte an Sulfat — zeigt Abbildung 8-3. Eine Bestimmung des Umsatzes anhand der freigesetzten Menge an  $Pb^{2+}$  ist hier nicht möglich. Die im Verlauf der Umsetzung gemessenen  $Pb^{2+}$ -Gehalte liegen in beiden Fällen stets unter 2.5 mg/l. Dieser Befund deutet die erwartete Bildung eines wenig löslichen Niederschlages an. Trotz der geringeren BET-Oberfläche, verläuft die Ozonisierung des  $PbS$  etwas schneller als die des  $PbSO_4$ .



**Abbildung 8-3:**

Umsatz-Zeit-Verhalten von  $PbS$  bzw.  $PbSO_4$  im Rührkessel.

Bedingungen: s. Kap. 8.1

Start-pH ( $PbS$ ) :  $6.6 \pm 0.2$

Start-pH ( $PbSO_4$ ) :  $5.9 \pm 0.3$

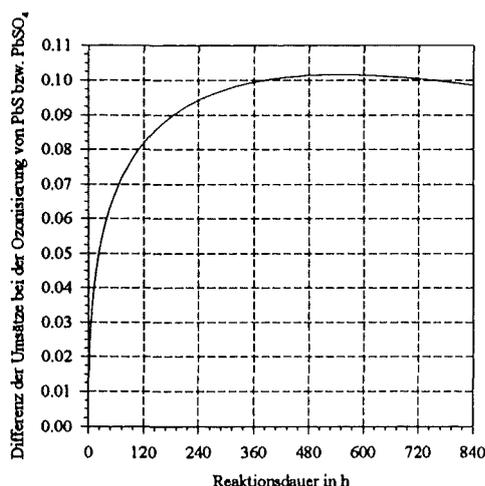
End-pH ( $PbS$ ) bei 90 % Umsatz : 1.72

End-pH ( $PbSO_4$ ) bei 96 % Umsatz : 1.69

<sup>78</sup> MAILFERT'S Bericht enthält keine Angaben über die experimentellen Bedingungen und Nachweise !

Bei beiden Einsatzstoffen strebt der Endumsatz dem Wert 100 % zu; der pH-Wert sinkt von  $6.6 \pm 0.2$  für PbS bzw.  $5.9 \pm 0.3$  für PbSO<sub>4</sub> zu Beginn, auf 1.7 bei einem Umsatz von etwa 90 %. Die während der Versuchsdauer ermittelte Differenz der Umsatzrate ( $\Delta\text{PbS}/\Delta t$  bzw.  $\Delta\text{PbSO}_4/\Delta t$ ), erreicht nach ca. 280 h einen praktisch konstanten Wert von etwa 10 % (Abbildung 8-4). Offenbar wird der Bleisulfid-Schwefel anfangs schneller zu Sulfat oxidiert, als Sulfat aus dem Bleisulfat nach der Oxidation des Pb<sup>2+</sup> zu Pb<sup>4+</sup> freigesetzt wird. Dieser Befund ist mit folgender Vorstellung in Einklang zu bringen:

Nach kurzer Zeit sind die Partikel des PbS mit einer (intermediär) entstehenden PbSO<sub>4</sub>-Schicht und die PbSO<sub>4</sub>-Partikel mit einer PbO<sub>2</sub>-Schicht überzogen. Ein Reaktionsfortschritt ist also nur zu erzielen, wenn das Ozon durch diese Schichten hindurchdiffundiert. Offensichtlich verläuft die Diffusion des Ozons durch die Dioxid-Schicht langsamer als durch die Sulfat-Schicht oder aber das Ozon wird bei dieser Diffusion durch die Dioxid-Schicht stärker katalytisch zersetzt<sup>79</sup>; insgesamt erfolgt der Umsatz des PbS zunächst schneller ( $t < 280$  h). Nach einiger Zeit wird das am PbS intermediär entstandene PbSO<sub>4</sub> zu PbO<sub>2</sub> oxidiert. Aufgrund dieser neuen Schicht verlangsamt sich die Oxidationsgeschwindigkeit des PbS im Vergleich zur PbSO<sub>4</sub>-Umsetzung, bis schließlich nach einer Zeit  $t > 280$  h die Oxidationsgeschwindigkeiten beider Verbindungen in etwa gleich groß sind.

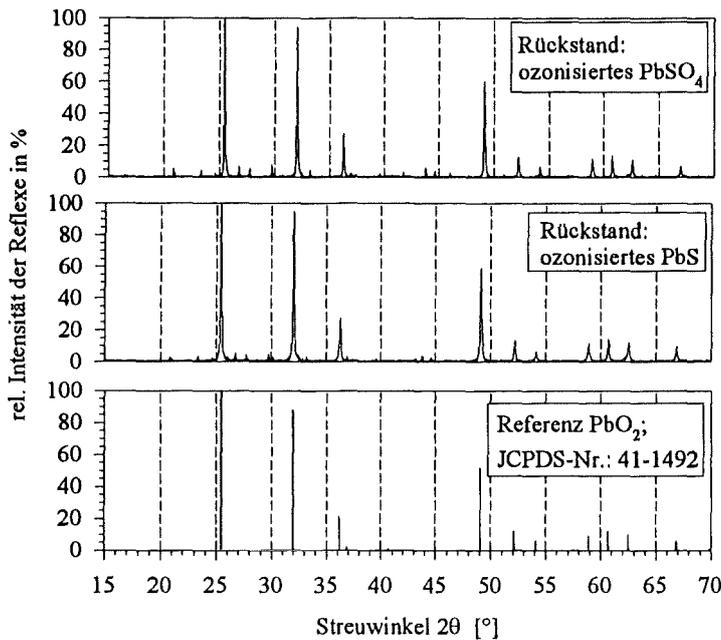


**Abbildung 8-4:**  
Differenz der Umsätze bei der Ozonisierung von PbS und PbSO<sub>4</sub> unter den o.a. Bedingungen.

### 8.4.2 Charakterisierung der Rückstände

Zur Charakterisierung der bei der PbS- und PbSO<sub>4</sub>-Ozonisierung entstehenden festen Rückstände wurden röntgendiffraktometrische Aufnahmen gemacht. Abbildung 8-5 zeigt den Vergleich der Röntgendiffraktogramme dieser Rückstände mit den Reflexen eines Bleidioxids (JCPDS-Nr.: 41-1492). Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

<sup>79</sup> Ein solcher Effekt ist durchaus denkbar, da von mehreren Schwermetalloxiden eine katalytische Zersetzungswirkung auf das Ozon bekannt ist [SCHWAB, HARTMANN, 1956; ANDREOZZI, 1996].



**Abbildung 8-5:**

Vergleich der Reflexe von  $PbO_2$  mit den Röntgendiffraktogrammen der Rückstände der Ozonisierungen von  $PbS$  und  $PbSO_4$  (s. auch Kap. 9.7, Tabelle 9-13). (Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung von  $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung.)

Nur einige wenige Reflexe der Rückstände sind mit jenen der Referenzverbindung  $PbO_2$  nicht zur Deckung zu bringen. Diese sind in Tabelle 8-3 angegeben. Einige dieser Reflexe stimmen mit denen der jeweiligen Edukte überein, außerdem sind im Rückstand des ozonten  $PbS$  auch Reflexe von  $PbSO_4$  erkennbar. Solche sind im nicht-ozonten  $PbS$  nicht nachweisbar (s. Kap. 9.7, Tabelle 9-9). Dieser Befund entspricht der Vorstellung einer intermediären Bildung von  $PbSO_4$  bei der Ozonisierung von  $PbS$ .

**Tabelle 8-3:** Lage und Intensitäten von Reflexen der Rückstände der Ozonisierungen von  $PbS$  bzw.  $PbSO_4$ , die *nicht*  $PbO_2$  zuzuordnen sind

Streuwinkel $2\theta$ [°]	zuzuordnende Verbindung	rel. Reflex-Intensitäten für die Ozonisierungsrückstände in [%] von	
		$PbS$	$PbSO_4$
20.84	$PbSO_4$	2.9	6.3
23.38	$PbSO_4$	4.0	5.1
26.76	$PbSO_4$	6.0	7.3
27.74	$PbSO_4$	4.2	5.5
29.76	$PbSO_4$	5.2	8.9
33.19	$PbSO_4$	3.5	5.0
43.78	$PbSO_4$	3.7	6.4
26.02	$PbS$	3.7	-
30.10	$PbS$	3.6	-
43.14	$PbS$	2.4	-

In Tabelle 8-4 werden die Signalintensitäten unterschiedlich lang ozonter Bleisulfide verglichen. Der Einfachheit halber wurden für diesen Vergleich nur die jeweils intensivsten Reflexe der entsprechenden Referenzverbindungen ( $PbS$ : JCPDS-Nr. 5-592;  $PbO_2$ : JCPDS-Nr. 41-1492) verwendet. Dabei schlägt sich ein fortschreitender Umsatz in einer Veränderung der Reflexintensitäten nieder. Bei der Ozonisierung von  $PbS$  nehmen die Intensitäten der charakteristischen  $PbS$ -Reflexe ab, die des sich bildenden  $PbO_2$  zu. Dieser Befund sollte nicht überbewertet werden und dient nicht der quantitativen Auswertung. Trotzdem könnte er hier in Rich-

tung eines im Verlauf der Umsetzung anwachsenden Anteils an PbO<sub>2</sub> gedeutet werden. Eine quantitative Auswertung der Röntgendiffraktogramme, die eine Kalibrierung mittels einer Referenzsubstanz erforderte, wurde nicht durchgeführt, weil hier der Zweck nur der qualitative Beweis der PbO<sub>2</sub>-Bildung war.

**Tabelle 8-4:** Abnahme der PbS- bzw. Zunahme der PbO<sub>2</sub>-Reflexintensitäten in den Rückständen unterschiedlich lang ozonter Bleisulfide.

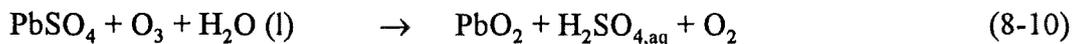
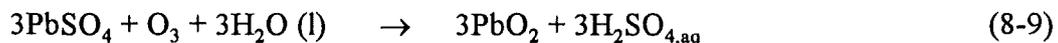
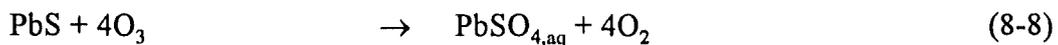
Zugrundegelegte Streuwinkel 2θ [°] : 30.08 (PbS-Reflex)  
: 25.43 (PbO<sub>2</sub>-Reflex)

Ozonungsdauer des PbS in h	rel. Intensität [%] für einen Streuwinkel 2θ von	
	30.08° (PbS-Reflex)	25.43° (PbO <sub>2</sub> -Reflex)
95	14	64
190	8	88
838	4	100

### 8.4.3 Der Reaktionsablauf

Der Befund, daß bei der Ozonung von PbS- bzw. PbSO<sub>4</sub>-Suspensionen nur ein Reaktionsprodukt entsteht und der pH-Wert bei fortschreitendem Umsatz sinkt, steht mit der Annahme eines Reaktionsablaufes nach den unten angegebenen Gleichungen (8-7) bis (8-10) im Einklang<sup>80</sup>. Ob die Umsetzung des PbS nach Gleichung (8-7) oder (8-8) bzw. die Weiteroxidation des PbSO<sub>4</sub> nach Gleichung (8-9) oder (8-10) erfolgt, war experimentell nicht zu entscheiden, da die Messung des Ozonverbrauches bei so lang dauernden Versuchen mit zu großen Unsicherheiten behaftet ist (s. dazu Kap. 3.2). Eine Oxidation von PbSO<sub>4</sub> nach Gleichung (8-9) sollte nach vorliegenden Daten thermodynamisch nicht möglich sein (s. Kap. 1.5).

Mit in Betracht zu ziehen ist auch hier wieder die Möglichkeit, daß eine zur Oxidation durch Ozon parallel stattfindende Oxidation durch O<sub>2</sub> erfolgen kann; diese ist jedoch in den Gleichungen nicht ausformuliert.



Gemäß der Gleichungen (8-7) bis (8-10) bedarf die Oxidation von 1 mol PbS bis zum PbO<sub>2</sub> max. 5 mol bzw. mindestens 1.7 mol Ozon. Insbesondere wegen der Erfahrungen bei der

<sup>80</sup> Die verbrauchte Menge an PbS bzw. PbSO<sub>4</sub> sollte gemäß des angegebenen Reaktionsschemas äquimolar zur gebildeten Menge an Schwefelsäure sein. Wird angenommen, daß der pH-Wert des Systems alleine durch die entstandene Schwefelsäure bestimmt wird, sollte dieser für eine 15 mmol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei ca. 1.8 (Berücksichtigung der 1. Deprotonierungsstufe, Aktivitätskoeffizient 1) liegen. Dies stimmt mit dem gemessenen pH-Wert bei 90 % PbS-Umsatz (entspricht 2.25 mmol umgesetztes PbS in 150 ml oder 15 mmol/l gebildeter Schwefelsäure) überein.

Ozonung von CuS-Suspensionen sowie aufgrund thermodynamischer Berechnungen erscheint ein Ablauf nach den Gleichungen (8-8) bzw. (8-10) plausibler.

### 8.4.4 Kinetische Daten

Bei der langen Ozonungszeit für die Totaloxidation von PbS bzw. PbSO<sub>4</sub> (s. Abbildung 8-3), ist der Gas-flüssig Stofftransfer als überwiegend geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umsetzung auszuschließen (s. Kap. 7.2.3.6 und 8.2). Wahrscheinlicher ist die Annahme einer die Reaktionsgeschwindigkeit limitierenden Diffusion durch die sich bildende PbO<sub>2</sub>-Schicht (s. Kap. 8.4.1). Diese Hypothese wird gestärkt durch einen Vergleich von berechnetem und gemessenem Umsatz-Zeit-Verhalten (Umsatz auf Basis von Sulfat-Werten!) unter Zugrundelegung des Asche-Kern-Modells. Die beste Übereinstimmung mit der Messung wird erreicht, wenn eine von Ozon diffusiv zu durchdringende Ascheschicht (PbO<sub>2</sub>) als reaktionslimitierender Schritt angenommen wird (s. a. Werte in Kap. 9.6.2).

Mit Hilfe des Modells ist es darüber hinaus möglich, Aussagen über die Partikelform zu treffen. Dazu werden Umsatz-Zeit-Verläufe gemäß der Modelle 1-7 (s. Kap. 6.2.1) berechnet. Als Maß für die Übereinstimmung zwischen Meß- und Regressionsdaten dient die Fehlerquadratsumme (s. Kap. 6.2.1). Die Abbildung 8-6 bzw. Abbildung 8-7 zeigen die graphische Darstellung der Rechenergebnisse. Darin sind neben den Meßwerten auch die nach den Modellen 3, 6 und 7 (s. Kap. 6.2.1) berechneten Umsatz-Zeit-Verläufe eingezeichnet.

Man erkennt aus Abbildung 8-6 und Abbildung 8-7, daß das Asche-Kern-Modell für den Fall, daß die Abreaktion plättchenförmiger Partikel angenommen wird (= Modell 3), die geringste Abweichung zwischen Meß- und Regressionsdaten liefert. Dieses Resultat steht in Einklang mit den REM-Aufnahmen der beiden Einsatzstoffe (s. Abbildung 5-2 und Abbildung 8-8). In Tabelle 8-5 sind die Zeiten  $\tau_{fin}$  für die Umsetzung von PbS und PbSO<sub>4</sub> für verschiedene Partikelformen explizit aufgeführt.

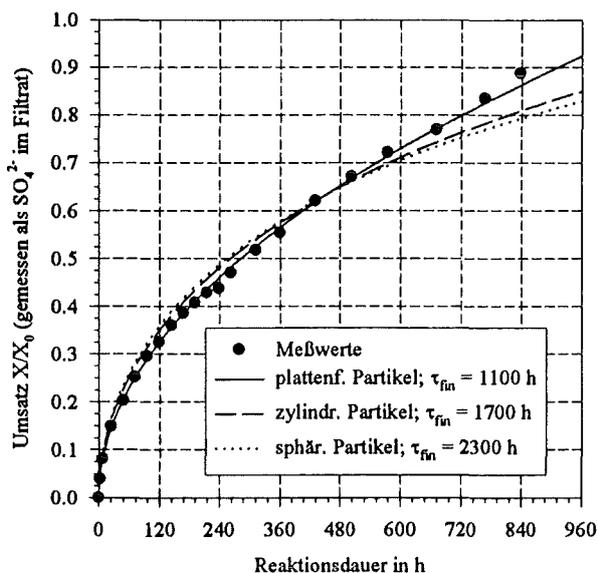


Abbildung 8-6:

Vergleich der Übereinstimmung von Meß- bzw. Rechenwerten auf Basis des Asche-Kern-Modells bei Diffusion durch die Produktschicht als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt für verschiedene Partikelformen bei der Ozonung einer PbS-Suspension

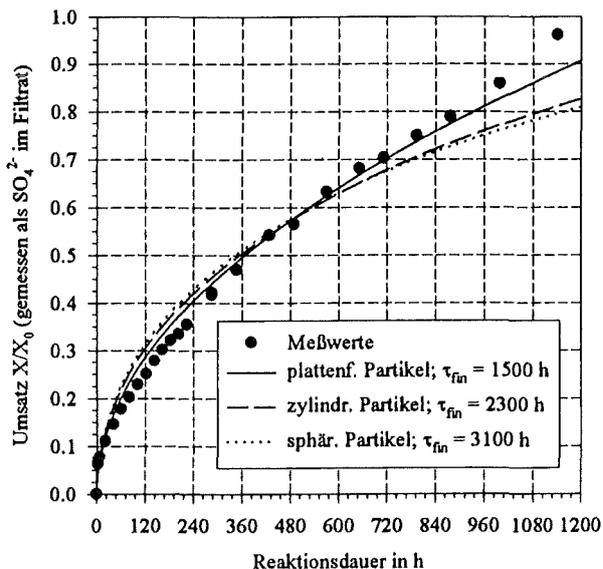


Abbildung 8-7:

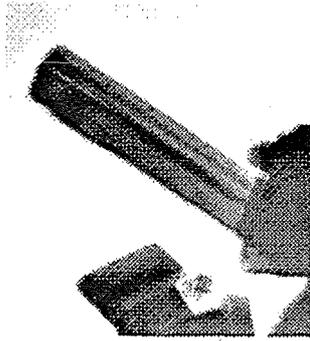
Vergleich der Übereinstimmung von Meß- bzw. Rechenwerten auf Basis des Asche-Kern-Modells bei Diffusion durch die Produktschicht als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt für verschiedene Partikelformen bei der Ozonung einer PbSO<sub>4</sub>-Suspension

**Tabelle 8-5:** Endzeiten  $\tau_{fin}$  (berechnet nach dem Asche-Kern-Modell) bei der Ozonung einer PbS bzw. PbSO<sub>4</sub>-Suspension. Annahme der Diffusion durch die Produktschicht als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.

Partikelform	$\tau_{fin}$ in h für PbS	Fehlerquadratsumme (s. Kap. 6.2.1)	$\tau_{fin}$ in h für PbSO <sub>4</sub>	Fehlerquadratsumme
plattenförmig	1100	0.0026	1500	0.0057
zylindrisch	1700	0.0063	2300	0.010
sphärisch	2300	0.0076	3100	0.011

Ausgehend von den Endzeiten  $\tau_{fin}$  betragen die Pseudo-Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten  $D_s$  für den Fall plättchenförmiger Partikel für PbS  $9.2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ , für PbSO<sub>4</sub>  $7.7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Der feste Rückstand der Ozonisierung weist noch die Form des unbehandelten Präparates auf. Beispielhaft sei hier eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer ozonisierten PbSO<sub>4</sub>-Partikel gezeigt (Abbildung 8-8). Ganz deutlich ist die plättchen- bzw. quaderförmige Struktur der Partikel zu erkennen, wie sie durch das Modell bestätigt wird.



**Abbildung 8-8:**  
Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des Rückstandes einer ozonisierten  $\text{PbSO}_4$ -Partikel (1 cm ca. 50 nm)

Dieser Befund kann als Beweis für die Realitätsnähe der Bildung einer "Asche-Schicht" angesehen werden.

#### 8.4.5 Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

- Die Ozonisierung von  $\text{PbS}$  führt zunächst zu  $\text{PbSO}_4$ , das jedoch in Gegenwart von Ozon nicht stabil ist und zu  $\text{PbO}_2$  weiteroxidiert wird; dabei entsteht nach dem in Gleichung (8-10) angenommenen Reaktionsverlauf, die äquimolare Menge an Schwefelsäure, wie  $\text{PbS}$  bzw.  $\text{PbSO}_4$  umgesetzt werden.
- Im Hinblick auf eine Bodensanierung durch den Einsatz von Ozon ist bedeutsam, daß weder dem Edukt  $\text{PbS}$  noch dem (End-)Produkt  $\text{PbO}_2$  wegen ihrer geringen Löslichkeiten, ein hohes toxisches Potential zugeschrieben wird. Man muß jedoch mit einer "Versauerung" des Bodens durch Bildung von Schwefelsäure rechnen.
- Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umsetzung ist nach Berechnungen des Asche-Kern-Modells die Diffusion des Ozons durch die gebildete Produktschicht ( $\text{PbO}_2$ ), weswegen die Umsetzung im Vergleich zur Reaktion des  $\text{CuS}$  auch sehr lange dauert. Für die gegebenen Bedingungen beträgt  $\tau_{\text{fin, PbS}} = 1100 \text{ h}$  bzw.  $\tau_{\text{fin, PbSO}_4} = 1500 \text{ h}$ ; die Pseudo-Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten  $D_S$  errechnen sich für  $\text{PbS}$  zu  $9.2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  und für  $\text{PbSO}_4$  zu  $7.7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ .
- Solange die Oxidation nicht vollständig ist, wird die Freisetzung von  $\text{Pb}^{2+}$  bei der Ozonisierung von Bleisulfid bzw. Bleisulfat vom Löslichkeitsprodukt des  $\text{PbSO}_4$  ( $\text{pK}_L = 7.80$ ) begrenzt. Alle Bleioxide mit höheren Oxidationsstufen als + 2 sind praktisch unlöslich. In der Literatur (PB 80-224140) werden für  $\text{Pb(IV)}$ -Salze Löslichkeitsprodukte für Reaktionen unter Beteiligung einer Reduktion zu  $\text{Pb(II)}$  angegeben, deren  $\text{pK}_L$ -Werte von  $> 40$  sehr groß sind (d.h. geringe Löslichkeit). Solche Verhältnisse liegen hier allerdings nicht vor. In Abbildung 8-9 ist der gemessene  $\text{Pb}^{2+}$ -Gehalt gegen einen berechneten  $\text{Pb}^{2+}$ -Gehalt, der sich unter Zugrundelegung des Löslichkeitsproduktes von  $\text{PbSO}_4$  ergibt, aufgetragen. Der mit dem Umsatz des  $\text{PbS}$  (bzw.  $\text{PbSO}_4$ ) steigende, die Freisetzung von  $\text{Pb}^{2+}$  zurückdrängende, Sulfat-Gehalt ist berücksichtigt. Hinsichtlich des allgemeinen Kurvenverlaufes gleichen sich Messung und Rechnung an, allerdings liegen die Meßwerte bei beiden Einsatzstoffen bis Faktor 5 über den berechneten Werten. Das  $\text{PbSO}_4$  wird jedoch unter den gegebenen Umständen sehr fein verteilt anfallen und damit eine höhere Löslichkeit haben als grob kristallines Material. Mit dieser Hypothese erscheint der Befund plausibel.

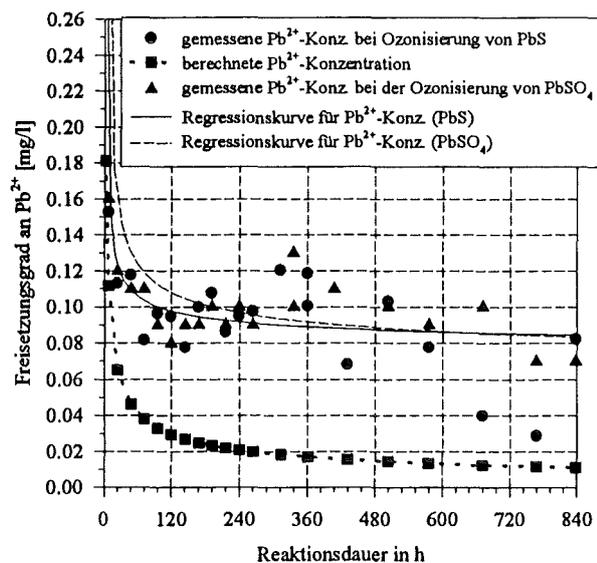


Abbildung 8-9:

Vergleich von gemessener Pb<sup>2+</sup>-Konz. bei der Ozonisierung von PbS bzw. PbSO<sub>4</sub> mit jener, die sich für die aktuelle Sulfat-Konz. (theoretisch) unter Zugrundelegung des Löslichkeitsproduktes von PbSO<sub>4</sub> ergäbe (pK<sub>L</sub> = 7.80).

## 8.5 Ozonung von Eisensulfid-Suspensionen

### 8.5.1 Voruntersuchungen

Eisensulfide ("FeS") sind neben den Pyriten die am häufigsten vorkommenden schwefelhaltigen Eisenminerale. In Hinblick auf eine Bodensanierung muß also auch mit einer Oxidation von Eisensulfiden gerechnet werden.

Durch eine wäßrige Elution des verwendeten Eisensulfids mit einer BET-Oberfläche von 0.54-0.60 m<sup>2</sup>/g, werden ca. 0.45 % Sulfat freigesetzt (s. Kap. 5). Dies ist erheblich weniger als bei den Pyriten und wurde bei der Berechnung der Umsatzgrade von Ozonungsversuchen nicht berücksichtigt. Der geringe Oxidationsgrad spiegelt sich dann auch in einem — für Suspensionen relativ unlöslicher Verbindungen wie die von Eisensulfid — "normalen" pH-Wert von 5.6 ± 0.3 wider.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung ergab zwischen den Reflexen des eingesetzten "FeS" und jenen eines Pyrrhotit-1T eine gute Übereinstimmung (Abbildung 8-10). Die Zusammensetzung des Pyrrhotit-1T wird mit Fe<sub>(1-x)</sub>S (mit x = 0.09) angegeben, woraus für das verwendete Eisensulfid eine Summenformel von etwa Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub> ableitbar ist.

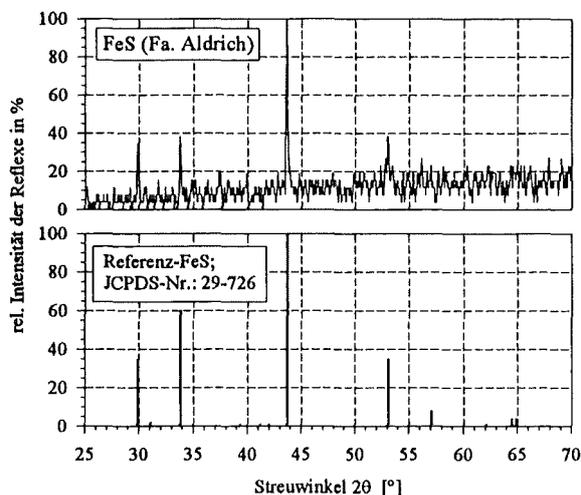


Abbildung 8-10:

Vergleich des Röntgendiffraktogramms von "FeS" (Fa. Aldrich) mit den Reflexen eines Referenz Eisensulfids (Pyrrhotit-1T, JCPDS-Nr.: 29-726). S.a. Kap. 9.7; Tabelle 9-8.

(Das Diffraktogramm ist "geglättet" und "Untergrund-korrigiert"; die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung von Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung.)

Aus weiteren Untersuchungen war bekannt, daß bei der Ozonisierung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in wäßriger Suspension ein gelblich-brauner Niederschlag entsteht. Der pH-Wert sinkt dabei von  $5.6 \pm 0.3$  zu Beginn auf 2.32, nach dem 85 % des  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  umgesetzt sind. Um die Bildung eines Niederschlages zu verhindern, wurde das  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  außer in Wasser auch in 0.1 mol/l  $\text{HNO}_3$  ozonisiert (Kap. 8.5.2).

### 8.5.2 Ergebnisse der Ozonisierungen

In Abbildung 8-11 ist der Umsatz-Zeit-Verlauf bei der Ozonisierung des  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in salpetersaurer, in Abbildung 8-12, der in wäßriger Suspension dargestellt.

In 0.1 mol/l Salpetersäure erfolgt die Freisetzung von  $\text{Fe}^{2+/3+}$  etwas schneller als die von  $\text{SO}_4^{2-}$ , jedoch ist der Unterschied im Rahmen der Meßgenauigkeit als nicht signifikant einzustufen. Der vergleichbare Verlauf der beiden Umsatz-Zeit-Kurven bestätigt die röntgendiffraktometrischen Untersuchung des Sulfids, nach denen es sich bei dem eingesetzten Eisensulfid um ein  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  handelt. Hätte das verwendete Eisensulfid nämlich nicht die angenommene Zusammensetzung, dann müßten sich die Umsatz-Zeit-Kurven von  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Fe}^{2+/3+}$  unterscheiden<sup>81</sup>!

Ein anderer Sachverhalt ergibt sich für das wäßrige System. Hier "trennen" sich die Umsatz-Zeit-Kurven für freigesetztes Sulfat bzw. Eisen schon kurz nach Beginn. In gleichen Zeiten geht stets mehr Sulfat als Eisen in Lösung. Die Eisen-Freisetzung erreicht nach ca. 60 h einen Wert von etwa 35 %, der nach weiteren 64 h noch nicht meßbar zugenommen hat<sup>82</sup>.

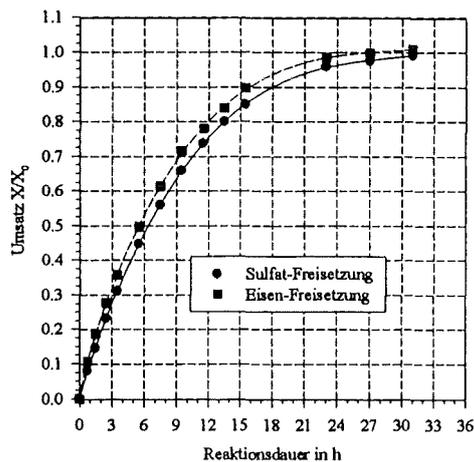
Wie im Fall der PbS-Ozonisierung (s. Kap. 8.4.1), kann das beobachtete unterschiedliche Umsatz-Zeit-Verhalten von Kation und Anion auf die Bildung eines Niederschlages zurückgeführt werden, dessen Charakterisierung in Kap. 8.5.4 erfolgt.

Vergleicht man nun noch in Abbildung 8-11 und Abbildung 8-12 die zu definierten Zeiten erreichbaren Freisetzungsgrade an Sulfat, so fällt auf, daß diese im salpetersauren Milieu unter sonst analogen Bedingungen höher liegen als im wäßrigen System. Ursache für diese Diskrepanz dürfte die Entstehung bzw. die Sorption an den Niederschlag sein.

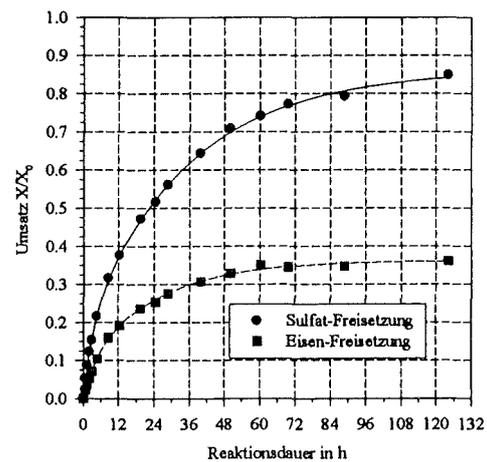
---

<sup>81</sup> Der Umsatz ist hier definiert als Quotient aus molarer Menge an Sulfat (bzw. Eisen) im Filtrat zur molaren Menge an Schwefel (bzw. Eisen) im Edukt, wobei  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  zugrundegelegt wurde.

<sup>82</sup> Hier ist, wie auch in Kap. 8.5.4 zu beachten, daß durch die Art der Probenaufbereitung (Filtration durch 0.45µm Spritzenfilter, s. Kap. 4.1) auch kolloidal gelöstes Eisen mit ins Filtrat übergehen kann. Unter Umständen ist daher der Gehalt des tatsächlich gelösten Eisens geringer. Aus diesem Grund sind die ermittelten Eisen-Gehalte als Richtwerte, nicht jedoch zur quantitativen Auswertung geeignet.



**Abbildung 8-11:**  
Freisetzungsgrade von Eisen bzw. Sulfat bei der Ozonisierung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in  $0.1 \text{ mol/l HNO}_3$



**Abbildung 8-12:**  
Freisetzungsgrade von Eisen bzw. Sulfat bei der Ozonisierung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in wässriger Suspension

#### Kinetische Daten:

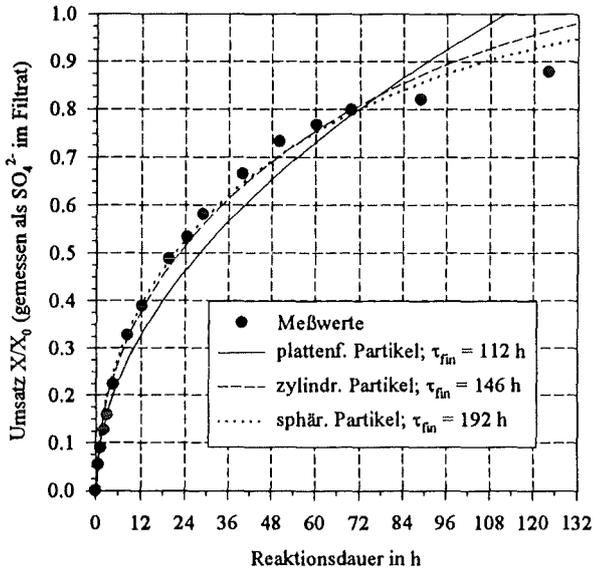
Für das molare Verhältnis aus Ozonverbrauch und freigesetztem Sulfat ergab sich in  $0.1 \text{ mol/l HNO}_3$  im Durchschnitt ein Wert von  $3.2 \pm 0.1$ . Dieser Wert deckt sich gut mit den Ergebnissen der Ozonung von  $\text{CuS}$ -Suspensionen, wo ein spez. molarer Ozonverbrauch von  $3.2 \pm 0.3$  ermittelt wurde.

Unter Verwendung des Asche-Kern-Modells kann die Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  für die Totaloxidation des  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  sowie die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Im Fall der Ozonisierung in  $0.1 \text{ mol/l HNO}_3$  ergibt sich die beste Übereinstimmung der Rechendaten mit den Meßdaten unter Zugrundelegung von Modell 1 (s. Kap. 6.2.1). Die Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  beträgt danach 30 h, die Geschwindigkeitskonstante  $k_s = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ . Geschwindigkeitsbestimmender Schritt sollte gemäß des Modells die Oberflächenreaktion sein. Dem entspricht, daß unter den in Kap. 8.1 angegebenen Versuchsbedingungen, der zur Ozonisierung von  $2.5 \text{ mmol Fe}_{10}\text{S}_{11}$  notwendige Stofftransfer von ca.  $8 \text{ mmol Ozon}$  in etwa 10 h erfolgen könnte (s. dazu Kap. 7.2.3.6), also schneller als die experimentell bestimmte Reaktionszeit. Weil die berechnete Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  nur 3-mal größer ist, kann hier, wie im Fall der Ozonisierungen von  $\text{CuS}$  bzw. nat. Pyrit (s. Kap. 8.3.5), ein Einfluß des Gas-flüssig-Stofftransportes auf die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht ausgeschlossen werden.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Ozonung des  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in wässriger Suspension. Anhand der ermittelten Umsatz-Zeit-Wertepaare auf Grundlage des freigesetzten Sulfates, wird vom Asche-Kern-Modell die Diffusion des Ozons durch die gebildete Produktschicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgegeben, was sich gut mit den experimentellen Beobachtungen deckt (Niederschlagsbildung bzw. dessen Sorption direkt auf bzw. an den  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ -Partikeln!). Wie schon im Falle der Ozonisierung von  $\text{PbS}$  (s. Kap. 8.4.4) lassen sich darüber hinaus, mit Hilfe des Modells, auch Aussagen über die Partikelform treffen, wenn als Maß hierfür die Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Umsatzverlauf in Form der Fehlerquadratsumme verwendet wird. Im Fall des  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  ergibt sich die geringste Ab-

weichung, wenn von sphärischen Partikeln ausgegangen wird (Modell 7, Kap. 6.2.1). In Abbildung 8-13 wird dieser Sachverhalt graphisch, in Tabelle 8-6 numerisch dargestellt. Dieses Ergebnis wird durch REM-Aufnahmen des Eduktes, bei denen annähernd sphärische Partikel beobachtet wurden, unterstützt (s. Kap. 5.1 und Kap. 9.4.2).

Bis zur Totaloxidation des  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  dauert es in wässriger Suspension  $\tau_{\text{fin}} \approx 190$  h, die Pseudo-Diffusionsgeschwindigkeitskonstante beträgt  $D_s$  ca.  $1.5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  (Abbildung 8-13 und Tabelle 8-6).



**Abbildung 8-13:**

Vergleich der Übereinstimmung von Meß- bzw. Rechenwerten unter Zugrundelegung des Asche-Kern-Modells bei Diffusion durch die Ascheschicht als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt für verschiedene Partikelformen bei der Ozonung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in wässriger Suspension

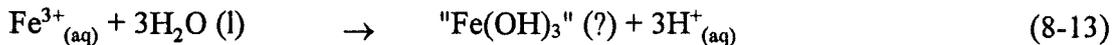
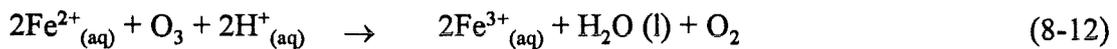
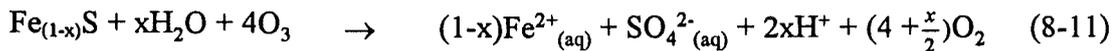
**Tabelle 8-6:** Endzeiten  $\tau_{\text{fin}}$  (berechnet nach dem Asche-Kern-Modell) bei der Ozonung einer  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ -Suspension. Annahme der Diffusion durch die Produktschicht als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.

Partikelform	$\tau_{\text{fin}}$ in h für $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$	Fehlerquadratsumme (s. Kap. 6.2.1)
plattenförmig	112	0.0162
zylindrisch	146	0.00860
sphärisch	192	0.00703

### 8.5.3 Reaktionsablauf

Nach den bisherigen Beobachtungen erscheint der in den Gleichungen (8-11) bis (8-13) dargestellte Reaktionsablauf bei der Ozonisierung von Pyrrhotit als wahrscheinlich:

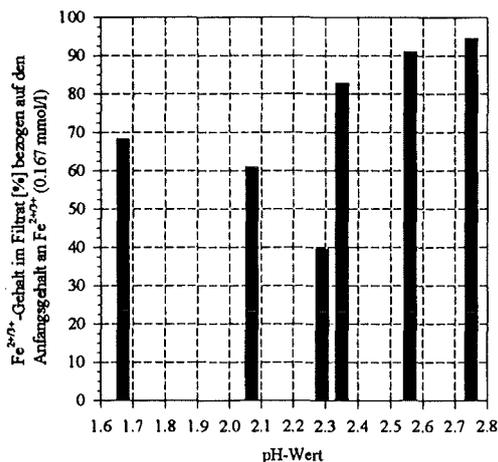
Zunächst wird das Sulfid in der oxidierenden Ozonatmosphäre unter pH-Absenkung in  $\text{FeSO}_4$  überführt (8-11). Durch  $\text{O}_3$  (oder  $\text{O}_2$ ) erfolgt eine Weiteroxidation des gelösten  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  (8-12). Sowohl Schritt (8-11) als auch Schritt (8-12) haben eine pH-Absenkung zur Folge, was der Beobachtung entspricht (s. Kap. 8.5.1). Bei kleinen pH-Werten ( $< 2$ ) bleibt die Reaktion auf dieser Stufe stehen, ansonsten ist unter pH-Wert Absenkung mit einer Niederschlagsbildung zu rechnen, wobei ein Eisen-Oxy-Hydroxy-Produkt entsteht, dessen Charakterisierung in Kap. 8.5.4 erfolgt (s. auch Reaktionsgleichungen (8-14) bis (8-17)).



Geht man von der Bildung von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  als Endpunkt bei der Ozonisierung von Eisensulfid aus, sollte entsprechend des vorgeschlagenen Reaktionsablaufes (Gleichungen (8-11) und (8-12)), der spez. molare Ozonverbrauch bei etwa 4.5 liegen. Experimentell bestimmt wurde ein spez. Verbrauch von  $3.2 \pm 0.1$ . Dieser "Minderbefund" kann, wie in den Kap. 3.2.1 und 8.3.4 angedeutet, auf eine Beteiligung von  $\text{O}_2$  an der Oxidation zurückgeführt werden.

### 8.5.4 Charakterisierung des Rückstandes nach Ozonung von $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ in wäßriger Suspension

Die Ozonisierung von  $\text{FeSO}_4$ -Lösungen sollte bei Richtigkeit des postulierten Reaktionsablaufes (Gleichungen (8-11) bis (8-13)) unter analogen Bedingungen in wäßriger Lösung zum selben Produkt wie die Ozonisierung eines Eisensulfids führen. Tatsächlich bildet sich bei der Behandlung 0.167 molarer  $\text{FeSO}_4$ -Lösungen mit Ozon (Start-pH-Wert 3.36) ein gelblich-brauner Niederschlag, wobei der pH-Wert des Systems abnimmt. Parallel zur Entstehung des Niederschlages sinkt der im Filtrat meßbare Eisen-Gehalt. Während der pH-Wert mit zunehmender Ozonungsdauer stetig fällt, durchschreitet die Konzentration des Filtrat-Eisens bei einem pH-Wert von  $\cong 2.3$ , wie Abbildung 8-14 zeigt, einen minimalen Wert von ca. 40 % (= 3.7 g/l  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ) des ursprünglichen Gehaltes, während der Sulfat-Gehalt nahezu unverändert bleibt. Anders ausgedrückt: das Verhältnis aus gelöstem Eisen und Sulfat erreicht bei einem pH-Wert von etwa 2.3 den kleinsten Wert. Nach Unterschreitung dieses pH-Wertes, steigt die Konzentration des Eisens wieder deutlich an. Dieser Effekt dürfte auf eine Wiederauflösung des Niederschlages bei tieferen pH-Werten zurückzuführen sein.



**Abbildung 8-14:**  
Korrelation zwischen Eisen-Gehalt und pH-Wert bei Ozonisierung von  $\text{FeSO}_4$ -Lösungen

Analoges läßt sich auch bei der Ozonung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in wäßriger Suspension beobachten. Im Verlauf der Umsetzung erhält man ein stetig kleiner werdendes Verhältnis an gelöstem Eisen und Sulfat. Der Eisen-Gehalt steigt in der Lösung nach 36 h nur noch langsam von 30 % auf einen Wert von ca. 35 % nach 124 h an (pH ca. 2.3), während der Sulfat-Gehalt im Vergleich dazu überproportional wächst (Abbildung 8-12). Dieses Verhalten ähnelt dem, daß bei der

Ozonung von  $\text{FeSO}_4$ -Lösungen gefunden wird. Das ist als ein Hinweis für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Reaktionsablaufes (s. Gleichungen (8-11) bis (8-13)) zu werten.

Hinsichtlich der chemischen Natur des Niederschlages kann man folgende Überlegungen anstellen:

Aus der Literatur [ALPERS, 1994] ist bekannt, daß  $\text{Fe}^{3+}$  in sulfat-haltigen Medien Oxy-Hydroxy-Sulfato-Verbindungen bilden kann, die auch noch bei relativ niedrigen pH-Werten als Niederschläge beständig sind. Als bekannteste Vertreter dieser Gruppe sind Jarosite bzw. Schwertmannite anzuführen.

Jarosite haben die allgemeine Zusammensetzung  $\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , wobei X häufig für Natrium bzw. Kalium, aber auch andere Kationen steht [BRAND, 1985]. Ist jedoch — wie im Fall der Ozonisierung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in destilliertem Wasser — außer  $\text{Fe}^{2+/3+}$  kein Metallkation vorhanden, wird an dieser Stelle ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion in das Gitter eingebaut.

Ein besonderes "Merkmal" der Jarosite ist ihre gegenüber Schwertmanniten größere pH-Beständigkeit. So ist reiner K-Jarosit in einem pH-Bereich zwischen 1.12 und 2.05 stabil [ALPERS, 1989]. Die Molmasse eines  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ -Jarosites liegt bei ca. 480.7 g/mol, sein Schwefelgehalt beträgt dementsprechend 13.3 Gew.-%.

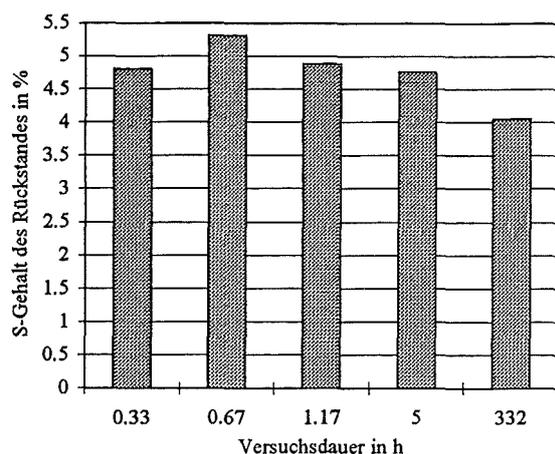
Schwertmannite bilden sich in einem pH-Bereich von 2.5-4, sind von gelblich-brauner Farbe und weisen eine hohe spezifische Oberfläche von 100-200  $\text{m}^2/\text{g}$  auf [BIGHAM, 1990]. Die Zusammensetzung wird mit  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z$  angegeben, wobei gilt  $16-y = 2z$  und  $2.0 \leq z \leq 3.5$  [BIGHAM, 1994]. Ein  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$ -Schwertmannit hat eine molare Masse von 1545.7 g/mol und einen Schwefelanteil von 4.15 Gew.-%, der  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_9(\text{SO}_4)_{3.5}$ -Schwertmannit hat bei einem Molgewicht von 1638.8 g/mol einen S-Gehalt von 6.85 Gew.-%.

Die Farbe der erhaltenen Niederschläge sowie die Tatsache, daß diese sich unterhalb eines pH-Wertes von 2.3 wieder aufzulösen beginnen (Abbildung 8-14), führten zu der Vermutung, daß die Ozonisierung von  $\text{FeSO}_4$  als auch jene von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ , Schwertmannite ergibt.

Einen experimentellen Hinweis darauf lieferten Schwefelgehaltsbestimmungen der Rückstände der  $\text{FeSO}_4$ -Ozonisierungen, die mittels eines *CS-MAT 5500* der *Fa. Ströhlein* durchgeführt wurden. Der Schwefelgehalt lag hier zwischen 4.1 und 5.3 % und variierte etwas mit der Reaktionsdauer (s. dazu Abbildung 8-15).

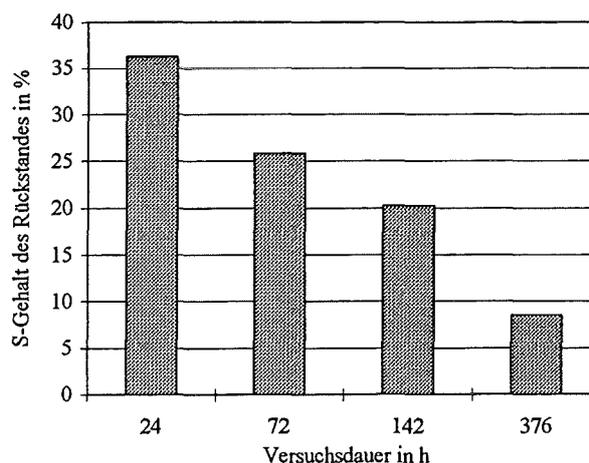
Wird 1 mmol  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  unter den in Kap. 7.1 angegebenen Bedingungen in 60 ml Wasser im Waschflaschenreaktor ozonisiert, erhält man mit zunehmender Reaktionsdauer abnehmende S-Gehalte (Abbildung 8-16). Während der Schwefelgehalt in der Ausgangsverbindung  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  noch rund 39 Gew.-% beträgt, sinkt er im Rückstand eines 24 h ozonisierten Eisensulfides auf ca. 36 Gew.-% ab und liegt nach einer Versuchsdauer von 376 h bei 8.5 Gew.-%. Im Rückstand des im Rührkesselreaktor 124 h ozonten Eisensulfides werden noch 9.9 Gew.-% Schwefel detektiert.

Das heißt, daß sich die Schwefelgehalte der  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ -Ozonisierungsrückstände mit zunehmender Reaktionsdauer jenen aus den " $\text{FeSO}_4$ -Versuchen" angleichen. Nach 124 h (fast vollständig ozonisiertes  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ ) liegen sie in einem Bereich, der für die Bildung von Schwertmanniten spricht.



**Abbildung 8-15:**

Schwefelgehalt der Rückstände, die bei der Ozonisierung von FeSO<sub>4</sub> entstehen



**Abbildung 8-16:**

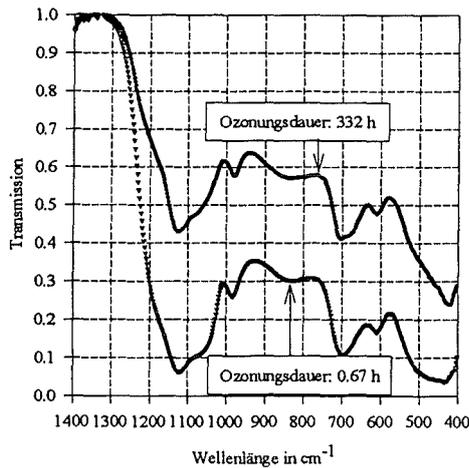
Schwefelgehalt der Rückstände, die bei der Ozonisierung von Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub> entstehen

Die röntgendiffraktometrische Verbindungsaufklärung der festen Produkte der Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub>- bzw. FeSO<sub>4</sub>-Ozonisierungen schlug fehl; die Rückstände erwiesen sich als röntgenamorph. Aber auch die Reflexe der von BIGHAM (1990) untersuchten Schwertmannite sind breit und zeigen einen nur "wenig kristallinen" Zustand der Präparate an.

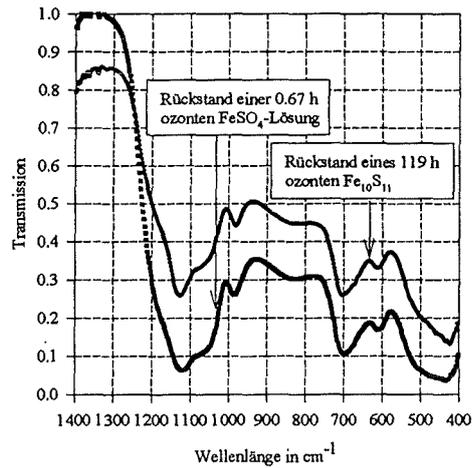
Werden KBr-Preßlinge, die 0.5 Gew.-% Rückstand des festen Reaktionsproduktes einer FeSO<sub>4</sub>-Ozonisierung enthalten, infrarotspektroskopisch untersucht (IR-Spektrometer *IFS-66* der *Fa. Bruker*), erhält man unabhängig von der Ozonungsdauer stets gleichartige Spektren, die sich nur in ihren relativen Transmissionen unterscheiden. Exemplarisch werden in Abbildung 8-17 die IR-Spektren der Rückstände zweier 0.67 h bzw. 332 h ozonter FeSO<sub>4</sub>-Lösungen gezeigt.

Der Vergleich der IR-Spektren der Ozonisierungsrückstände von FeSO<sub>4</sub> mit denen von Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub>, liefert eine gute Übereinstimmung. Abbildung 8-18 zeigt einen solchen Vergleich. Hierin sind die IR-Spektren der Rückstände einer 0.67 h ozonten FeSO<sub>4</sub>-Lösung sowie das eines 124 h ozonten Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub> wiedergegeben. Abbildung 8-19 zeigt das IR-Spektrum eines 12.3 Gew.-% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> enthaltenden Referenz-Schwertmanniten (BIGHAM, 1990; Fe/S-Verhältnis 6.4). Seine Absorptionsbanden sind mit denen der Ozonisierungsrückstände von FeSO<sub>4</sub> und Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub> identisch (Vergleich von Abbildung 8-18 mit Abbildung 8-19). Aus diesem Befund ist die Bildung von Schwertmanniten anzunehmen.

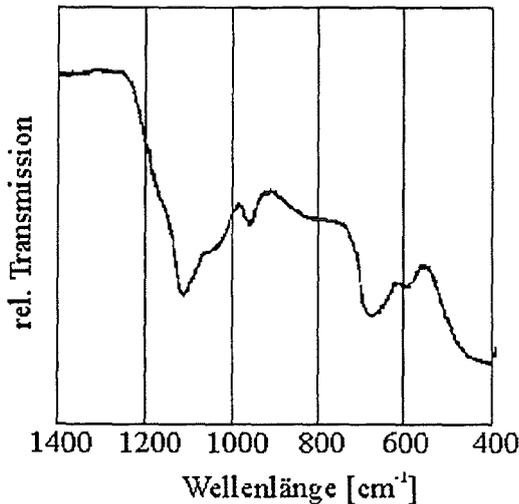
Die intensive Bande bei ca. 1110 cm<sup>-1</sup> führt BIGHAM auf die Bildung eines zweizähligen Komplexes zwischen Sulfat und Eisen zurück (Zur weiteren Interpretation und Zuweisung der Banden s. a. BIGHAM, 1994).



**Abbildung 8-17:**  
IR-Spektren zweier Rückstände, die bei Ozonisierung von  $\text{FeSO}_4$  entstehen.

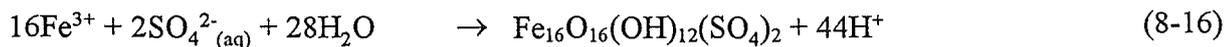
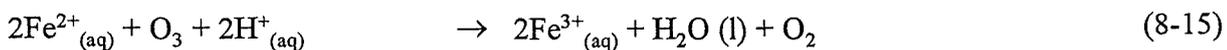
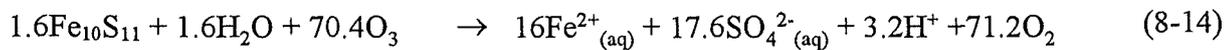


**Abbildung 8-18:**  
Vergleich der IR-Spektren von Rückständen, die bei Ozonisierung von  $\text{FeSO}_4$ - bzw.  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  entstehen.

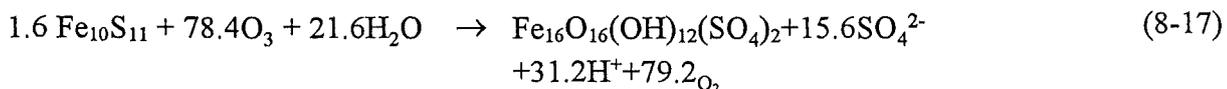


**Abbildung 8-19:**  
IR-Spektrum eines Referenz-Schwertmannit [BIGHAM, 1990]

Der Reaktionsablauf bei der Ozonisierung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in wässriger Suspension kann damit wie folgt formuliert werden (Reaktionsgleichungen (8-14) bis (8-17)). Die Bildung des Schwertmannit erweist sich als stark pH-abhängig (Gleichung (8-16)).



Werden die Gleichungen (8-14) - (8-16) zusammengefaßt, ergibt sich:



**Zusammenfassung:**

- Das molare Verhältnis aus Ozonverbrauch und Umsatz beträgt bei der Ozonung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in 0.1 mol/l Salpetersäure  $3.2 \pm 0.1$ . Dieser "Minderbefund" — im Vergleich zu dem nach den Reaktionsgleichungen (8-11) bis (8-13) zu erwartenden Wert von etwa 4.5 — läßt auf eine parallel erfolgende Oxidation des Eisensulfids durch  $\text{O}_2$  schließen (s. dazu auch Kap. 3.2.1).
- Die Umsetzungskinetik von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  mit Ozon ist stark pH-Wert abhängig:
  1. Im sauren Milieu ( $\text{pH} < 2$ ) wird das Eisensulfid entsprechend seiner Zusammensetzung zu  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  oxidiert. Überwiegend geschwindigkeitsbestimmend dürfte hier die Oberflächenreaktion sein. Die Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  beträgt für das verwendete  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  in 0.1 mol/l Salpetersäure und den in Kap. 8.1 angegebenen Ozonungsbedingungen 30 h. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_s$  liegt bei  $5.4 \cdot 10^{-6}$  m/s.
  2. In pH-Bereichen von ca. 2 - 4 muß bei der Ozonisierung von  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  mit der Bildung von Schwertmanniten gerechnet werden. Diese überziehen den sulfidischen Kern als Niederschlag. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird in diesem Fall die Diffusion des Ozons durch die Produktschicht;  $\tau_{\text{fin}}$  steigt unter den gegebenen Bedingungen auf einen Wert von ca. 190 h an ( $D_s = 1.5 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s), d.h., daß die Ozonisierung erheblich länger dauert. Für die gebildeten Schwertmannite, die auch bei der Ozonisierung von  $\text{FeSO}_4$ -Lösungen entstehen, wird aus den Meßdaten und dem Vergleich mit Literaturdaten die Stöchiometrie  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$  abgeleitet.

## 8.6 Ozonung von Chromsulfid-Suspensionen

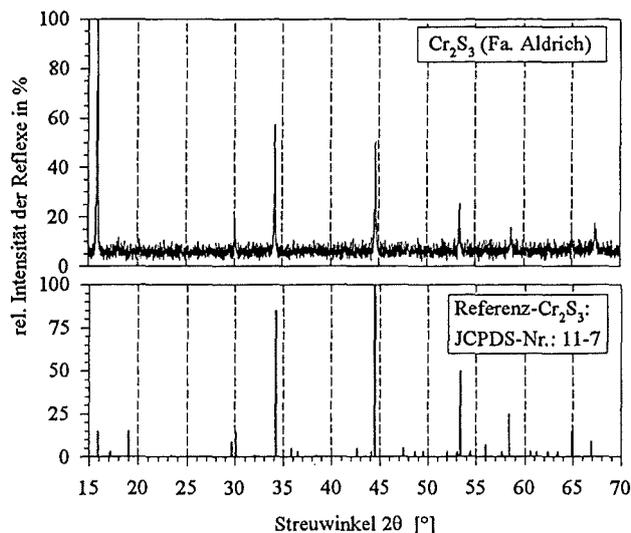
### 8.6.1 Allgemeines und Voruntersuchungen

Bei Chromsulfid war neben der Oxidation des sulfidischen Schwefels auch eine Oxidation des  $\text{Cr}^{3+}$  zum  $\text{Cr}^{6+}$  in Betracht zu ziehen (s. Kap. 1.5). Wegen der (öko-)toxikologischen Bedeutung des  $\text{Cr}^{6+}$  wurde das  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  zum einen bei dem sich einstellenden System-pH, zum anderen in 0.1 mol/l NaOH-Lösung ozonisiert, um den Einfluß des pH-Wertes auf die Umsetzungsgeschwindigkeit insgesamt und insbesondere auf die Bildung von  $\text{Cr}^{6+}$  zu verifizieren. Solch hohe pH-Werte (wie in 0.1 mol/l NaOH-Lösung) treten beispielsweise in abgelagerten Müllverbrennungsschlacken auf.

Da das verwendete Chromsulfid der *Fa. Aldrich* die größte BET-Oberfläche aller untersuchten Sulfide besaß, wurde zunächst der Grad der durch Luftsauerstoff verursachten Anoxidation bestimmt. Durch eine wäßrige Elution des Sulfids ließen sich 0.95 Gew.-% Sulfat freisetzen; dieser Wert wurde bei der Berechnung des Umsatzes dem durch Ozon erwirkten berücksichtigt.

Der pH-Wert einer in 150 ml Wasser suspendierten Menge von 1.25 mmol  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  betrug  $4.66 \pm 0.06$  (s. Kap. 5.2). Nach ca. 800 h und rund 69 % Umsatz war der pH-Wert auf 1.78 gesunken.

Zur weiteren Charakterisierung des verwendeten Sulfids wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Die weitgehende Übereinstimmung der Lage von dessen Reflexen und denen eines Referenz-Chromsulfids (JCPDS-Nr.: 11-7), zeigt Abbildung 8-20.



**Abbildung 8-20:**

Vergleich des Röntgendiffraktogramms von Chromsulfid (*Fa. Aldrich*) mit den Reflexen eines Referenz- $\text{Cr}_2\text{S}_3$  (JCPDS-Nr.: 11-7). S.a. Kap. 9.7; Tabelle 9-7. (Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung von  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung.)

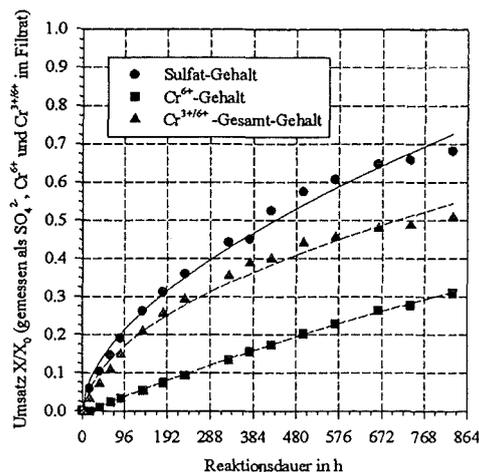
### 8.6.2 Ergebnisse der Ozonisierung

Wird  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  in saurem (System-pH!) oder basischem (0.1 mol/l NaOH) Milieu mit Ozon behandelt, ergeben sich gravierende Unterschiede. Wie der Vergleich der Abbildung 8-21 mit Abbildung 8-22 zeigt, verläuft die Reaktion im Sauren viel langsamer als im Basischen. Der Umsatz erreicht nach ca. 900 Stunden erst 70 % im Gegensatz zu fast 100 % in alkalischer Lösung nach rund 400 Stunden. Im (leicht) sauren Milieu stellt man sowohl drei- als auch sechswertiges Chrom fest, die Summe beider Konzentrationen ist kleiner als die Sulfatkonzentration. Im alkalischen Milieu dagegen ergibt die Analyse der Reaktionslösung nur Chromat<sup>83</sup> und die Umsatzgrade an Sulfat und Chrom sind zu jedem Zeitpunkt von gleicher Größe (Abbildung 8-22).

#### Die Bildung von Chromat im sauren Milieu

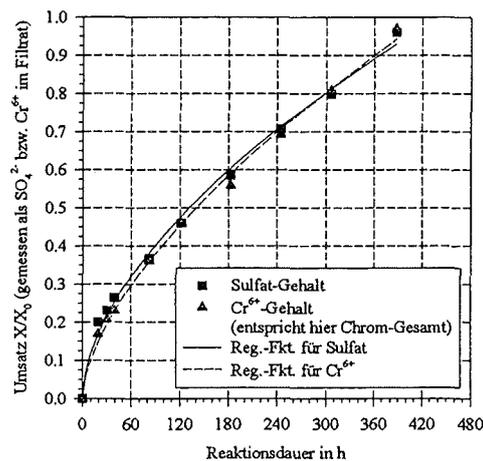
Der Anteil des  $\text{Cr}^{6+}$  am in Lösung gegangenen "Gesamt-Chrom" (Summe aus  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{6+}$ ) steigt von 10 % nach 10 h auf 45 % nach 680 h. Die Bildung von  $\text{Cr}^{3+}$  gegenüber der von  $\text{Cr}^{6+}$  ist also bevorzugt.

<sup>83</sup> Auf das Einzeichnen der Kurve für "Gesamt-Chrom" (Summe aus  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{6+}$ ) in Abbildung 8-22, wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.



**Abbildung 8-21:**

Freisetzungsgrade an  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  und Gesamt-Chrom bei der Ozonung einer wässrigen  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ -Suspension bei System-pH



**Abbildung 8-22:**

Freisetzungsgrade an  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cr}^{6+}$  bei der Ozonisierung von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  in 0.1 mol/l NaOH-Lösung

An Abbildung 8-21 sind drei Besonderheiten des Umsatz-Zeit-Verhaltens der  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ -Ozonisierung festzustellen:

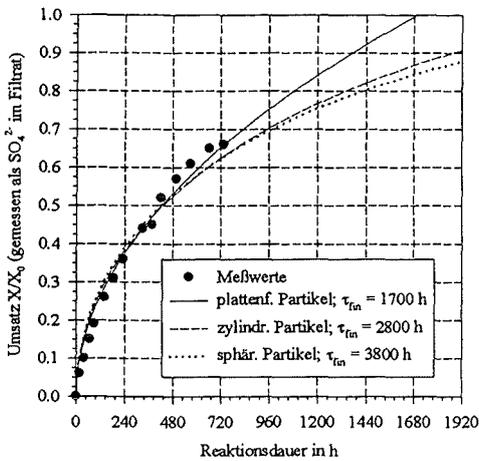
1. Die Kurven der Sulfat- und  $\text{Cr}^{3+}$ -Konzentration flachen im Verlauf des Versuches immer mehr ab, dagegen steigt die Chromkonzentration nahezu linear mit der Zeit an.
2. Im Vergleich zur  $\text{CuS}$ -Ozonisierung, ist die Zeit bis zur Erreichung des vollständigen Umsatzes sehr lang, zumal, wenn berücksichtigt wird, daß das verwendete  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  die größte BET-Oberfläche aller eingesetzten Sulfide hatte.
3. Zu allen Zeitpunkten ist weniger "Chrom" in der Lösung als Sulfat. Sulfat wird offensichtlich "schneller" freigesetzt als lösliches Chrom. Man findet jedoch erhebliche Anteile des vorhandenen Chroms in der Lösung, anfangs fast gleich viel wie Sulfat, gegen Versuchsende noch über zwei Drittel.

Die Ozonung einer Chromsulfid-Suspension führt offenbar zu einem komplexen Reaktionsgeschehen.

#### Berechnungen mit dem Asche-Kern-Modell:

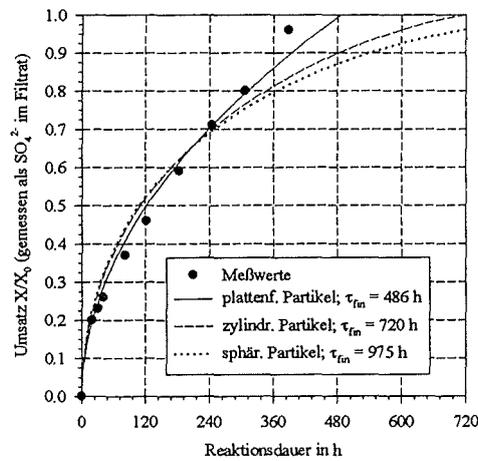
Der geschilderte ungewöhnliche Reaktionsverlauf schlägt sich bei der Modellierung der Reaktion mit Hilfe des Asche-Kern-Modells darin nieder, daß als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umsetzung die Diffusion durch die "Ascheschicht", also die Diffusion des Ozons durch eine sich bildende Produktschicht ermittelt wird. Die Zeiten zur vollständigen Oxidation liegen für das leicht saure System bei  $\tau_{\text{fin}} = 1700$  h, für Natronlauge liegt  $\tau_{\text{fin}}$  bei 485 h, wenn plättchenförmige Partikel angenommen werden (Modell 3, s. Kap. 6.2.1), wie sie bei den REM-Untersuchungen beobachtet wurden (Abbildung 9-4, Kap. 9.4.2). Wie Abbildung 8-23 und Abbildung 8-24 visuell erkennen lassen, liefert die Auswertung für diese Partikelform die geringste Abweichung zwischen Messung und Rechnung. Die Daten in Tabelle 8-7 zeigen allerdings, daß der Unterschied im Ergebnis der Regressionsrechnung für die drei betrachteten

Partikelformen nicht sehr groß ist, deutlicher unterscheiden sich die  $\tau_{fin}$ -Werte. Die Rechtfertigung für die hier bevorzugte Hypothese resultiert also wesentlich aus dem mikroskopischen Befund.



**Abbildung 8-23:**

Vergleich der Übereinstimmung von Meß- bzw. Rechenwerten unter Zugrundelegung des Asche-Kern-Modells bei Diffusion durch die "Ascheschicht" als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt für die Ozonisierung von  $Cr_2S_3$  in wäßriger Suspension



**Abbildung 8-24:**

Vergleich der Übereinstimmung von Meß- bzw. Rechenwerten unter Zugrundelegung des Asche-Kern-Modells bei Diffusion durch die "Ascheschicht" als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt für die Ozonisierung von  $Cr_2S_3$  in 0.1 mol/l NaOH

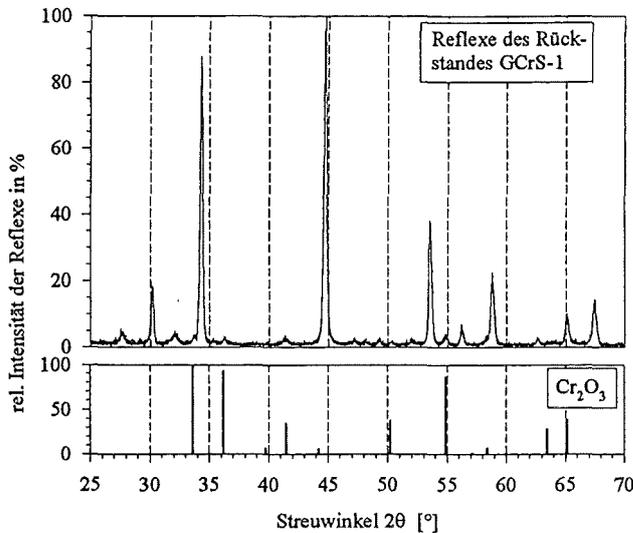
**Tabelle 8-7:** Endzeiten  $\tau_{fin}$  (berechnet nach dem Asche-Kern-Modell) bei der Ozonisierung einer  $Cr_2S_3$ -Suspension. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Diffusion des Ozons durch eine sich (intermediär) bildende Produktschicht.

Partikelform	Ozonisierung in 0.1 mol/l NaOH		Ozonisierung in wäßriger Suspension	
	$\tau_{fin}$ in h für $Cr_2S_3$	Fehlerquadratsumme (s. Kap. 6.2.1)	$\tau_{fin}$ in h für $Cr_2S_3$	Fehlerquadratsumme
plattenförmig	486	0.011	1700	0.0076
zylindrisch	720	0.020	2800	0.0098
sphärisch	975	0.023	3800	0.011

**Die "Ascheschicht":**

Die aus der Modellrechnung resultierende These der Bildung einer festen Produktschicht durch die das Ozon hindurchdiffundieren muß, kann systembedingt nur aus den Elementen H, O, S und Cr bestehen. Denkbar wäre also die Bildung einer  $Cr_2O_3$ - oder einer  $CrO_3$ -Schicht. Letzteres erscheint allerdings wegen der guten Wasserlöslichkeit von  $CrO_3$  als wenig wahrscheinlich. Das Röntgendiffraktogramm von ozonisiertem  $Cr_2S_3$  zeigt Abbildung 8-25. Neben den Reflexen des Eduktes  $Cr_2S_3$  (s. Abbildung 8-20) sind, mit schwacher Intensität, Reflexe von  $Cr_2O_3$ , jedoch keine von  $CrO_3$  nachweisbar. Damit ist zwar lediglich ausgesagt, daß  $CrO_3$

innerhalb der röntgendiffraktometrischen Nachweisgenauigkeit *nicht* vorliegt, etwaige Spuren an  $\text{CrO}_3$  sollen in der folgenden Betrachtung aber vernachlässigt werden.



**Abbildung 8-25:**

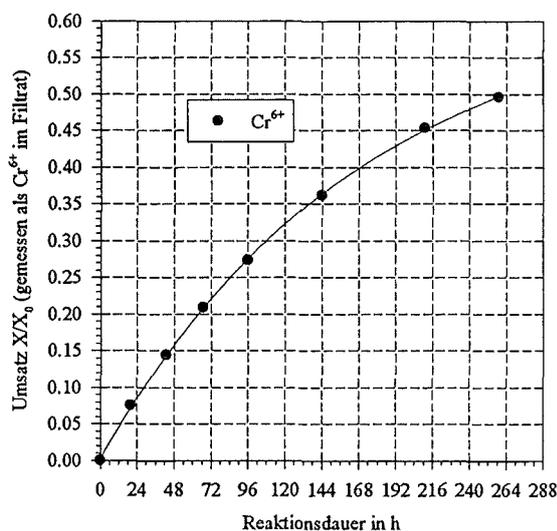
Vergleich des Röntgendiffraktogramms des Rückstandes eines ozonisierten Chromsulfids (GCrS-1) mit den Reflexen einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Referenz-Verbindung.

(JCPDS-Nr.: 38-1479). S. dazu auch Kap. 9.7, Tabelle 9-12.

(Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung von  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung.)

Wird eine reine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Suspension unter den in Kap. 8.1 angegebenen Bedingungen ozont, so erfolgt unter pH-Absenkung die Freisetzung von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{6+}$ . Der Anteil des  $\text{Cr}^{3+}$  am gesamten gelösten Chrom nimmt mit zunehmender Reaktionsdauer ab. In Abbildung 8-26 ist der Reaktionsfortschritt bei der Ozonisierung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Form des im Filtrat meßbaren  $\text{Cr}^{6+}$  dokumentiert.

Bei entsprechend langer Ozonungsdauer ist anzunehmen, daß  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  komplett in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  bzw.  $\text{Cr}^{6+}$  überführt werden kann. Dieses Ergebnis ist mit den Vorstellungen zum Ablauf der Umsetzung von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  in Einklang zu bringen (s. Kap. 8.6.3).



**Abbildung 8-26:**

Freisetzungsgrade an  $\text{Cr}^{6+}$  bei der Ozonisierung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im wäßrigen System

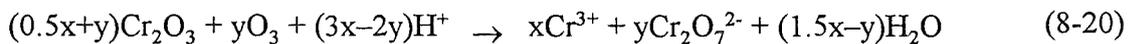
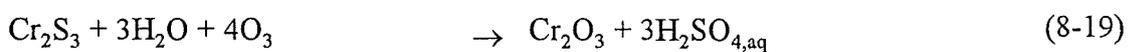
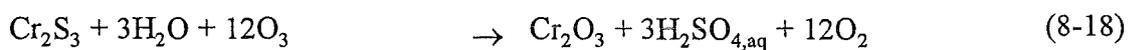
### 8.6.3 Der Reaktionsablauf

Der in Kap. 1.5 diskutierte Reaktionsverlauf muß aufgrund der geschilderten Ergebnisse modifiziert werden. In *wäßriger Suspension* kann man sich den Reaktionsablauf wie folgt denken: Zunächst reagiert der in den am weitesten außen liegenden Schichten befindliche sulfidische Schwefel des  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  unter pH-Absenkung zu Sulfat. Das  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  wird dabei in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  überführt,

das seinerseits das noch nicht abreagierte  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  überzieht. Die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht verzögert die weitere Umsetzung des sulfidischen Kerns der Partikel sowie die Freisetzung von Chrom. Mit dieser Vorstellung wäre die im Vergleich langsamere Freisetzung von Chrom gegenüber der von Sulfat (s. Abbildung 8-21) erklärbar.

Das durch die Produktschicht diffundierende Ozon setzt den Sulfid-Kern weiter um. Außerdem reagiert die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht selbst mit dem Ozon unter Freisetzung von  $\text{Cr}^{3+}$ - bzw.  $\text{Cr}^{6+}$ -Salzen; diese sind wasserlöslich. Letzten Endes schrumpfen die  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ -Partikel unter Ausbildung einer dünnen (intermediären) Ascheschicht bis zu ihrem totalen Verschwinden.

Die Reaktionsgleichungen (8-18) bis (8-20) fassen diesen Reaktionsablauf nochmals zusammen. (Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß aufgrund der bisherigen Erfahrungen die Abreaktion des  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  gemäß der Gleichung (8-18) wahrscheinlicher erscheint als gemäß Gleichung (8-19)).



Eine Auswertung der durchgeführten Ozonverbrauchsmessung bei der Umsetzung des  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  in wäßriger Suspension erschien nicht sinnvoll. Die lange Reaktionsdauer und die kleinen Ozondifferenzen in Zu- und Abgas, die im Bereich der Bestimmungsgrenze lagen, hätten zu sehr schwer abschätzbaren Fehlern geführt (s. dazu Kap. 3.2). Außerdem ist zu beachten, daß neben den in den Gleichungen (8-18) bis (8-20) angegebenen Reaktionen noch weitere — in ihrem Umfang nur schwer bestimmbare — Verbrauchsreaktionen ablaufen können:

1. Die katalytische Zersetzung des Ozons an einer sich bildenden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht.
2. (Katalytische) Zerfalls- und "Nebenreaktionen" des Ozons im basischen Milieu.

Die letzteren, unter Punkt 2 angesprochenen "Nebenreaktionen" sollten jedoch nicht völlig außer Acht gelassen werden, denn sie bieten eine mögliche Erklärung für die im Basischen schneller verlaufende Umsetzung des  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . So ist bekannt, daß Ozon im Alkalischen sehr viel mehr OH-Radikale bildet als im Sauren [HOIGNÉ, STAEHELIN, 1982]. Diese Radikale sind hochreaktiv, ihr elektrochemisches Potential liegt über dem des Ozons [HOLLEMAN, WIBERG, 1995]. Die Umsetzung des sulfidischen Schwefels als auch die Oxidation des  $\text{Cr}^{3+}$  zum  $\text{Cr}^{6+}$  kann daher sowohl durch Ozon als auch durch OH-Radikale erfolgen. Der Grund der unterschiedlichen Kinetik liegt also möglicherweise in einem Wechsel des Reaktionsmechanismus, wenn das Sulfid mit OH-Radikalen reagiert. Von der für einen solchen radikalischen Mechanismus benötigten Aktivierungsenergie wäre dann anzunehmen, daß sie kleiner ist als jene für die Umsetzung (des  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ) mit Ozonmolekülen. Nach dieser Vorstellung wäre zum einen die schnellere Kinetik als auch der im Vergleich zum wäßrigen System höhere Gehalt an gebildetem  $\text{Cr}^{6+}$  bei der Ozonisierung in Natronlauge erklärbar.

**Zusammenfassung:**

- Die Umsetzungsgeschwindigkeit und das Produktspektrum bei der Ozonisierung von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  ist sehr stark pH-Wert abhängig.
- Im Alkalischen ( $\text{pH} > 11$ ) wird das gesamte freigesetzte Chrom in  $\text{Cr}^{6+}$  überführt. Im Neutralen bis Sauren ( $1.8 < \text{pH} < 5$ ) werden mit steigender Ozonungsdauer steigende  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ -Verhältnisse gemessen.
- Gemäß des Asche-Kern-Modells sollte die Diffusion durch eine sich bildende Produktschicht geschwindigkeitsbestimmender Schritt sein. Die Zeiten  $\tau_{\text{fin}}$  für die gewählten Reaktionsbedingungen liegen im wäßrigen System bei  $\tau_{\text{fin}} = 1700 \text{ h}$  ( $D_S = 9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ), in 0.1 mol/l Natronlauge bei  $\tau_{\text{fin}} = 485 \text{ h}$  ( $D_S = 3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Von der sich bildenden Produktschicht wird aufgrund eines vom Ozonisierungsrückstand aufgenommenen Röntgendiffraktogrammes angenommen, daß es sich um  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  handelt. Diese  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht entsteht intermediär und ist bei ausreichender Versuchsdauer nahezu ausschließlich in  $\text{Cr}^{6+}$ -Salze (neben etwas  $\text{Cr}^{3+}$ ) überführbar.
- Die im Vergleich zum wäßrigen System größere Umsetzungsgeschwindigkeit in Natronlauge, läßt sich auf einen im Alkalischen denkbaren radikalischen Mechanismus mit einer vergleichsweise niedrigen Aktivierungsenergie zurückführen.

## 9 Anhang

### 9.1 Analytische Methoden

#### 9.1.1 Ionenchromatographie

##### Betriebsbedingungen:

Die analytische Bestimmung des Sulfat-Gehaltes, erfolgte mit dem Ionenchromatographen *2000i* der Firma *Dionex*, die Auswertung der Meßsignale mit einem multifunktionalen *Datenprozessor C-R4A Chromatopac* der *Fa. Shimadzu*.

##### Technische Daten:

Injektionsschleife	: 50 µl
Vorsäule	: HPIC-AG 4A (4 mm)
Hauptsäule	: HPIC-AS 4A (4 mm)
Trennprinzip	: Ionenaustauschchromatographie
Eluent	: Natriumhydrogencarbonat (1.7 mmol/l) und Natriumcarbonat (1.8 mmol/l)
Fluß	: 2 ml/min
Säulentemperatur	: Raumtemperatur
Suppressorsäule	: ASRS-I (4 mm)
Prinzip	: Chemische Supression
Suppressorregenerent	: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 mmol/l), suprapur
Fluß	: 3 ml/min
Detektor	: Leitfähigkeitsmeßzelle
Standardlösung	: Sulfat-Standard (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1.000 ± 0.002 g/l) d. <i>Fa. Merck</i>
Kalibrierbereich	: 1-30 mg/l

#### 9.1.2 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

##### Betriebsbedingungen:

Die analytische Bestimmung der Schwermetallgehalte, erfolgte mit dem Atomabsorptionsspektrometer *spectrAA 300* der *Fa. Varian*, die Auswertung mittels einer gerätespezifischen Software.

##### Technische Daten:

Hohlkathodenlampen:	<i>Fa. Oriel</i>	: Cu, Fe, Cr
	<i>Fa. Varian</i>	: Pb
Ansaugrate		: 5.8 ml/min
Flamme		: Luft/Acetylen
Standards (Elementstandards der <i>Fa. Merck</i> ) angebener Elementgehalt liegt bei 1.000 ± 0.002 g/l.		
		: Cu <sup>2+</sup> als Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
		: Fe <sup>2+/3+</sup> als Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O
		: Cr <sup>3+</sup> als Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O
		: Pb <sup>2+</sup> als Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Kalibrierbereich (soweit nicht anders vermerkt)	: 0.5-20.0 mg/l Cu
	: 0.5-20.0 mg/l Fe
	: 2.0-15.0 mg/l Cr
	: 0.2-20.0 mg/l Pb
Optimaler Arbeitsbereich (laut Hersteller)	: Cu > 0.06 mg/l
	: Fe > 0.06 mg/l
	: Cr > 0.06 mg/l
	: Pb > 0.1 mg/l

### 9.1.3 Atom-Emissions-Spektroskopie (ICP-AES)

#### Betriebsbedingungen:

Die analytische Bestimmung des Gesamtgehaltes an gelösten Schwefelspezies (tS), erfolgte mit einem Gerät der *Fa. Jobin Yvon* (Typ *JY38S*), die Auswertung mittels einer gerätespezifischen Software.

#### Technische Daten:

Spektrometer	: Brennweite: 1 m
	Typ: Czerny-Turner, Argon gespült
Gitter	: doppelseitig 4320/1800 Striche/mm
Auflösung	: 165-400 nm: < 7 pm
	400-860 nm: < 16 pm
Spaltbreiten	: Eingang: 20 µm; Ausgang: 25 µm
ICP-Anregung	
Frequenz	: 40.68 MHz
Leistung	: 1000 W
Zerstäuber	: Cross-Flow
Probenansaugung	: 1 ml/min
Argonfluß	
außen	: 12 l/min
Hilfsfluß	: 0.2 l/min
Zerstäubergas	: 0.730 l/min
Kalibrierung	
Standards	: 1000 mg/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lsg. der <i>Fa. Johnson-Matthey</i>
Bereich	: 0-20 mg/l

Erfassungsgrenze für

Schwefel (Herstellerangaben): 60 ppb für die 180.676 bzw. 181.978 nm Linie<sup>84</sup>

### 9.1.4 Infrarot-Spektroskopie

Gerät:

*IFS 66 der Fa. Bruker*

Durchführung der IR-Messungen:

Die Vermessung der Feststoffe erfolgte mittels der KBr-Preßlingstechnik. Dazu werden ca. 3 mg der zu untersuchenden Verbindung mit 600 mg KBr (*Fa. Merck*, suprapur) vermengt und in einem Achat-Mörser homogenisiert. 150 mg des Gemenges werden bei einem Druck von 2 t/cm<sup>2</sup> zu Tabletten (Ø: 1 cm) gepreßt, anschließend erfolgt die Aufnahme des Spektrums.

### 9.1.5 ESCA

ESCA ist die Abkürzung für Electron Spectroscopy for Chemical Application (ursprünglich: Analysis). Die ESCA ist eine Methode der Elektronenspektroskopie, mit der Bindungszustände analysiert werden können.

Durchführung der Messungen:

Die zu untersuchenden Verbindungen werden als Streupräparate auf einen Probenhalter aus Kupfer aufgebracht, in die Probenkammer eingeführt, vermessen und mittels einer speziellen Software ausgewertet.

Betriebsbedingungen:

Gerätehersteller	: <i>Vacuum Generators Scientific; East Grinstead U.K.</i>
Gerätebezeichnung	: <i>ESCALAB5MK.II</i>
Weitere Leistungsmerkmale	: Röhrenleistung 200 W Anode: Mg oder Al, d.h., angeregt wurde mit Mg-K <sub>α</sub> oder Al-K <sub>α</sub> -Strahlung Druck: ca. 10 <sup>-9</sup> mbar Bezugsenergie: C1s-Linie des Kontaminationskohlenstoffs bei 285.0 eV.

### 9.1.6 Elektronenmikroskopie

Gerät:

*Rasterelektronenmikroskop SEM 505 der Fa. Philips*

---

<sup>84</sup> Zur Berechnung Erfassungsgrenze s. WOLTERS (1990).

Zugrundegelegt wird bei der Berechnung der Erfassungsgrenze folgende Gleichung:

$$\text{Erfassungsgrenze} = \frac{3 \cdot SD \cdot c}{I - I_0}$$

SD: Standardabweichung (der Leerprobe)

c: Konzentration der Analyt-Lösung

I: Meßsignal der Analyt-Lösung

I<sub>0</sub>: Meßsignal der Blindlösung

### Durchführung/Präparation

Die pulverförmigen Sulfide/Sulfate oder Ozonungsrückstände werden auf eine doppeltklebende Kohle(faser)schicht aufgebracht und anschließend mit Gold bedampft.

Die Messungen erfolgen bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV, wobei nach Herstellerangaben eine Auflösung von 6 nm erreicht werden kann.

### **9.1.7 Röntgendiffraktometrie**

#### Gerät:

*D-5000 X-ray-Diffraktometer der Fa. Siemens.*

#### Geräteparameter:

Kathode : Cu-K<sub>α</sub>  
Generatorspannung : 40 kV  
Anodenstromstärke : 30 mA  
Winkelgeschwindigkeit : 0.02 grad/min

#### Durchführung:

Die Messung der Pulver-Proben erfolgt nach der Auftragung auf einen Si-Einkristall-Proben-träger. Die Auswertung wurde mittels des Programmpakets DIFFRAC AT V3.2 der *Fa. Siemens* sowie mit Hilfe der *JCPDS-ICDD*-Datenbank durchgeführt.

### **9.1.8 Gesamtschwefel-Bestimmung**

#### Gerät:

*CS-MAT 5500 der Fa. Ströhlein*

#### Durchführung:

Es werden max. 10 mg der betreffenden Feststoffprobe auf ein Keramikscheffchen aufgebracht. Die Probe wird anschließend bei 1400°C in Sauerstoffatmosphäre verbrannt (Reinheit O<sub>2</sub>: 4.5). Das entstehende SO<sub>2</sub> wird IR-spektroskopisch bei einer festen Wellenlänge detektiert. Die Kalibrierung erfolgt mittels Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*Fa. Merck*, suprapur).

### **9.1.9 Ozonbestimmung mittels Kalium-Iodid-Methode**

Die Bestimmung erfolgt gemäß DIN 38408, Teil 3 ("Bestimmung von Ozon", G3) durch iodometrische Titration (aus Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Band III, 35. Lieferung (1996), Verlag Chemie).

### **9.1.10 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)**

#### Gerät:

*TOC-5000 der Fa. Shimadzu*

#### Durchführung:

Es werden ca. 10 ml Probe, die zuvor über 0.45 µm membranfiltriert wurden, in zuvor mit Chromschwefelsäure gereinigte Gefäße überführt. Um die Bestimmung evtl. Spuren anorganischen Kohlenstoffs zu unterbinden, wird angesäuert, um das entstandene CO<sub>2</sub> mit Sauerstoff (Reinheit 4.5) auszublasen. Der nicht-ausblasbare gelöste organische Kohlenstoff (NPOC) wird über einem Katalysator (Pd/Al) verbrannt, das entstandene CO<sub>2</sub> IR-spektroskopisch

detektiert. Die Kalibrierung erfolgt mittels Oxalsäure-Lösungen (*Fa. Merck*, p.a.) geeigneter Konzentration.

### 9.1.11 Isotachophorese

Die Isotachophorese ist eine spezielle Methode der Elektrophorese, bei der die Trennung gleichsinnig geladener Moleküle aufgrund ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit in einem elektrischen Feld erfolgt.

Isotachophoretische Messungen wurden während dieser Arbeit lediglich zur Detektion von Glyoxylsäure und Oxalsäure eingesetzt (Versuch GCuS-37).

#### Gerät:

*Isophoretic Analyzer IP 3A (Fa. Shimadzu)*, Auswerteeinheit Shimadzu *Isotachopac ITP-R5A*

#### Weitere Leistungsmerkmale :

Hilfselektrolyt : 10 mmol/l HCl; 1 g/l Triton mit  $\beta$ -Alanin auf pH = 3.6  
Leitelektrolyt : 10 mmol/l HCl; 1 g/l Triton mit  $\beta$ -Alanin auf pH = 3-3.07  
Endelektrolyt : 10 mmol/l Capronsäure mit NaOH bei pH 8.4

### 9.1.12 Photometrie

#### Gerät:

*UV-Visible Spectrophotometer 8453 der Fa. Hewlett-Packard*

#### Durchführung:

Photometrisch wurde im Verlauf dieser Arbeit der  $\text{Cr}^{6+}$ -Gehalt ozonisierter  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Proben bestimmt. Nach dem Ansäuern der Proben mit 10  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$  (konz., *Fa. Merck*, suprapur) wurden diese bei einer Wellenlänge von 350 nm detektiert.

Die Herstellung der Kalibrierlösungen erfolgte analog unter Verwendung von Kaliumdichromat (*Fa. Merck*, p.a.).

## 9.2 Anhang zu Kapitel 3

### 9.2.1 Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Spannungssignal und Ozonkonzentration

Die entsprechenden Daten zur Ermittlung dieses Zusammenhangs zeigen Tabelle 9-1 und Tabelle 9-2. In den Spalten 1-7 sind dabei angegeben:

- 1 : Mittelwert für Anzeigewert am Ozonmeßgerät in  $\text{g/m}^3$
- 2 : Versuchsdauer in min
- 3 : Ozonmenge in mg (photometrisch)
- 4 : Ozonmenge in mg (chemisch, Kalium-Iodid-Methode!)
- 5 : Differenz der Ozonmengen in %
- 6 : korreliertes Spannungssignal in V
- 7 : resultierende chemisch wahre Ozonkonzentration in  $\text{g/m}^3$ ; für alle Versuche liegt der Gasfluß bei 20  $\text{NI/h}$ .

**Tabelle 9-1:** Kalibrierdaten für Meßgerät A

1	2	3	4	5	6	7
4.9	4	6.47	5.30	18.1	1.07	4.02
4.9	8	12.9	11.2	13.3	1.07	4.25
4.8	12	19.0	15.8	17.1	1.05	3.98
4.9	16	25.9	21.9	15.4	1.07	4.14
5.0	20	33.0	27.5	16.5	1.09	4.17
5.1	24	40.4	34.3	15.2	1.11	4.32
5.2	32	54.9	46.5	15.4	1.14	4.40
5.1	40	67.3	56.0	16.8	1.11	4.24
9.8	2	6.47	5.55	14.2	2.17	8.41
9.8	4	12.9	11.0	14.8	2.17	8.35
9.9	6	19.6	16.2	17.2	2.19	8.20
10.4	8	27.5	23.2	15.7	2.30	8.77
10.2	10	33.7	28.5	15.4	2.26	8.62
10.5	12	41.6	34.7	16.5	2.32	8.77
10.1	16	53.3	44.3	17.0	2.23	8.38
10.1	20	66.7	56.8	14.8	2.23	8.61
19.8	1	6.53	5.58	14.6	4.40	16.9
20.1	2	13.3	11.3	15.2	4.47	17.0
20.0	3	19.8	16.9	14.9	4.45	17.0
20.1	4	26.5	22.0	17.1	4.47	16.7
19.9	5	32.8	27.3	16.9	4.43	16.5
20.5	6	40.6	34.0	16.1	4.56	17.2
20.2	8	53.3	44.6	16.3	4.49	16.9
20.5	10	67.7	57.0	15.7	4.56	17.3

**Tabelle 9-2:** Kalibrierdaten für Meßgerät B

1	2	3	4	5	6	7
5.0	4	6.60	6.52	1.2	2.01	4.94
5.0	8	13.2	13.0	1.5	2.01	4.92
4.9	12	19.4	19.5	-0.5	1.99	4.92
4.8	16	25.3	25.9	-2.0	1.98	4.90
5.0	20	33.0	33.8	-2.3	2.01	5.11
5.0	24	39.6	39.5	0.3	2.01	4.99
5.1	32	53.9	53.6	0.6	2.03	5.07
5.0	40	66.0	65.4	1.0	2.01	4.95
10.0	2	6.60	6.78	-2.7	2.81	10.3
10.1	4	13.3	13.4	-0.7	2.83	10.2
10.1	6	20.0	20.3	-1.3	2.83	10.2
9.9	8	26.1	25.8	1.1	2.79	9.79
9.8	10	32.3	31.6	2.4	2.78	9.56
9.9	12	39.2	39.1	0.3	2.79	9.87
10.1	16	53.3	51.2	4.0	2.83	9.70
10.0	20	66.0	67.1	-1.7	2.81	10.2
20.4	1	6.73	6.82	-1.3	4.47	20.7
20.2	2	13.3	13.1	2.0	4.44	19.8
20.0	3	19.8	19.5	1.7	4.41	19.7
20.1	4	26.5	26.9	-1.3	4.43	20.4
20.3	5	33.5	33.9	-1.2	4.46	20.6
20.2	6	40.0	39.1	2.2	4.44	19.8
19.9	8	52.5	51.2	2.5	4.39	19.4
20.1	10	66.3	67.1	-1.2	4.43	20.3

Aus den Kalibrierdaten können schließlich lineare Zusammenhänge zwischen chemisch wahrer Ozonkonzentration und Spannungssignal der Form  $c_{\text{Ozon}} = a_{\text{ord}} + m \cdot U$  abgeleitet werden (s. Kap. 3.1; Abbildung 3-1).

### 9.3 Anhang zu Kapitel 4: Abschätzung der Analysengüte

Im folgenden sind die Einzelwerte der jeweiligen Analysenmethoden (IC, AAS, ICP) aufgelistet. Jede Probe (1-7) wurde je 10-mal ionenchromatographisch bzw. atomabsorptionsspektrometrisch gemessen. Bei den Werten für die abs. Standardabweichungen [mg/l], handelt es sich um gerundete Werte. Die Rundung der Werte der rel. Standardabweichungen erfolgte erst nach deren Berechnung auf der Grundlage von ungerundeten Werten für Mittelwert und abs. Standardabweichung!

#### Ionenchromatographie:

Herstellung der Sulfat-Standards erfolgt gemäß Kap. 4.3.1.1. Die Gehalte der sieben Standards, deren relative Standardabweichungen bei  $\sigma_{\text{Probe}} = 1.0 \%$  liegen, betragen in mg/l:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7
Soll-Werte [mg/l]	1.99	3.99	9.97	15.0	20.0	25.9	29.9

**Tabelle 9-3:** Ist-Werte (IC), Gehalte in mg/l

Messung-Nr.:	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7
1	2.10	4.18	9.95	15.17	19.91	26.07	30.10
2	2.04	4.10	9.87	15.06	19.84	25.95	30.04
3	1.99	3.99	9.75	14.92	20.24	26.67	29.79
4	2.06	4.08	9.82	15.08	19.84	25.92	30.04
5	2.05	4.04	9.85	15.10	19.84	25.89	29.98
6	2.04	4.00	9.88	15.08	19.92	26.00	30.14
7	2.01	4.01	9.93	15.20	19.94	25.94	30.10
8	2.02	3.99	9.81	14.86	19.73	25.88	29.95
9	1.98	4.00	9.80	14.93	19.67	25.63	29.44
10	1.99	4.02	10.06	14.81	20.09	25.84	30.20
Mittelwert	2.03	4.04	9.87	15.0	19.9	26.0	30.0
abs. Standardabweichung in mg/l	0.04	0.06	0.09	0.1	0.2	0.3	0.2
rel. Standardabweichung in %	1.8	1.5	0.91	0.88	0.83	1.0	0.74

#### Atomabsorptionsspektroskopie:

Herstellung der Standards erfolgt gemäß Kap. 4.3.1.1. Die Gehalte der sieben Standards, deren relative Standardabweichungen bei  $\sigma_{\text{Probe}} = 1.0 \%$  liegen, betragen in mg/l:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7
Soll-Werte [mg/l]	1.32	2.64	6.60	9.89	13.19	17.15	19.79

**Tabelle 9-4:** Ist-Werte (AAS), Gehalte in mg/l

Messung-Nr.:	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7
1	1.35	2.68	6.51	10.01	13.52	17.54	20.12
2	1.35	2.68	6.44	9.87	13.31	17.39	19.93
3	1.3	2.65	6.52	9.94	13.34	17.47	20.03
4	1.35	2.68	6.71	10.28	13.73	17.75	20.37
5	1.36	2.64	6.63	10.03	13.55	17.54	20.17
6	1.32	2.68	6.74	10.05	13.46	17.52	20.14
7	1.3	2.64	6.58	10.07	13.43	17.33	19.92
8	1.32	2.65	6.63	9.96	13.39	17.34	19.98
9	1.32	2.62	6.59	9.83	13.21	17.28	19.94
10	1.34	2.68	6.65	9.88	13.16	17.07	19.65
Mittelwert	1.33	2.66	6.60	10.0	13.4	17.4	20.0
abs. Standardabweichung in mg/l	0.02	0.02	0.09	0.1	0.2	0.2	0.2
rel. Standardabweichung in %	1.6	0.85	1.4	1.3	1.3	1.1	0.96

**Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP):**

Für das ICP liegen keine Meßserien wie für AAS und IC vor. Die Bestimmung der Analysengüte erfolgt hier anhand eines 10 mg/l Standards und einer Leerprobe (Sollgehalt 0 mg/l).

Soll-Wert "Blank" : 0

Soll-Wert "Standard" : 10 mg/l

**Tabelle 9-5:** Ist-Werte (ICP), Gehalte in mg/l

Messung-Nr.:	Blank	Ist-Wert: Standard	abs. Differenz Soll-Ist [mg/l]	rel. Differenz Soll-Ist in %
1	0.0092	9.45	0.56	5.60
2	0.016	10.01	0.01	0.06
3	0.035	10.28	-0.25	-2.45
4	0.053	9.80	0.26	2.56
5	0.053	10.05	0.00	0.03
6	0.060	10.32	-0.26	-2.60
7	0.022	9.90	0.12	1.21
8	0.013	10.63	-0.62	-6.17
9	0.055	10.47	-0.42	-4.15
10	-0.0031	10.40	-0.40	-4.03
11	-0.027	10.15	-0.18	-1.77
12	0.011	10.87	-0.86	-8.59
13	-0.0049	10.11	-0.11	-1.15
Mittelwert	0.02	10.2	-0.2	-1.7 ± 3.7
abs. Standardabweichung in in mg/l	0.03	0.4	0.4	

**9.4 Anhang zu Kapitel 5**

**9.4.1 BET-Messung**

Die in Kap. 5.1 angegebenen Partikelradien wurden ausgehend von BET-Oberflächen berechnet. Diese Oberflächen wurden ihrerseits aus Adsorptionsisothermendaten ermittelt.

Als Ausgangspunkt, der im Jahre 1938 von S. Brunauer, P.H. Emmett und E.Teller veröffentlichten und nach ihnen benannten BET-Adsorptionstheorie, diente die Theorie von I. Langmuir, die sie auf den Fall multimolekularer Adsorptionsschichten erweiterten [LANGMUIR, 1918; BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938]. *In diesem Zusammenhang seien an dieser Stelle insbesondere die in Kap. 5.1 angegebenen zwei- bzw. drei Parametergleichungen erwähnt:*

Vollständige BET-Gleichung:

$$N_a = \frac{N_m \cdot c \cdot x}{1-x} \cdot \frac{1-(n+1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1}}{1+(c-1) \cdot x - c \cdot x^{n+1}} \tag{9-1}$$

Zwei-Parameter-Gleichung:

$$\frac{P}{N_a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{N_m \cdot c} + \frac{c-1}{N_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \tag{9-2}$$

Drei-Parameter-Gleichung:

$$\frac{\Phi_{(n,x)}}{N_a} = \frac{\Theta_{(n,x)}}{N_m} + \frac{1}{c \cdot N_m} \tag{9-3}$$

mit

$$\Theta_{(n,x)} = \frac{x \cdot (1 - x^n)}{1 - x} \quad (9-4)$$

$$\Phi_{(n,x)} = \frac{x \cdot [(1 - x^n) - n \cdot x^n \cdot (1 - x)]}{(1 - x)^2} \quad (9-5)$$

$N_m$  : Anzahl der Moleküle in einer kompletten monomolekularen Schicht

$N_a$  : Gesamtzahl der adsorbierten Moleküle

$P$  : (Meß-)Druck

$P_0$  : Sättigungsdruck des Gases

$n$  : Schichtzahl

$x$  :  $\frac{P}{P_0}$

$c$  : Konstante, für die gilt:

$$c = \frac{a_1 \cdot b_2}{a_2 \cdot b_1} \cdot e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (9-6)$$

$a_1, a_2, b_1, b_2$ : Konstanten; der Quotient selbst stellt eine Funktion der Entropieänderung des Adsorptivs beim Übergang von der Flüssigkeit zum Adsorbat dar.

$E_1$ : Adsorptionsenergie der ersten Schicht

$E_L$ : Adsorptionsenergie der anderen Schichten

Als gängige Methode zur Auswertung von Isothermen dient Gleichung (9-2), bei deren Herleitung aber einige Vereinfachungen gemacht wurden:

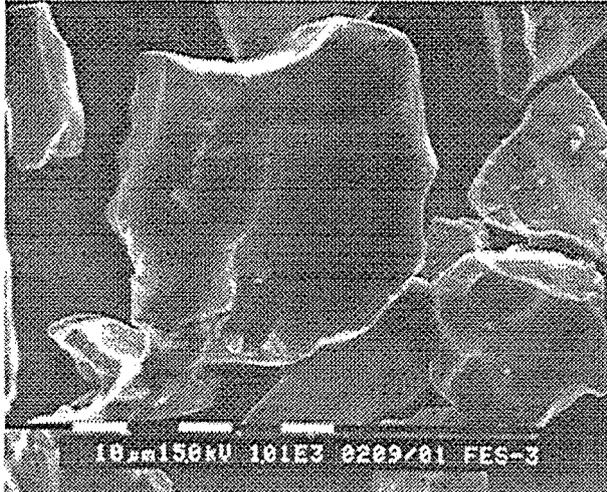
- Die Anzahl der bedeckenden Schichten kann unendlich groß werden. Diese Annahme ist nur für ideale, porenfreie Oberfläche zutreffend.
- Die erste Schicht soll eine im Vergleich zur Kondensationsenergie abweichende Adsorptionsenergie aufweisen, während bei allen anderen Schichten die energetischen Verhältnisse von Adsorption und Kondensation gleich sind.

Beide Vereinfachungen führen zu einer unexakten theoretischen Beschreibung von Adsorptionsvorgängen.

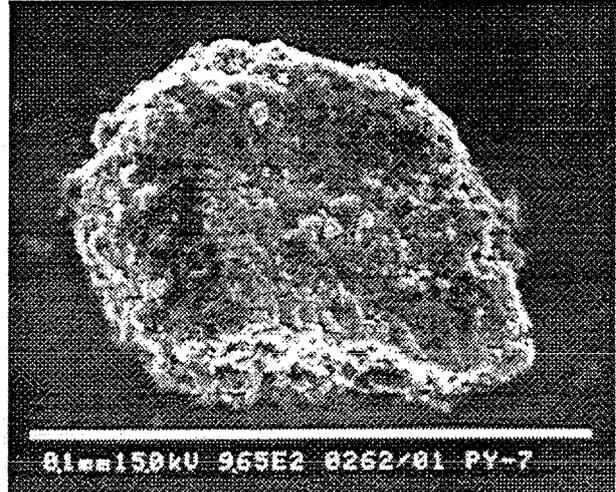
Ist die Probe porös und daher die Annahme einer gegen unendlich gehenden Schichtzahl nicht erfüllt, ist die vollständige BET-Gleichung (s. Gleichung (9-1)), die die Anzahl der Schichten als Parameter enthält zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge besser geeignet. Eine Auswertung solcher Isothermendaten nach Gleichung (9-1) ist wie JOYNER, WEINBERGER und MONTGOMERY 1945 zeigten, unter Zuhilfenahme der Funktionen  $\Theta_{(n,x)}$  und  $\Phi_{(n,x)}$  (Gleichungen (9-5) und (9-6)) in Form der BET-Drei-Parameter-Gleichung (9-3) möglich. (Zu Schwierigkeiten und Verbesserungen bei der Auswertung von Isothermendaten nach der BET-Drei-Parameter-Gleichung s. MANG, 1993].

### 9.4.2 REM-Aufnahmen von FeS, nat. und synth. Pyrit

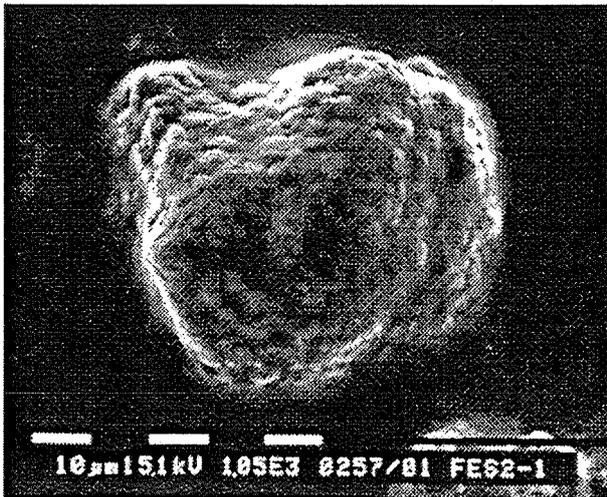
Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen (typische) Partikel der verwendeten Einsatzstoffe FeS, nat. und synth. Pyrit sowie von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . Partikel von CuS und PbS sind in Kap. 5.1 abgebildet. Eine TEM-Aufnahme von  $\text{PbSO}_4$  zeigt Abbildung 8-8.



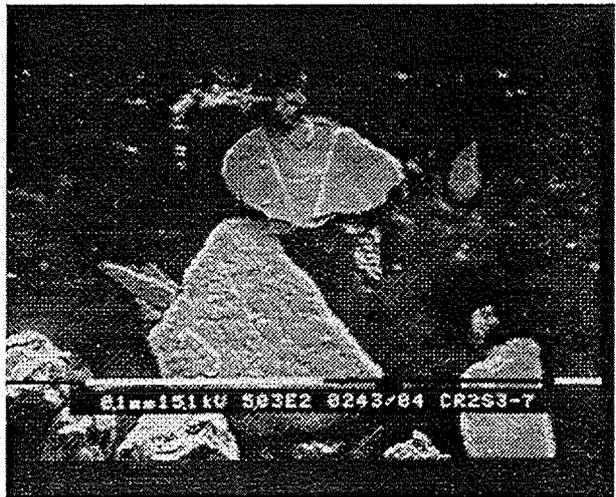
**Abbildung 9-1:**  
REM-Aufnahme von "FeS" bei 1010-facher Vergrößerung. Die Partikel sind von "ovaler" bis sphärischer Gestalt und schwach oberflächenstrukturiert.



**Abbildung 9-2:**  
REM-Aufnahme des nat. Pyrits bei 965-facher Vergrößerung. Die Partikel sind von sphärischer Gestalt und stark oberflächenstrukturiert.



**Abbildung 9-3:**  
REM-Aufnahme des synth. Pyrits bei 1050-facher Vergrößerung. Die Partikel sind von sphärischer Gestalt und stark oberflächenstrukturiert.



**Abbildung 9-4:**  
REM-Aufnahme des  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  bei 503-facher Vergrößerung. Die Partikel sind von plättchenförmiger Gestalt und schwach oberflächenstrukturiert.

## 9.5 Anhang zu Kapitel 6

### 9.5.1 Programm zur Berechnung des Umsatz-Zeit-Verhaltens bei der Ozonung von Sulfiden nach dem Asche-Kern-Modell

Zur Erstellung dieses Auswerteprogramms wurde die Software *MathcadPLUS 6.0* der *Fa. Mathsoft* verwendet.

Beispielhaft sei das Programm anhand der Umsetzung von CuS mit Ozon unter folgenden Bedingungen erläutert (Versuch GCuS-16).

Zugrundegelegt wird folgende Reaktionsgleichung:  $a \cdot O_3 + b \cdot CuS \rightarrow c \cdot O_2 + d \cdot CuSO_4$

Einwaage	: 2.5 mmol	Reaktionsvolumen	: 150 ml
Gasfluß	: 20 NI/h	Ozonzugaskonz.	: 16.8 g/m <sup>3</sup>
Temperatur	: 15°C	Rührerdrehgeschw.	: 500U/min

Zunächst wird die Matrix "ma" erstellt, die sämtliche Umsatz-Zeit-Werte-Paare des Versuches beinhaltet; die Umsatzdaten basieren dabei auf der ionenchromatographischen Sulfat-Bestimmung.

ma :=	0	0.0
	0.75	0.0931
	1.5	0.135
	2.5	0.1887
	3.5	0.2463
	5.5	0.3547
	7.5	0.4494
	9.5	0.5331
	12.5	0.6463
	15.5	0.7313
	18.5	0.8114
	22.5	0.8936
	26.5	0.9345
	30.5	0.9581
	34.5	0.9933

Die Matrix "ma" wird in einen Vektor "mess2" (Umsatzwerte) und einen Vektor "tt2" (Reaktionsdauer) aufgeteilt:

$$\text{mess2} := \text{ma}^{<1>}$$

$$\text{tt2} := \text{ma}^{<0>}$$

mess2 =	0
	0.093
	0.135
	0.189
	0.246
	0.355
	0.449
	0.533
	0.646
	0.731
	0.811
	0.894
	0.935
	0.958
	0.993

tt2 =	0
	0.75
	1.5
	2.5
	3.5
	5.5
	7.5
	9.5
	12.5
	15.5
	18.5
	22.5
	26.5
	30.5
	34.5

mess2 =	0
	0.093
	0.135
	0.189
	0.246
	0.355
	0.449
	0.533
	0.646
	0.731
	0.811
	0.894
	0.935
	0.958
	0.993

tt2 =	0
	0.75
	1.5
	2.5
	3.5
	5.5
	7.5
	9.5
	12.5
	15.5
	18.5
	22.5
	26.5
	30.5
	34.5

$k := 0.. \text{länge}(\text{tt2}) - 1$  Definition des Laufindex k, der zugleich die Elemente des Vektors "tt2" zählt.

Nun müssen die spezifischen Daten des umzusetzenden Feststoffs sowie die Konzentration des Gases vorgegeben werden:

$$\rho := \frac{4600}{95.606 \cdot 10^{-3}}$$

molare Dichte von CuS in mol/m<sup>3</sup>.

$$R := 1.28 \cdot 10^{-6}$$

Durchschnittlicher Radius der CuS-Partikel [m].

$c := \frac{5,07}{48}$	Sättigungsosonkonzentration in der Wasserphase in mol/m <sup>3</sup> .
$b := 1$	stöchiometrischer Faktor des Feststoffs
$a := 3.2$	stöchiometrischer Faktor des Gases (Ozon), abgeleitet aus den Untersuchungen aus Kap. 3.2.

Nun wird der Quotient  $b^*$  definiert, für den gilt:  $b^* = \frac{b}{a}$ . Zur Definition von  $b^*$  s. Kap. 6.2.)

Die in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 aufgeführten Gleichungen werden nun — dort wo es möglich ist — nach dem zeitabhängigen Umsatz aufgelöst.

Die im folgenden berechneten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen den in Kap. 6.2 definierten Größen  $k_{r,eff}$ ,  $\beta$  und  $D$ . Um daraus die Konstanten  $k_s$ ,  $\beta_s$  und  $D_s$  zu berechnen, muß noch mit dem Faktor  $b/a$  multipliziert werden (Das wird ganz zum Schluß gemacht). In diesem Rechenprogramm wird sprachlich nicht zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Stoffübergangskoeffizienten differenziert. Für beide zusammen wird die Bezeichnung Geschwindigkeitskonstante verwendet. Eine Unterscheidung ergibt sich anhand der Modelldefinitionen.

### Modell 1:

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: chemische Reaktion

Anwendung bei:

1a) sphärischen Partikeln konstanter Größe

1b) sphärischen schrumpfenden Partikeln

Zwischen Umsatz  $X$ , Reaktionszeit  $t$  sowie der Zeit für den Totalumsatz  $\tau_{fin}$  besteht für das Modell 1 dabei folgender Zusammenhang:

$$x(t) := 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_1}\right)^3$$

Für die zu berechnende Zeit für vollständigen Umsatz  $\tau_{fin}$  soll gelten, daß die Abweichung zwischen berechneten Umsatz-Zeit-Wertepaaren und Meßwerten ein Minimum aufweist.

Dazu wird die Funktion  $F$  definiert, die die anzupassende Funktion (1. Zeile) sowie deren 1. Ableitung (2. Zeile) beinhaltet.  $t$  ist die Variable,  $\tau$  ist der Parameter, den es anzupassen gilt.

$$F(t, \tau) \equiv \begin{bmatrix} 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_1}\right)^3 \\ -3 \cdot (\tau_1 - t)^2 \cdot \frac{t}{(\tau_1)^4} \end{bmatrix}$$

Nun erfolgt die Definition des Vektors "vg", der den Startwert für den anzupassenden Parameter, in diesem Fall  $\tau$  enthält. "vg" muß aus programmtechnischen Gründen ein Vektor sein. Sollte dieser nur einen Startwert beinhalten wie in diesem Fall, dann wird durch die Indizierung die Erzeugung eines Vektors ermöglicht.

$$vg_0 \equiv 1$$

Mit Hilfe der programmeigenen *Mathcad*-Funktion "genfit" erreicht man die bestmögliche Anpassung an die Meßwerte der Vektoren "tt2" bzw. "mess2". Notwendige Voraussetzung dafür ist die Möglichkeit, die Funktion "F" bilden zu können.

$$\tau_1 \equiv \text{genfit}(tt2, \text{mess2}, vg, F1)$$

$$\tau_1 = 42$$

$\tau_1$  ist die Endzeit für den Totalumsatz mit der sich die beste Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Rechenwerten für Modell 1 ergibt.

Die folgenden Umformungen dienen dem Zweck die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion zu berechnen:

$$t1 := 0.. \text{ceil}(\tau_1)$$

Einführung der Funktion  $g(t)$ , die die Funktionswerte der berechneten Kurve enthält (s.u.):

$$g(t) \equiv (F1(t1, \tau_1))_0$$

$$\tau_{1 \text{ sec}} := \tau_1 \cdot 3600$$

$$\tau_{1 \text{ sec}} = 1.53 \cdot 10^5$$

$$k_1 := \frac{\tau_{1 \text{ sec}}^{-1} \cdot \rho \cdot R \cdot a}{b \cdot c}$$

$k_1$  ist die Geschwindigkeitskonstante, die sich aus der optimierten Endzeit bzw.  $\tau_1$  [m/s] ergibt.

$$k_1 = 1.2 \cdot 10^{-5}$$

Um ein Maß für die Güte der Anpassung zu erhalten, wird die Fehlerquadratsumme ("fitstderr", s.u.) eingeführt, die analog wie die Standardabweichung eines Einzelwertes berechnet wird. Die kleinste der dabei berechneten Fehlerquadratsummen korreliert mit der besten Anpassung und damit nicht zuletzt mit einer ganz bestimmten Modellvorstellung, die ihrerseits Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt trifft. Dazu ist es notwendig die Funktionswerte der Funktion  $g(t)$  als Vektor darzustellen.

Einführung der Laufvariablen  $i$ ; sie ist abhängig von der Größe der berechneten Endzeit  $\tau$ :

$$i := 0.. \text{ceil}(\tau_1)_0$$

Vektorisierung der Funktion  $g(t)$  (s.o.):

$$g_1(i) \equiv F_1(i, \tau_1)_0$$

$x_{i,1}$  liefert die y-Werte (= Umsatz-Daten) der Funktion  $g(t)$ :  $x_{i,1} := g_1(i)$

$x_{i,0}$  liefert die x-Werte (= Zeit-Daten) der Funktion  $g(t)$ :  $x_{i,0} := i$

Die aus den Einzelvektoren zusammengesetzte Matrix  $x$  enthält nun sowohl Zeit- als auch Umsatz-Werte.

$$x = \begin{array}{|c|c|c|} \hline & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline 1 & 1 & 0.069 \\ \hline 2 & 2 & 0.135 \\ \hline \end{array}$$

Mittels der erhaltenen Werte von  $g(t)$  bzw.  $x_{i,1}$  kann nun die Fehlerquadratsumme berechnet werden. Dazu wird zunächst die Summe der quadratischen Differenzen aus realen und berechneten Meßwerten gebildet:

Einführung der Laufvariablen  $i$ : Sie ist abhängig von der Anzahl der Werte in den Vektoren  $\text{mess}_2$ ;  $\text{tt}_2$ ;  $x_1$ :

$$i := 0.. \text{länge}(\text{tt}_2) - 1$$

Der Vektor " $x_1$ " enthält die Umsatz-Werte zu den Zeiten des Vektors " $\text{tt}_2$ ":

$$x_{1,i} := g(\text{tt}_{2,i})$$

Bildung der quadratischen Differenz von berechnetem und realem Meßwert:

$$\text{abl}_i := (x_{1,i} - \text{mess}_{2,i})^2$$

Summenbildung über  $i$ -Werte:

$$\text{sabl} := \sum_{i=0}^{\text{länge}(\text{tt}_2) - 1} \text{abl}_i$$

$$\text{sabl} = 0.005$$

Berechnung des sog. "fitstderr":

$$\text{fitstderr}_1 := \frac{1}{\text{länge}(\text{tt}_2) - 1} \cdot \sqrt{\text{sabl}}$$

$$\text{fitstderr}_1 = 0.004873888$$

Für die folgenden Modelle werden zu Modell 1 analoge Rechenschritte durchgeführt, die nicht mehr ausführlich kommentiert werden!

### Modell 2:

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: chemische Reaktion oder Stoffübergang.

Anwendung bei:

2a) zylindrischen Partikeln konstanter Größe (Reaktionskontrolle)

2b) sphärischen schrumpfenden Partikeln (Stoffübergang)

Zwischen Umsatz  $X$ , Reaktionszeit  $t$  sowie der Zeit für den Totalumsatz  $\tau_{\text{fin}}$  besteht für das Modell 2 dabei folgender Zusammenhang:

$$x_2(t) := 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_2}\right)^2$$

$$F_2(t_2, \tau_2) = \begin{bmatrix} 1 - \left(1 - \frac{t_2}{\tau_2}\right)^2 \\ -2 \cdot \left(1 - \frac{t_2}{\tau_2}\right) \cdot \frac{t_2}{(\tau_2)^2} \end{bmatrix}$$

$$v_{g_0} = 10$$

$$\tau_2 = \text{genfit}(tt_2, \text{mess}_2, v_g, F_2)$$

$$\tau_2 = 31$$

$\tau_2$  ist die Endzeit für den Totalumsatz mit der sich die beste Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Rechenwerten für Modell 2 ergibt.

Die folgenden Umformungen dienen dem Zweck die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion zu berechnen:

$$t_2 := 0.. \text{ceil}(\tau_2)$$

$$g(t_2) = (F_2(t_2, \tau_2))_0$$

$$\tau_{2 \text{ sec}} := \tau_2 \cdot 3600$$

$$\tau_{2 \text{ sec}} = 1.12 \cdot 10^5$$

$$k_2 := \frac{\tau_{2 \text{ sec}}^{-1} \cdot \rho \cdot R \cdot a}{b \cdot c}$$

$$k_2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$$

$$i := 0.. \text{ceil}(\tau_2)$$

$$g_2(i) = F_2(i, \tau_2)_0$$

$$x_{i,1} := g_2(i)$$

$$x_{i,0} := i$$

$$x = \begin{array}{|c|c|c|} \hline & 0 & \text{---} \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline 1 & 0.063 & \text{---} \\ \hline 2 & 0.124 & \text{---} \\ \hline \end{array}$$

$$i := 0.. \text{länge}(tt_2) - 1$$

$$x_2^i := g(tt_2^i)$$

$$ab_2^i := (x_2^i - \text{mess}_2^i)^2$$

$$\text{sab2} := \sum_{i=0}^{\text{länge}(\text{tt2}) - 1} \text{ab2}_i$$

$$\text{sab2} = 0.013$$

$$\text{fitstderr2} := \frac{1}{\text{länge}(\text{tt2}) - 1} \cdot \sqrt{\text{sab2}}$$

$$\text{fitstderr2} = 0.0082665967$$

**Modell 3:**

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Diffusion durch die Ascheschicht  
Anwendung bei:

3a) plättchenförmigen Partikeln konstanter Größe

Zwischen Umsatz  $X$ , Reaktionszeit  $t$  sowie der Zeit für den Totalumsatz  $\tau_{\text{fin}}$  besteht für das Modell 3 dabei folgender Zusammenhang:

$$x_3(t_3) := \left( \frac{t_3}{\tau_3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$F_3(t_3, \tau_3) \equiv \left[ \begin{array}{c} \left( \frac{t_3}{\tau_3} \right)^{\frac{1}{2}} \\ -1 \cdot \frac{\sqrt{t_3}}{2 \cdot \left( \tau_3 \right)^{\frac{3}{2}}} \end{array} \right]$$

$$v_{g_0} \equiv 1$$

$$\tau_3 \equiv \text{genfit}(\text{tt2}, \text{mess2}, v_g, F_3)$$

$$\tau_3 = 33$$

$\tau_3$  ist die Endzeit für den Totalumsatz mit der sich die beste Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Rechenwerten für Modell 3 ergibt.

Die folgenden Umformungen dienen dem Zweck die Diffusionskonstante  $D$  der Reaktion zu berechnen:

$$t_3 := 0.. \text{ceil}(\tau_3)$$

$$g(t_3) \equiv (F_3(t_3, \tau_3))_0$$

$$\tau_{3 \text{ sec}} := \tau_3 \cdot 3600$$

$$\tau_{3 \text{ sec}} = 1.17 \cdot 10^5$$

$$D_3 := \frac{\tau_{3 \text{ sec}}^{-1} \cdot \rho \cdot R^2 \cdot a}{2 \cdot b \cdot c}$$

$D_3$  ist die Diffusionskonstante [ $\text{m}^2/\text{s}$ ], die sich aus der optimierten Endzeit bzw.  $\tau_3$  ergibt.

$$D_3 = 1 \cdot 10^{-11}$$

$$i := 0.. \text{ceil}(\tau_3)$$

$$g_3(i) \equiv F_3(i, \tau_3)_0$$

$$x_{i,1} := g_3(i)$$

$$x_{i,0} := i$$

$$x = \begin{array}{|c|c|} \hline & \begin{array}{c} 0 \\ 1 \\ 2 \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} 0 \\ 1 \\ 2 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ 0.175 \\ 0.248 \end{array} \\ \hline \end{array}$$

$$i := 0.. \text{länge}(tt2) - 1$$

$$x3_i := g(tt2_i)$$

$$ab3_i := (x3_i - \text{mess2}_i)^2$$

$$sab3 := \sum_{i=0}^{\text{länge}(tt2) - 1} ab3_i$$

$$sab3 = 0.04$$

$$\text{fitstderr3} := \frac{1}{\text{länge}(tt2) - 1} \sqrt{sab3}$$

$$\text{fitstderr3} = 0.0143724087$$

#### Modell 4:

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: chemische Reaktion oder Stoffübergang.

Anwendung bei:

4a) sphärischen Partikeln konstanter Größe (Stoffübergang)

4b) zylindrischen Partikeln konstanter Größe (Stoffübergang)

4c) plättchenförmigen Partikeln konstanter Größe (Stoffübergang)

4d) plättchenförmigen Partikeln konstanter Größe (Reaktionskontrolle)

Zwischen Umsatz  $X$ , Reaktionszeit  $t$  sowie der Zeit für den Totalumsatz  $\tau_{fin}$  besteht für das Modell 4 dabei folgender Zusammenhang:

$$x4(t4) := \frac{t4}{\tau4}$$

$$F4(t4, \tau4) \equiv \left[ \begin{array}{c} \frac{t4}{\tau4_0} \\ -t4 \\ \frac{1}{(\tau4_0)^2} \end{array} \right]$$

$$vg_0 \equiv 1$$

$$\tau4 \equiv \text{genfit}(tt2, \text{mess2}, vg, F4)$$

$$\tau4 = 28$$

$\tau4$  ist die Endzeit für den Totalumsatz, mit der sich die beste Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Rechenwerten für Modell 4 ergibt.

Die folgenden Umformungen dienen dem Zweck die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reaktion zu berechnen:

$$t4 := 0.. \text{ceil}(\tau4_0)$$

$$g(t4) \equiv (F4(t4, \tau4))_0$$

$$\tau4_{\text{sec}} := \tau4 \cdot 3600$$

$$\tau4_{\text{sec}} = 9.92 \cdot 10^4$$

$$k4a := \frac{\tau4_{\text{sec}}^{-1} \cdot \rho \cdot R \cdot a}{3 \cdot b \cdot c}$$

$$k4b := \frac{\tau4_{\text{sec}}^{-1} \cdot \rho \cdot R \cdot a}{b \cdot c}$$

$$k4c := \frac{\tau4_{\text{sec}}^{-1} \cdot \rho \cdot R \cdot a}{2 \cdot b \cdot c}$$

$$k4d := \frac{\tau4_{\text{sec}}^{-1} \cdot \rho \cdot R \cdot a}{b \cdot c}$$

k4a-d sind die Geschwindigkeitskonstanten [m/s], die sich aus der optimierten Endzeit bzw.  $\tau4$  ergeben.

$$k4a = 6.3 \cdot 10^{-6}$$

$$k4b = 1.9 \cdot 10^{-5}$$

$$k4c = 9.4 \cdot 10^{-6}$$

$$k4d = 1.9 \cdot 10^{-5}$$

$$i := 0.. \text{ceil}(\tau4_0)$$

$$g4(i) \equiv F4(i, \tau4_0)$$

$$x_{i,1} := g4(i)$$

$$x_{i,0} := i$$

$$x =$$

	0	1
0	0	0
1	0.036	
2	0.073	

$$i := 0.. \text{länge}(tt2) - 1$$

$$x4_i := g(tt2_i)$$

$$ab4_i := (x4_i - \text{mess2}_i)^2$$

$$sab4 := \sum_{i=0}^{\text{länge}(tt2) - 1} ab4_i$$

$$sab4 = 0.306$$

$$\text{fitstderr4} := \frac{1}{\text{länge}(tt2) - 1} \cdot \sqrt{sab4}$$

$$\text{fitstderr4} = 0.0395342783$$

Zur besseren Auswertung wird die Matrix "modellsort" erzeugt, die sämtliche "fitstderr"-Werte, Endzeiten  $\tau$  sowie Geschwindigkeits- bzw. Diffusionskonstanten ( $k_{r,\text{eff}}$ ,  $\beta$  und  $D$ ) zusammenfaßt. Da die Sortierung über eine Matrix erfolgt, muß dimensionslos gearbeitet werden. In die erste Spalte der Matrix wird die Modellnummer eingetragen.

$$\text{modellsort} := \begin{bmatrix} 1 & \text{fitstderr1} & |\tau1| & |k1| \\ 2 & \text{fitstderr2} & |\tau2| & |k2| \\ 3 & \text{fitstderr3} & |\tau3| & |D3| \\ 4 & \text{fitstderr4} & |\tau4| & |k4a| \end{bmatrix}$$

"Lsg" sortiert die Matrix "modellsort" nach dem kleinsten Wert von "fitstderr", d.h. nach der besten Anpassungs-Funktion. Mit anderen Worten: in der ersten Zeile der Matrix "lsg" stehen die Werte des Modells, die mit den realen Meßwerten am besten übereinstimmen; diese sind mit der dazugehörigen Modellnummer korreliert.

$$\text{lsg} := \text{spsort}(\text{modellsort}, 1)$$

$$\text{lsg} = \begin{bmatrix} 1 & 4.874 \cdot 10^{-3} & 4.24 \cdot 10^1 & 1.222 \cdot 10^{-5} \\ 2 & 8.267 \cdot 10^{-3} & 3.113 \cdot 10^1 & 1.665 \cdot 10^{-5} \\ 3 & 1.437 \cdot 10^{-2} & 3.252 \cdot 10^1 & 1.02 \cdot 10^{-11} \\ 4 & 3.953 \cdot 10^{-2} & 2.756 \cdot 10^1 & 6.268 \cdot 10^{-6} \end{bmatrix}$$

Die Endzeit für den Totalumsatz des Modells, dessen berechnete Werte mit den gemessenen am besten übereinstimmen (Zeile 1) beträgt:

$$\text{spsort}(\text{modellsort}, 1)_{0,2} = 42$$

Die Endzeit für den Totalumsatz des Modells, dessen berechnete Werte mit den gemessenen am zweitbesten übereinstimmen (Zeile 2) beträgt:

$$\text{spsort}(\text{modellsort}, 1)_{1,2} = 31$$

Die nachfolgenden Rechenoperationen haben das Ziel die Matrix "ma" so zu beschneiden, daß Werte des Vektors "mess2" (1.Spalte), die >1 sind, wegfallen. Dies ist nötig, um das Entstehen imaginärer Zahlen bei Bildung der Funktion y(k) zu vermeiden. Ergebnismatrix ist "ma2". Die Funktion y(k) dient dazu, das Ergebnis auf eine andere Art darzustellen (s. Abbildung 6-5, Kap. 6.2.2).

$$\begin{aligned} k &:= 0.. \text{letzte}(\text{mess2}) \\ l &:= 0.. \text{min}(h) - 1 \\ h_k &:= \text{wenn}(\text{spsort}(\text{ma}, 1)_{k,1} < 1, \text{letzte}(\text{mess2}) + 1, k) \\ l2 &:= 0.. \text{spalten}(\text{ma}) - 1 \\ \text{ma2}_{1,l2} &:= \text{spsort}(\text{ma}, 1)_{1,l2} \end{aligned}$$

$$\text{ma2} = \begin{array}{|c|} \hline 0 \\ \hline 0 \\ \hline 0.75 \\ \hline \end{array}$$

Aufteilung der Matrix "ma2" in die Einzelvektoren "mess2" und "tt2"

$$\text{mess2} := \text{ma2}^{<1>} \quad \text{tt2} := \text{ma2}^{<0>}$$

Indizierung der neuen Vektoren "mess2", "tt2":

$$k := 0.. \text{letzte}(\text{mess2})$$

Für Abbildung 6-5 ist die Umformung der x- und y-Werte notwendig. y(k) entspricht dabei dem auf den Ausgangsradius der Partikel normierten Radius, x(k) der auf die Endzeit  $\tau_{\text{fin}}$  normierten Reaktionsdauer.

$$y(k) := (1 - \text{mess2}_k)^{\frac{1}{3}} \quad x(k) := \frac{\text{tt2}_k}{\text{spsort}(\text{modellsort}, 1)_{0,2}}$$

$$\tau_{\text{best1}} := \text{lsg}_{0,2}$$

$$\tau_{\text{best1}} = 42$$

$$\tau_{\text{best2}} := \text{lsg}_{1,2}$$

$$\tau_{\text{best2}} = 31$$

Durch den nachfolgenden Schritt erfolgt die Indizierung der Anpassungs-Funktionen g1-g4 (zur Funktion g(t) siehe weiter oben). Gleichzeitig schließt die Bedingung Modelle mit den Nummern 5-7 von der folgenden Betrachtung aus. Diese Indizierung ist für die Berechnung der Funktion yf (s.u.) von Bedeutung, da dort die "Auswahl" jener beiden Funktionen g1-g4 erfolgt, die zur weiteren Berechnung verwendet werden. Die beiden ausgewählten Funktionen zeichnen sich dadurch aus, daß sie mit den zwei besten "fitstderr"-Werten korrelieren.

$$\text{gg}(\text{ind}, i) := \text{wenn}(\text{ind}=1, \text{g1}(i), \text{wenn}(\text{ind}=2, \text{g2}(i), \text{wenn}(\text{ind}=3, \text{g3}(i), \text{wenn}(\text{ind}=4, \text{g4}, 0))))$$

Mit der Laufvariablen  $i$  wird die Zahl für die in Abbildung 6-5 der berechneten Punkte festgelegt. Je größer  $i$  gewählt wird, desto "glatter" verläuft die Kurve; desto größer ist allerdings auch die Rechenzeit.

$$i := 0..100$$

Es erfolgt die allgemeine Definition für die Funktion  $yf$  in Analogie zur Funktion  $y$  (s.o.). Der Index  $a$ , der allgemein gehalten wird, kann in Abbildung 6-5 (Kap. 6.2.2) nur die Werte 0 bzw. 1 annehmen, da nur die beiden besten Fit-Funktionen in die weitere Betrachtung miteinfließen (Position 1 bzw. 2 im Vektor "lsg!"). Damit werden nur die Funktionen  $g(i)$  zur Berechnung herangezogen, die sich durch den besten "fitstder"-Wert auszeichnen. Mit anderen Worten:

Für  $a = 1$ , wird jener Wert erzeugt, der im Vektor "lsg" in der linken Spalte ganz oben steht und sich dadurch auszeichnet, daß er mit dem besten "fitstder"-Wert korreliert.

Für  $a = 2$ , wird jener Wert erzeugt, der im Vektor "lsg" in der linken Spalte in der zweiten Zeile steht und sich dadurch auszeichnet, daß er mit dem zweitbesten "fitstder"-Wert korreliert.

Damit wird der Funktion  $gg(ind,i)$  durch Festlegung der Variablen "ind" (bestes bzw. zweitbestes Modell zur Beschreibung des Umsatz-Verhaltens) ein Modell zugewiesen und da jedes Modell einer Umsatz-Zeit-Funktion entspricht, kann  $yf$  nun komplett berechnet werden.

Bsp.:  $a = 1$  erzeugt mittels "lsg<sub>a-1,0</sub>" (= lsg<sub>0,0</sub>) den Wert 1 (erste Spalte, erste Zeile im Vektor "lsg"). D.h., daß Modell 1 das experimentell ermittelte Umsatz-Zeit-Verhalten am besten beschreibt (genauso könnten aber auch alle anderen Werte 1-4 erzeugt werden). 1 ist damit aber auch der Wert für die Variable "ind", daß bedeutet, daß durch die Funktion  $gg(ind,i)$  nun die Berechnungsfunktion für  $yf$  festgelegt ist und in diesem Fall  $g1(i)$  ist.

$$yf(a,i) := \left(1 - gg(lsg_{a-1,0},i)\right)^{\frac{1}{3}}$$

Definition der  $x$ -Werte:  $x(i) := \frac{i}{100}$

Neben den aufgeführten vier Modellen gibt es weitere, die aber programmtechnisch nicht wie die bereits vier berechneten Modelle zu bearbeiten sind, weil sie bei Ausführung der Funktion "genfit" zu imaginären Zahlen führen oder aber analytisch nicht nach dem Umsatz auflösbar sind, mit der Folge, daß die zur Ausführung der Funktion "genfit" notwendige Funktion "F", zu der die 1. Ableitung der nach dem Umsatz aufgelösten Gleichung des Zusammenhangs zwischen Umsatz, Reaktionszeit sowie Endzeit gebraucht wird, nicht zu bilden ist (Modelle 5, 6, 7). Die Endzeit  $\tau_{fin}$  muß hier manuell vorgegeben und anschließend die sich ergebende Fehlerquadratsumme berechnet werden. Die Endzeit  $\tau_{fin}$  wird dann solange variiert, bis die Fehlerquadratsumme ein Minimum erreicht. Dann nämlich ist mit dieser Zeit  $\tau_{fin}$ , die für das jeweilige Modell beste Anpassung erzielt.

**Modell 5:**

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Filmdiffusion

Anwendung bei:

5a) sphärischen, schrumpfenden Partikeln

Zwischen Umsatz  $X$ , Reaktionszeit  $t$  sowie der Zeit für den Totalumsatz  $\tau$  gilt für das

Modell 5 dabei folgender Zusammenhang:

$$\tau 5 := 25 \quad t 5 := 0.. \tau 5$$

$$x 5(t 5) := 1 - \left(1 - \frac{t 5}{\tau 5}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$i := 0.. \text{länge}(tt 2) - 1$$

$mess 2 := ma^{<1>}$  Vektor, der die Umsatz-Meßwerte enthält.

$tt 2 := ma^{<0>}$  Vektor, der die Meßzeiten enthält.

Berechnung des "fitstder" (s.o.) sowie der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$ab 5_i := \left(Re(x 5(tt 2_i)) - mess 2_i\right)^2$$

$$\text{sab5} := \sum_{i=0}^{\text{länge}(\text{tt2}) - 1} \text{ab5}_i$$

$$\text{sab5} = 0.028$$

$$\text{fitstderr5} := \frac{1}{\text{länge}(\text{tt2}) - 1} \cdot \sqrt{\text{sab5}}$$

$$\text{fitstderr5} = 0.011912608$$

$$\tau_{5 \text{ sec}} := \tau_5 \cdot 3600$$

$$\tau_{5 \text{ sec}} = 9 \cdot 10^4$$

$$D5 := \frac{\tau_{5 \text{ sec}}^{-1} \cdot \rho \cdot R^2 \cdot a}{2 \cdot b \cdot c}$$

D5 ist die Diffusionskonstante [m<sup>2</sup>/s], die sich aus der optimierten Endzeit bzw.  $\tau_5$  ergibt.

$$D5 = 1.327 \cdot 10^{-11}$$

**Modell 6:**

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Diffusion durch die Ascheschicht

Anwendung bei:

6a) zylindrischen Partikeln konstanter Größe

Manuelle Vorgabe für den Startwert des Umsatzes:  $x_6 := 0.5$

Manuelle Vorgabe für die Endzeit  $\tau$ :  $\tau_6 := 50$

$$t_6 := 0.. \tau_6$$

Zwischen Umsatz und Reaktionszeit besteht folgender Zusammenhang, der analytisch nicht nach dem Umsatz auflösbar ist. Das Programm *Mathcad* bietet die Möglichkeit einer nicht-analytischen Lösung im sog. "Lösungs"-Block.

Beginn des sog. "Lösungs"-Blocks

GIVEN

Zusammenhang zwischen Umsatz, Reaktionsdauer und Endzeit  $\tau$ :

$$\frac{t_6}{\tau_6} = x_6 + (1 - x_6) \cdot \ln(1 - x_6)$$

Zur Lösungsfindung wird die Funktion "suchen" verwendet.

$$x_6(t_6) := \text{suchen}(x_6)$$

Einführung einer Laufvariablen.

$$i := 1.. \tau_6 + 1$$

Berechnung der x- und y-Werte

$$x_{\underline{6},1} := x_6(i - 1)$$

$$x_{\underline{6},0} := i - 1$$

$$i := 0.. \text{länge}(\text{tt2}) - 1$$

$$\text{mess2} := \text{ma}^{<1>}$$

$$\text{tt2} := \text{ma}^{<0>}$$

Berechnung des "fitstderr" (s.o.) sowie der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$ab6_i := (x_{6\_ceil}(t2_i) - 1 - mess2_i)^2$$

$$sab6 := \sum_{i=0}^{länge(tt2) - 1} ab6_i$$

$$sab6 = 0.086$$

$$fitstderr6 := \frac{1}{länge(tt2) - 1} \cdot \sqrt{sab6}$$

$$fitstderr6 = 0.0209250053$$

$$\tau6_{sec} := \tau6 \cdot 3600$$

$$\tau6_{sec} = 1.8 \cdot 10^5$$

$$D6 := \frac{\tau6_{sec}^{-1} \cdot \rho \cdot R^2 \cdot a}{4 \cdot b \cdot c}$$

D6 ist die Diffusionskonstante [m<sup>2</sup>/s], die sich aus der optimierten Endzeit  $\tau6$  ergibt.

$$D6 = 3.317 \cdot 10^{-12}$$

#### Modell 7:

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Diffusion durch die Ascheschicht

Anwendung bei:

7a) sphärischen Partikeln konstanter Größe

Manuelle Vorgabe für den Startwert des Umsatzes:  $x7 := 0.5$

Manuelle Vorgabe für die Endzeit  $\tau$ :  $\tau7 := 65$

$$t7 := 0.. \tau7$$

Beginn des sog. "Lösungs"-Blocks (s.o.):

GIVEN

Zwischen Umsatz und Reaktionszeit besteht folgender Zusammenhang, der analytisch nicht auflösbar ist. Das Programm *Mathcad* bietet die Möglichkeit einer nicht-analytischen Lösung im sog. "Lösungs"-Block

Zusammenhang zwischen Umsatz, Reaktionsdauer und Endzeit  $\tau$ .

$$\frac{t7}{\tau7} = \left[ 1 - 3 \cdot (1 - x7)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - x7) \right]$$

Zur Lösungsfindung wird die Funktion "suchen" verwendet:

$$x7(t7) := \text{suchen}(x7)$$

Einführung einer Laufvariablen:

$$i := 1.. \tau7 + 1$$

Berechnung der x- und y-Werte:

$$x_{7,i,1} := x7(i - 1)$$

$$x_{7,i,0} := i - 1$$

$$i := 0.. länge(tt2) - 1$$

$$mess2 := ma^{<1>}$$

$$tt2 := ma^{<0>}$$

Berechnung des "fitstderr" sowie der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$ab7_i := (x_{7,ceil(tt2_i),1} - mess2_i)^2$$

$$sab7 := \sum_{i=0}^{länge(tt2) - 1} ab7_i$$

$$sab7 = 0.102$$

$$fitstderr7 := \frac{1}{länge(tt2) - 1} \sqrt{sab7}$$

$$\tau7_{sec} := \tau7 \cdot 3600$$

$$\tau7_{sec} = 2.34 \cdot 10^5$$

$$D7 := \frac{\tau7_{sec}^{-1} \cdot \rho \cdot R^2 \cdot a}{6 \cdot b \cdot c}$$

D7 ist die Diffusionskonstante [m<sup>2</sup>/s], die sich aus der optimierten Endzeit  $\tau7$  ergibt.

$$D7 = 1.701 \cdot 10^{-12}$$

Zur besseren Auswertung wird nun die Matrix "modellsort\_1" erzeugt, die sämtliche "fitstderr"-Werte (2. Spalte), Endzeiten  $\tau$  (3. Spalte) sowie Geschwindigkeits- bzw. Diffusionskonstanten ( $k_{r,eff}$ ,  $\beta$  und D; 4. Spalte) zusammenfaßt. Da die Sortierung über eine Matrix erfolgt, muß dimensionslos gearbeitet werden. In die erste Spalte der Matrix wird die Modellnummer eingetragen.

$$modellsort_1 := \begin{bmatrix} 1 & fitstderr1 & |\tau1| & |k1| \\ 2 & fitstderr2 & |\tau2| & |k2| \\ 3 & fitstderr3 & |\tau3| & |D3| \\ 4 & fitstderr4 & |\tau4| & |k4a| \\ 5 & fitstderr5 & |\tau5| & |D5| \\ 6 & fitstderr6 & |\tau6| & |D6| \\ 7 & fitstderr7 & |\tau7| & |D7| \end{bmatrix}$$

"Lsg" sortiert die Matrix "modellsort\_1" nun nach dem kleinsten Wert von "fitstderr", d.h. nach der besten Anpassungs-Funktion. Mit anderen Worten: in der ersten Zeile der Matrix "lsg" stehen die Werte des Modells, das mit den realen Meßwerten am besten übereinstimmen; die erste Spalte ist mit der dazugehörigen Modellnummer korreliert (s.o.).

$$lsg_1 := \text{spsort}(modellsort_1, 1)$$

$$lsg_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0.00487 & 42.39646 & 1.22246 \cdot 10^{-5} \\ 2 & 0.00827 & 31.12892 & 1.66494 \cdot 10^{-5} \\ 5 & 0.01191 & 25 & 1.32679 \cdot 10^{-11} \\ 3 & 0.01437 & 32.51967 & 1.01999 \cdot 10^{-11} \\ 6 & 0.02093 & 50 & 3.31698 \cdot 10^{-12} \\ 7 & 0.02278 & 65 & 1.70102 \cdot 10^{-12} \\ 4 & 0.03953 & 27.56258 & 6.2679 \cdot 10^{-6} \end{bmatrix}$$

Zur Berechnung der Werte von  $k_s$ ,  $\beta_s$  und  $D_s$  (s. Gesamt-Übersicht) muß die letzte Spalte der Matrix "lsg\_1" mit  $b^* = b/a = 1/3.2$  multipliziert werden. Es ergeben sich dann für das gewählte Beispiel folgende Werte:

**Gesamt-Übersicht:**

Modell-Nr.:	Fehlerquadratsumme	Endzeit $\tau_{fin}$ [h]	$k_s, \beta_s$ [m/s]	$D_s$ [m <sup>2</sup> /s]
1	0.00487	42	$3.8 \cdot 10^{-6}$	–
2	0.00827	31	$5.2 \cdot 10^{-6}$	–
5	0.01191	25	–	$4.2 \cdot 10^{-12}$
3	0.01437	33	–	$3.2 \cdot 10^{-12}$
6	0.02093	50	–	$1.0 \cdot 10^{-12}$
7	0.02278	65	–	$5.3 \cdot 10^{-13}$
4	0.03953	28	$2.0 \cdot 10^{-6}$	–

**9.6 Anhang zu Kapitel 7 und 8**

**9.6.1 Ergebnisse der Ozonungsversuche**

In den folgenden Tabellen sind die Umsatz-Zeit-Werte sämtlicher Ozonungsversuche aufgelistet, wobei die Angabe des Umsatzes getrennt nach Kation, Sulfat und tS erfolgt. Die Umsatzwerte werden dabei (meist) mit 4 signifikanten Ziffern angegeben. Bei der Auswertung der Daten wurde entsprechend der Genauigkeit der einzelnen Analysemethoden gerundet!

Soweit nichts anderes vermerkt ist, erfolgten die Versuche bei folgenden Bedingungen:

- Ozongaskonzentration :  $16.8 \text{ g/m}^3 \pm 1.5 \%$
- Temperatur :  $15^\circ\text{C}$
- Rührerdrehgeschwindigkeit : 500 U/min
- Gasfluß : 20 NI/h

**Waschflaschenreaktor:**

- Einwaage (Sulfid/Sulfat) : 1.0 mmol
- Reaktionsvolumen : 60 ml
- Rührerdrehgeschwindigkeit : 400 U/min

**Rührkesselreaktor:**

- Einwaage (Sulfid/Sulfat) : 2.5 mmol
- Reaktionsvolumen : 150 ml
- Rührerdrehgeschwindigkeit : 500 U/min

**Ozonverbrauch:**

Bei den Versuchen, bei denen der Ozonumsatz bestimmt wurde, sind für die einzelnen Probenahmezeiten auch noch die spez. molaren Ozonverbräuche mit angegeben.

**Versuche im Waschflaschenreaktor: Ozonisierungen von CuS**

**Versuch-1:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes $\text{Cu}^{2+}$
1	0	0
2	1.5	0.112
3	3	0.206
4	5	0.374
5	8	0.524
6	12	0.863
7	23	1.006

**Versuch-2; Ozonugaskonzentration 40 g/m<sup>3</sup>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes $\text{Cu}^{2+}$
1	0	0
2	1	0.17
3	3	0.53
4	5	0.64
5	8.25	0.75
6	12	1
7	16	1.2

**Versuch-3; Ozonugaskonzentration 80 g/m<sup>3</sup>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes $\text{Cu}^{2+}$
1	0	0
2	1	0.26
3	3	0.63
4	5	0.78
5	8	0.91
6	11.5	0.95
7	16	0.94

**Versuch-4; Temperatur 5°C:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes $\text{Cu}^{2+}$
1	0	0
2	1	0.08
3	3	0.23
4	5	0.4
5	8	0.59
6	12.75	0.76
7	16	0.96
8	22	0.97

**Versuch-5; Temperatur 30°C:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes $\text{Cu}^{2+}$
1	0	0
2	1	0.09
3	3	0.2
4	5	0.29
5	12	0.71
6	16	0.92
7	21	1

**Versuch-6; Temperatur 60°C:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes $\text{Cu}^{2+}$
1	0	0
2	1	0.02
3	3	0.07
4	5	0.12
5	8	0.14
6	12	0.2
7	16	0.6
8	24	0.51

**Versuch-7; Reproduzierbarkeitstest: analoge Versuchsbedingungen wie bei Versuch 1**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes $\text{Cu}^{2+}$
1	0	0
2	1	0.09
3	3	0.23
4	5	0.36
5	8	0.5
6	16	1

**Versuch-8; Einwaage 10 mmol:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes $\text{Cu}^{2+}$
1	0	0
2	20	0.184
3	42	0.387
4	72	0.623
5	96	0.494
6	162	0.858
7	237	0.937
8	283	0.93

**Versuche im Rührkesselreaktor: CuS-Ozonisierungen**

Zunächst eine Übersicht der Versuche mit CuS im Rührkessel. Hier sind die gegenüber den Standardbedingungen geänderten Parameter angegeben. Bis auf Versuch GCuS-26 wurde dabei das CuS mit einer BET-Oberfläche von 0.525 g/m verwendet.

Versuchsbezeichnung	geänderter Parameter	Änderung der Standardbedingungen auf
GCuS-13	Rührerdrehzahl	300 U/min
GCuS-14	Rührerdrehzahl	800 U/min
GCuS-15	Rührerdrehzahl	600 U/min
GCuS-16	-	-
GCuS-17	Rührerdrehzahl	400 U/min
GCuS-18	Ozonzugaskonzentration	40 g/m <sup>3</sup>
GCuS-19	Ozonzugaskonzentration	5 g/m <sup>3</sup>
GCuS-20	Ozonzugaskonzentration	80 g/m <sup>3</sup>
GCuS-21	Ozonzugaskonzentration	10 g/m <sup>3</sup>
GCuS-22	Temperatur	5°C
GCuS-23	Temperatur	30°C
GCuS-24	Temperatur	60°C
GCuS-25	-	-
GCuS-26	BET-Oberfläche	0.625 g/m <sup>3</sup>
GCuS-27	Einwaage	1 mmol
GCuS-28	pH-Wert; Ozonung in Phosphat-Puffer bei pH = 6.88	
GCuS-29	Ozonung unter Zusatz von 0.140 ml t-Butanol (p.a.; Fa. Fluka)	
GCuS-30	Ozonung in 150 ml 15 g Quarzmehl enthaltender Suspension	
GCuS-31	Ozonung von 2.5 mmol CuS + 2.5 mmol nat. Pyrit	
GCuS-35	Einwaage	5 mmol
GCuS-36	Einwaage	10 mmol
GCuS-37	Zusatz von 25 mmol Glyoxylsäure	
GCuS-38	Gasfluß	10 NI/h
GCuS-39	Gasfluß	30 NI/h

**Versuch GCuS-13; Rührerdrehzahl: 300 U/min:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 13.1	1	0.0995	0.0517	0.0655	0.8
GCuS 13.2	2	0.1401	0.0855	0.0934	1.6
GCuS 13.3	3.5	0.1918	0.1329	0.1491	2.2
GCuS 13.4	5.5	0.2600	0.1990	0.2232	2.7
GCuS 13.5	8	0.3411	0.2791	0.3123	3.0
GCuS 13.6	10.5	0.4102	0.3561	0.3829	3.2
GCuS 13.7	13	0.4810	0.4274	0.4647	3.3
GCuS 13.8	22.5	0.7068	0.6669	0.6987	3.5
GCuS 13.9	28.5	0.8187	0.7847	0.8440	3.6
GCuS 13.10	33	0.8906	0.8505	0.8949	3.6
GCuS 13.11	39.5	0.9570	0.9217	0.9872	3.7

**GCuS-14; Rührerdrehzahl: 800 U/min:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 14.1	0.5	0.0971	0.0667	0.0743	1.0
GCuS 14.2	1	0.1463	0.1094	0.1269	1.7
GCuS 14.3	2	0.2345	0.1935	0.2271	2.3
GCuS 14.4	3	0.3068	0.2676	0.3170	2.7
GCuS 14.5	5	0.4262	0.4030	0.4486	3.1
GCuS 14.6	7	0.5224	0.5026	0.5636	3.4
GCuS 14.7	9	0.6075	0.5915	0.6814	3.5
GCuS 14.8	11	0.6811	0.6661	0.7359	3.6
GCuS 14.9	14	0.7635	0.7546	0.8445	3.7
GCuS 14.10	22.5	0.9080	0.8951	1.0086	3.9
GCuS 14.11	26	0.9311	0.9316	1.0503	4.1
GCuS 14.12	31	0.9582	0.9563	1.0517	4.3

**GCuS-15; Rührerdrehzahl: 600 U/min:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 15.1	0.75	0.1089	0.0736	0.0867	1.2
GCuS 15.2	1.5	0.1653	0.1254	0.1371	2.0
GCuS 15.3	2.5	0.2240	0.1912	0.2122	2.6
GCuS 15.4	3.5	0.2806	0.2572	0.2568	2.9
GCuS 15.5	5.5	0.3960	0.3799	0.3814	3.1
GCuS 15.6	7.5	0.4842	0.4733	0.4760	3.3
GCuS 15.7	9.5	0.5580	0.5574	0.5808	3.5
GCuS 15.8	11.5	0.6268	0.6401	0.6526	3.6
GCuS 15.9	14.5	0.7182	0.7354	0.7387	3.7
GCuS 15.10	17.5	0.7839	0.8035	0.7921	3.7
GCuS 15.11	21.5	0.8477	0.8685	0.8616	3.8
GCuS 15.12	25.5	0.8951	0.9227	0.9293	3.9
GCuS 15.13	29.5	0.9254	0.9500	0.9262	4.1
GCuS 15.14	34.5	0.9527	0.9651	0.9598	4.2

**GCuS-16:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 16.1	0.75	0.0931	0.0631	0.0647	1.2
GCuS 16.2	1.5	0.1350	0.1064	0.1039	2.1
GCuS 16.3	2.5	0.1887	0.1605	0.1577	2.7
GCuS 16.4	3.5	0.2463	0.2165	0.2057	2.9
GCuS 16.5	5.5	0.3547	0.3307	0.3254	3.1
GCuS 16.6	7.5	0.4494	0.4328	0.4078	3.3
GCuS 16.7	9.5	0.5331	0.5177	0.5045	3.3
GCuS 16.8	12.5	0.6463	0.6337	0.6105	3.4
GCuS 16.9	15.5	0.7313	0.7376	0.7286	3.5
GCuS 16.10	18.5	0.8114	0.8018	0.8121	3.5
GCuS 16.11	22.5	0.8936	0.8836	0.8683	3.6
GCuS 16.12	26.5	0.9345	0.9403	0.9306	3.7
GCuS 16.13	30.5	0.9581	0.9668	0.9832	3.9
GCuS 16.14	34.5	0.9933	0.9928	0.9726	3.9
GCuS 16.15	39	1.0105	1.0056	0.9894	4.1

**GCuS-17; Rührerdrehzahl: 400 U/min:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 17.1	0.75	0.0715	0.0571	0.0629	1.2
GCuS 17.2	1.5	0.1114	0.0928	0.0937	2.2
GCuS 17.3	2.5	0.1636	0.1406	0.1404	2.7
GCuS 17.4	3.5	0.2054	0.1847	0.1906	3.1
GCuS 17.5	5.5	0.2971	0.2734	0.2805	3.3
GCuS 17.6	7.5	0.3739	0.3588	0.3656	3.6
GCuS 17.7	9.5	0.4467	0.4445	0.4510	3.7
GCuS 17.8	12.5	0.5350	0.5469	0.5689	3.9
GCuS 17.9	15.5	0.6291	0.6405	0.6477	4.0
GCuS 17.10	18.5	0.7046	0.7237	0.7536	4.1
GCuS 17.11	22.5	0.7927	0.8139	0.8625	4.1
GCuS 17.12	26.5	0.8613	0.8823	0.9399	4.2
GCuS 17.13	30.5	0.9132	0.9492	1.0062	4.4
GCuS 17.14	34.5	0.9516	1.0030	1.0473	4.5
GCuS 17.15	39	0.9946	1.0428	1.0925	4.6
GCuS 17.16	49	1.0386	1.0903	1.1555	-

**GCuS-18; Ozonugaskonzentration: 40 g/m<sup>3</sup>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 18.1	0.43	0.1290	0.1008	0.1005
GCuS 18.2	0.85	0.1993	0.1713	0.1670
GCuS 18.3	1.84	0.3506	0.3233	0.3114
GCuS 18.4	2.55	0.4270	0.4134	0.3988
GCuS 18.5	3.40	0.5121	0.5079	0.4858
GCuS 18.6	4.68	0.6262	0.6256	0.6093
GCuS 18.7	5.95	0.7161	0.7167	0.7287
GCuS 18.8	7.23	0.7946	0.8018	0.7876
GCuS 18.9	8.93	0.8646	0.8774	0.8901
GCuS 18.10	10.63	0.9186	0.9379	0.9238
GCuS 18.11	12.75	0.9633	0.9841	0.9764
GCuS 18.12	15.30	0.9981	1.0106	1.0369
GCuS 18.13	21.25	1.0116	1.0292	1.0078

**GCuS-19; Ozonzugaskonzentration 5 g/m<sup>3</sup>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 19.1	3	0.0717	0.0706	0.0731	1.7
GCuS 19.2	7	0.1375	0.1392	0.1474	2.6
GCuS 19.3	12	0.2220	0.2262	0.2292	2.9
GCuS 19.4	22	0.3653	0.3697	0.3846	3.2
GCuS 19.5	30	0.4594	0.4592	0.4814	3.3
GCuS 19.6	38	0.5460	0.5428	0.6013	3.4
GCuS 19.7	50	0.6519	0.6405	0.6917	3.4
GCuS 19.8	62	0.7364	0.7272	0.8155	3.5
GCuS 19.9	74	0.7952	0.7950	0.8808	3.6
GCuS 19.10	87	0.8766	0.8469	0.9466	3.5
GCuS 19.11	103	0.9064	0.8881	0.9736	3.6
GCuS 19.12	120	0.9622	0.9374	1.0467	3.5
GCuS 19.13	138	0.9862	0.9518	1.0638	3.6
GCuS 19.14	156	1.0182	0.9844	1.1158	3.6

**GCuS-20; Ozonzugaskonzentration 80 g/m<sup>3</sup>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes		
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 20.1	0.43	0.1831	0.1637	0.1754
GCuS 20.2	0.85	0.3118	0.2887	0.3094
GCuS 20.3	1.28	0.4019	0.3917	0.4262
GCuS 20.4	1.70	0.4823	0.4793	0.5203
GCuS 20.5	2.13	0.5548	0.5441	0.5829
GCuS 20.6	2.55	0.6125	0.6117	0.6660
GCuS 20.7	3.40	0.7158	0.7266	0.7868
GCuS 20.8	4.25	0.7977	0.8134	0.8768
GCuS 20.9	5.53	0.8851	0.9013	0.9850
GCuS 20.10	6.80	0.9359	0.9556	1.0263
GCuS 20.11	7.65	0.9665	0.9832	1.0285
GCuS 20.12	8.93	0.9795	1.0156	1.0834
GCuS 20.13	10.20	0.9928	1.0244	1.0552

**GCuS-21; Ozonzugaskonzentration 10 g/m<sup>3</sup>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes		
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 21.1	1.28	0.0797	0.0753	0.0725
GCuS 21.2	2.55	0.1309	0.1264	0.1220
GCuS 21.3	4.25	0.1989	0.1958	0.1936
GCuS 21.4	5.95	0.2657	0.2621	0.2605
GCuS 21.5	9.35	0.3744	0.3828	0.3711
GCuS 21.6	13.60	0.4794	0.4932	0.5019
GCuS 21.7	18.70	0.5736	0.5845	0.5754
GCuS 21.8	22.10	0.6531	0.6632	0.6983
GCuS 21.9	27.20	0.7243	0.7429	0.7305
GCuS 21.10	32.30	0.8044	0.8172	0.8121
GCuS 21.11	39.53	0.8865	0.9003	0.9526
GCuS 21.12	45.90	0.9273	0.9403	0.9569
GCuS 21.13	52.70	0.9691	0.9740	1.0029
GCuS 21.14	59.93	0.9933	0.9917	1.0373
GCuS 21.15	66.30	1.0030	1.0130	1.0431

**GCuS-22; Temperatur: 5°C:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 22.1	0.75	0.0674	0.0640	0.0624	1.7
GCuS 22.2	1.5	0.1138	0.1091	0.1131	2.5
GCuS 22.3	2.5	0.1688	0.1651	0.1758	3.0
GCuS 22.4	3.5	0.2207	0.2182	0.2297	3.2
GCuS 22.5	5.5	0.3243	0.3212	0.3135	3.4
GCuS 22.6	7.5	0.4193	0.4092	0.4284	3.4
GCuS 22.7	9.5	0.5031	0.4851	0.5230	3.4
GCuS 22.8	12.5	0.6133	0.5776	0.6055	3.4
GCuS 22.9	15.5	0.7054	0.6667	0.6687	3.4
GCuS 22.10	22.5	0.8706	0.8100	0.8563	3.2
GCuS 22.11	26.5	0.9398	0.8665	0.9742	3.1
GCuS 22.12	30.5	0.9743	0.9073	1.0469	3.1
GCuS 22.13	35	1.0096	0.9301	1.0509	3.1

**GCuS-23; Temperatur 30°C:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 23.1	0.64	0.0680	0.0642	0.0727
GCuS 23.2	1.28	0.1094	0.1071	0.1329
GCuS 23.3	2.13	0.1709	0.1657	0.1860
GCuS 23.4	2.98	0.2229	0.2190	0.2401
GCuS 23.5	4.68	0.3359	0.3275	0.3567
GCuS 23.6	6.38	0.4339	0.4278	0.4626
GCuS 23.7	8.08	0.5175	0.5093	0.5564
GCuS 23.8	10.63	0.6274	0.6239	0.6538
GCuS 23.9	13.18	0.7296	0.7237	0.7616
GCuS 23.10	19.13	0.8698	0.8613	0.9085
GCuS 23.11	22.53	0.9244	0.9139	0.9664
GCuS 23.12	25.93	0.9586	0.9481	1.0349
GCuS 23.13	29.75	0.9862	0.9709	1.0478

**GCuS-24; Temperatur 60°C:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 24.1	0.75	0.0595	0.0511	0.0554	0.9
GCuS 24.2	1.5	0.0872	0.0801	0.0703	2.0
GCuS 24.3	2.5	0.1247	0.1191	0.1212	2.6
GCuS 24.4	3.5	0.1619	0.1537	0.1523	2.9
GCuS 24.5	5.5	0.2361	0.2266	0.1976	3.2
GCuS 24.6	7.5	0.3049	0.2930	0.3131	3.4
GCuS 24.7	9.5	0.3698	0.3569	0.3572	3.4
GCuS 24.8	12.5	0.4504	0.4438	0.4578	3.6
GCuS 24.9	15.5	0.5401	0.5304	0.5546	3.5
GCuS 24.10	22.5	0.7169	0.6919	0.7359	3.4
GCuS 24.11	26.5	0.7875	0.7564	0.8099	3.5
GCuS 24.12	30.5	0.8453	0.8155	0.8696	3.5
GCuS 24.13	36	0.9119	0.8821	0.9151	3.4
GCuS 24.14	48.75	1.0285	0.9751	1.0733	3.3

**GCuS-25:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 25.1	0.6375	0.0727	0.0682	0.0700
GCuS 25.2	1.275	0.1125	0.1110	0.1152
GCuS 25.3	2.125	0.1642	0.1650	0.1638
GCuS 25.4	2.975	0.2200	0.2176	0.2316
GCuS 25.5	4.675	0.3262	0.3175	0.3402
GCuS 25.6	6.375	0.4057	0.4070	0.4413
GCuS 25.7	8.075	0.4859	0.4798	0.5130
GCuS 25.8	10.625	0.5820	0.5747	0.6057
GCuS 25.9	13.175	0.6632	0.6627	0.7309
GCuS 25.10	19.125	0.8031	0.8070	0.8685
GCuS 25.11	22.525	0.8784	0.8661	0.9417
GCuS 25.12	25.925	0.9158	0.9108	0.9877
GCuS 25.13	29.325	0.9613	0.9481	1.0302

**GCuS-26; BET-Oberfläche des verwendeten CuS  $0.625 \text{ g/m}^3$ :**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 26.1	0.75	0.0879	0.0832	0.0849	2.3
GCuS 26.2	1.5	0.1427	0.1391	0.1366	3.2
GCuS 26.3	2.5	0.2261	0.2210	0.2376	3.5
GCuS 26.4	3.5	0.3069	0.3017	0.3157	3.5
GCuS 26.5	5.5	0.4773	0.4667	0.5137	3.4
GCuS 26.6	7.5	0.6224	0.6146	0.6545	3.3
GCuS 26.7	9.5	0.7542	0.7400	0.7756	3.3
GCuS 26.8	12.5	0.8895	0.8672	0.9059	3.3
GCuS 26.9	15.5	0.9614	0.9326	0.9869	3.4
GCuS 26.10	22.5	1.0101	1.0024	0.9750	3.6
GCuS 26.11	26.5	1.0020	0.9892	1.0324	3.7
GCuS 26.12	30.5	1.0009	0.9821	1.0663	3.7

**GCuS-27; Einwaage 1.0 mmol:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 27.1	0.64	0.0869	0.0781	0.1073
GCuS 27.2	1.28	0.1469	0.1356	0.1643
GCuS 27.3	2.13	0.2164	0.2007	0.2377
GCuS 27.4	2.98	0.2773	0.2613	0.2949
GCuS 27.5	4.68	0.3942	0.3723	0.3900
GCuS 27.6	6.38	0.4867	0.4710	0.4964
GCuS 27.7	8.08	0.5629	0.5557	0.5863
GCuS 27.8	10.63	0.6582	0.6516	0.6847
GCuS 27.9	13.18	0.7299	0.7303	0.7768
GCuS 27.10	19.13	0.8777	0.8751	0.9068
GCuS 27.11	22.53	0.9263	0.9249	0.9483
GCuS 27.12	25.93	0.9597	0.9634	0.9992
GCuS 27.13	29.33	0.9809	0.9848	1.0579

**GCuS-28; Ozonisierung bei pH = 6.88 in Phosphat-Puffer:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes		
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	tS
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 28.1	0.75	0.0333	0.0052	0.0352
GCuS 28.2	1.5	0.0354	0.0048	0.0311
GCuS 28.3	2.5	0.0359	0.0039	0.0363
GCuS 28.4	3.5	0.0419	0.0015	0.0351
GCuS 28.5	5.5	0.0822	0.0010	0.0936
GCuS 28.6	7.5	0.0890	0.0010	0.0997
GCuS 28.7	9.5	0.0936	0.0010	0.1021
GCuS 28.8	12.5	0.1013	0.0010	0.1218
GCuS 28.9	15.5	0.1024	0.0010	0.1130
GCuS 28.10	24	0.1118	0.0011	0.1279
GCuS 28.11	30.5	0.1223	0.0011	0.1405
GCuS 28.12	36	0.1203	0.0011	0.1410
GCuS 28.13	48	0.1329	0.0011	0.1462
GCuS 28.14	59.5	0.1418	0.0011	0.1593
GCuS 28.15	74	0.1531	0.0017	0.1716

**GCuS-29; Ozonisierung unter Zusatz von 0.140 ml t-Butanol (p.a. Fa. Fluka):**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes		
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 29.1	0.64	0.0766	0.0711	0.0807
GCuS 29.2	1.28	0.1234	0.1178	0.1316
GCuS 29.3	2.13	0.1855	0.1809	0.2093
GCuS 29.4	2.98	0.2383	0.2352	0.2715
GCuS 29.5	4.68	0.3516	0.3447	0.3823
GCuS 29.6	6.38	0.4429	0.4450	0.5348
GCuS 29.7	8.08	0.5198	0.5250	0.6000
GCuS 29.8	10.63	0.6226	0.6268	0.7422
GCuS 29.9	13.18	0.7177	0.7191	0.8713
GCuS 29.10	19.98	0.8610	0.8744	1.0229
GCuS 29.11	22.53	0.9082	0.9007	1.0756
GCuS 29.12	25.93	0.9457	0.9363	1.1032
GCuS 29.13	29.33	0.9585	0.9484	1.1104

**GCuS-30; Ozonisierung in 150 ml 15 g Quarzmehl enthaltender Suspension:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes		
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 30.1	0.64	0.0750	0.0659	0.0704
GCuS 30.2	1.28	0.1170	0.1073	0.1104
GCuS 30.3	2.13	0.1695	0.1610	0.1725
GCuS 30.4	2.98	0.2207	0.2156	0.2328
GCuS 30.5	4.68	0.3317	0.3178	0.3374
GCuS 30.6	6.38	0.4161	0.4051	0.4260
GCuS 30.7	8.08	0.4892	0.4835	0.5138
GCuS 30.8	10.63	0.5950	0.5934	0.6335

**GCuS-31; Ozonisierung von 2.5 mmol CuS + 2.5 mmol nat. Pyrit:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes				spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	$Fe^{2+}/Fe^{3+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 31.1	0.75	0.0610	0.0318	0.0733	0.0721	1.5
GCuS 31.2	1.5	0.0943	0.0417	0.1166	0.1048	2.1
GCuS 31.3	2.5	0.1371	0.0595	0.1769	0.1607	2.5
GCuS 31.4	3.5	0.1755	0.0773	0.2272	0.1993	2.8
GCuS 31.5	5.5	0.2565	0.1267	0.3257	0.3007	2.9
GCuS 31.6	7.5	0.3263	0.1813	0.4108	0.3692	3.0
GCuS 31.7	9.5	0.3991	0.2415	0.4952	0.4569	3.1
GCuS 31.8	12.5	0.5068	0.3381	0.5971	0.5642	3.0

**GCuS-35; Einwaage 5 mmol:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 35.1	0.75	0.0579	0.0522	0.0572	1.7
GCuS 35.2	1.5	0.0937	0.0911	0.0931	2.4
GCuS 35.3	2.5	0.1478	0.1425	0.1444	2.6
GCuS 35.4	3.5	0.1960	0.1986	0.1992	2.8
GCuS 35.5	5.5	0.2873	0.2983	0.2960	3.0
GCuS 35.6	7.5	0.3744	0.3846	0.3827	3.0
GCuS 35.7	9.5	0.4587	0.4670	0.4674	3.0
GCuS 35.8	12.5	0.5640	0.5746	0.5868	3.0
GCuS 35.9	15.5	0.6582	0.6755	0.6806	3.0
GCuS 35.10	23	0.8286	0.8508	0.8398	3.1
GCuS 35.11	26.5	0.8825	0.8935	0.8940	3.1
GCuS 35.12	30.5	0.9197	0.9459	0.9345	3.2
GCuS 35.13	34.5	0.9321	0.9797	0.9614	3.3
GCuS 35.14	48	1.0151	1.0372	1.0164	3.4

**GCuS-36; Einwaage 10 mmol:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 36.1	0.64	0.0443	0.0445	0.0398
GCuS 36.2	1.28	0.0688	0.0685	0.0650
GCuS 36.3	2.13	0.1018	0.1033	0.1036
GCuS 36.4	2.98	0.1325	0.1403	0.1305
GCuS 36.5	4.68	0.2010	0.2073	0.2044
GCuS 36.6	6.38	0.2722	0.2770	0.2754
GCuS 36.7	8.08	0.3431	0.3469	0.3443
GCuS 36.8	13.18	0.5274	0.5368	0.5344
GCuS 36.9	19.55	0.6588	0.6628	0.6643
GCuS 36.10	24.01	0.7223	0.7484	0.8042
GCuS 36.11	28.48	0.7901	0.8206	0.9373
GCuS 36.12	39.95	0.9230	0.9643	0.9955
GCuS 36.13	49.30	0.9721	1.0231	1.0002
GCuS 36.14	61.20	0.9899	1.0440	-

**GCuS-38; Gasfluß 10 NI/h:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GCuS 38.1	0.75	0.0791	0.0708	0.0655	1.0
GCuS 38.2	1.5	0.1167	0.1032	0.1037	1.9
GCuS 38.3	2.5	0.1699	0.1499	0.1577	2.3
GCuS 38.4	3.5	0.2210	0.2037	0.2172	2.6
GCuS 38.5	5.5	0.3200	0.2891	0.3144	2.8
GCuS 38.6	7.5	0.4050	0.3964	0.4016	2.9
GCuS 38.7	9.5	0.4844	0.4872	0.4992	3.0
GCuS 38.8	12.5	0.5865	0.5958	0.6030	3.1
GCuS 38.9	15.5	0.6773	0.6932	0.7101	3.1
GCuS 38.10	22.5	0.8266	0.8323	0.8851	3.2
GCuS 38.11	26.5	0.8839	0.8843	0.9359	3.2
GCuS 38.12	30.5	0.9282	0.9316	0.9839	3.3
GCuS 38.13	34.5	0.9663	0.9635	1.0141	3.4

**GCuS-39; Gasfluß 30 NI/h:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS
Ursprung	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 39.1	0.64	0.0827	0.0771	0.0760
GCuS 39.2	1.28	0.1346	0.1292	0.1311
GCuS 39.3	2.13	0.2015	0.1880	0.1837
GCuS 39.4	2.98	0.2627	0.2434	0.2620
GCuS 39.5	4.68	0.3746	0.3706	0.3785
GCuS 39.6	6.38	0.4712	0.4689	0.4783
GCuS 39.7	8.08	0.5463	0.5619	0.5536
GCuS 39.8	10.63	0.6546	0.6658	0.6617
GCuS 39.9	13.18	0.7446	0.7645	0.7833
GCuS 39.10	19.13	0.8906	0.9029	0.9002
GCuS 39.11	22.53	0.9316	0.9535	0.9145
GCuS 39.12	25.93	0.9589	0.9891	0.9845
GCuS 39.13	29.33	0.9868	1.0245	1.0138

**GCuS-37; Ozonisierung von 2.5 mmol CuS unter Zusatz von 25 mmol Glyoxylsäure, Ozonzugaskonzentration 30 g/m<sup>3</sup>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$SO_4^{2-}$	$Cu^{2+}$	tS
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000
GCuS 37.1	0.75	0.0310	0.0366	0.0308
GCuS 37.2	1.5	0.0472	0.0485	0.0434
GCuS 37.3	2.5	0.0545	0.0597	0.0570
GCuS 37.4	3.5	0.0610	0.0654	0.0751
GCuS 37.5	5.5	0.0851	0.0896	0.1043
GCuS 37.6	7.5	0.1009	0.1058	0.1108
GCuS 37.7	9.5	0.1140	0.1215	0.1220
GCuS 37.8	12.5	0.1374	0.1432	0.1278
GCuS 37.9	16.5	0.1741	0.1368	0.2084
GCuS 37.10	24	0.5917	0.6192	0.6952
GCuS 37.11	27	0.7167	0.7638	0.7401
GCuS 37.12	28.5	0.7768	0.8192	0.8469
GCuS 37.13	31.5	0.8638	0.9146	0.7965
GCuS 37.14	34.5	0.9272	0.9761	1.0909
GCuS 37.15	37.5	0.9809	1.0300	1.0372

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Konzentration [mmol/l] an		
		Glyoxylsäure	Oxalsäure	gel. "C" (DOC)
Ursprung	0	167	0	333.5
GCuS 37.1	0.75	158	5	325.5
GCuS 37.2	1.5	150.5	7	315
GCuS 37.3	2.5	137	10	294
GCuS 37.4	3.5	132.5	12	288.5
GCuS 37.5	5.5	118	16	268
GCuS 37.6	7.5	104.5	18	245.5
GCuS 37.7	9.5	83	19.5	205.5
GCuS 37.8	12.5	53	15.5	137
GCuS 37.9	16.5	5	6	22
GCuS 37.10	24	0	2.5	5.5
GCuS 37.11	27	0	0	0
GCuS 37.12	28.5	0	0	0
GCuS 37.13	31.5	0	0	0
GCuS 37.14	34.5	0	0	0
GCuS 37.15	37.5	0	0	0

**Versuche im Rührkesselreaktor: Ozonisierungen der anderen Verbindungen**

**Versuch GCrO-1, Ozonisierung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> in gemessen als freigesetztes	
		Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + Cr <sup>6+</sup>
Ursprung	0	0.0000	0.0000
GCrO-1.1	20	0.0755	0.1314
GCrO-1.2	43	0.1443	0.2039
GCrO-1.3	67	0.2090	0.2617
GCrO-1.4	96	0.2736	0.3300
GCrO-1.5	144	0.3618	0.4111
GCrO-1.6	211	0.4536	0.5042
GCrO-1.7	259	0.4960	0.5297

**Versuch GCrS-1; Ozonisierung von Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes			
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr <sup>3+</sup> + Cr <sup>6+</sup>	tS	Cr <sup>6+</sup>
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
GCrS 1.1	17	0.0577	0.0320	0.0462	0.0006
GCrS 1.2	40	0.1033	0.0711	0.0870	0.0106
GCrS 1.3	65	0.1455	0.1078	0.1358	0.0231
GCrS 1.4	88	0.1899	0.1478	0.1726	0.0337
GCrS 1.5	138	0.2607	0.2078	0.2511	0.0534
GCrS 1.6	184	0.3111	0.2552	0.3014	0.0741
GCrS 1.7	232	0.3583	0.2925	0.3489	0.0934
GCrS 1.8	329	0.4411	0.3537	0.4377	0.1332
GCrS 1.9	376	0.4495	0.3881	0.4830	0.1558
GCrS 1.10	424	0.5238	0.3987	0.5138	0.1730
GCrS 1.11	496	0.5739	0.4405	0.5553	0.2028
GCrS 1.12	568	0.6059	0.4553	0.5810	0.2282
GCrS 1.13	664	0.6461	0.4792	0.6178	0.2636
GCrS 1.14	736	0.6574	0.4879	0.6280	0.2778
GCrS 1.15	832	0.6815	0.5071	0.6559	0.3094

**Versuch GCrS-2; Ozonisierung von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  in 0.1 mol/l NaOH:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			
		$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$	tS	$\text{Cr}^{6+}$
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
GCrS 2.1	19.55	0.2005	0.1720	0.1887	0.1688
GCrS 2.2	30.6	0.2307	0.2089	0.2203	0.2079
GCrS 2.3	39.95	0.2639	0.2326	0.2483	0.2299
GCrS 2.4	82.025	0.3672	0.3577	0.3809	0.3600
GCrS 2.5	121.55	0.4601	0.4465	0.5113	0.4591
GCrS 2.6	182.75	0.5865	0.6543	0.6702	0.5580
GCrS 2.7	244.8	0.7073	0.7613	0.8010	0.6929
GCrS 2.8	306	0.7993	0.8142	0.8838	0.8072
GCrS 2.9	387.6	0.9607	0.9543	1.0617	0.9696
GCrS 2.10	451.35	0.9644	0.9972	1.0909	0.9849

**Versuch GFeS-1; Ozonisierung von FeS in 0.1 mol/l  $\text{HNO}_3$ :**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GFeS-1.1	0.75	0.0848	0.1122	0.0919	2.2
GFeS-1.2	1.5	0.1515	0.1948	0.1693	2.8
GFeS-1.3	2.5	0.2416	0.2881	0.2633	3.0
GFeS-1.4	3.5	0.3240	0.3730	0.3503	3.1
GFeS-1.5	5.5	0.4647	0.5158	0.5433	3.2
GFeS-1.6	7.5	0.5808	0.6374	0.6644	3.2
GFeS-1.7	9.5	0.6841	0.7423	0.7788	3.2
GFeS-1.8	11.5	0.7643	0.8097	0.8808	3.2
GFeS-1.9	13.5	0.8302	0.8701	0.9151	3.2
GFeS-1.10	15.5	0.8812	0.9308	0.9832	3.2
GFeS-1.11	23	0.9939	1.0215	1.0873	3.2
GFeS-1.12	27	1.0107	1.0347	1.1081	3.2
GFeS-1.13	31	1.0278	1.0460	1.1251	3.3

**Versuch GFeS-2; Ozonisierung von FeS:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	tS
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000
GFeS-2.1	0.6375	0.0545	0.0223	0.0509
GFeS-2.2	1.275	0.0895	0.0373	0.0909
GFeS-2.3	2.125	0.1273	0.0544	0.1300
GFeS-2.4	2.975	0.1585	0.0736	0.1639
GFeS-2.5	4.675	0.2233	0.1076	0.2403
GFeS-2.6	8.5	0.3274	0.1650	0.3431
GFeS-2.7	12.325	0.3893	0.1992	0.4095
GFeS-2.8	19.55	0.4883	0.2454	0.5017
GFeS-2.9	24.65	0.5342	0.2629	0.5915
GFeS-2.10	28.9	0.5813	0.2853	0.6688
GFeS-2.11	39.95	0.6666	0.3179	0.7194
GFeS-2.12	50.15	0.7336	0.3409	0.7782
GFeS-2.13	60.35	0.7678	0.3632	0.8497
GFeS-2.14	69.7	0.7992	0.3568	0.8738
GFeS-2.15	88.825	0.8206	0.3589	0.8914
GFeS-2.16	124.1	0.8785	0.3740	0.9346

**Versuch GFeS2-1; Ozonisierung von synth. Pyrit:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Fe^{2+}/Fe^{3+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GFeS2-1.1	0.5	0.0377	0.0228	0.0087	1.3
GFeS2-1.2	1	0.0606	0.0413	0.0277	2.2
GFeS2-1.3	2	0.1002	0.0762	0.0768	2.9
GFeS2-1.4	3	0.1374	0.1087	0.1216	3.3
GFeS2-1.5	4	0.1708	0.1397	0.1577	3.5
GFeS2-1.6	5.5	0.2200	0.1917	0.2123	3.7
GFeS2-1.7	7	0.2654	0.2380	0.2584	3.9
GFeS2-1.8	9	0.3239	0.2955	0.3177	4.0
GFeS2-1.9	11	0.3840	0.3498	0.3943	4.0
GFeS2-1.10	13	0.4421	0.4060	0.4443	4.0
GFeS2-1.11	15.5	0.4624	0.4741	0.4633	4.4
GFeS2-1.12	18	0.5103	0.5029	0.5137	4.5
GFeS2-1.13	22	0.5832	0.5115	0.5725	4.5
GFeS2-1.14	26	0.6505	0.6212	0.6611	4.5
GFeS2-1.15	37	0.7138	0.4130	0.7306	4.8

**Versuch GFeS2S-1; Ozonisierung von synth. Pyrit in 0.01 mol/l  $HNO_3$ :**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes			spez. molarer Ozonverbrauch
		$SO_4^{2-}$	$Fe^{2+}/Fe^{3+}$	tS	
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0
GFeS2S-1.1	0.5	0.0062	0.0201	0.0154	8.4
GFeS2S-1.2	1	0.0301	0.0436	0.0395	4.6
GFeS2S-1.3	2	0.0710	0.0854	0.0898	4.3
GFeS2S-1.4	3	0.1098	0.1266	0.1381	4.3
GFeS2S-1.5	4	0.1479	0.1570	0.1743	4.2
GFeS2S-1.6	5.5	0.2039	0.2147	0.2383	4.2
GFeS2S-1.7	7	0.2527	0.2710	0.2927	4.3
GFeS2S-1.8	9	0.3270	0.3370	0.3571	4.2
GFeS2S-1.9	11	0.3857	0.4006	0.4267	4.2
GFeS2S-1.10	13	0.4353	0.4578	0.4859	4.3
GFeS2S-1.11	15.5	0.5023	0.5171	0.5336	4.3
GFeS2S-1.12	18	0.5547	0.5798	0.5814	4.3
GFeS2S-1.13	20.5	0.5972	0.6168	0.6243	4.4
GFeS2S-1.14	24	0.6520	0.6147	0.6598	4.4

**Versuch GPy-1; Ozonisierung von nat. Pyrit:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		$SO_4^{2-}$	$Fe^{2+}/Fe^{3+}$	tS
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000
GPy1.1	0.425	0.0221	0.0131	0.0151
GPy1.2	0.85	0.0500	0.0394	0.0451
GPy1.3	1.7	0.1102	0.0956	0.1066
GPy1.4	2.55	0.1844	0.1555	0.1686
GPy1.5	3.4	0.2286	0.2113	0.2311
GPy1.6	4.675	0.3173	0.3008	0.3218
GPy1.7	5.95	0.3847	0.3804	0.3841
GPy1.8	7.65	0.4829	0.4874	0.4813
GPy1.9	9.35	0.5768	0.5883	0.5918
GPy1.10	11.05	0.6572	0.6718	0.6525
GPy1.11	13.175	0.7523	0.7545	0.7500
GPy1.12	15.3	0.8118	0.8199	0.8040
GPy1.13	17.425	0.8636	0.8656	0.8550

**Versuch GPyS-1; Ozonisierung von nat. Pyrit in 0.01 mol/l HNO<sub>3</sub>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes		
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	tS
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000
GPy-S1.1	0.425	0.0390	0.0388	0.0244
GPy-S1.2	0.85	0.0780	0.0742	0.0655
GPy-S1.3	1.7	0.1495	0.1425	0.1341
GPy-S1.4	2.55	0.2187	0.2070	0.1996
GPy-S1.5	3.4	0.2798	0.2624	0.2666
GPy-S1.6	4.675	0.3659	0.3503	0.3655
GPy-S1.7	5.95	0.4424	0.4283	0.4380
GPy-S1.8	7.65	0.5192	0.5325	0.5273
GPy-S1.9	9.35	0.6136	0.6126	0.6187
GPy-S1.10	11.05	0.6771	0.6753	0.6393
GPy-S1.11	13.175	0.7403	0.7317	0.7105
GPy-S1.12	15.3	0.8033	0.7900	0.8024
GPy-S1.13	17.425	0.8624	0.8366	0.8391
GPy-S1.14	19.55	0.9118	0.8734	0.8828

**Versuch GPbS-1; Ozonisierung von PbS:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz X/X <sub>0</sub> gemessen als freigesetztes		
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pb <sup>2+</sup>	tS
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000
GPbS 1.1	3	0.0581	0.0047	0.0210
GPbS 1.2	8	0.0960	0.0022	0.0732
GPbS 1.3	24	0.1662	0.0016	0.1406
GPbS 1.4	48	0.2249	0.0017	0.1964
GPbS 1.5	71	0.2725	0.0012	0.2348
GPbS 1.6	95	0.3106	0.0014	0.2886
GPbS 1.7	119	0.3439	0.0014	0.3124
GPbS 1.8	144	0.3779	0.0011	0.3451
GPbS 1.9	168	0.4089	0.0014	0.3994
GPbS 1.10	191	0.4239	0.0016	0.4355
GPbS 1.11	215	0.4456	0.0012	0.4709
GPbS 1.12	239	0.4543	0.0014	0.4919
GPbS 1.13	263	0.4764	0.0014	0.4998
GPbS 1.14	312	0.5219	0.0017	0.5784
GPbS 1.15	360	0.5678	0.0015	0.6061
GPbS 1.16	360	0.5652	0.0017	0.6138
GPbS 1.17	431	0.6232	0.0010	0.6954
GPbS 1.18	503	0.6748	0.0015	0.7434
GPbS 1.19	575	0.7435	0.0011	0.7672
GPbS 1.20	671	0.7939	0.0006	-
GPbS 1.21	767	0.8496	0.0004	0.8909
GPbS 1.22	838	0.8983	0.0012	0.9376

**Versuch GPS-1; Ozonisierung von PbSO<sub>4</sub>:**

Probenbezeichnung	Probenahmezeit [h]	Umsatz $X/X_0$ gemessen als freigesetztes		
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pb <sup>2+</sup>	tS
Ursprung	0	0.0000	0.0000	0.0000
GPS 1.1	3.4	0.0634	0.0023	0.0373
GPS 1.2	6.8	0.0767	0.0018	0.0482
GPS 1.3	20.4	0.1108	0.0016	0.0738
GPS 1.4	40.8	0.1460	0.0016	0.1147
GPS 1.5	60.35	0.1780	0.0013	0.1460
GPS 1.6	80.75	0.2025	0.0012	0.1765
GPS 1.7	101.15	0.2288	0.0013	0.2050
GPS 1.8	122.4	0.2513	0.0014	0.2271
GPS 1.9	142.8	0.2782	0.0015	0.2551
GPS 1.10	162.35	0.3013	0.0015	0.2834
GPS 1.11	182.75	0.3207	0.0013	0.3019
GPS 1.12	203.15	0.3345	0.0015	0.2947
GPS 1.13	223.55	0.3547	0.0013	0.3283
GPS 1.14	284.75	0.4171	0.0014	0.4129
GPS 1.15	284.75	0.4219	0.0019	0.3813
GPS 1.16	345.95	0.4696	0.0016	0.4200
GPS 1.17	427.55	0.5417	0.0014	0.5117
GPS 1.18	488.75	0.5647	0.0013	0.5499
GPS 1.19	570.35	0.6320	0.0014	0.5931
GPS 1.20	651.95	0.6808	0.0010	0.6465
GPS 1.21	712.3	0.7023	0.0010	0.6688
GPS 1.22	794.75	0.7490	0.0019	0.7344
GPS 1.23	876.35	0.7885	0.0013	0.7695
GPS 1.24	998.75	0.8586	0.0013	0.8181
GPS 1.25	1141.55	0.9607	0.0013	-

**9.6.2 Einzelergebnisse der Rechnungen nach dem Asche-Kern-Modell**

In Kap. 6.2.2 (s. dazu auch Kap. 9.5.1) wurde ein Auswerte-Programm vorgestellt, daß es ausgehend von Umsatz-Zeit-Wertepaaren ermöglicht, die nach dem Asche-Kern-Modell zugänglichen kinetischen Daten zu berechnen. Im folgenden sind die Einzelergebnisse der Berechnungen aufgeführt.

- Zu den Modellbezeichnung s. Kap. 6.2.1.
- Die Rechenergebnisse sind entsprechend einer aufsteigenden Fehlerquadratsumme (FQS) sortiert.  
Des weiteren ist angegeben, die Zeit  $\tau_{\text{fin}}$  bis zum vollständigen Umsatz sowie die Werte der zu den Modellen gehörenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$ ,  $\beta_s$  (Modelle 1, 2, 4) bzw.  $D_s$  (Modelle 3, 5, 6, 7)<sup>85</sup>. Zur Definition der Konstanten s. Kap. 6.2.
- Für Umsetzungen, die ohne Niederschlagsbildung verliefen, sind lediglich die Ergebnisse der Rechnungen für die Modelle 1-4 angegeben.
- Eine Angabe wie z.B. "E-02" bedeutet  $10^{-2}$ .

<sup>85</sup> Je nach Modell kann es sich hierbei um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bzw. um den Stoffübergangskoeffizienten handeln. S. dazu die Modelldefinitionen in Kap. 6.2.1.

## Kapitel 9: Anhang

Versuch:	Modell	FQS	$\tau_{fn}$ in h	$k_S; \beta_S$ in m/s bzw $D_S$ in $m^2/s$
GCuS-13	1	8.3E-03	64	2.5E-06
	2	1.1E-02	47	3.4E-06
	3	1.7E-02	48	2.2E-12
	4	2.9E-02	36	1.5E-06
GCuS-14	3	1.3E-02	28	3.6E-12
	1	1.4E-02	33	4.9E-06
	2	1.7E-02	24	6.7E-06
	4	5.5E-02	25	2.2E-06
GCuS-15	3	1.1E-02	33	3.2E-12
	1	1.1E-02	41	3.9E-06
	2	1.5E-02	30	5.5E-06
	4	4.6E-02	28	2.0E-06
GCuS-16	1	4.87E-03	42	3.8E-06
	2	8.27E-03	31	5.2E-06
	5	1.19E-02	25	4.1E-12
	3	1.44E-02	33	3.2E-12
	6	2.09E-02	50	1.0E-12
	7	2.28E-02	65	5.3E-13
	4	3.95E-02	28	2.0E-06
	4	3.95E-02	28	2.0E-06
GCuS-17	1	4.94E-03	54	3.0E-06
	2	8.74E-03	41	4.0E-06
	3	1.38E-02	41	2.5E-12
	4	3.85E-02	36	1.5E-06
GCuS-18	1	9.14E-03	17	4.9E-06
	3	2.08E-02	14	3.6E-12
	2	2.54E-02	15	5.4E-06
	4	6.89E-02	14	1.9E-06
GCuS-19	1	4.99E-03	170	3.8E-06
	2	1.01E-02	128	5.0E-06
	3	1.43E-02	133	3.1E-12
	4	4.63E-02	119	1.8E-06
GCuS-20	1	1.01E-02	9	4.3E-06
	3	1.59E-02	8	3.2E-12
	2	1.85E-02	8	5.4E-06
	4	6.19E-02	8	1.8E-06
GCuS-21	1	6.20E-03	74	4.4E-06
	2	1.00E-02	55	5.9E-06
	3	1.27E-02	58	3.6E-12
	4	4.33E-02	51	2.1E-06
GCuS-22	1	3.17E-03	45	2.4E-06
	2	5.30E-03	33	3.3E-06
	3	1.78E-02	34	2.0E-12
	4	3.54E-02	28	1.3E-06

Kapitel 9: Anhang

Versuch:	Modell	FQS	$\tau_{fn}$ in h	$k_S; \beta_S$ in m/s bzw $D_S$ in $m^2/s$
GCuS-23	1	2.53E-03	38	7.4E-06
	2	6.80E-03	27	1.0E-05
	3	1.75E-02	29	6.1E-12
	4	3.86E-02	24	3.8E-06
GCuS-24	1	4.59E-03	66	1.1E-05
	2	5.26E-03	48	1.6E-05
	3	1.89E-02	50	9.7E-12
	4	2.94E-02	38	6.6E-06
GCuS-25	1	6.08E-03	42	3.8E-06
	2	1.05E-02	31	5.2E-06
	3	1.46E-02	32	3.2E-12
	4	3.39E-02	25	2.1E-06
GCuS-26	2	5.05E-03	20	7.0E-06
	1	8.04E-03	27	5.2E-06
	3	2.87E-02	20	3.7E-12
	4	4.90E-02	17	2.7E-06
GCuS-27	1	8.69E-03	34	4.7E-06
	3	1.20E-02	28	3.8E-12
	2	1.26E-02	25	6.5E-06
	4	4.55E-02	24	2.3E-06
GCuS-28	3	5.08E-03	2254	4.6E-14
	7	5.49E-03	6150	5.6E-15
	6	5.54E-03	4150	1.2E-14
	1	1.17E-02	976	1.7E-07
	5	1.19E-02	510	2.0E-13
	4	1.20E-02	350	1.5E-07
	2	1.29E-01	38	4.2E-06
GCuS-29	1	6.28E-03	38	4.3E-06
	2	1.07E-02	28	5.9E-06
	3	1.44E-02	30	3.5E-12
	4	3.97E-02	25	2.2E-06
GCuS-30	1	5.89E-03	39	4.1E-06
	2	7.55E-03	28	5.9E-06
	4	1.35E-02	16	3.3E-06
	3	1.81E-02	39	2.7E-12
GCuS-31	1	4.71E-03	59	2.7E-06
	2	5.42E-03	41	3.9E-06
	4	8.47E-03	23	2.3E-06
	3	1.68E-02	68	1.5E-12
GCuS-35	1	3.01E-03	52	3.1E-06
	2	8.50E-03	39	4.1E-06
	3	1.84E-02	41	2.5E-12
	4	4.30E-02	35	1.5E-06

## Kapitel 9: Anhang

Versuch:	Modell	FQS	$\tau_{fin}$ in h	$k_S; \beta_S$ in m/s bzw $D_S$ in $m^2/s$
GCuS-36	1	4.58E-03	66	2.5E-06
	2	8.72E-03	49	3.3E-06
	3	1.87E-02	54	1.9E-12
	4	4.38E-02	47	1.2E-06
GCuS-38	1	5.21E-03	49	3.3E-06
	2	9.46E-03	36	4.5E-06
	3	1.51E-02	37	2.8E-12
	4	3.43E-02	30	1.8E-06
GCuS-39	1	5.95E-03	35	4.7E-06
	2	9.86E-03	25	6.4E-06
	3	1.40E-02	28	3.7E-12
	4	4.37E-02	24	2.3E-06
GPbS-1	3	2.63E-03	1073	9.2E-14
	6	6.34E-03	1700	2.9E-14
	7	7.63E-03	2300	1.4E-14
	1	1.61E-02	1375	9.3E-08
	2	1.84E-02	1009	1.3E-07
	5	2.11E-02	830	1.2E-13
	4	2.97E-02	754	5.6E-08
GPS-1	3	5.67E-03	1462	7.7E-15
	6	1.02E-02	2300	2.5E-15
	1	1.12E-02	1869	1.9E-08
	7	1.17E-02	3100	1.2E-15
	2	1.31E-02	1373	2.5E-08
	5	1.54E-02	1150	9.8E-15
GCrS-1	4	2.26E-02	1005	1.2E-08
	3	7.60E-03	1711	9.3E-16
	6	9.81E-03	2800	2.9E-16
	7	1.08E-02	3800	1.4E-16
	1	1.41E-02	2092	6.0E-09
	2	1.64E-02	1511	8.3E-09
GCrS-2	5	1.89E-02	1250	1.3E-15
	4	2.43E-02	979	4.3E-09
	3	9.89E-03	487	3.3E-15
	6	1.96E-02	720	1.1E-15
	1	1.98E-02	657	1.9E-08
	2	2.23E-02	488	2.6E-08
GFes-1	7	2.31E-02	975	5.5E-16
	5	2.53E-02	410	3.9E-15
	4	4.21E-02	393	1.1E-08
	1	3.05E-03	30	5.35E-06
	5	9.35E-03	18	4.94E-12
	2	1.33E-02	24	6.71E-06
GFes-1	6	1.80E-02	30	1.48E-12
	3	1.94E-02	24	3.66E-12
	7	2.11E-02	38	7.80E-13
	4	5.69E-02	23	2.34E-06

Versuch:	Modell	FQS	$\tau_{fin}$ in h	$k_s, \beta_s$ in m/s bzw $D_s$ in $m^2/s$
GFeS-2	7	7.03E-03	192	1.54E-13
	6	8.60E-03	146	3.05E-13
	3	1.62E-02	112	7.94E-13
	1	2.35E-02	123	1.29E-06
	2	2.55E-02	91	1.75E-06
	5	2.96E-02	77	1.15E-12
	4	5.38E-02	96	5.52E-07
GPy-1	2	2.26E-03	27	1.3E-06
	5	4.36E-03	22	2.4E-13
	1	4.38E-03	37	9.2E-07
	4	1.36E-02	18	6.4E-07
	6	2.20E-02	42	6.4E-14
	7	2.37E-02	57	3.1E-14
	3	2.47E-02	29	1.8E-13
GPyS-1	1	3.19E-03	35	9.8E-07
	2	6.85E-03	26	1.3E-06
	5	1.14E-02	21	2.6E-13
	6	1.65E-02	36	7.5E-14
	3	1.71E-02	26	2.0E-13
	7	1.85E-02	49	3.7E-14
	4	2.32E-02	18	6.2E-07
GFeS2-1	6	1.04E-02	111	1.1E-13
	1	1.05E-02	84	8.7E-07
	3	1.11E-02	74	3.3E-13
	7	1.12E-02	155	5.3E-14
	2	1.30E-02	60	1.2E-06
	5	1.59E-02	49	5.0E-13
	4	2.29E-02	40	6.1E-07
GFeS2S-1	1	2.82E-03	77	9.6E-07
	2	4.19E-03	54	1.4E-06
	5	5.87E-03	43	5.7E-13
	4	9.83E-03	33	7.5E-07
	6	1.44E-02	108	1.1E-13
	7	1.52E-02	153	5.3E-14
	3	1.79E-02	72	3.4E-13

### 9.6.3 Molare Verhältnisse der Filtrat-Gehalte an $Cu^{2+}$ , $SO_4^{2-}$ und tS

Nachstehend sind die molaren Quotienten und Differenzen der in Kap. 9.6.1 angegebenen Einzelergebnisse der freigesetzten Mengen an  $Cu^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  sowie der gelösten schwefelhaltigen Spezies tS aufgelistet.

Es bedeuten:            tS        : Gesamtgehalt an gelösten schwefelhaltigen Spezies  
                                   $\sigma$         : Standardabweichung des Einzelwertes

Vorgehensweise bei der Berechnung der Werte:

Bei jedem Versuch wurden etwa 10-15 Proben genommen. Für jede dieser Proben wurden die Filtratgehalte an  $Cu^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  und tS ermittelt und die entsprechenden Quotienten bzw. Diffe-

renzen der molaren (Filtrat-)Gehalte gebildet (s. folgende Tabelle). Aus diesen jeweils 10-15 Werten eines jeden Versuches wurden Mittelwerte berechnet. Um ein Maß für die Streuung zu haben, wurde für jeden dieser Mittelwerte die Standardabweichung der Einzelwerte  $\sigma$  ermittelt. Aus Platzgründen ist in der folgenden Tabelle für jeden einzelnen Versuch (GCuS-13 bis 39) lediglich der so bestimmte Mittelwert und die zugehörige Standardabweichung angegeben. Werden sämtliche hier wiedergegebenen Quotienten und Differenzen erneut gemittelt, erhält man die in Kap. 7.4, Tabelle 7-12 angegebenen Werte. Bei dieser (Gesamt-)Mittelwertbildung wurden die Werte der Versuche GCuS-28; GCuS-31 bis 34 nicht berücksichtigt, weil bei diesen Umsetzungen während der Ozonung ein Niederschlag entstanden war.

Versuch	molares Verhältnis aus			Differenz der molaren Gehalte in % an		
	$X(\text{Cu}^{2+})/X(\text{tS})$	$X(\text{Cu}^{2+})/X(\text{Sulfat})$	$X(\text{tS})/X(\text{Sulfat})$	$X(\text{Cu}^{2+}) - X(\text{tS})$	$X(\text{Cu}^{2+}) - X(\text{Sulfat})$	$X(\text{tS}) - X(\text{Sulfat})$
GCuS-13	1.08	0.87	0.82	2.16	-2.76	-4.92
$\sigma$ für GCuS-13	0.06	0.13	0.15	1.12	1.89	1.03
GCuS-14	0.90	0.91	1.01	-5.18	-2.04	3.14
$\sigma$ für GCuS-14	0.02	0.11	0.11	2.82	1.41	4.06
GCuS-15	0.96	0.95	0.99	-1.68	-0.17	1.52
$\sigma$ für GCuS-15	0.03	0.11	0.09	1.06	2.42	2.92
GCuS-16	0.99	0.94	0.94	-0.68	-1.26	-0.58
$\sigma$ für GCuS-16	0.02	0.10	0.10	1.43	1.37	2.51
GCuS-17	0.96	0.97	1.01	-2.60	0.96	3.57
$\sigma$ für GCuS-17	0.02	0.08	0.09	2.39	2.74	5.00
GCuS-18	1.01	0.97	0.96	0.59	-0.08	-0.67
$\sigma$ für GCuS-18	0.02	0.07	0.08	1.47	1.83	2.44
GCuS-19	0.91	0.99	1.09	-7.06	-1.11	5.94
$\sigma$ für GCuS-19	0.03	0.02	0.03	4.95	1.44	3.78
GCuS-20	0.93	0.99	1.07	-4.79	0.61	5.40
$\sigma$ für GCuS-20	0.02	0.04	0.05	2.10	1.88	3.63
GCuS-21	0.99	1.00	1.01	-1.12	0.66	1.78
$\sigma$ für GCuS-21	0.03	0.02	0.05	2.19	0.80	2.40
GCuS-22	0.95	0.95	1.01	-3.99	-3.08	0.91
$\sigma$ für GCuS-22	0.05	0.02	0.04	5.00	3.00	2.81
GCuS-23	0.91	0.98	1.07	-3.98	-0.71	3.28
$\sigma$ für GCuS-23	0.04	0.01	0.04	2.24	0.36	1.94
GCuS-24	0.98	0.95	0.98	-2.20	-1.78	0.42
$\sigma$ für GCuS-24	0.07	0.03	0.07	3.26	1.40	2.08
GCuS-25	0.94	0.99	1.05	-3.88	-0.43	3.45
$\sigma$ für GCuS-25	0.03	0.02	0.04	3.06	0.52	2.92
GCuS-26	0.98	0.98	1.00	-1.86	-1.18	0.68
$\sigma$ für GCuS-26	0.04	0.01	0.04	2.83	0.79	2.38
GCuS-27	0.91	0.97	1.07	-3.43	-0.76	2.67
$\sigma$ für GCuS-27	0.07	0.04	0.06	1.36	0.82	1.96
GCuS-28	0.04	0.04	1.00	-9.36	-9.13	0.23
$\sigma$ für GCuS-28	0.06	0.05	0.09	4.55	4.12	0.56
GCuS-29	0.86	0.99	1.15	-9.31	-0.20	9.11
$\sigma$ für GCuS-29	0.02	0.02	0.05	6.33	0.68	6.44
GCuS-30	0.94	0.95	1.01	-1.84	-0.81	1.03
$\sigma$ für GCuS-30	0.01	0.04	0.05	1.25	0.39	1.51
GCuS-31	0.42	0.52	1.25	-16.56	-10.74	5.82
$\sigma$ für GCuS-31	0.08	0.09	0.04	8.27	5.11	3.17
GCuS-32	0.49	0.64	1.25	-14.18	-11.42	2.76
$\sigma$ für GCuS-32	0.42	0.55	0.12	19.30	17.17	2.19
GCuS-33	0.82	0.84	1.03	-3.51	-2.46	1.05
$\sigma$ für GCuS-33	0.12	0.12	0.02	1.21	1.12	1.25
GCuS-34	0.02	0.04	1.54	-97.49	-65.73	31.76
$\sigma$ für GCuS-34	0.02	0.03	0.52	6.25	19.14	13.31
GCuS-35	0.99	1.01	1.01	0.27	1.25	0.98
$\sigma$ für GCuS-35	0.03	0.04	0.02	0.93	1.42	0.98
GCuS-36	1.01	1.03	1.02	-1.19	1.43	2.63
$\sigma$ für GCuS-36	0.06	0.02	0.07	3.72	1.70	4.62
GCuS-37	0.98	1.05	1.08	-1.04	1.78	2.83
$\sigma$ für GCuS-37	0.14	0.08	0.11	5.24	2.53	5.39
GCuS-38	0.97	0.96	1.00	-2.23	-0.49	1.74
$\sigma$ für GCuS-38	0.04	0.06	0.07	2.18	1.31	2.84
GCuS-39	1.00	0.99	1.00	0.14	0.76	0.62
$\sigma$ für GCuS-39	0.03	0.04	0.04	1.47	1.73	1.66

## 9.7 Röntgendiffraktometrische Daten

In diesem Abschnitt sind die Lage und die Intensitäten der Reflexe der röntgendiffraktometrisch untersuchten Edukte sowie der Rückstände von ozonisiertem PbS, PbSO<sub>4</sub> und Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und der hier als Referenzverbindungen bezeichneten Substanzen der JCPDS-ICDD-Datenbank angegeben. Für sämtliche Untersuchungen wurde Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung verwendet. Aufgelistet sind Reflexe im Bereich 5° < θ < 70°. Die Sortierung erfolgt gemäß aufsteigendem Wert des Streuwinkels θ. Mit Ausnahme von PbS sowie der Rückstände von ozonisiertem Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS und PbSO<sub>4</sub> (s. Tabelle 9-9, Tabelle 9-12 und Tabelle 9-13) wurden nur Reflexe mit einer Intensität ≥ 10 % berücksichtigt.

**Tabelle 9-6:**      Diffraktometrische Daten des verwendeten Kupfersulfids und des Referenz-Materials.

CuS (Fa. Aldrich)		Referenz-CuS-(JCPDS-Karte 6-464)	
Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %
27.10	19	27.12	14
27.66	30	27.68	30
29.27	92	29.28	65
31.76	91	31.79	100
32.80	69	32.85	55
47.93	100	38.84	10
52.70	32	47.78	25
59.32	34	47.94	75
		52.72	35
		58.68	16
		59.35	35

**Tabelle 9-7:**      Diffraktometrische Daten des verwendeten Chromsulfids und des Referenz-Materials.

synth. Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Fa. Aldrich)		Referenz-Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -(JCPDS-Karte 11-7)	
Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %
15.93	100	15.93	15
30.08	11	18.99	15
34.22	50	30.06	15
44.63	50	34.20	85
53.42	21	44.46	100
67.36	10	53.41	50
		58.40	25
		64.93	15

**Tabelle 9-8:**      Diffraktometrische Daten des verwendeten FeS und des Referenz-Materials.

synth. FeS (Fa. Aldrich)		Referenz-FeS-(JCPDS-Karte 29-726)	
Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %
29.86	46	29.88	35
33.76	39	33.78	60
43.58	100	43.67	100
48.53	19	53.08	35
53.01	40		
54.38	24		
69.08	28		

**Tabelle 9-9:** Diffraktometrische Daten des verwendeten PbS und des Referenz-Materials.

synth. PbS (Fa. Aldrich)		Referenz-PbS-(JCPDS-Karte 5-592)	
Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %
25.99	12	25.96	84
30.10	100	30.08	100
43.07	9	43.06	57
50.99	6	50.98	35
53.42	1	53.41	16
62.55	8	62.54	10
68.89	1	68.88	10

**Tabelle 9-10:** Diffraktometrische Daten des verwendeten PbSO<sub>4</sub> und des Referenz-Materials.

synth. PbSO <sub>4</sub> (Fa. Aldrich)		Referenz-PbSO <sub>4</sub> -(JCPDS-Karte 36-1461)	
Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %
20.87	72	20.80	50
21.00	32	20.95	51
23.39	49	23.33	40
24.62	17	24.57	15
25.64	22	25.58	22
26.77	79	26.71	67
27.75	54	27.69	53
29.74	100	29.68	88
32.41	41	32.35	40
33.23	58	33.16	43
37.38	19	34.21	10
39.60	21	37.32	20
41.76	32	39.55	20
43.81	80	41.71	30
44.66	17	43.75	100
46.02	23	44.55	58
50.95	18	44.67	54
52.55	12	45.97	24
57.17	12	56.79	14
62.15	15	50.89	19
64.69	10	53.75	19
66.71	11	53.84	16
		56.75	22
		57.12	12
		62.11	23
		64.65	12
		66.66	15
		68.50	14

**Tabelle 9-11:** Diffraktometrische Daten der verwendeten Pyrite und des Referenz-Pyrits.

synth. Pyrit (Fa. Alfa Products)		nat. Pyrit		Referenz-Pyrit (JCPDS-Karte 42-1340)	
Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %
15.19	12	26.63	14	28.51	31
18.44	12	28.47	27	33.08	100
18.71	14	33.01	100	37.11	53
25.82	20	37.04	50	40.78	40
26.74	16	40.72	42	47.42	36
27.04	17	47.38	32	56.28	69
28.51	52	56.22	61	59.02	11
33.03	100	58.98	11	61.69	13
35.49	16	61.64	14	64.28	16
37.07	74	64.23	13		
40.75	48				
47.42	47				
53.87	15				
56.27	92				
58.25	13				
59.02	24				
61.66	30				
64.25	26				
75.60	12				

Tabelle 9-12: Diffraktometrische Daten des Rückstandes eines ozonisierten Chromsulfids (GCrS-1).

Versuch GCrS-1		Referenz-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(JCPDS-Karte 38-1479)	
Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %
15.12	3	24.49	73
15.98	71	33.60	100
18.11	8	36.20	93
20.31	7	39.75	7
24.59	3	41.48	35
27.59	4	44.19	6
30.17	18	50.22	38
32.07	4	54.88	87
33.69	4	57.11	< 1
34.30	83	58.40	7
36.25	3	63.45	28
44.73	100	65.11	39
49.26	2		
53.51	35		
54.84	3		
56.19	7		
58.79	21		
62.61	3		
65.08	10		
67.44	14		

Tabelle 9-13: Diffraktometrische Daten der Rückstände eines ozonisierten PbS (GPbS-1) und die eines ozonisierten PbSO<sub>4</sub> (GPS-1).

Versuch GPbS-1		Versuch GPS-1	
Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %	Streuwinkel 2θ [°]	rel. Intensität in %
25.43	100	20.83	4
26.76	3	23.34	3
27.74	3	24.59	1
29.73	3	25.43	100
30.13	2	26.74	6
32.01	94	27.72	4
36.26	25	29.71	7
36.90	2	32.02	97
43.80	3	33.18	3
44.63	1	36.26	27
49.12	59	36.91	2
52.18	12	41.74	2
54.15	5	43.78	6
58.92	9	44.67	3
60.70	12	46.00	1
62.54	9	49.13	64
66.88	7	52.21	12
		54.17	6
		58.94	12
		60.74	13
		62.56	11
		66.92	6

## 10 Literatur

- ALPERS, C. N.: Solubility of Jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, iron mountain, California, USA. *Sci. Geol. Bull.* 42 (1989), S.281-298.
- ALPERS, C. N.: Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. *American Chemical Society* 1994.
- ANDREOZZI, R.; INSOLA, A.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; TUFANO, V.: The use of manganese dioxid as a heterogenous catalyst for oxalic acid in aqueous solutions. *Applied Catalysis A: General* 138 (1996), S. 75-81.
- ATKINS, P. W.: Physical Chemistry. *Oxford University Press* 2. Aufl. 1984.
- AURAND, K.: Die Trinkwasserverordnung. *Erich Schmidt Verlag (Berlin)*, 3. Aufl. 1991.
- BABAYAN, G.: Entkupferung von Kupfer-Elektrolyse-Schlammern mit Ozon. *Vsesojuznaja mezvuzovskaja Konferencija po ozonu. Moskava* (02.01.1977).
- BATEL, W.: Einführung in die Korngrößenmeßtechnik. *Springer-Verlag (Berlin-Heidelberg-New York)* 3. Aufl. 1971.
- BIGHAM, J. M.; SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L.; MURAD, E.: A poorly crystallized oxyhydroxy-sulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (1990), S.2743-2758.
- BIGHAM, J. M.; CARLSON, L.; MURAD, E.: Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58 (1994), S.641-648.
- BOWEN, H. J. M.: Environmental Chemistry of the Elements. *Academic Press (London)*, 1979.
- BRAND, P.; HÄRTIG, C.; BOHMHAMMEL, K.: Untersuchungen zur Bildung von Phasen des Jarosit-Alunit-Typs. *Freiberger Forschungshefte A725* (1985), S.71-88.
- BRINER, E.; PAILLARD, H.; NICOLET, S.: Sur l'ozonation de l'acide et de l'anhydride sulfureux. Action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation. *Helv. chim. Acta* 14 (1931), S. 804-810.
- BRINER, E.; BIEDERMANN, H.: Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. III. Particularités de la réactivité chimique de l'ozone en l'absence d'oxygène, dans le cas de l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et du sulfite de sodium. *Helv. chim. Acta* 15 (1932), S. 1227-1234.
- BRINER, E.; BIEDERMANN, H.: Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation V. Ozonation du sulfite de sodium; influence de la dilution de l'ozone et de la concentration des ions hydrogène. *Helv. chim. Acta* 16 (1933), S. 548-555.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), S.309-319.
- CAPRIO, V.; INSOLA, A.; LIGNOLA, P. G.; VOLPICELLI, G.: A new attempt for the evaluation of the absorption constant of ozone in water. *Chem. Eng. Sci.* 37 (1982), Nr. 1, S.122-123.
- COLE, J. F.; LYNAM, D. R.: Die gesundheitlichen Aspekte der Umweltverschmutzung durch Blei. In: *Tagungsberichte Europäisches Kolloquium* (1973), S.169.
- DIALER, K.; LESCHONSKI, K.; ONKEN, U.: Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik. Sonderdruck aus Winnacker/Küchler, Chemische Technologie, Band I. *Carl Hanser (München-Wien)*, 1986.
- DIERENDONCK, L.L. van; FORTUIN, J.M.H.; VENDERBOS, D.: The specific contact area in gas-liquid reactors. *4th. Europ. Sympos. Chem. Reaction Eng., Brüssel* (1968), S. 205-215.
- DIERENDONCK, L.L. van; NELEMANS, J.: Hydrogenation in a stirred gas-liquid reactor. *5th. Europ. 2nd Internat. Sympos. Chem. Reaction Eng., Amsterdam* (1972), B6-45.

DRESCH, W.; FORTMANN, K.-M.: Blei-Einschlüsse in menschlichem Haar. *Naturwissenschaften* 63 (1976), S. 436.

EBERLE, S.H.: *Persönliche Mitteilung*, 1996.

ECKSCHLAGER, K.: Fehler bei chemischen Analysen. *Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG (Leipzig)*, 1964.

EISENMANN, R.: Untersuchungen von Cyanverbindungen in Gaswerksböden. *gas erdgas gwf* 132 (1991), Nr. 1, S.15-20.

EMIG, G.: Chemische Technik I. *Skript zur Vorlesung Chemische Technik I an der Universität Karlsruhe* (1990).

ESPENSON, J. H.; TAUBE, H.: Tracer Experiments with Ozone as Oxidizing Agent in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry* 4 (1965), Nr. 5, S.704.

ETRICH, B.: Chemisch-technische Untersuchungen zur Ozonbehandlung von Feststoffen am Beispiel Teer-kontaminierter Böden. *Dissertation, Universität Karlsruhe* (1996).

FABER, P.; BENDE, G. (Erfinder): Korrosionsschützende Verwendung von Blei(IV)-oxiden als Pigment in Überzugsmitteln für Stahllegierungen. Deutsches Patent DE 2902583 B1; Auslegeschrift 2902583; Aktenzeichen P2902583.0-43; Anmeldetag 24.01.1979; Bekanntmachungstag: 20.12.1979; Anmelder: Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk AG, 4300 Essen.

FITZER, E.; FRITZ, W.; EMIG, G.: Technische Chemie. *Springer-Verlag (Berlin-Heidelberg-New York)*, 4. Aufl. 1995.

FÖRSTNER, U.; CALMANO, W.: Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. *Vom Wasser* 59 (1982), S.83.

FÖRSTNER, U.: Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983), S.604-611.

FÖRSTNER, U.; CALMANO, W.; SCHOER, J.: Verteilung von Spurenelementen zwischen Lösung und Feststoffen - aktuelle Fragen der Gewässergüte-Praxis an die Sedimentforschung. *Vom Wasser* 64 (1985), S.1.

FÖRSTNER, U.; CARSTENS, A.: In-Situ-Versuche zur Veränderung von festen Schwermetallphasen in aeroben und anaeroben Grundwasserleitern. *Vom Wasser* 71 (1988), S.113-123.

GROOT, A.J. de; SALOMONS, W.; ALLERSMA, E.: Processes Affecting Heavy Metals in Estuarine Sediments, aus BURTON, J.D. und LISS, P.S.: *Estuarine Chemistry*, Academic Press, London, 1976, S. 131-157.

GUROL, M. D.: Kinetics of ozone decomposition: a dynamic approach. *Environ. Sci. Tech.* 16 (1982), Nr. 7, S.377.

HAVLIK, T.; KMETOVA, D.: Untersuchungen zur Kinetik des sauren Oxydationslaugens von Chalkosin in Ozon enthaltender Atmosphäre. *Freiberger Forschungshefte B*, B250 (1985), S.18-27.

HIGBIE, Ralph: The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 31 (1935), S. 365-389.

HOIGNÉ, J.; STAEHELIN, J.: Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982), Nr. 10, S.676.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water (I). *Water Res.* 17 (1983a), S.173-183.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water (II). *Water Res.* 17 (1983b), S.185-194.

- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter (Berlin, New York)*, 101. Auflage 1995.
- HUGMARK; G.A.: Mass transfer for suspended solid particles in agitated liquids. *Chem. Eng. Sci.* 24 (1969), S. 291-297.
- JAKOB, T.: Untersuchungen zum Einfluß der Ozonung auf die Remobilisierung von auf bodenbildenden Mineralien aufgetragenem Kupfersulfid. *Diplomarbeit Universität Karlsruhe* (1993).
- JANNASCH, P.; GOTTSCHALK, W.: Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen. *J. prakt. Chem.* 73 (1906), S.497.
- JOHN, O. G.: Der Einfluß der Energiedichte auf den Stoffumsatz in kontinuierlich betriebenen, begasten Rührbehältern. *Chem. Ing. Tech.* 43 (1971), S.342.
- JOYNER, L. G.; WEINBERGER, E. B.; MONTGOMERY, C. W.: Surface Area Measurement of Activated Carbons, Silica Gel and other Adsorbents. *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945), S.2182.
- KAUTT, C. C.: Über die Auswirkungen einer Ozonbehandlung von Boden auf die natürliche organische Bodenmatrix. *Dissertation Universität Karlsruhe* (1996).
- KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG (AbfKlärV): Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1992, Teil 1.
- KOSAK-CHANNING, L. F.; HELZ, G. R.: Solubility of ozone in aqueous solutions of 0 - 0.6 M ionic strength at 5 - 30°C. *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983), S. 145-149.
- LANGMUIR, I.: The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918), S.1361.
- LEVENSPIEL, O.: Chemical Reaction Engineering. *John Wiley & Sons, Inc.* 2. Aufl. 1972.
- LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G.: Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.* 16 (1924), S.1215-1220.
- LICHTEN, W.: Scriptum Fehlerrechnung. *Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York)*, 1988.
- LIDE, D. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. *CRC Press (Boca Raton)*, 76. Aufl. 1995.
- LUCKEY ET AL.: Heavy Metal Toxicity, Safety and Homology. *Georg Thieme Verlag (Stuttgart)*, 1975, S.49ff.
- MAILFERT: Recherche sur l'ozone. *Comptes Rendues* 94 (1882a), S.860-863.
- MAILFERT: Recherche sur l'ozone. *Comptes Rendues* 94 (1882b), S.1186-1187.
- MAJUMDAR, S. B.; CECKLER, W. H.; SPROUL, O. J.: A physical and mathematical model of mass transfer and reaction kinetics of ozonation. *Water* 73 (1976), Nr. 166, S.188.
- MANG, S.: Zur hochauflösenden Sorptometrie -Meßtechnik, Auswertung und Anwendung. *Dissertation (Universität des Saarlandes)*, 1993.
- MARUNA, R.F.L.; STIPINOVIC, G.: Über den Bleigehalt der Oberschenkelknochen von Unfallpatienten im Raum Wien. *Wien. Med. Wochenzeitschrift* 124, (1974), Nr. 42/43, S.616.
- MATROZOV, V. I.; KASHTANOV; S.A.; STEPANOV, A. M.; TREGUBOV, B. A.: Experimental Determination of Coefficient of molecular diffusion of ozone in water. *J. Appl. Chem. USSR* 49 (1976), Nr. 4, S.1111.
- MOSES, C. O.; NORDSTROM, D. K.; HERMAN, J. S.; MILLS; A.L.: Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 51 (1987), S.1561-1571.
- MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, E. E.; BOMBEN, K. D.: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division (Eden Prairie, Minnesota 55344 USA)*, 1992.

- NETA, P.; HULE, R. E.: Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988), Nr. 3, S.1036.
- NOYES, A. A.; CORYELL, C. D.; STITT, F.; KOSSIAKOFF, A.: Argentate Salts in Acid Solution. IV. The Kinetics of the Reduction by Water and the Formation by Ozone of Argentate Silver in Nitric Acid Solution. *J. Am. Soc.* 59 (1937), S.1316-1325.
- NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333 (1988), S.134.
- NTIS-BERICHT PB80-224140: Additional and Revised Thermochemical Data and Computer Code for WATEQ2, (1980).
- PARK, C. F.; MCDIARMID, R. A.: Ore Deposits. *W.H. Freeman and Co. (San Francisco)*, 3. Aufl. 1975.
- PASSMORE, R.; NICOL, B.M.; NARAYANA RAO, M.; BEATON, G.H.; DEMAYER, E.M.: Handbook on Human Nutritional Requirements, *WHO Monograph Series, Bd. 61; Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rom*, 1974.
- PB 80-224140: *National Information Center*, 1980.
- REITH, T.; BEEK, W.J.: Gas hold-ups, interfacial areas and mass transfer coefficients in gas-liquid contactors, *Proc. 4th. Europ. Sympos. Reaction Eng., Brüssel, 1968*, S. 191-204.
- RIESENFELD, E. H.; EGIDIUS, T. F.: Die Einwirkung von Ozon auf anorganische Schwefelverbindungen. *Z. Anorg. Chem.* 85 (1914), S.243.
- RÖMPF, H.: Römpf Chemie Lexikon. In: Falbe, J. *Thieme-Verlag (Stuttgart)*, 9. Aufl. 1995.
- ROTH, L.; DAUNDERER, M.: Giftliste; Teil III: Giftmonographien -Blei und seine Verbindungen. 47. *Ergänzungsband, ecomed-Verlag 9/1991*.
- ROUSTAN, M.; MALLEVIALLE, J.: Theoretical aspects of ozone transfer into water. In: Masschelein, W.J.: *Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment. John Wiley & Sons 1982*.
- SACHS, L.: *Angewandte Statistik. Springer-Verlag (Berlin-Heidelberg-New York)*, 5. Aufl. 1978.
- SATTERFIELD, C. N.: *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. M.I.T. Press (Cambridge)*, 1970.
- SCHÖNBEIN, C. F.: Einige Bemerkungen über die Versuche des Herrn Williamson, betreffend das Ozon. *Ann. Physik. Chem.* 66 (1845), S.291-294.
- SCHÖNBEIN, C. F.: Über Einwirkungen des Ozons, Chlors und Broms auf Mangan- und basische Bleisalze. *Ann. Physik. Chem.* 72 (1847), S.450-457.
- SCHÖNBEIN, C. F.: Über die Zustände des Sauerstoffs. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 89 (1854), Nr. 3, S.17.
- SCHWAB, G. M.; HARTMANN, G.: Der katalytische Ozonzerfall. *Z. phys. Chem.* 6 (1956), S.56-71; 72-82.
- SCOFIELD, J. H.: Hartree-Slater Subshell Photo Ionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* 8 (1976), S.129-137.
- SEIDEL, J.-P.: Über die Anwendung von Ozon zum oxidativen Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden. *Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)* (1994).
- STEFFEN, D.: Richtwerte zur Beurteilung von Schwermetallen in Flußsedimenten. *Wasser und Boden* 4 (1989), S.240.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (1979), S.844-851.

THEIS, T. L.; YOUNG, T. C.; HUANG, M.; KNUTSEN, K. C.: Leachate Characteristics and Composition of Cyanide-Bearing Wastes from Manufactured Gas Plants. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994), Nr. 1, S.99-106.

TITOFF, A.: Beiträge zur Kenntnis der negativen Katalyse im homogenen System. *Z. phys. Chem.* 45 (1903), S. 641-683.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H.: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 72 (1961), S.175.

ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE; Verlag Chemie (Weinheim), 4.Aufl. 1981:  
THOENES, D.: Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik (Band 1)  
JOSCHEK, H.I.: Reaktoren für Gas-Flüssig-Fest-Reaktoren (Band 3)

ULMER, D.D.; VALLEE, B. L.: Trace substances in environmental health, II. In: Hemphill, D.D.: Proc. 2nd Ann. Conf. Univ. Missouri. 1968, S.7.

VALENTIN, F.H.H.: Absorption in gas-liquid dispersions: some aspects of bubble technology, , *E.&F.N. SPON LTD, London, 1967.*

VAN'T RIET, K.: Review of measuring methods and results in nonviscous gas-liquid mass transfer in stirred vessels. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 (1979), Nr. 3, S.357-364.

WAGMAN, D.D.; EVANS, W.H.; PARKER, V.B.; SCHUMM, R.H.; HALOW, I.H.; BAILEY, S.M.; CHURNEY, K.L; NUTTALL, R.L.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (1982), Suppl. Nr. 2.

WEDEPOHL, K. H.: Handbook of Geochemistry. *Springer Verlag (Berlin), 1978.*

WEBLING, E.: Erfahrungen bei der Entwicklung und der Anwendung der Ozontechnik zur Zerstörung organischer Schadstoffe an der festen Phase in-situ und on-site. *Erzmetall* 44 (1991), Nr. 4, S.196.

WILLARD, H. H.; MERRITT, L. L.: Ozone as an analytical reagent. *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.* 14 (1942), S.486-489.

WHITTAKER, E.T.; ROBINSON, G.: Calculus of observation. *Blackie and Son Ltd. (London), 1929.*

WOLTERS, R.: Wellenlängentabellen der empfindlichsten Emissionslinien beim ICP. In: Instruments S.A. GmbH — Jobin Yvon — 1990.

YAGI, S.; KUNII, D.: Studies on fluidized-solids reactors for particles with decreasing diameters. *Chem. Eng. (Japan)* 19 (1955), S.500-506.

Yagi, S.; Kunii, D.: Fluidized-solids reactors with continuous solids feed.

I: Residence time of particles in fluidized beds.

II: Conversions for overflow and carry over particles.

III: Conversion in experimental fluidized-solids reactors.

*Chem. Eng. Sci.* 16 (1961), S.364-71; 372-79; 380-91.

YAMAUCHI, Y.: Reactions of ozone with certain inorganic salts. *Am. Chem. Journal* 49 (1913), S.55-68.