Untersuchungen zur Thermodynamik der Absorption von CO_2, SO_2 und NH_3 in wässrigen, elektrolythaltigen Lösungen

Vom Fachbereich Maschinenbau
und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Eckehard Meyer
aus
Goslar

Eingereicht am: 5. 12. 2001
Mündliche Prüfung am: 20. 02. 2002

Prüfungskommission:
Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. R. Flierl
Referenten: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer
Prof. Dr. K. Quitzsch
Dekan: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart

Kaiserslautern 2002
D386

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. Herr Prof. Dr.-Ing. G. Maurer hat die Arbeit stets mit besonderem Engagement betreut und unterstützt. Für die vielen Diskussionen und Anregungen sowohl in fachlicher als auch persönlicher Hinsicht möchte ich ihm besonders danken.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr.-Ing. A. Perez-Salado für seine Hilfsbereitschaft, Anregungen und seine stets bereitwillige Unterstützung zu dieser Arbeit.

Herr Prof. Dr. K. Quitzsch danke ich aufrichtig für die Übernahme des Korreferates und das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Flierl danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Daneben möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls bedanken, besonders bei Frau Monika Reim, Herrn Berthold Mrawek und Herrn Roland Saberatzki. Durch ihre Hilfe und freundliche Unterstützung haben sie einen wesentlichen Anteil zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ferner bedanke ich mich bei allen Studenten, die im Rahmen ihres Studiums oder als wissenschaftliche Hilfskräfte im Labor mitgearbeitet haben.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Frau Silke, die mich stets mit ihrer Hilfsbereitschaft und ihrem Verständnis liebevoll unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Summary

1 Einleitung 1

2 Thermodynamische Grundlagen 3
2.1 Modellierung der Löslichkeit eines sauren Gases in einer wässrigen, ammoniakalischen Lösung 3
2.2 Bestimmung der Zusammensetzung der wässrigen Lösung 6
2.3 Berechnung partieller molarer Enthalpien in der wässrigen Lösung 12

3 Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit gasförmiger Elektrolyte in wässrigen Lösungen 13

4 Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in salzhaltigen, wässrigen Lösungen 18
4.1 System Kohlendioxid-Kaliumchlorid-Wasser 18
4.2 System Kohlendioxid-Kaliumhydroxid-Wasser 21

5 Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Schwefeldioxid und Ammoniak in salzhaltigen, wässrigen Lösungen 24
5.1 Schwefeldioxid-Ammoniak-Ammoniumsulfat-Wasser 24
5.2 Schwefeldioxid-Ammoniak-Natriumsulfat-Wasser 27

6 Kalorimetrische Untersuchungen zur Bestimmung von Verdünnungsenthalpien wässriger Lösungen 30
6.1 Versuchsapparatur 30
6.2 Versuchszellen 33
6.3 Befülleinrichtungen 35
6.4 Bestimmung der Enthalpie aus der übertragenen Wärme 36
6.5 Messunsicherheiten 38
6.6 Bestimmung der Verdünnungsenthalpie 39

7 Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen 41
7.1 Schwefeldioxid-Wasser 41
7.2 Schwefeldioxid-Natriumsulfat-Wasser 43
7.3 Schwefeldioxid-Ammoniumsulfat-Wasser 45
7.4 Schwefeldioxid-Ammoniak-Wasser 47
7.5 Schwefeldioxid-Ammoniak-Ammoniumsulfat-Wasser und Schwefeldioxid-Ammoniak-Natriumsulfat-Wasser 50

8 Modellierung 51
8.1 System Kohlendioxid-Kaliumchlorid-Wasser 51
8.2 System Kohlendioxid-Kaliumhydroxid-Wasser 52
8.3 System Schwefeldioxid-Wasser 53
8.4 Systeme Schwefeldioxid-Ammoniumsulfat-Wasser und Schwefeldioxid-Natriumsulfat-Wasser 57
8.5 System Schwefeldioxid-Ammoniak-Wasser 61
8.6 Systeme Schwefeldioxid-Ammoniak-Ammoniumsulfat-Wasser und Schwefeldioxid-Ammoniak-Natriumsulfat-Wasser 66

9 Zusammenfassung 70

10 Literaturverzeichnis 72

Anhang A 75

Anhang B 93

Anhang C 132

Liste der Studien- und Diplomarbeiten 157

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

A_φ	Debye-Hückel-Parameter
A	Fläche
a	Aktivität
B	zweiter Virialkoeffizient
b	Konstante im Pitzer-Ansatz
C^Φ	dritter osmotischer Virialkoeffizient
c_p	molare Wärmekapazität
d	Durchmesser
E	Energie
e	Elementarladung
f_1, f_2, f_3	Funktionen im Pitzer-Ansatz
G^E	Gibbssche Exzessenthalpie
H	Henry‘ sche Konstante
H	Enthalpie
h^E	mittlere molare Exzessenthalpie
h_i	partielle molare Enthalpie der Komponente i
h_i^E	partielle molare Exzessenthalpie der Komponente i
I	Ionenstärke
I	Stromstärke
K_R	Gleichgewichtskonstante der Reaktion R
k	Boltzmann-Konstante
k	Federkonstante
l	Länge
M	Molmasse in g/mol
M^*	Molmasse in kg/mol
m	Masse
$\underline{m}$	wahre Molalität
$\overline{m}$	pauschale Molalität
N	Anzahl
N_A	Avogadrokonstante
n	Molzahl
p	Gesamtdruck
p_i	Partialdruck
p^0	Standarddruck
Q	Wärme
$\dot{Q}$	Wärmestrom
R	universelle Gaskonstante
R	elektrischer Widerstand
R_D	Trägheitsradius
T	absolute Temperatur
T^0	Bezugstemperatur
t	Zeit
U	innere Energie
U	Spannung

V	Volumen
v_i	partielles molares Volumen
W_i	Arbeit am inneren Zustand
W_t	technische Arbeit
x	Molenbruch
x	Länge
y	Molenbruch in der Gasphase
z	Realgasfaktor
z	Ladungszahl

Griechische Buchstaben

α	Konstante im Pitzer-Ansatz
$\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$	binäre Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz
γ	Aktivitätskoeffizient
∂	partielle Ableitung
Δ	Differenz
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Wassers
ε_∞	relative Dielektrizitätskonstante von Wasser
η	Assoziationsparameter
μ	chemisches Potential
μ	Dipolmoment
$\nu_{i,R}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion R
ξ_R	Reaktionslaufzahl
ρ	Dichte
τ	ternärer Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz
φ	Fugazitätskoeffizient

Indizes

- tiefgestellt:

(1)	vorher
(2)	nachher
abs	absolut
B	Balg
ber	berechnet
c	kritische Größe
Diff	Differenz
exp	experimentell
gas	gasförmig
ges	gesamt
i	Komponente i
j	Komponente j
liq	liquid
R	Reaktion R
rein	reiner Stoff
s	Salz
Salz	Salz
w	Wasser

Indizes für Chemikalien:

CO_2	Kohlendioxid
HCO_3^-	Bicarbonation
CO_3^{2-}	Carbonation
H^+	Proton
K^+	Kaliumion
M_2SO_4	Sulfatsalz
Na_2SO_4	Natriumsulfat
Na^+	Natriumion
NH_3	Ammoniak
NH_4^+	Ammoniumion
$(NH_4)_2SO_4$	Ammoniumsulfat
OH^-	Hydroxidion
SO_2	Schwefeldioxid
HSO_3^-	Bisulfition

SO_3^{2-}	Sulfition
SO_4^{2-}	Sulfation
HSO_4^-	Bisulfation

- hochgestellt:

E	Exzess
id. Gas	ideales Gas
k	Komponente k
Konz	Konzentration
Lsg	Lösung
(m)	definiert mit dem Konzentrationsmaß Molalität
mix	Mischung
(o)	obere Kammer der Mischzelle
Ref	Referenzzustand
s	Siedezustand
(u)	untere Kammer der Mischzelle
'	flüssige Phase
"	gasförmige Phase
∞	in unendlicher Verdünnung

Summary

This PhD-thesis concentrates on experimental investigations of phase equilibria of aqueous systems containing electrolytes. A model to calculate phase equilibria, using the Gibbs's Excess-enthalpy model by Pitzer [20] has been described in previous publications by Rumpf et al. [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32], Kurz et al. [17] and Xia [42].
For this thesis, experimental investigations of phase-equilibria of an aqueous system, containing carbon dioxide, potassium-chloride or hydroxide have been made and furtheron systems containing sulfur dioxide, ammonia, sodium or ammonium sulfate have been investigated.
The phase-equilibria data of the system carbon dioxide, potassium chloride and water were used to evaluate new parameters. The model was verified by experimental research of aqueous solutions of carbon dioxide with potassium hydroxide. Also parameters by Rumpf [32] and Xia [42], already implemented in the model, were used. The model was able to predict the phase equilibria data quantitatively. Beside phase-equilibria, the systems containing sulfur dioxide have also been checked for enthalpy changes resulting from dilution. The enthalpy changes are used to verify chemical equilibria data which are influencing crucially the thermodynamical properties. They result from the different components in ionic and non ionic form in liquid phase. The calorimetric data from dilution contain additional information about chemical and physical interactions. Beside this fact, they have no significant influence on technical purposes.
Weyrich [40, 41] has experimentally investigated calorimetric properties of some of above mentioned binary and ternary sulfur dioxide free boundary-systems. Basing on this, the research has now been expanded on sulfur dioxide containing binary and ternary systems. The model has been modified and new parameters have been introduced. With the new parameters, the differences between calculated and experimental data for phase-equilibria and dilution-enthalpy have been reduced. To verify the quality of the model, quaternary systems have been investigated. The prediction of phase equilibria of quaternary systems was acceptable but the prediction of results for dilution enthalpy was unsuccessful. Therefore, further research about possible additional chemical reaction from hydrogensulfite to pyrosulfite, mentioned by Goldberg et al. [12], will be topic of further research by Ermachtkov [8] via IR-spectroscopy.

1 Einleitung

In der Energietechnik, der chemischen Technik und der Umwelttechnik entstehen oft wässrige Lösungen, die Ammoniak oder saure Gase wie Kohlendioxid und Schwefeldioxid enthalten. Die wichtigsten technischen Bereiche stellen die Entschwefelung und Entstickung von Rauchgasen (vgl. Meckl und Wunder [19], Terres und Hahn [36]), die Abgasreinigung bei der Synthesegasherstellung bzw. die Abgasaufarbeitung düngemittelproduzierender oder ammoniakverarbeitender Betriebe (vgl. Garner et al. [11], Ullmann [37]) dar. Außerdem ist auch die Abtrennung von Ammoniak aus Deponiesickerwässern zu nennen (vgl. Gajewski [10]). Häufig müssen diese Gemische aufgearbeitet werden. Ammoniak zum Beispiel ist ein Fischgift und Schwefeldioxid ein Verursacher von saurem Regen. Fallen sowohl Ammoniak als auch saure Gase (z. B. Schwefeldioxid) in der wässrigen Phase an, sind die Gase aufgrund chemischer Reaktion zu einem erheblichen Teil in ionischer Form (als Ammonium-, Sulfit- bzw. Bisulfition) gelöst. Teilweise enthalten die Gemische starke Elektrolyte, wie z. B. gelöste Salze starker Säuren.

Solche Lösungen werden in der Regel mit destillativen oder desorptiven Verfahren aufgearbeitet. Der Entwurf und die optimale Auslegung der Verfahren basiert auf der Kenntnis des Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichts. Dabei werden mathematische Modelle verwendet, deren Parameter an Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen angepasst werden.

Die in der Thermodynamik der Phasengleichgewichte fluider Systeme aus nicht ionischen, chemisch nicht reagierenden Komponenten übliche Vorgehensweise, ein Phasengleichgewicht eines mehrkomponentigen Gemischs allein aus Informationen über die reinen Komponenten und deren binären Mischungen zu bestimmen, führt in der Regel nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Dies resultiert z. B. daher, dass in den Mischungen chemische Reaktionen ablaufen und dadurch Spezies entstehen, die in reiner Form nicht existieren bzw. elektrolythaltige wässrige Lösungen vorliegen. Für die quantitative Vorhersage von Phasengleichgewichten in solchen fluiden Mischungen sind einerseits physikalisch-chemische Modelle für das Phasenverhalten und andererseits umfangreiche experimentelle Untersuchungen an binären und ternären Mischungen erforderlich. Mit den dabei gewonnenen

experimentellen Daten werden diese Modelle parametriert. Bei einer sorgfältigen und fundierten Vorgehensweise - beim derzeitigen Stand der Forschung auf diesem Gebiet - besteht dann die Hoffnung, dass die Phasengleichgewichte in mehrkomponentigen Gemischen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ vorhergesagt werden können. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Vorgehensweise in Zusammen- hang mit der Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässrigen, ammoniakalischen und salzhaltigen Lösungen zu erproben.

Die Arbeit baut auf einem bekannten Modell für das Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht solcher Mischungen auf. Im ersten Schritt wird durch experimentelle Untersuchungen des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts und der Wärmetönung beim Verdünnen solcher Lösungen die bisher unzureichende experimentell begründete Basis erweitert. Im zweiten Schritt wird das thermodynamische Modell parametriert und im abschließenden dritten Schritt werden unter Verwendung dieses Modells für die Löslichkeit von Schwefeldioxid in ammoniakalischen, salzhaltigen Lösungen vorhergesagte Dampfdrücke und Enthalpieänderungen beim Verdünnen der wässrigen Lösungen mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Der Temperaturbereich der experimentellen Untersuchungen erstreckt sich von etwa 40 °C bis etwa 120 °C. Der Druckbereich liegt bei den Untersuchungen zum Phasengleichgewicht zwischen etwa Atmosphärendruck und ca.10 MPa. Der Konzentrationsbereich reicht bis etwa 12 mol Ammoniak pro kg Wasser. Das molare Verhältnis von Ammoniak zu Schwefeldioxid in den wässrigen Lösungen reicht bis etwa eins bei den kalorischen Untersuchungen und bis etwa 1.5 bei den Untersuchungen zum Phasengleichgewicht.

2 Thermodynamische Grundlagen

2.1 Modellierung der Löslichkeit eines sauren Gases in einer wässrigen ammoniakalischen Lösung

Beim Lösen eines sauren Gases in einer wässrigen ammoniakalischen Lösung wird das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht wesentlich durch die in der wässrigen Phase ablaufenden chemischen Reaktionen bestimmt. In der Abbildung 1 ist der Gesamtdruck bei Zugabe von Schwefeldioxid zu einer wässrigen ammoniakalischen Lösung aufgetragen. Mit steigender Schwefeldioxidkonzentration nimmt der Gesamtdruck zunächst ab, durchläuft ein Minimum und nimmt anschließend wieder zu.

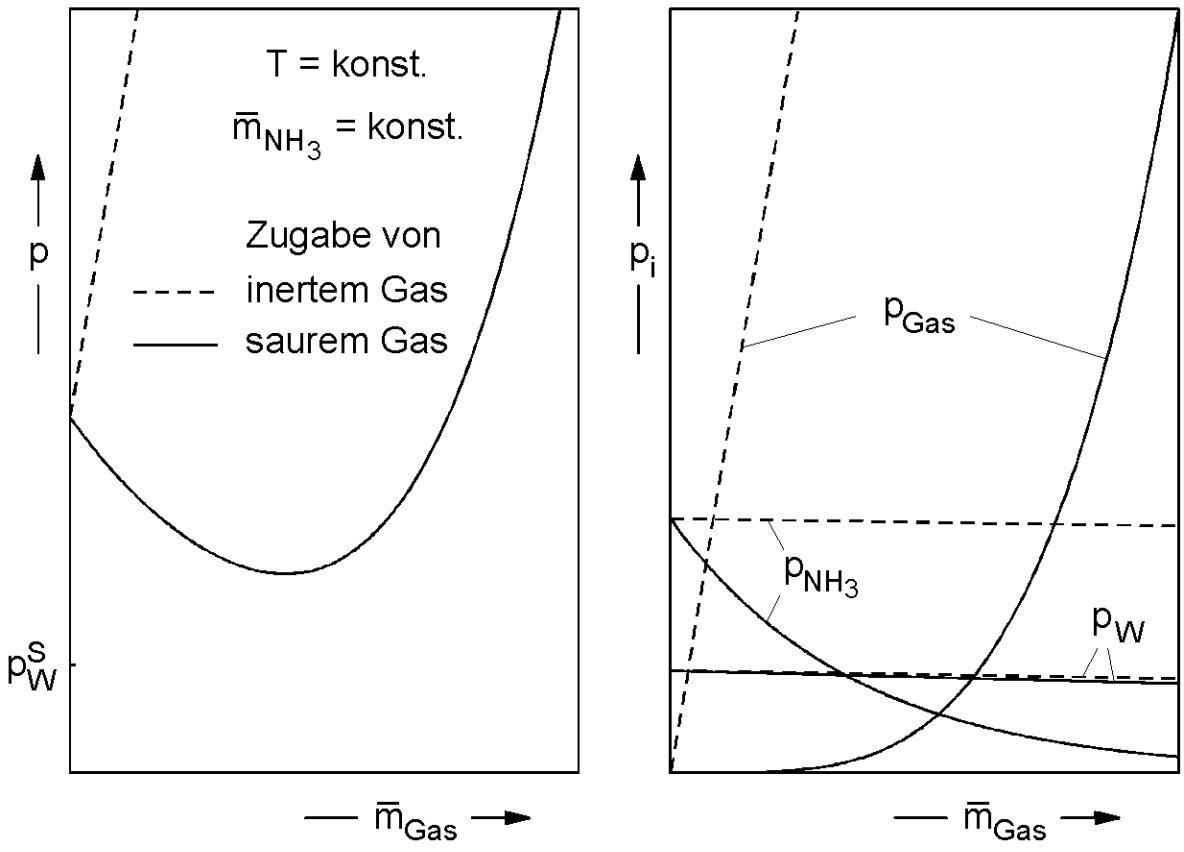
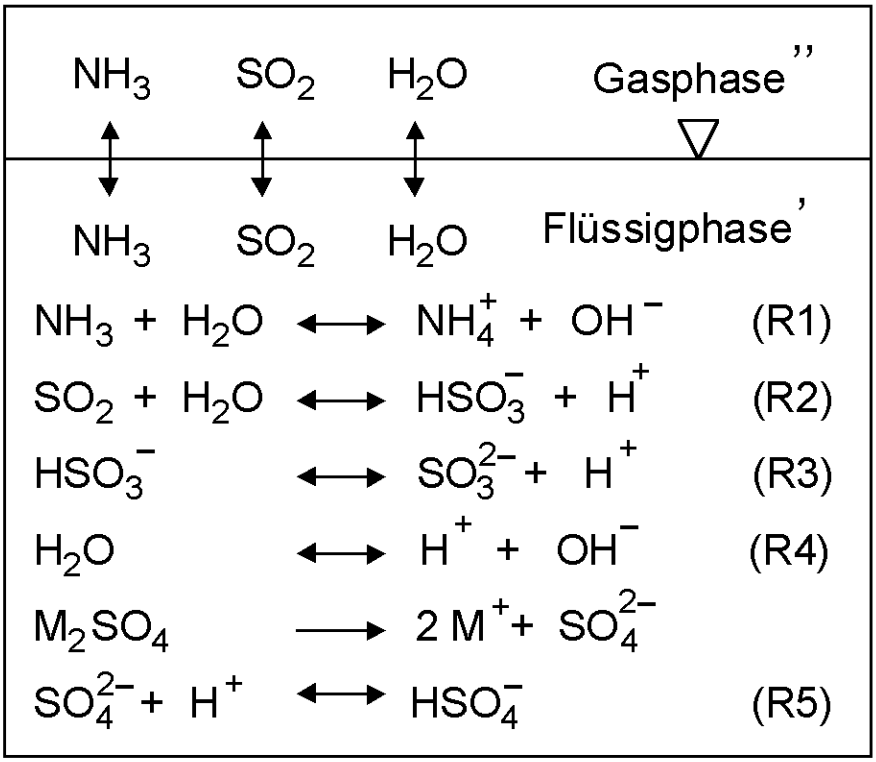


Abbildung 1: Druckverlauf beim Lösen eines Gases in einer wässrigen, ammoniakalischen Lösung

Durch die Zugabe von Schwefeldioxid (oder eines anderen sauren Gases) zu einer wässrigen ammoniakalischen Lösung wird (zuvor molekular gelöstes Ammoniak) zu Ammoniumionen protoniert. Molekular gelöstes Ammoniak ist im Gegenteil zu in Form von Ammoniumionen gelöstem Ammoniak flüchtig und erhöht den Dampfdruck über der Lösung. Durch die chemischen Reaktionen entstehen auch aus dem zugegebenen Schwefeldioxid nichtflüchtige, ionische Komponenten (Sulfit- oder Bisulfitionen). Ist Ammoniak weitgehend in Ammoniumionen und Schwefeldioxid zu Bisulfit reagiert, kann weiteres Schwefeldioxid nur noch in molekularer Form, das heißt, physikalisch in der salzhaltigen, wässrigen Lösung, gelöst werden. Dann wird der Dampfdruck über der Lösung wesentlich durch die physikalische Löslichkeit von Schwefeldioxid bestimmt.

Im System Ammoniak-Schwefeldioxid-Wasser laufen nach Rumpf [30] im Wesentlichen 4 chemische Reaktionen ab: Die Protonierung von Ammoniak und die Bildung von Bisulfit, die Dissoziation des Bisulfit-Ions und die Autoprotolyse von Wasser. In der flüssigen Phase liegen demnach neben physikalisch gelöstem Ammoniak bzw. Schwefeldioxid und Wasser auch 5 ionische Spezies vor. Löst man in Wasser noch ein Sulfat-Salz, z. B. Ammonium- oder Natriumsulfat, ist bei hohem Überschuss an Schwefeldioxid gegenüber Ammoniak auch die Reaktion von Sulfat zum Bisulfat-Ion zu berücksichtigen. Die Ionen haben aufgrund von Coulomb'schen Wechselwirkungen einen großen Einfluss sowohl auf das chemische Gleichgewicht als auch auf das Phasengleichgewicht. In der Literatur (z. B. bei Goldberg und Parker [12]) wird über die erwähnten Reaktionen hinaus noch die Umsetzung von Bilsufit zu Pyrosulfit $S_2O_5^{2-}$ diskutiert. Jedoch haben Scott und McCarthy [35] in IR-spektroskopischen Untersuchungen keinen Hinweis auf die Existenz von Pyrosulfit-ionen gefunden.



$M \mathrel{\hat{=}} Na^+$ bzw. NH_4^+

Abbildung 2: Chemische Reaktionen im System SO_2-NH_3-Sulfatsalz-H_2O

2.2 Bestimmung der Zusammensetzung der wässrigen Lösung

Mit der Gibbs'schen Phasenregel

$$f = N + 2 - \pi - r - n_b \qquad (1)$$

erhält man für die Anzahl der Freiheitsgrade f bei dem in der Abbildung 2 gezeigten Phasengleichgewicht (d. h. für zwei Phasen ($\pi = 2$) und 11 Komponenten, von denen sich drei auf beide Phasen verteilen und 8 nur in der flüssigen Phase auftreten (N = 11) mit fünf chemischen Reaktionen (r = 5) und zwei Nebenbedingungen (n_b = 2; aus der vollständigen Dissoziation des Salzes und der Bedingung, dass in der wässrigen Lösung die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt sein muss) f = 4. Diese Freiheitsgrade können z. B. durch Vorgabe der Temperatur T und der stöchiometrischen Molalitäten von Ammoniak ($\overline{m}_{NH_3}$), Schwefeldioxid ($\overline{m}_{SO_2}$) und des Sulfats ($\overline{m}_{M_2SO_4}$) in der flüssigen Phase ausgeschöpft werden. Bei der Berechnung eines solchen Phasengleichgewichts mit den erwähnten Vorgaben ermittelt man zunächst aus T, $\overline{m}_{NH_3}$, $\overline{m}_{SO_2}$ und $\overline{m}_{M_2SO_4}$ die wahre Speziesverteilung – d. h. die Molalitäten der 10 in Wasser gelösten Spezies - in der flüssigen Phase. Dazu muss ein stark nichtlineares Gleichungssystem aus 11 Gleichungen gelöst werden:

1) Jeweils eine Gleichung für das chemische Gleichgewicht der 5 in der Abbildung 2 erwähnten chemischen Reaktionen (R1 bis R5):

$$K_1(T) = \frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{NH_3} \cdot a_w} = \frac{m_{NH_4^+} \cdot m_{OH^-}}{m_{NH_3}} \cdot \frac{\gamma^{(m)}_{NH_4^+} \cdot \gamma^{(m)}_{OH^-}}{\gamma^{(m)}_{NH_3}} \cdot \frac{1}{a_w} \qquad (2)$$

$$K_2(T) = \frac{a_{HSO_3^-} \cdot a_{H^+}}{a_{SO_2} \cdot a_w} = \frac{m_{HSO_3^-} \cdot m_{H^+}}{m_{SO_2}} \cdot \frac{\gamma^{(m)}_{HSO_3^-} \cdot \gamma^{(m)}_{H^+}}{\gamma^{(m)}_{SO_2}} \cdot \frac{1}{a_w} \qquad (3)$$

$$K_3(T) = \frac{a_{SO_3^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HSO_3^-}} = \frac{m_{SO_3^{2-}} \cdot m_{H^+}}{m_{HSO_3^-}} \cdot \frac{\gamma^{(m)}_{SO_3^{2-}} \cdot \gamma^{(m)}_{H^+}}{\gamma^{(m)}_{HSO_3^-}} \qquad (4)$$

$$K_4(T) = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_w} = m_{H^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{H^+}^{(m)} \cdot \gamma_{OH^-}^{(m)} \cdot \frac{1}{a_w} \tag{5}$$

sowie im Falle eines gelösten Sulfatsalzes:

$$K_5(T) = \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}} = \frac{m_{HSO_4^-}}{m_{SO_4^{2-}} \cdot m_{H^+}} \cdot \frac{\gamma_{HSO_4^-}^{(m)}}{\gamma_{SO_4^{2-}}^{(m)} \cdot \gamma_{H^+}^{(m)}} \tag{6}$$

2) 5 Gleichungen für die Stofferhaltung, d. h. der Erhaltung der Elemente M, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Mit der Molalität m_i als Konzentrationsmaß für die gelösten Spezies i und mit n_j als Molzahl einer Spezies j in der flüssigen Phase folgt eine Menge, die ein Kilogramm Wasser erhält.

für M: $\tilde{m}_M = 2 \cdot \tilde{m}_{M_2SO_4} = n_{M^+}$ (7)

für H: $\tilde{m}_H = 111 + 3 \cdot \tilde{m}_{NH_3} =$

$$2 \cdot n_{H_2O} + n_{H^+} + n_{OH^-} + 3 \cdot n_{NH_3} + 4 \cdot n_{NH_4^+} + n_{HSO_3^-} + n_{HSO_4^-} \tag{8}$$

für O: $\tilde{m}_O = 55.5 + 4 \cdot \tilde{m}_{M_2SO_4} + 2\tilde{m}_{SO_2} =$

$$n_{H_2O} + n_{OH^-} + 2 \cdot n_{SO_2} + 3 \cdot (n_{HSO_3^-} + n_{SO_3^{2-}}) + 4 \cdot n_{HSO_4^-} + 4 \cdot n_{SO_4^{2-}} \tag{9}$$

für N: $\tilde{m}_N = \tilde{m}_{NH_3} = n_{NH_3} + n_{NH_4^+}$ (10)

für S: $\tilde{m}_S = \tilde{m}_{M_2SO_4} + \tilde{m}_{SO_2} = n_{SO_2} + n_{HSO_3^-} + n_{SO_3^{2-}} + n_{HSO_4^-} + n_{SO_4^{2-}}$. (11)

3) Bedingung für die Elektroneutralität der flüssigen Phase:

$$n_{H^+} + n_{NH_4^+} + n_{M^+} = n_{OH^-} + n_{HSO_3^-} + n_{HSO_4^-} + 2 \cdot n_{SO_4^{2-}} + 2 \cdot n_{SO_3^{2-}} \tag{12}$$

Die wahren Molalitäten der Spezies in der flüssigen Phase folgen aus den Molzahlen n_i mit:

$$m_i = \frac{55.5 n_i}{n_{H_2O}} \qquad (13)$$

mit i = NH_3, SO_2, H^+, OH^-, NH_4^+, HSO_3^-, HSO_4^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} und M.

Damit stehen 21 Gleichungen (5 chemische Gleichgewichte, 5 Elementbilanzen, 1 Elektroneutralitätsbedingung und 10 Gleichungen für die Molalitäten) zur Bestimmung der 21 Unbekannten (Molzahlen bzw. Molalitäten von: NH_3, SO_2, H^+, OH^-, NH_4^+, HSO_3^-, HSO_4^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} und M, sowie der Molzahl von Wasser) zur Verfügung.

Die Lösung dieses Gleichungssystems erfordert die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktionen R_1 bis R_5 und ein Modell für die Gibbs'sche Exzessenergie der wässrigen Lösung.

Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktionen

Die Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktionen wurden aus der Literatur übernommen. Dabei wurde der Einfluss des Drucks vernachlässigt. Detaillierte Angaben sind in den Tabellen A.2.2 und A.2.3 im Anhang A.2 zusammengestellt.

Modell für die Gibbs'sche Exzessenergie der wässrigen Lösung

Zur Beschreibung der Gibbs'schen Exzessenergie der wässrigen Lösungen wird ein von Pitzer [20] ursprünglich für wässrige Lösungen starker Elektrolyte angegebener Ansatz verwendet:

$$\frac{1000 \cdot G^E}{R \cdot T \cdot n_w \cdot M_w} = f_1(I) + \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} m_i \cdot m_j \cdot \left(\beta_{i,j}^{(0)} + \beta_{i,j}^{(1)} \cdot f_2(I)\right) + \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} m_i \cdot m_j \cdot m_k \cdot \tau_{i,j,k} \quad (14)$$

Darin ist $f_1(I)$ ein modifizierter Debye-Hückel-Term. Er hängt von der Ionenstärke ab:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum m_i \cdot z_i^2 \quad (15)$$

$$f_1(I) = -A_\varphi \cdot \frac{4 \cdot I}{b} \cdot n\left(1 + b \cdot \sqrt{I}\right) \quad (16)$$

A_φ ist der Debye-Hückel-Parameter:

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \cdot \left(2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho_W\right)^{0.5} \cdot \left(\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_W \cdot k \cdot T}\right)^{1.5} \quad (17)$$

$f_2(I)$ ist ein empirischer Ausdruck, der ebenfalls von der Ionenstärke abhängt.

$$f_2(I) = \frac{2}{\alpha^2 \cdot I} \cdot \left[1 - \left(1 + \alpha \cdot \sqrt{I}\right) \cdot \exp\left(-\alpha \cdot \sqrt{I}\right)\right] \quad (18)$$

Die in Gleichung (16) und (18) benötigten Parameter α und b wurden von Pitzer übernommen. Dabei gilt:

$$\alpha = 2.0\sqrt{\frac{kg}{mol}} \qquad \text{für 1:1 und 2:1 Elektrolyte,} \tag{19}$$

$$b = 1.2\sqrt{\frac{kg}{mol}} \tag{20}$$

$\beta_{ij}^{(0)}$ und $\beta_{ij}^{(1)}$ sind binäre, $\tau_{i,j,k}$ ist ein ternärer Wechselwirkungsparameter. Die Wechselwirkungsparameter sind symmetrisch und hängen von der Temperatur ab.

$$\beta_{ij}^{(0)} = \beta_{ji}^{(0)} \tag{21}$$

$$\beta_{ij}^{(1)} = \beta_{ji}^{(1)} \tag{22}$$

$$\tau_{i,j,k} = \tau_{j,i,k} = \tau_{k,i,j} = \tau_{i,k,j} = \tau_{k,j,i} = \tau_{j,k,i} \tag{23}$$

Den Aktivitätskoeffizienten einer in Wasser gelösten Spezies enthält man durch Differentiation der Gibbs'schen Exzessenergie nach der Molzahl dieser Komponente

$$R \cdot T \ln \gamma_i^{(m)} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{24}$$

zu:

$$\ln\gamma_i^{(m)} = -A_\varphi \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1+b\cdot\sqrt{I}} + \frac{2}{b}\cdot\ln\left(1+b\cdot\sqrt{I}\right)\right) + 2\cdot\sum_{j\neq w} m_j \cdot \left(\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \cdot f_2(I)\right)$$
$$- f_3(I)\cdot z_i^2 \cdot \sum_{j\neq w}\sum_{k\neq w} m_i \cdot m_k \cdot \beta_{jk}^{(1)} + 3\cdot\sum_{j\neq w}\sum_{k\neq w} m_j \cdot m_k \cdot \tau_{i,j,k} \tag{25}$$

$$\text{mit } f_3(I) = \frac{1}{\alpha^2 \cdot I^2}\cdot\left(1-\left(1+\alpha\cdot\sqrt{I}+0.5\cdot\alpha^2\cdot I\right)\cdot\exp\left(-\alpha\cdot\sqrt{I}\right)\right) \tag{26}$$

Die Aktivität von Wasser erhält man aus der Gibbs-Duhem-Gleichung zu:

$$\ln a_w = \frac{M_w}{1000} \cdot 2 \cdot A_\varphi \cdot \frac{I^{3/2}}{1+b\cdot\sqrt{I}} - \frac{M_w}{1000} \cdot \left(\sum_{i\neq w}\sum_{j\neq w} \left(m_i \cdot m_j \cdot \left(\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \cdot \exp\left(-\alpha\cdot\sqrt{I}\right)\right)\right)\right)$$

$$- \frac{M_w}{1000} \cdot 2 \cdot \sum_{i\neq w}\sum_{j\neq w}\sum_{k\neq w} m_i \cdot m_j \cdot m_k \cdot \tau_{ijk} - \frac{M_w}{1000} \cdot \sum_{i\neq w} m_i \qquad (27)$$

Für die Berechnung des Debye-Hückel-Parameters A_φ werden die Dichte von flüssigem Wasser und die (relative) dielektrische Konstante von Wasser benötigt. Die Dichte wurde von Saul und Wagner [34], die dielektrische Konstante von Bradley und Pitzer [3] übernommen (vgl. Anhang A.2).

Im Pitzer'schen Ansatz stehen zur Beschreibung der Gibbs'schen Exzessenergie zahlreiche binäre und ternäre Parameter zur Verfügung. Auf die Bestimmung dieser Parameter (d. h. die Parametrierung des Modells) wird im Abschnitt 8 eingegangen.

<u>Berechnung des Gesamtdrucks über der wässrigen Lösung bzw. der Zusammensetzung der Gasphase</u>

Wenn die Zusammensetzung der flüssigen Phase bekannt ist, werden durch Anwendung des erweiterten Raoult'schen Gesetzes für Wasser

$$p \cdot y_W \cdot \varphi''_W = p^s_W \cdot \varphi^s_W \cdot \exp\left(\frac{v^s_W \cdot (p - p^s_W)}{R\cdot T}\right) \cdot a_W \qquad (28)$$

und des erweiterten Henry'schen Gesetzes für Ammoniak und Schwefeldioxid

$$p \cdot y_i \cdot \varphi''_i = H^{(m)}_{i,W}(T, p^s_W) \cdot \exp\left(\frac{v^\infty_{i,W} \cdot (p - p^s_W)}{R\cdot T}\right) \cdot m_i \cdot \gamma^{(m)}_i \qquad (29)$$

der Gesamtdruck p und die Molanteile y_i berechnet.

Die für diese Berechnungen erforderlichen Angaben (Dampfdruck p^s_W und molares Volumen v^s_W von Wasser, Henry'sche Konstanten für die Löslichkeit von Ammoniak bzw. Schwefeldioxid in reinem Wasser $H^{(m)}_{NH_3,w}$ und $H^{(m)}_{SO_2,w}$, φ_i und die partiellen

molaren Volumina von Ammoniak und Schwefeldioxid in Wasser bei unendlicher Verdünnung $v_{i,w}^{\infty}$ sind im Anhang A.2 zusammengestellt. Die zur Berechnung des Fugazitätskoeffizienten φ_i erforderlichen Angaben sind im Anhang A.2 angegeben. Dazu wird die nach dem zweiten Glied abgebrochene Virialgleichung verwendet.

2.3 Berechnung partieller molarer Enthalpien in der wässrigen Lösung

Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem Wärmetönungen beim Verdünnen wässriger Lösungen gemessen. Diese Messergebnisse wurden zum Teil zur Parametrierung des Modells für die Gibbs'sche Exzessenergie verwendet. In diesem Zusammenhang müssen die partiellen molaren Enthalpien in den flüssigen Phasen

$$h_i(T,p,m_j) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{30}$$

berechnet werden.

Die partielle molare Enthalpie h_i ist mit dem chemischen Potential μ_i durch folgende allgemeingültige Beziehung verknüpft:

$$h_i = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right)_{p,Konz.} \tag{31}$$

$$\mu_i = \mu_i^{Ref} + R \cdot T \cdot \ln a_i \tag{32}$$

Durch Verwendung von Gleichung (32) in (31) erhält man:

$$h_{i,liq}(T,p,m_j) = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{Ref}(T,p)}{T} + R \cdot \ln a_i(T,p,m_j)\right)\right)_{p,m_j}$$

$$= h_{i,liq}^{Ref} - R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p,m_j}$$

$$= h_{i,liq}^{Ref} - h_{i,liq}^{E} \tag{33}$$

Bei der Behandlung der Verdünnung wässriger Lösungen ohne chemische Reaktionen tragen nur die Exzessenthalpien $h_{i,liq}^{E}$ zur Wärmetönung bei.

3 Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit gasförmiger Elektrolyte in wässrigen Lösungen

Die für diese experimentellen Untersuchungen verwendete Versuchsanlage arbeitet nach der sogenannten „synthetischen“ Methode. Dabei wird der Druck gemessen, der erforderlich ist, um bei einer zuvor festgelegten Temperatur eine bekannte Menge eines Gases in einer bekannten Menge des Lösungsmittels zu lösen. Die Abbildung 3 zeigt ein Schema der Versuchsanlage. Die Anlage wurde schon in früheren Untersuchungen eingesetzt [26, 42]. Die Versuchsanlage und die Messtechnik sind dort ausführlich beschrieben. Deshalb wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben.

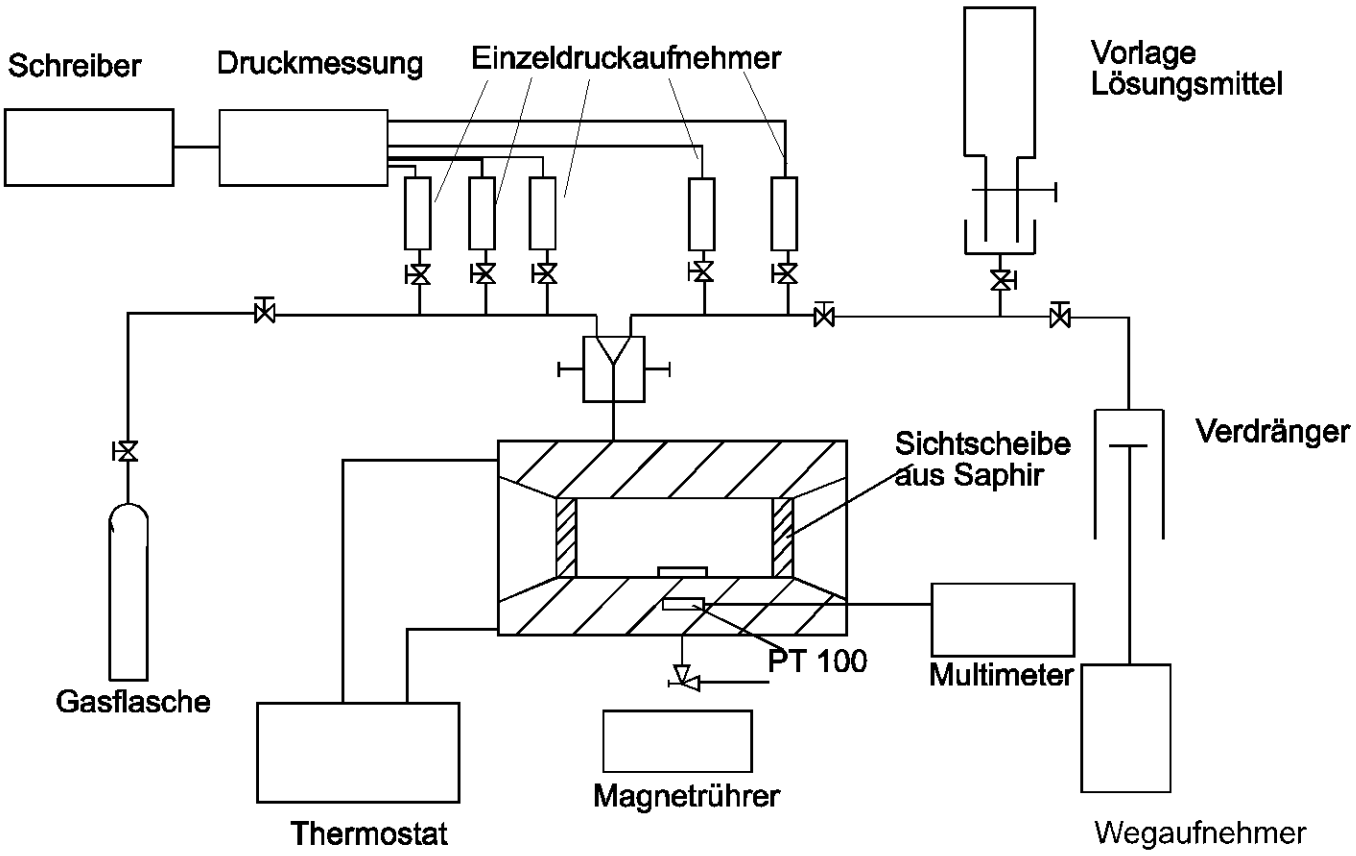


Abbildung 3: Phasengleichgewichtsapparatur

Kernstück der Versuchsanlage ist eine thermostatisierte Hochdrucksichtzelle (vgl. Abbildung 4) mit einem Volumen von ca. 30 cm^3. Bei einem Experiment wird in die zuvor evakuierte Zelle zunächst entweder das Gas eingefüllt und anschließend

stufenweise das flüssige Lösungsmittel zugegeben oder die Zelle wird zunächst bis etwa zur Hälfte mit dem flüssigen Lösungsmittel befüllt und anschließend mit dem Gas beschickt, bevor wiederum stufenweise weiteres Lösungsmittel zugegeben wird. Die Befüllung mit dem Gas erfolgt entweder volumetrisch oder gravimetrisch. Die Befüllung mit dem Lösungsmittel erfolgt volumetrisch aus einem Hochdruck-verdränger. Bei der stufenweise Zugabe des Lösungsmittels wird mit Hilfe eines von außen angetriebenen Magnetfisches der Zelleninhalt gerührt, um den Lösevorgang zu beschleunigen. Bei jedem weiteren Füllschritt steigt zunächst der Druck in der Zelle stark an, da sich während des Befüllens nur wenig Gas im neu zugegebenen Lösungsmittel löst, und fällt danach wieder ab. Diese stufenweise Flüssigkeitszugabe erfolgt solange, bis die letzte Gasblase in der Zelle verschwunden ist. Dann ist der Druck in der Zelle – und auch die eingefüllte Lösungsmittelmenge - etwas höher als zur Lösung des eingefüllten Gases erforderlich. Anschließend wird in sehr kleinen Schritten flüssige Lösung mit Hilfe des Hochdruckverdrängers aus der Sichtzelle entnommen. Sobald der Löslichkeitsdruck (geringfügig) unterschritten wird, bildet sich eine (kleine) stabile Gasblase. Das Entstehen dieser Gasblase kann nicht nur visuell beobachtet, sondern auch aus der Aufzeichnung des Drucks während der Entnahme kleiner Flüssigkeitsmengen aus der Zelle registriert werden. Der Druck beim Entstehen der ersten stabilen Gasblase entspricht dann dem Gleich-gewichtsdruck über der flüssigen Mischung aus Lösungsmittel und Gas - wobei die Zusammensetzung dieser Lösung (Masse des Gases und des Lösungsmittels) bekannt ist - bei der Temperatur, auf der die Hochdrucksichtzelle thermostatisiert ist.

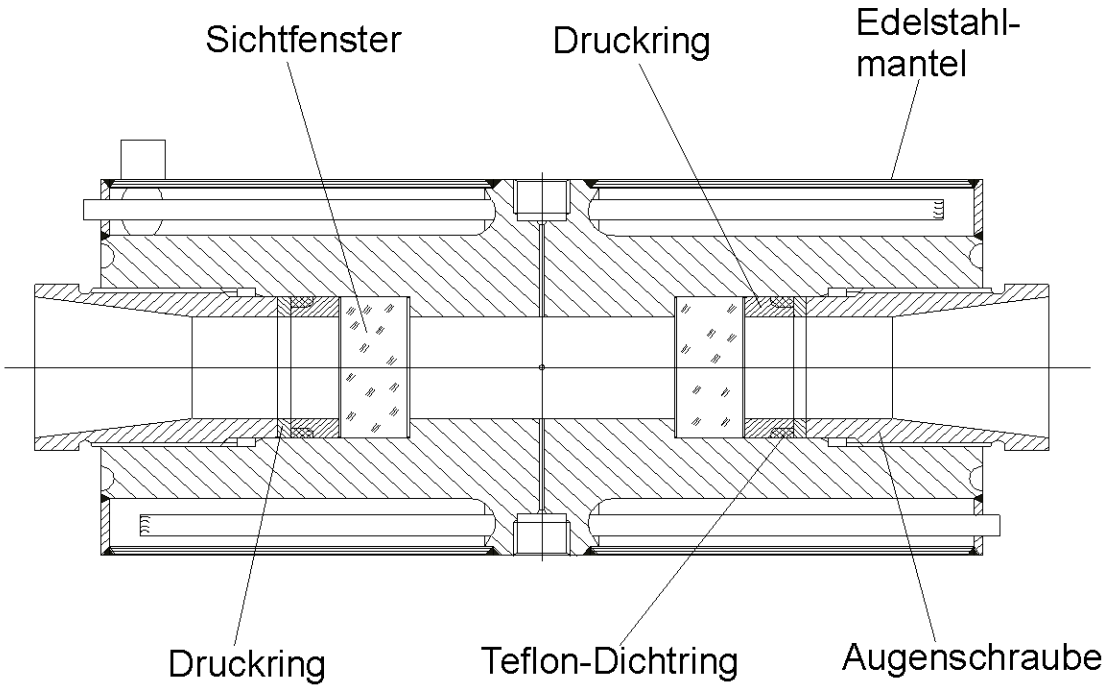


Abbildung 4: Hochdrucksichtzelle

Die Temperatur wird mit kalibrierten Platinwiderstandsthermometern in Verbindung mit einem Präzisionsmultimeter gemessen. Die Unsicherheit in den Messwerten für die Temperatur ist geringer als ± 0.1 K.

Der Druck wird mit Hilfe kalibrierter piezoresistiver Druckaufnehmer gemessen. Die Genauigkeit der Druckmessung ist besser als ± 0.1 % des Endwertes des Messbereichs des jeweils verwendeten Druckaufnehmers. Der Gleichgewichtsdruck wird mit verschiedenen Druckaufnehmer mit Messbereichsgrenzen zwischen 2.5 und 10 MPa gemessen.

Von den hier interessierenden Gasen wurde nur Kohlendioxid (und nur bei geringen Füllmengen) volumetrisch in die Zelle gefüllt. Die eingefüllte Gasmenge wurde dann aus dem Volumen der Zelle, der Temperatur und dem Fülldruck mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung von Bender [1] berechnet. Das Volumen der Zelle wurde mit Hilfe einer Präzisionsgaspresse auf ± 0.06 cm^3 bestimmt. Der Fülldruck wurde ebenfalls mit Hilfe kalibrierter Druckaufnehmer (Genauigkeit: ± 0.1 % des Endwertes des Messbereichs, Messbereich zwischen 0.25 bzw. 0.6 bzw. 2.5 MPa) bestimmt. Erfolgte die Beschickung gravimetrisch, so wurde der Behälter ‚aus dem

das Gas entnommen wurde, vor und nach der Befüllung mit Hilfe einer Präzisionswaage gewogen. Die absolute Unsicherheit im Zahlenwert der eingefüllten Gasmenge beträgt bei der gravimetrischen Befüllung ± 0.001 g, die relative Unsicherheit der eingefüllten Gasmenge beträgt bei der volumetrischen Beschickung ± 0.13 %.

Die Befüllung mit dem Lösungsmittel erfolgte stets volumetrisch mit einem Hochdruckverdränger. Der Hochdruckverdränger wurde ebenfalls mit Hilfe der zuvor erwähnten Präzisionsgaspresse kalibriert. Die Unsicherheit des aus dem Hochdruckverdränger verdrängten Volumens beträgt i. d. R. ± 0.6 %. Aus dem verdrängten Volumen und der Dichte des Lösungsmittels wurde die Masse des in die Hochdrucksichtzelle eingefüllten Lösungsmittels berechnet. Die Dichte dieses Lösungsmittels wurde mit Hilfe von nach dem Prinzip des Biegeschwingers arbeitenden Dichtemessgeräten bestimmt. Die typische Unsicherheit im Messwert für die Dichte beträgt ± $1.5 \cdot 10^{-3}$ kg/dm³. Die Ergebnisse sind im Anhang A.1.3 zusammengestellt.

Bestand das Lösungsmittel aus einer salzhaltigen wässrigen Lösung, so wurde die Salzkonzentration bei der Herstellung gravimetrisch bestimmt. Die Unsicherheit in der Molalität des Salzes ist geringer als ± 0.3 %.

Bei den Versuchen, in denen die Löslichkeit von Schwefeldioxid in einer wässrigen ammoniakalischen Lösung bestimmt wurde, wurde Ammoniak in der in der Abbildung 5 gezeigten „Kolben-Zylinder-Einheit“ in reinem Wasser bzw. einer wässrigen Salzlösung gelöst und daraus der zur Befüllung der Hochdrucksichtzelle eingesetzte Hochdruckverdränger befüllt. Die Konzentration von Ammoniak in solchen Lösungen wurde gravimetrisch mit einer Unsicherheit von maximal ± 0.3 % bestimmt. Einzelheiten zu den verwendeten Chemikalien sind im Anhang A.1.1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Herstellung der wässrigen Lösungen sind im Anhang A.1.2 beschrieben. Details zur Funktion dieser Apparatur und zur Herstellung solcher Lösungen wurden von Weyrich [40] beschrieben.

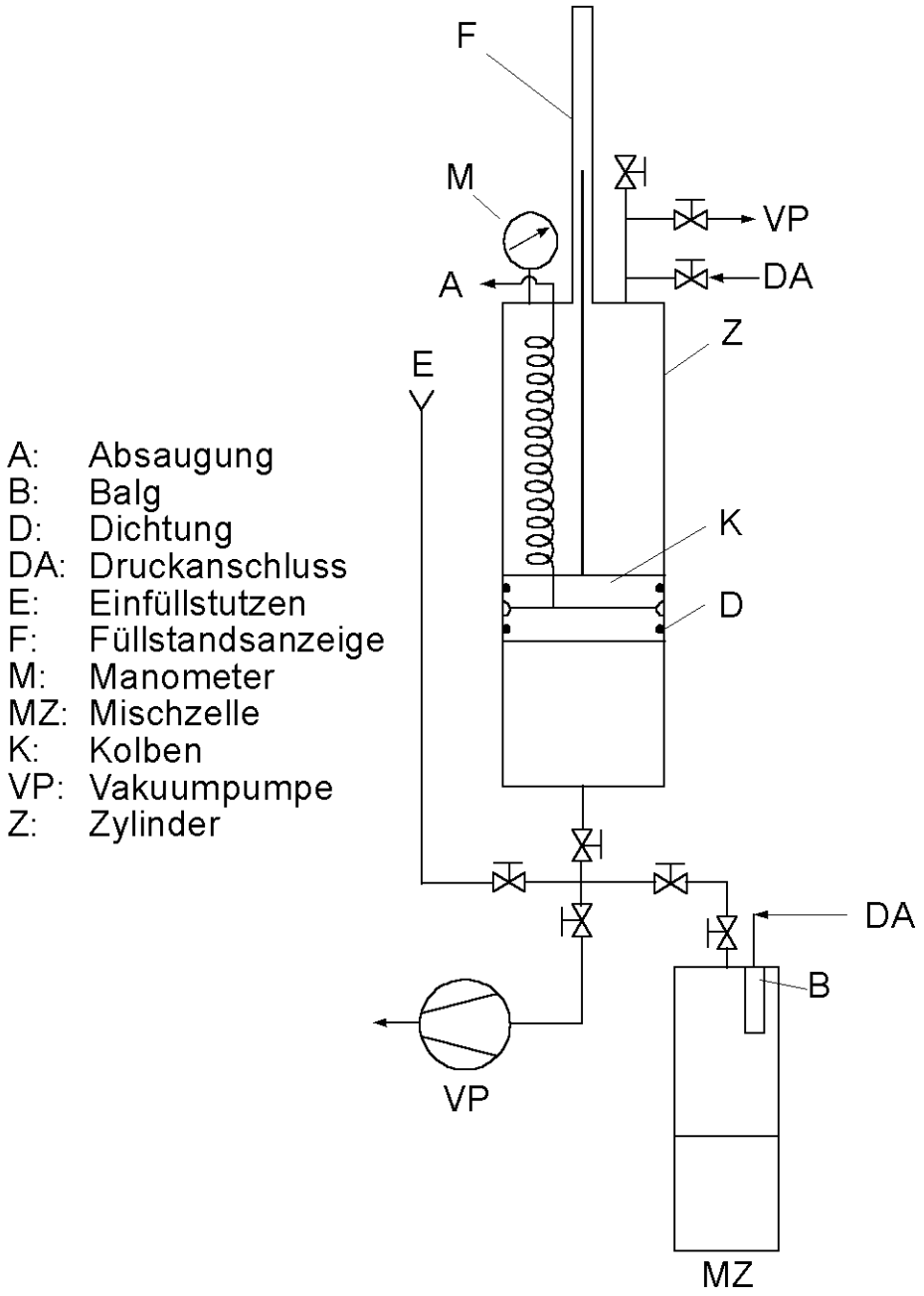


Abbildung 5: Kolben-Zylinder-Einheit und Mischzelle (vgl. Weyrich [40])

4 Experimentelle Untersuchungen von Kohlendioxid in salzhaltigen, wässrigen Lösungen

4.1 System: Kohlendioxid-Kaliumchlorid-Wasser

4.1.1 Ergebnisse

Es wurden experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumchlorid im Temperaturbereich von 313 bis 433 K bei Gesamtdrücken bis ca. 10 MPa durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle B.1 im Anhang B angegeben. Es wurden 106 Messwerte bei Salzmolalitäten von ca. 2 und 4 mol/kg aufgenommen.

In der Abbildung 6 sind die Messergebnisse für eine Kaliumchloridkonzentration von 2 mol/kg aufgetragen. Dabei ist der Gesamtdruck über der Kohlendioxidmolalität in der flüssigen Phase dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Modellierung eingetragen (vgl. Abschnitt 8.2).

Der Gesamtdruck steigt mit zunehmender Konzentration des in der flüssigen Phase gelösten Kohlendioxids nahezu linear an. Der Löslichkeitsdruck bei einer festen Konzentration des gelösten Gases nimmt dabei mit steigender Temperatur zu, d. h. die Löslichkeit von Kohlendioxid nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

Der Einfluss der Kaliumchloridmolalität auf die Löslichkeit von Kohlendioxid ist in Abbildung 7 am Beispiel der Messwerte bei 313 K verdeutlicht. Dabei ist die Siedelinie sowohl für das salzfreie System Kohlendioxid-Wasser als auch für die salzhaltigen Systeme für die Salzmolalitäten von 2 und 4 mol/kg aufgetragen. Man erkennt, dass der zur Lösung von Kohlendioxid erforderliche Druck mit zunehmender Konzentration von Kaliumchlorid zunimmt. Man nennt dieses Verhalten Aussalzen. Beträgt z. B. bei einer Kohlendioxidmolalität von 0.6 mol/kg der Gesamtdruck über der salzfreien Lösung ca. 3 MPa, so steigt der Druck über einer Lösung mit ca. 2 mol/kg Kaliumchlorid auf 3.9 MPa, und bei einer Verdoppelung der Salzmolalität auf ca. 4.8 MPa an.

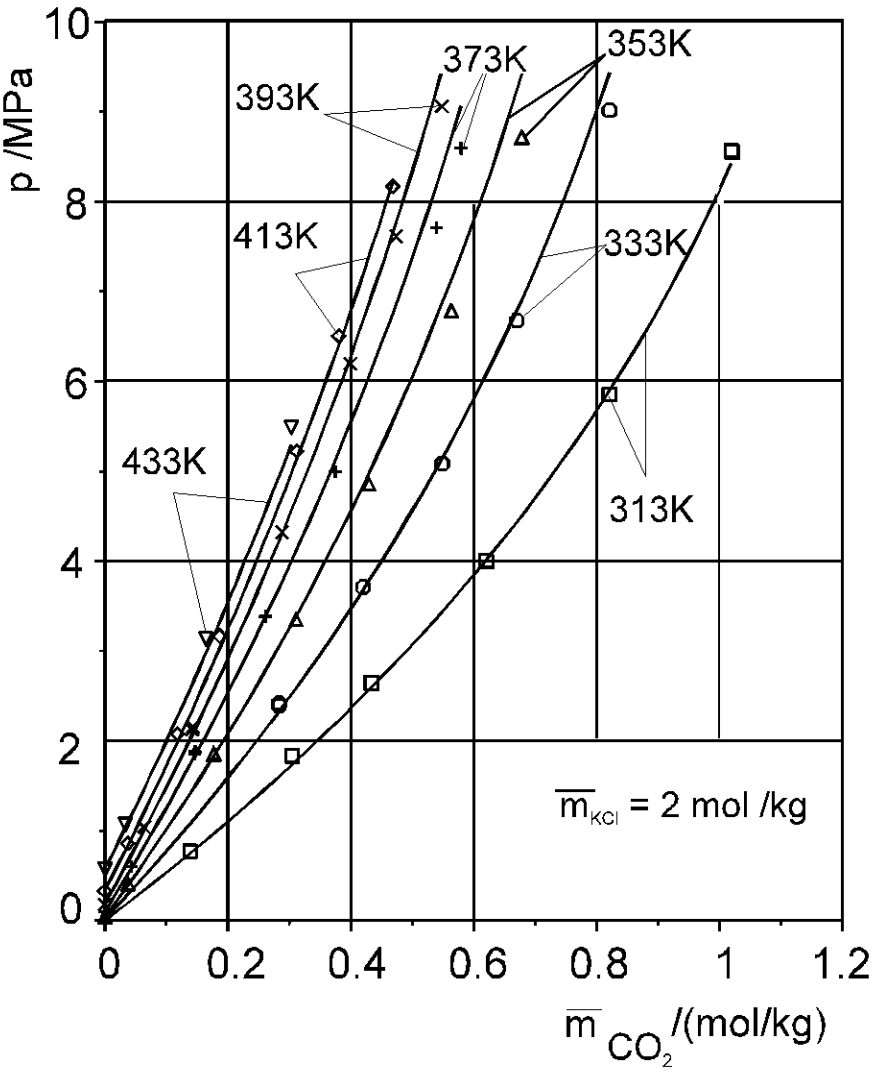


Abbildung 6: Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumchlorid $\overline{m}_{KCl}$ = 2 mol/kg bei Temperaturen zwischen 313 K und 433 K

□,○, △, ▽, +, ×, ◇ : Messwerte

——— : Ergebnisse der Modellierung

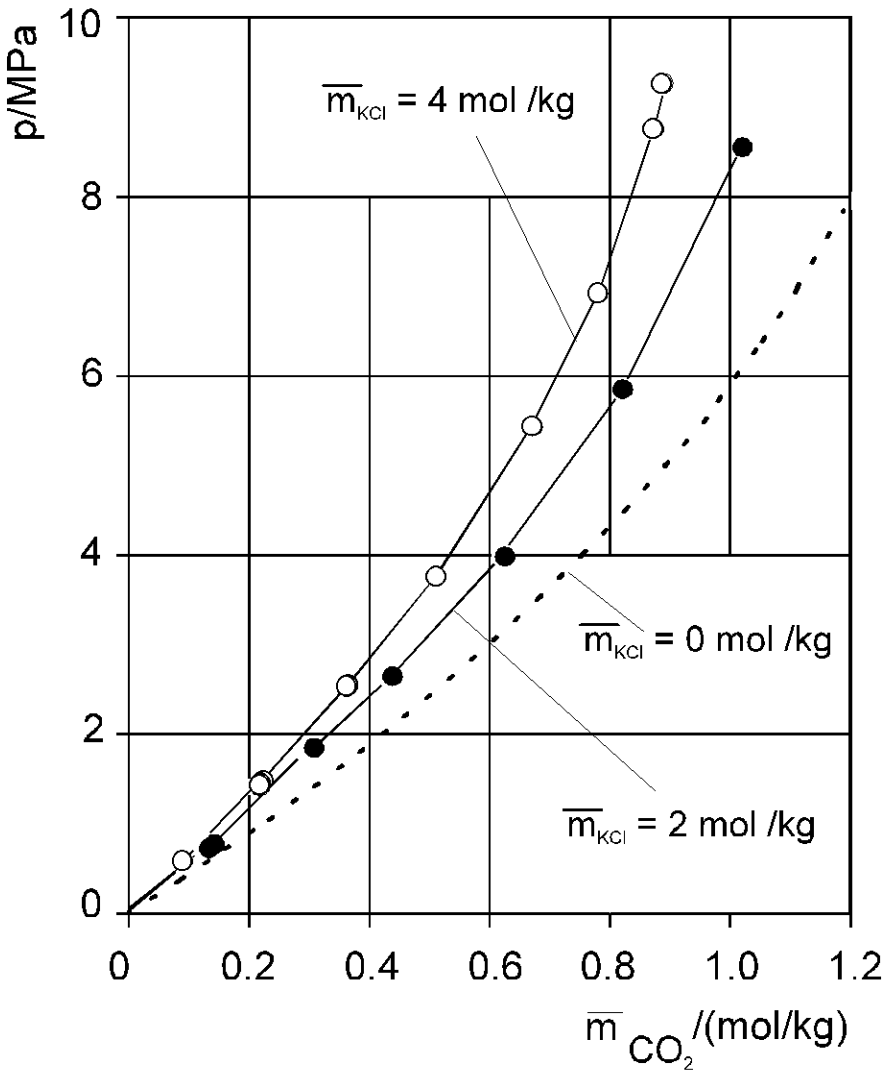


Abbildung 7: Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumchlorid bei 313 K

○, ●: Messwerte

——: Ergebnisse der Modellierung

– –: Berechnung Siedelinie des Systems Kohlendioxid-Wasser

4.2 System Kohlendioxid-Kaliumhydroxid-Wasser

4.2.1 Ergebnisse

Die Messergebnisse zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumhydroxid sind in der Tabelle B.2 im Anhang B zusammengestellt. Es wurden 49 Messwerte im Bereich von 313 K bis 393 K bei Gesamtdrücken bis ca. 8.2 MPa aufgenommen. Die Kaliumhydroxidmolalität betrug ca. 0.9 und ca. 3.5 mol/kg.

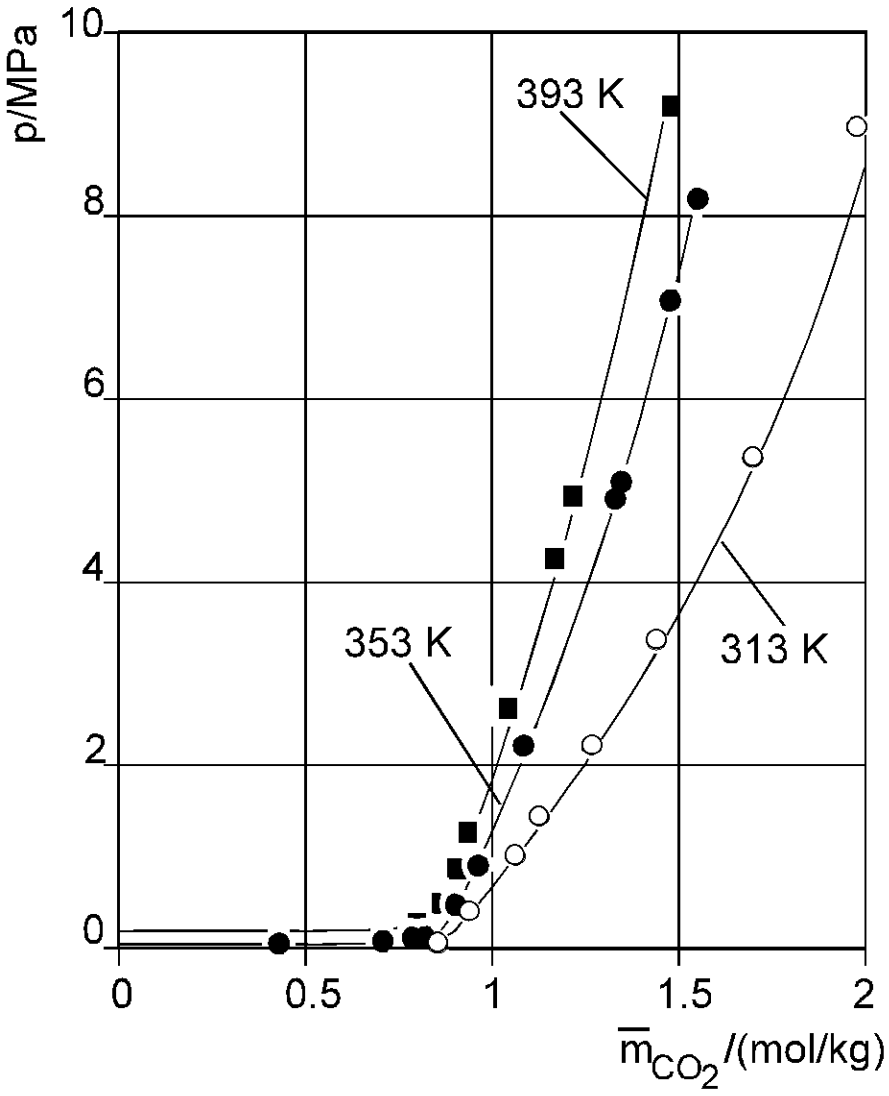


Abbildung 8: Löslichkeit von CO_2 in wässrigen Lösungen von Kaliumhydroxid bei

$\overline{m}_{KOH}$ = 0.9 mol/kg

■, ●, ○ : Messwerte

——— : Ergebnisse einer Vorhersage (vgl. Kapitel 8.2)

Die für die Lösung mit einer pauschalen Kaliumhydroxidmolalität von ca. 0.9 mol/kg aufgenommenen Messwerte für den Gesamtdruck sind in der Abbildung 8 über der pauschalen Molalität von Kohlendioxid aufgetragen. Zusätzlich sind die mit dem Pitzer-Modell vorhergesagten Siedelinien eingetragen.

Man erkennt das für die Löslichkeit eines sauren Gases in einer wässrigen Lösung, die eine basische Komponente enthält, typische Verhalten: Ausgehend vom Siededruck im System Kaliumhydroxid-Wasser bewirkt die Zugabe von Kohlendioxid zunächst nahezu keine Änderung des Gesamtdruckes über der Lösung, da Kohlendioxid zunächst nahezu vollständig in ionischer, nichtflüchtiger Form gelöst wird. Erst wenn nahezu die gesamte Kaliumhydroxid-Menge in der flüssigen Phase zu Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat umgesetzt ist, bewirkt die weitere Zugabe des sauren Gases einen deutlichen Druckanstieg. Im untersuchten Temperaturbereich nimmt die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumhydroxid mit steigender Temperatur ab.

In der Abbildung 9 sind die bei 393 K aufgenommenen Messwerte über der pauschalen Kohlendioxidmolalität in der flüssigen Phase aufgetragen. Man erkennt, dass die Erhöhung der Kaliumhydroxidmolalität erwartungsgemäß zu einer Verschiebung des Druckanstieges zu höheren Gehalten an Kohlendioxid führt.

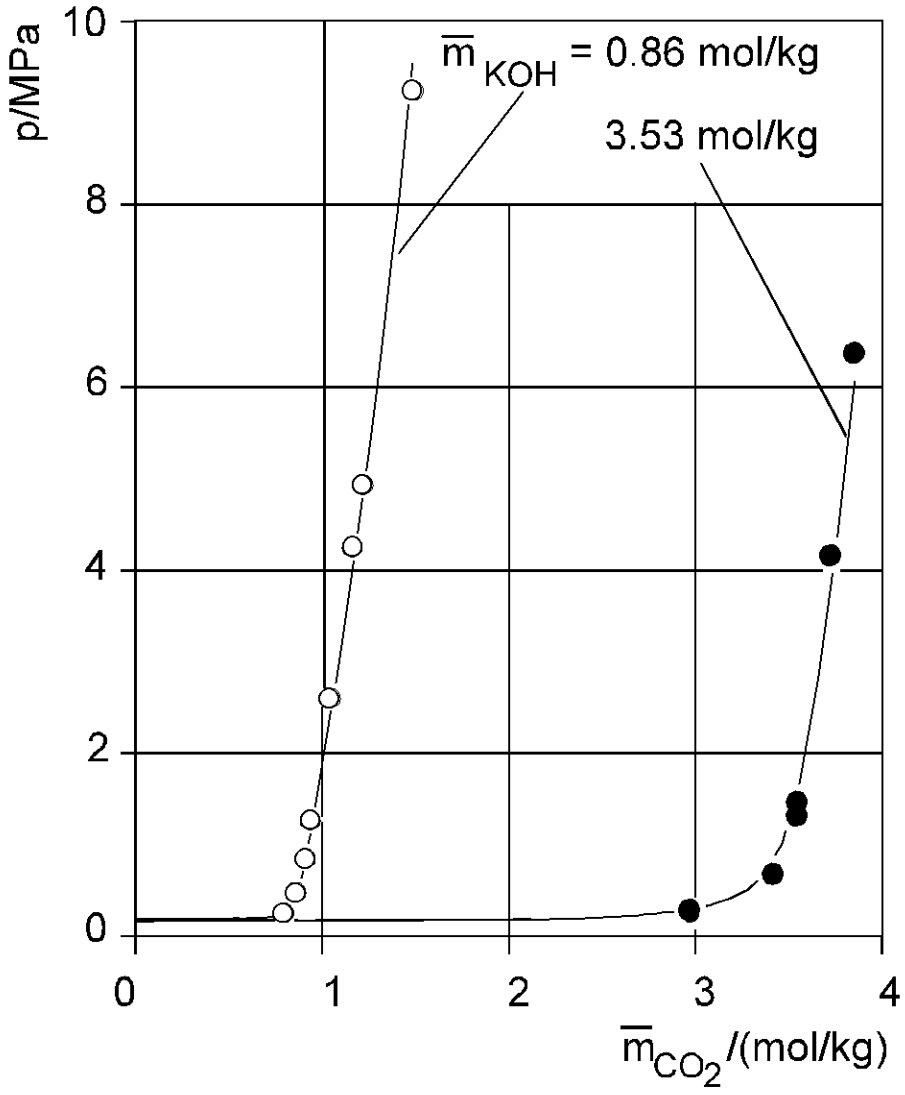


Abbildung 9: Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumhydroxid bei 393 K

■, ●, ○ : Messwerte

——— : Ergebnisse einer Vorhersage (vgl. Kapitel 8.2)

5 Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Schwefeldioxid und Ammoniak in salzhaltigen, wässrigen Lösungen

5.1 Schwefeldioxid-Ammoniak-Ammoniumsulfat-Wasser

Im System Schwefeldioxid-Ammoniak-Ammoniumsulfat-Wasser wurden experimentelle Untersuchungen zur simultanen Löslichkeit von Schwefeldioxid und Ammoniak in einer 3.5-molalen Ammoniumsulfatlösung bei 313 K, 353 K und 373 K durchgeführt. Dabei betrug die pauschale Ammoniakmolalität ca. 6 mol/kg. Die Messwerte sind in der Tabelle B.7 im Anhang zusammengestellt.

Die maximale Schwefeldioxidmolalität betrug etwa 12 mol/kg. In den Abbildungen 10 und 11 ist der Druck auf der Siedelinie über der pauschalen Schwefeldioxidmolalität bei 313 K bzw. 373 K aufgetragen und sowohl mit dem Siededruck über der salzfreien Lösung als auch mit berechneten Siededrücken verglichen. Auf diese Rechenwerte wird in Kapitel 8 näher eingegangen.

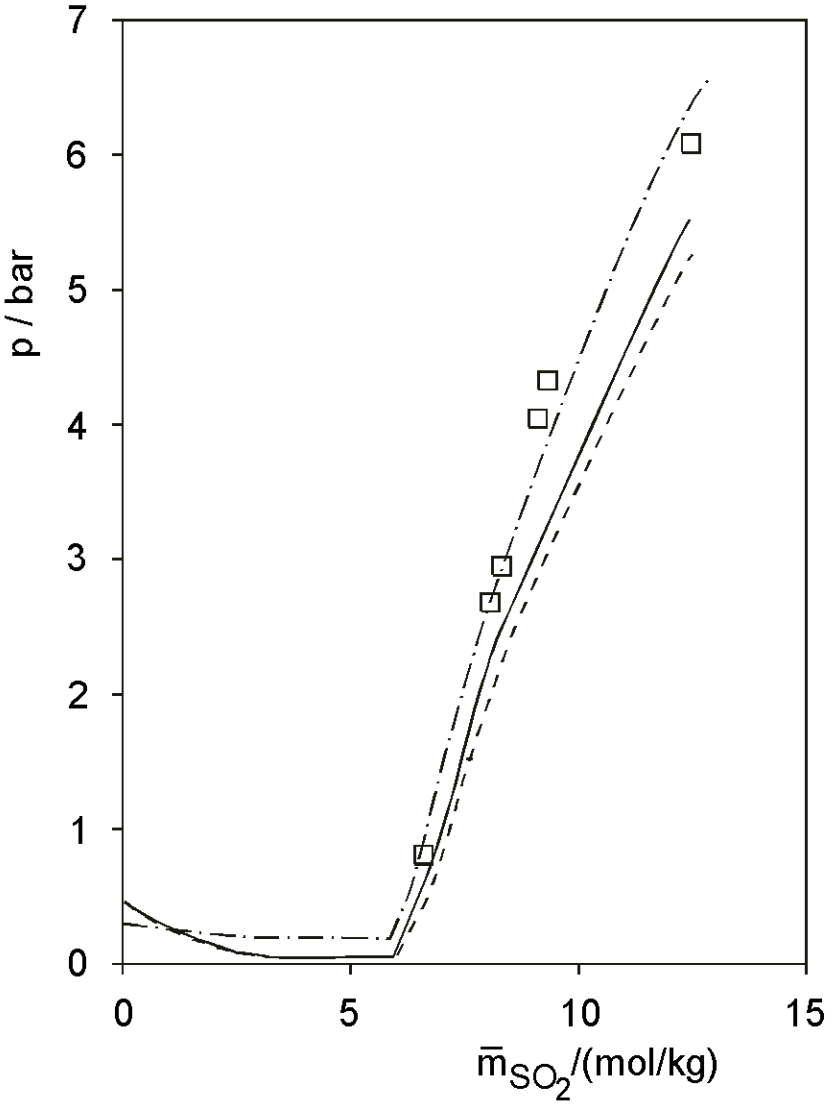


Abbildung 10: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O bei 313 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg, $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg

□ : Messwerte

– – – – : Vorhersage (Parameter von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33])

——— : Vorhersage (vorliegende Arbeit)

– · – · – : salzfrei

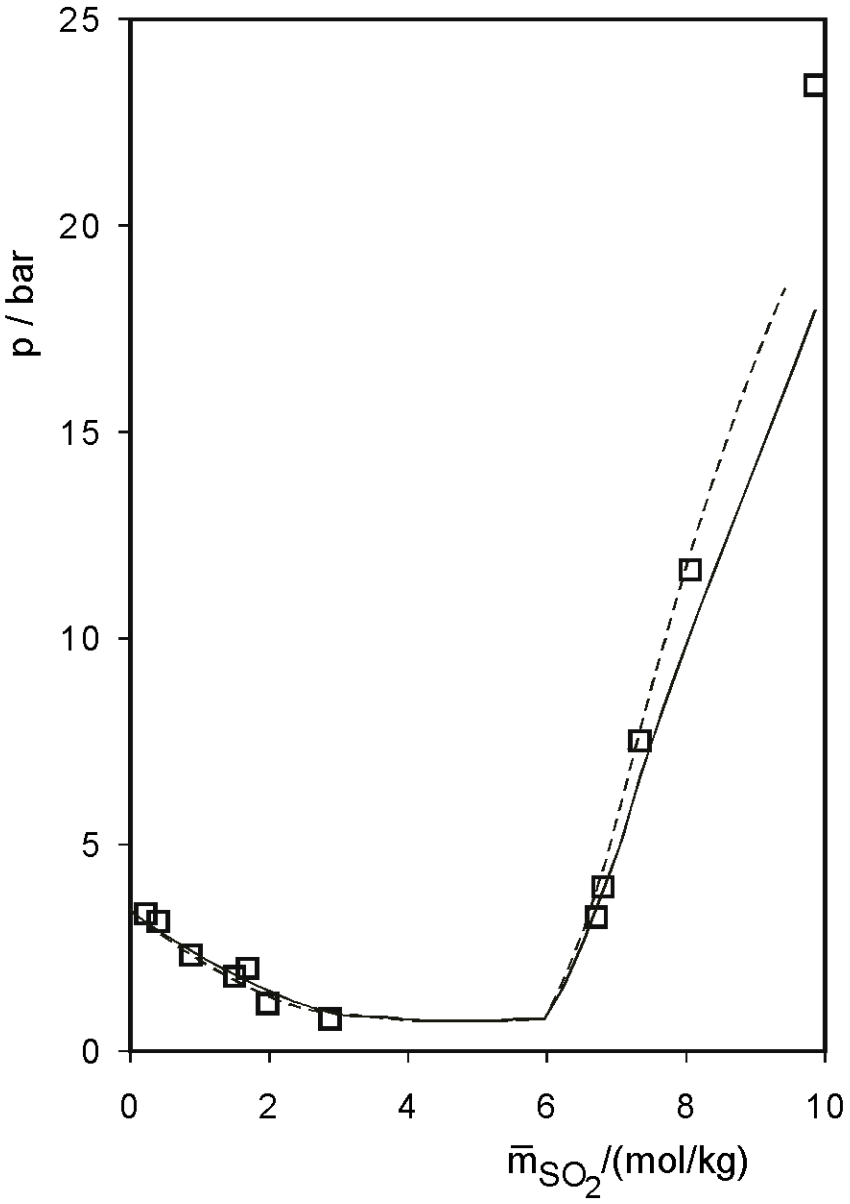


Abbildung 11: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O bei 373 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg, $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg

□ : Messwerte

– – – –: Vorhersage (Parameter von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33])

———: Vorhersage (vorliegende Arbeit)

– · – · –: salzfrei

5.2 System: Schwefeldioxid-Ammoniak-Natriumsulfat-Wasser

Es wurden experimentelle Untersuchungen zur simultanen Löslichkeit von Schwefeldioxid und Ammoniak in einer Natriumsulfatlösung bei 313, 353 und 373 K durchgeführt. Dabei betrug die pauschale Salzmolalität ca. 1 mol/kg, die pauschale Ammoniakmolalität ca. 6 mol/kg. Die maximale Schwefeldioxidmolalität betrug ca. 9 mol/kg. Die Messwerte sind im Anhang in der Tabelle B.8 zusammengestellt. In den Abbildungen 12 und 13 ist der Druck über der pauschalen Schwefeldioxidmolalität bei 313 K bzw. 373 K aufgetragen.

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, ist bei Zugabe von Schwefeldioxid zur ammoniakalischen Salzlösung der typische Verlauf des Löslichkeitsdrucks eines sauren Gases in einer basischen Lösung erkennbar. Durch Zugabe des Salzes wurden gegenüber den Drücken über der salzfreien Lösung höhere Löslichkeitsdrücke ermittelt, d. h. es tritt bei Salzzugabe der bereits in Kapitel 4.1 beschriebene Aussalzeffekt auf.

In den Abbildungen 12 und 13 sind die experimentellen Ergebnisse mit Rechenwerten verglichen. Auf diesen Vergleich wird im Kapitel 8.6 näher eingegangen.

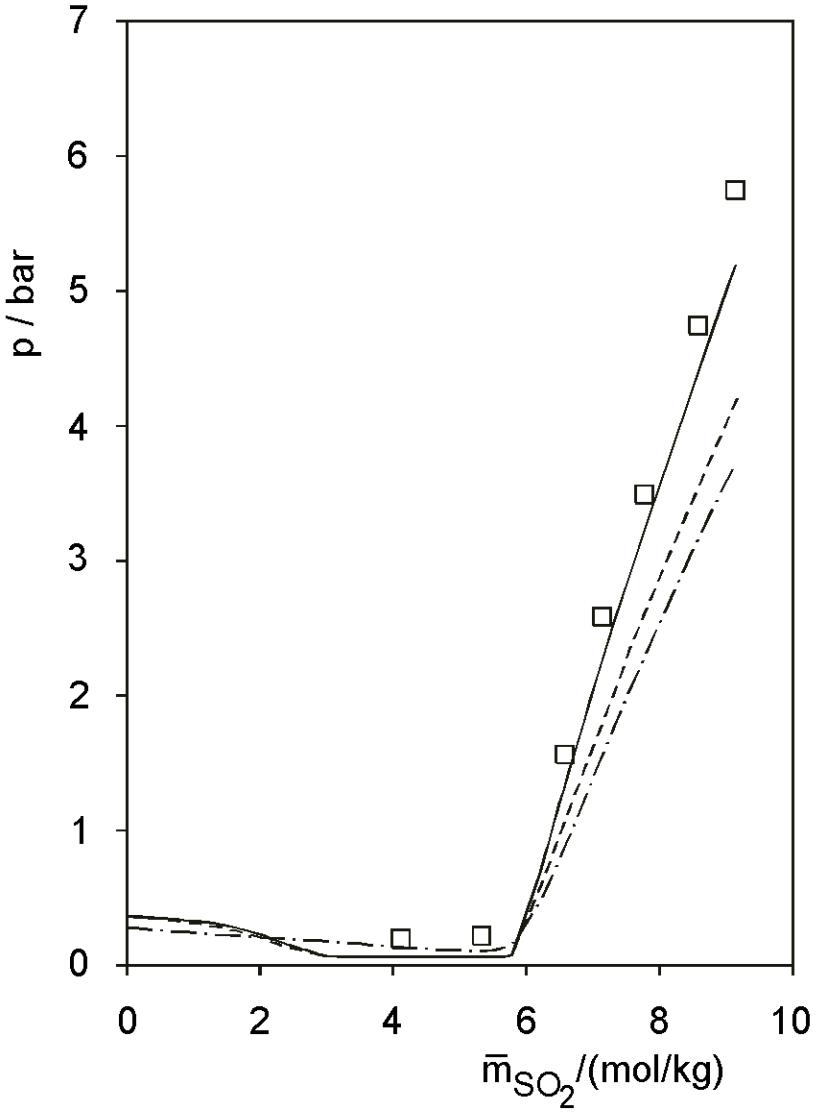


Abbildung 12: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-Na_2SO_4-H_2O bei 313 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg, $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg

□ : Messwerte

– – – –: Vorhersage (Parameter von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33])

———: Vorhersage (vorliegende Arbeit)

– · – · – : salzfrei

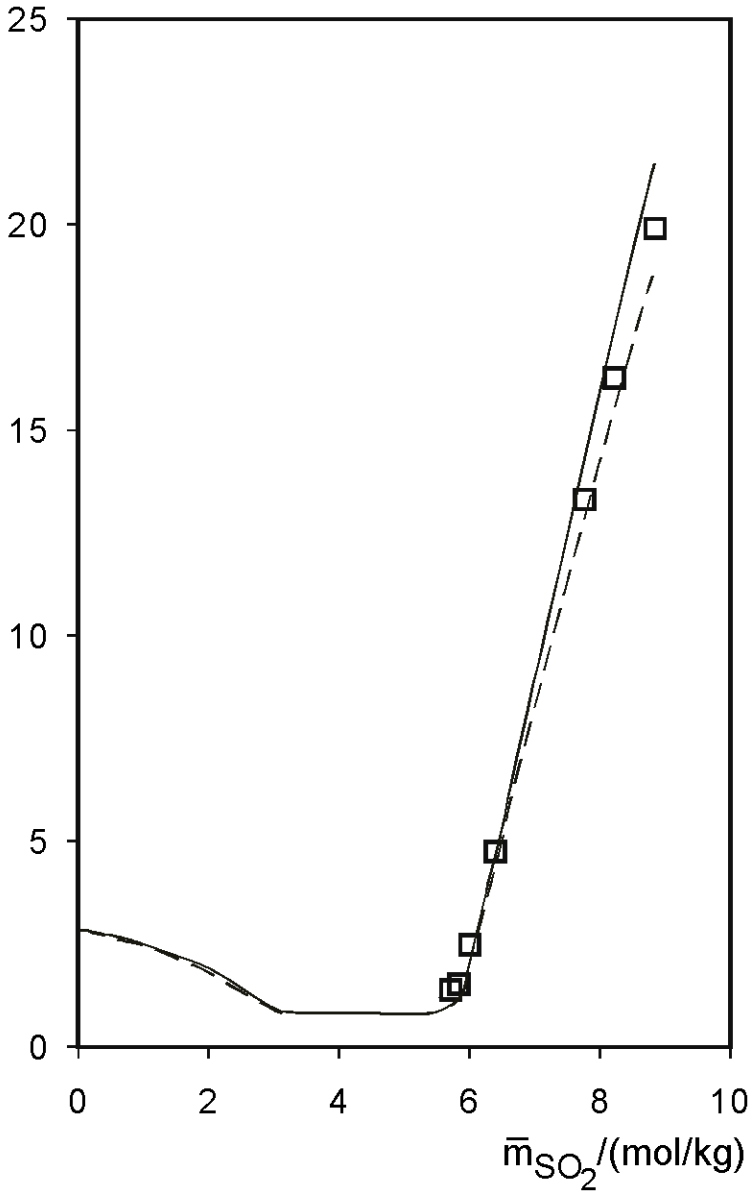


Abbildung 13: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-Na_2SO_4-H_2O bei 373 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg, $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg

□ : Messwerte

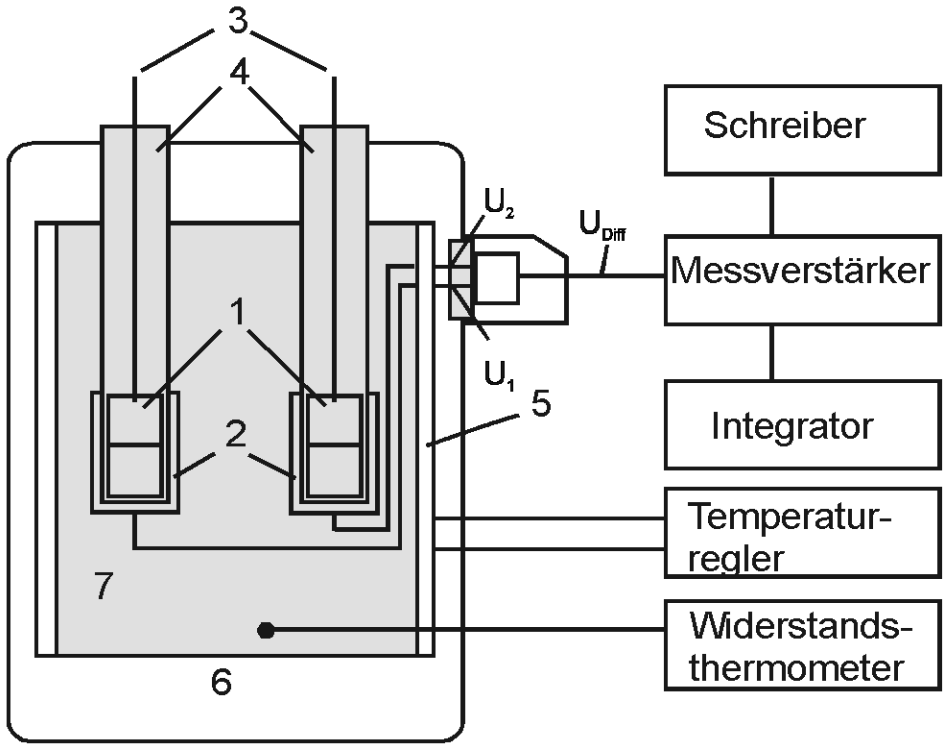
– – – –: Vorhersage (Parameter von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33])

———: Vorhersage (vorliegende Arbeit)

6 Kalorimetrische Untersuchungen zur Bestimmung von Verdünnungsenthalpien wässriger Lösungen

6.1 Versuchsapparatur

Die experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung von Enthalpieänderungen beim Verdünnen bzw. Vermischen zweier wässriger Phasen wurden mit einem Wärmeflusskalorimeter nach Calvet, vom Typ MS 70 der Firma Setaram (Lyon, Frankreich) durchgeführt. Die Abbildung 14 zeigt eine schematische Darstellung des Kalorimeters.



1: Mischzellen
2: Wärmeflussdetektoren
3: Pressostatisierung
4: Schächte
5: Heizung
6: Isolierung
7: Kalorimeterblock

Abbildung 14: Schema des Wärmeflusskalorimeters (vgl. Weyrich [40])

Das Kalorimeter besteht aus einem aus Kupfer gefertigten, thermostatisierten Kalorimeterblock mit zwei Schächten, an deren unteren Enden jeweils eine Aufnahmevorrichtung (Glasgefäß) für eine Messzelle angebracht ist. Jede Aufnahmevorrichtung ist über Wärmeflussdetektoren mit dem Kalorimeterblock in Kontakt. Die Detektoren selbst bestehen aus ca. 1300 in Reihe geschalteten Thermoelementen. Die Vergleichsstellen der Thermoelemente sind mit dem aus Kupfer gefertigten Kalorimeterblock (7) verbunden. Der Kalorimeterblock ist zur Umgebung isoliert. Er wird elektrisch beheizt (5). Seine Temperatur wird von einem PID-Regler (RT 3000, Fa. Setaram, Lyon, Frankreich) konstant gehalten. Die Temperatur im Kalorimeterblock wird mit einem Pt-100 Widerstandsthermometer in Vierleiterschaltung gemessen und mit einer Messbrücke (Typ F26, AΣL, Milton-Keynes, England) bestimmt. Bei einem Experiment zur Bestimmung der Wärmetönungen beim Vermischen zweier Lösungen wird das Kalorimeter mit zwei Mischzellen bestückt. Während des Experimentes dient eine Zelle zum Vermischen, die andere Zelle als Referenzzelle. Die Mischzellen sind baugleich und wurden vor Versuchsbeginn auf identische Weise befüllt. Auf den Aufbau der Zellen sowie auf die Befüllweise wird in den Abschnitten 6.2 und 6.3 näher eingegangen.

In einer Mischzelle werden die zu vermischenden Lösungen durch eine dünne Teflonfolie getrennt. Nach dem Durchtrennen der Folie beginnt das Vermischen.

Das Vermischen zweier unterschiedlich zusammengesetzter Flüssigkeiten bewirkt in der Regel einen kalorischen Effekt. Dabei ändert sich in der Versuchszelle die Temperatur. Die Temperaturänderung führt zu einem Wärmestrom zwischen Zelle und Kalorimeter. Der Wärmestrom bewirkt eine Thermospannung zwischen den Wärmeflussdetektoren der beiden Zellen. Die Spannung ist proportional der Temperaturdifferenz zwischen der Mischungszelle und dem Kalorimeterblock. Die Temperaturdifferenz ist dem fließenden Wärmestrom proportional.

$$U_{th}(\tau) \sim \Delta T(\tau) \sim \overset{\circ}{Q}(\tau) \qquad (34)$$

Durch die Verwendung einer Referenzzelle wird der Einfluss geringer zeitlicher Änderungen der Temperatur des Kalorimeterblocks auf die Messergebnisse weitgehend eliminiert. Durch eine Integration der Thermospannung über der Versuchs-

zeit erhält man eine Größe, die der während der Versuchszeit übertragenen Wärme proportional ist. Die Proportionalitätskonstante wird in Kalibrierversuchen ermittelt.

Die Differenz der Thermospannungen wird um den Faktor Tausend verstärkt und an ein Voltmeter (Typ: NV 724 N, Setaram, Lyon, Frankreich) weitergegeben. Das Signal des Voltmeters wird mit einem Schreiber (Typ: BD41, Firma Kipp&Zonen, Solingen, Deutschland) aufgezeichnet und von einem Integrator (Typ: ITC, Firma Setaram, Lyon, Frankreich) über der Zeit integriert. Der vom Integrator angegebene Zahlenwert ist direkt proportional der übertragenen Wärme.

$$Q = k \cdot F \tag{35}$$

Die Abbildung 15 zeigt ein Beispiel für den Verlauf der Differenzspannung zwischen den Zellen während einer Messung.

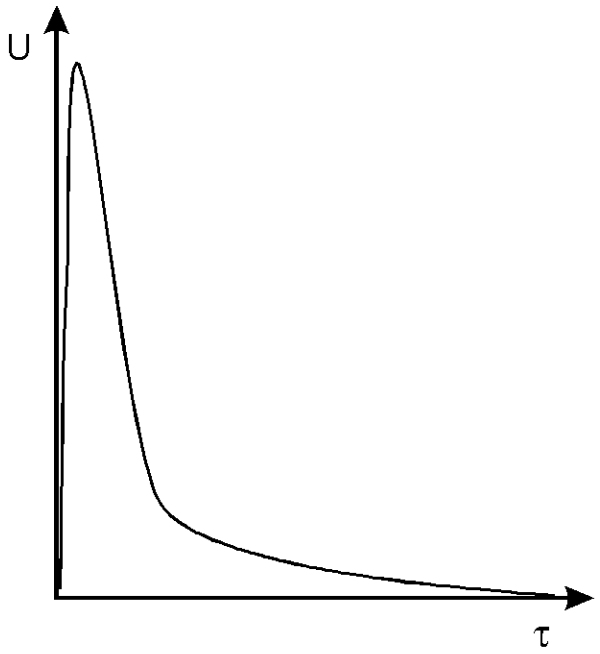


Abbildung 15: Typischer Verlauf der Spannungsdifferenz über der Zeit in einem kalorimetrischen Experiment

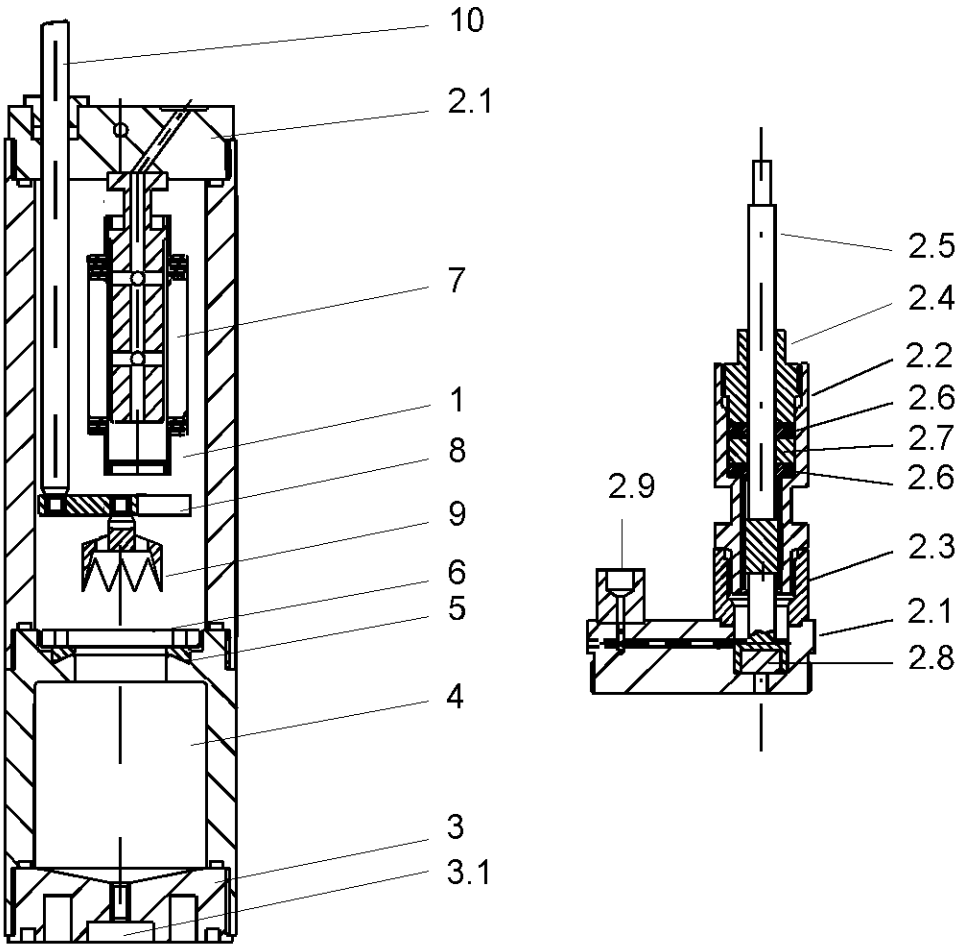
In Kalibriermessungen wird ein in die Zelle eingebrachter Widerstand an eine Konstantstromquelle angeschlossen. Aus der Heizzeit, der Stromstärke und dem Spannungsabfall am Widerstand wird die Heizwärme berechnet.

6.2 Versuchszellen

Für die experimentellen Untersuchungen wurden die von Hasse [13] entwickelten und von Weyrich [40] modifizierten Versuchszellen verwendet. Die Abbildung 16 zeigt einen Schnitt durch die Zellen und durch das Befüllsystem im Deckel der Zelle. In einer Mischzelle befinden sich zwei Kammern (1) und (4), die durch eine Teflonmembran (Dicke: 0.1 mm) voneinander getrennt sind. Die Membran wird mit einem Klemmring (5) und einer Spannmutter (6) gespannt. Die untere Kammer wird mit einer Injektionsspritze durch die Schraubenöffnung (3.1) im unteren Deckel (3) befüllt. Die obere Kammer ist mit mehreren Einbauten versehen. Innerhalb des Zelleninnenraums befindet sich ein metallischer Faltenbalg (7) (Typ: Hydra BM 312110, Witzenmann, Pforzheim). Außerdem ist noch ein Stanzwerkzeug (9) eingebaut, das von außerhalb der Zelle über einen Stab (10) und einen Führungsring (8) auf und ab bewegt werden kann. Der Zellendeckel ist mit Anschlüssen zum Befüllen der oberen Kammer und einem Absperrventil (2.1 bis 2.9) sowie einem Druckluftanschluss für den Faltenbalg versehen.

Um Gasblasen in den Mischzellen zu vermeiden, muss der Druck innerhalb der Zelle stets größer als der Dampfdruck der eingefüllten Lösung sein. Deshalb wird der Faltenbalg mit Druckluft bzw. mit Stickstoff auf einen Druck, der etwa 0.1 bis 0.2 MPa über dem Dampfdruck der Lösungen liegt, pressostatisiert. Mit Hilfe des Faltenbalgs werden auch Volumenänderungen beim Vermischen der Lösungen kompensiert. Auf die Befüllung der Zellen wird im Abschnitt 6.3 näher eingegangen.

Um den Mischungsvorgang zwischen den Flüssigkeiten in den beiden Kammern einer Zelle einzuleiten, wird mit Hilfe des Stanzwerkzeugs die Teflonmembran zerschnitten. Die damit eingebrachte Energie ($\approx$ 0.2 bis $\approx$ 1 J) wird nach dem Versuch in einem „Nachversuch“ ermittelt. Der Mischungsvorgang in der Zelle läuft aufgrund unterschiedlicher Dichten und Diffusion von selbst ab. Um ihn zu beschleunigen, bzw. um eine vollständige Vermischung zu erreichen, wird das Kalorimeter um seine horizontale Achse geschwenkt.



1: obere Kammer
2.1: oberer Deckel
3: unterer Deckel
3.1: Schraubenöffnung
4: untere Kammer
5: Klemmring
6: Spannmutter
7: Faltenbalg
8: Führungsring
9: Stanzwerkzeug
10: Stab

2.1: oberer Deckel
2.2: Ventilschaft
2.3: Ventilkörper
2.4: Mutter
2.5: Spindel
2.6: Scheibe
2.7: Packung
2.8: Dichtung
2.9: Schweißanschluss

Abbildung 16: Aufbau der Versuchszellen (links) und Schnitt durch das Befüllsystem im Deckel der Zelle (rechts) (nach Weyrich [40])

6.3 Befülleinrichtungen

Die untere Kammer einer Zelle wird mit Hilfe einer Injektionsspritze befüllt. Die dazu verwendete Flüssigkeit ist (im Falle von salzfreien Systemen) bei Unterdruck destilliertes, entionisiertes Wasser bzw. (bei den übrigen Systemen) eine mit destilliertem Wasser hergestellte Salzlösung. Beim Befüllen können an der Innenwand Luftblasen haften. Um die Luftblasen zu entfernen, wird die Zelle auf den Kopf gestellt und durch leichtes Klopfen die Gasblasen gelöst. Die Gasblasen steigen dann - durch die konische Innenseite des Deckels unterstützt - an die Oberfläche. Somit ist ein vollständiges Befüllen der Zelle mit flüssiger Phase möglich. Die obere Kammer wird mit Hilfe einer Kolben-Zylinder-Einheit befüllt. Der Aufbau einer solchen Einheit ist in der Abbildung 5 dargestellt.

Die Kolben-Zylinder-Einheit besteht aus einem Hochdruckzylinder, der durch einen beweglichen Kolben in zwei Kammern geteilt wird. Die untere Kammer enthält die zum Befüllen einer Mischzelle einzusetzende Lösung, die obere Kammer wird mit Druckluft gefüllt.

Die untere Kammer der Kolben-Zylinder-Einheit wird zunächst evakuiert und dann mit zuvor entgastem, entionisiertem Wasser bzw. (bei Experimenten mit Salzlösung) mit einer aus solchem Wasser hergestellten Salzlösung befüllt. Dazu wird die Lösung aus einer Bürette über den zuvor evakuierten Anschluss (E) in die Kolben-Zylinder-Einheit geleitet. Die Masse der eingefüllten Flüssigkeit wird durch Wägung der Bürette bestimmt. Anschließend wird ein Wägekondensator an den Einfüllstutzen der Kolben-Zylinder-Einheit angeschlossen. Danach wird die Kapillarleitung zwischen Wägekondensator und unterer Kammer evakuiert und das Gas in die Kolben-Zylinder-Einheit eingefüllt. Die Menge des eingefüllten Gases wird permanent durch eine Waage angezeigt. Nach dem Befüllen wird das in den Zuleitungen vorhandene Gas in den Wägekondensator zurückkondensiert und aus der Differenz der Massen des Wägekondensators vor und nach dem Befüllen die eingefüllte Gasmenge ermittelt. Anschließend wird der Druck in der oberen Kammer soweit erhöht, dass sich das in die untere Kammer eingefüllte Gas in der darunterliegenden Flüssigkeit vollständig löst. Der Kolben, der beide Kammern trennt, enthält zwei Dichtungen. Zwischen den Dichtungen wird durch Absaugung ein Unterdruck erzeugt. Damit wird

einerseits die Funktion der Dichtungen gewährleistet und andererseits – mit Hilfe einer Kühlfalle zwischen Kolben und Vakuumpumpe - die Funktion der Dichtungen überprüft.

Zum Befüllen einer Mischzelle wird die zuvor evakuierte obere Kammer einer Mischzelle an die untere Kammer der Kolben-Zylinder-Einheit angeschlossen. Die untere Kammer der Mischzelle ist dabei schon gefüllt. Nach Befüllen der Mischzelle wird der Faltenbalg mit einem Druck beaufschlagt, der etwa 0.05 MPa über dem Druck in der Kolben-Zylinder-Einheit liegt und somit ein Teil der Flüssigkeit zurückgedrückt. Der Faltenbalg wird dabei entspannt und ein kleiner Teil der Flüssigkeit aus der Mischzelle gedrückt. Somit ist auch eine blasenfreie Befüllung der oberen Kammer der Mischzelle gewährleistet. Die in die obere Kammer der Mischzelle eingefüllte Menge der Lösung wird durch Wägung der Mischzelle bestimmt.

6.4 Bestimmung der Enthalpieänderung aus der übertragenen Wärme

Bei den experimentellen Untersuchungen wird eine Wärme gemessen. Die Enthalpieänderung beim isothermen, isobaren Verdünnen/Vermischen muss aus dieser Wärme bestimmt werden. Für den Vermischungsvorgang liefert der 1. Hauptsatz der Thermodynamik die Änderungen an der in eine Mischzelle eingefüllten Substanz. Dazu muss die detektierte Wärme um die Arbeit des Faltenbalgs beim Durchstoß der Membran korrigiert werden. Der Faltenbalg wird als ein mit einer Feder verspannter, reibungsfrei beweglicher Kolben angenähert.

$$Q_{12} + W_{i,12} = \Delta U_{12} = \Delta H_{12} - \int_1^2 pdV - \int_1^2 Vdp \tag{36}$$

Nimmt man an, dass die Änderung (nahezu) reversibel erfolgt, so erhält man für die Arbeit $W_{i,12}$:

$$W_{i,12} = -\int_1^2 pdV \tag{37}$$

und

$$\Delta H_{12} = Q_{12} + \int_1^2 Vdp \tag{38}$$

Bei der Auswertung des Integrals auf der rechten Seite der Gleichung (38) wird berücksichtigt, dass wegen der Änderung des Volumens beim Vermischen sich auch der Spannungszustand des Faltenbalges und damit der Druck, unter dem die Lösung in der Mischzelle steht, (geringfügig) verändert.
Der Faltenbalg wird als Feder betrachtet.

$$K = k \cdot (x - x_0) \tag{39}$$

Daraus folgt, dass der Druck in einer Mischzelle der Ausdehnung des Faltenbalgs proportional ist.

$$dp = -\frac{k}{A_B} \cdot dx \tag{40}$$

Das Volumen des Faltenbalgs hängt linear von der Ausdehnung aus dem Ruhezustand ab.
Damit erhält man für das Zellenvolumen $V = V_1 + A_B \cdot (x - x_1)$ (41)

$$V_B = V_{B,0} - A_B \cdot (x - x_0) \tag{42}$$

Damit erhält man:

$$\int_1^2 V dp = \int_1^2 [V_1 + A_B \cdot (x - x_1)] \left[\frac{-k}{A_B}\right] dx = -\frac{k}{A_B} \cdot V_1 \cdot (x_2 - x_1) + \frac{1}{2} \cdot k \cdot (x_2 - x_1)^2 \tag{43}$$

$$\int_1^2 V dp = \frac{V_1 \cdot k}{A_B} \cdot \left[\frac{V_2 - V_1}{A_B}\right] + \frac{1}{2} \cdot k \cdot \left(\frac{V_2 - V_1}{A_B}\right)^2 \tag{44}$$

Die Volumina V_1 und V_2 vor und nach dem Ausgleichsvorgang werden aus den Füllmengen $m^{(o)}$ und $m^{(u)}$ in der oberen bzw. unteren Kammer und den Dichten der flüssigen Mischungen vor ($\rho^{(o)}$ und $\rho^{(u)}$) und nach dem Mischen ($\rho^{(2)}$) berechnet.

$$\int_1^2 Vdp = \frac{k}{A_B^2} \cdot \left\{ \left(\frac{m^{(o)}}{\rho^{(o)}} + \frac{m^{(u)}}{\rho^{(u)}} \right) \cdot \left(\frac{m^{(o)} + m^{(u)}}{\rho^{(2)}} - \frac{m^{(o)}}{\rho^{(o)}} - \frac{m^{(u)}}{\rho^{(u)}} \right) + 0.5 \cdot \left(\frac{m^{(o)} + m^{(u)}}{\rho^{(2)}} - \frac{m^{(o)}}{\rho^{(o)}} - \frac{m^{(u)}}{\rho^{(u)}} \right)^2 \right\} \quad (45)$$

Diese Dichten sind entweder aus der Literatur bekannt oder sie wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell (mit einem nach der Biegeschwingermethode arbeitenden Messgerät Typ 602 der Firma Paar (Paar Physica, Stuttgart) bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse dieser Dichtemessungen sind im Anhang A.1 zusammengestellt.

6.5 Messunsicherheiten

Die Unsicherheiten der Messergebnisse resultieren aus den Unsicherheiten der bei der kalorimetrischen Messung bestimmten Messgrößen und den Unsicherheiten bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Ausgangslösung.

Die Temperatur wird mit einem Pt-100 Widerstandsthermometer in Vierleiterschaltung in Verbindung mit einer Widerstandsmessbrücke (F26, AΣL, Milton-Keynes, England) mit einer Genauigkeit besser als ± 0.1 K gemessen.

Die in die Mischzelle eingefüllte Flüssigkeitsmenge wird durch Differenzwägung der Zellen jeweils vor und nach Befüllen der jeweiligen Kammern gravimetrisch bestimmt. Dazu wird eine elektronische Waage (Mettler, Gießen, Typ 1200) mit einer Genauigkeit von 0.008 g / Differenzwägung verwendet.

Die Zusammensetzung der Versuchslösungen wird ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Die relative Unsicherheit in der Menge eines der gelösten Gase (Schwefeldioxid bzw. Ammoniak) ist kleiner als 0.5 %, diejenige in der Konzentration (Molalität) eines gelösten Salzes kleiner als 0.15 %.

Weyrich [40] hat bereits früher auf den vergleichsweise geringen Einfluss dieser Fehler auf die Bestimmung der Enthalpieänderung hingewiesen. Einen erheblich größeren Einfluss hat die Unsicherheit bei der Bestimmung der Arbeit zum Durchstoßen der Membran. Die Reproduzierbarkeit lag bei den experimentellen Untersuchungen mit Schwefeldioxid meistens im Bereich von ± 1 J. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Enthalpieänderung durch die Volumenausdehnungsarbeit des Faltenbalgs und die Arbeit bei der Durchtrennung der Membran wird zu maximal 1.1 J abgeschätzt.

6.6 Bestimmung der Verdünnungsenthalpie

Die Enthalpieänderung beim Vermischen ist die Differenz zwischen der Enthalpie der Mischung und den Enthalpien der unvermischten Flüssigkeiten.

$$\Delta H = \sum_i n_{i,liq}^{(2)} \cdot h_{i,liq}^{(2)} - \sum_i n_{i,liq}^{(o)} \cdot_{i,liq}^{(o)} - \sum_i n_{i,liq}^{(u)} \cdot h_{i,liq}^{(u)} \tag{46}$$

Die Menge der Substanzen Schwefeldioxid, Ammoniak, Salz und Wasser nach dem Vermischen entspricht der Menge dieser Substanzen in den zu vermischenden Ausgangslösungen.

$$\overline{n_i^{(2)}} = \overline{n_i^{(o)}} + \overline{n_i^{(u)}} \tag{47}$$

Die tatsächliche Molzahl einer Spezies in der Lösung nach Vermischung (d. h. die Speziesverteilung) erhält man aus der tatsächlichen Molzahl dieser Spezies in den beiden Kammern vor dem Vermischen ($n_{i,liq}^{(o)}$ und $n_{i,liq}^{(u)}$) unter Berücksichtigung der Änderung des Umsatzes $\xi_R^{(j)}$ der beteiligten chemischen Reaktionen j zu

$$n_{i,liq}^{(2)} = n_{i,liq}^{(o)} + n_{i,liq}^{(u)} + \sum_R \nu_{i,R} \cdot \left(\xi_R^{(2)} - \xi_R^{(o)} - \xi_R^{(u)} \right) \tag{48}$$

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen befand sich in der unteren Kammer einer Mischzelle vor dem Versuch entweder Wasser oder eine Salzlösung. Da die Salze vollständig dissoziiert sind, treten in der unteren Kammer keine chemischen Reaktionen auf, es gilt: $\xi_R^{(u)} = 0$.

Die Gesamtbilanz der Enthalpieänderung beim Vermischen lautet damit:

$$\Delta H = \sum_i n_{i,liq}^{(o)} \cdot \left(h_{i,liq}^{(2)} - h_{i,liq}^{(o)} \right) + \sum_i n_{i,liq}^{(u)} \cdot \left(h_{i,liq}^{(2)} - h_{i,liq}^{(u)} \right) + \sum_R \left(\xi_R^{(2)} - \xi_R^{(o)} \right) \cdot \sum_i \nu_{i,R} \cdot h_{i,liq}^{(1)} \tag{49}$$

Spaltet man die partielle molare Enthalpie einer Komponente in einen Betrag aus dem Referenzzustand und einen Exzessbetrag, so erhält man

$$\Delta H = \sum_i n_{i,liq}^{(o)} \cdot \left(h_{i,liq}^{E}(T, m_j^{(2)}) - h_{i,liq}^{E}(T, m_j^{(o)}) \right) \qquad (50)$$
$$+ \sum_i n_{i,liq}^{(u)} \cdot \left(h_{i,liq}^{E}(T, m_j^{(2)}) - h_{i,liq}^{E}(T, m_j^{(u)}) \right)$$
$$+ \sum_R \underbrace{\left(\xi_R^{(2)} - \xi_R^{(0)} \right)}_{\Delta\xi_R} \sum_i \nu_{i,R} \cdot \left(h_{i,liq}^{Ref} + h_{i,liq}^{E(2)} \right)$$

mit $\Delta\xi_R = \xi_R^{(2)} - \xi_R^{(0)}$ und $\Delta_R h_{liq}^{Ref} = \sum \nu_{i,R} \cdot h_{i,liq}^{Ref}$ folgt bei der Deutung der 3. Zeile von Gleichung (50)

$$\sum_R \Delta\xi_R \underbrace{\sum_i \nu_{i,R} \cdot h_{i,liq}^{Ref}}_{\Delta_R h_{liq}^{Ref}} + \sum_R \Delta\xi_R \left(\sum \nu_{i,R} \cdot h_{i,liq}^{E(2)} \right) \qquad (51)$$

Die ersten beiden Zeilen der Gleichung (50) beschreiben die Enthalpieänderung aufgrund von realen Mischungseffekten (Abweichungen im Vergleich zur idealen Mischung). Die dritte Zeile beinhaltet den Anteil aus Verschiebungen im chemischen Gleichgewicht beim Vermischen.

7 Ergebnisse der Untersuchungen

7.1 Schwefeldioxid-Wasser

Die Untersuchungen am System Schwefeldioxid-Wasser wurden bei Temperaturen von 313 K und 353 K durchgeführt. Dabei war die obere Kammer der Mischzelle mit der schwefeldioxidhaltigen wässrigen Lösung gefüllt, die untere Kammer enthielt Wasser. Die Molalität $\bar{m}$ in der wässrigen Ausgangslösung wurde bei 313 K zwischen 1 mol/kg und 3.5 mol/kg variiert. Bei 353 K wurde der Bereich auf 5 mol/kg erweitert.

In einem typischen Experiment betrug die Masse der Flüssigkeit in der oberen Kammer ca. 27.4 g, diejenige in der unteren Kammer ca 16.1 g. Die Wärmetönung war stets negativ (d. h. der Mischvorgang verläuft exotherm) und betrug zwischen –11.5 J und –95.2 J.

Die experimentellen Ergebnisse sind im Anhang B in der Tabelle B.9 zusammengestellt. In der Abbildung 17 ist die Enthalpieänderung beim Verdünnen von ca. 28 g einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxid ($m^{(o)}_{SO2} \cong 3.5$ molal) und ca. 16 g Wasser bei etwa 40 °C als Funktion der Molalität von Schwefeldioxid ($m^{(o)}_{SO2}$) aufgetragen. Der Betrag der Enthalpieänderung nimmt mit steigender SO_2-Konzentration nahezu linear zu.

Eine Temperaturerhöhung vermindert den Betrag der Enthalpieänderung. So beträgt z. B. bei einer Ausgangsmolalität von ungefähr 3.5 mol/kg die Enthalpieänderung bei 313 K ca. –80 J, bei 353 K ca. –50 J. Die Abbildung 17 zeigt auch einen Vergleich mit Rechenwerten eines Modells von Rumpf [27]. Das Modell liefert eine qualitativ richtige Vorhersage, die quantitativen (relativen) Abweichungen betragen jedoch bis zu 25 %.

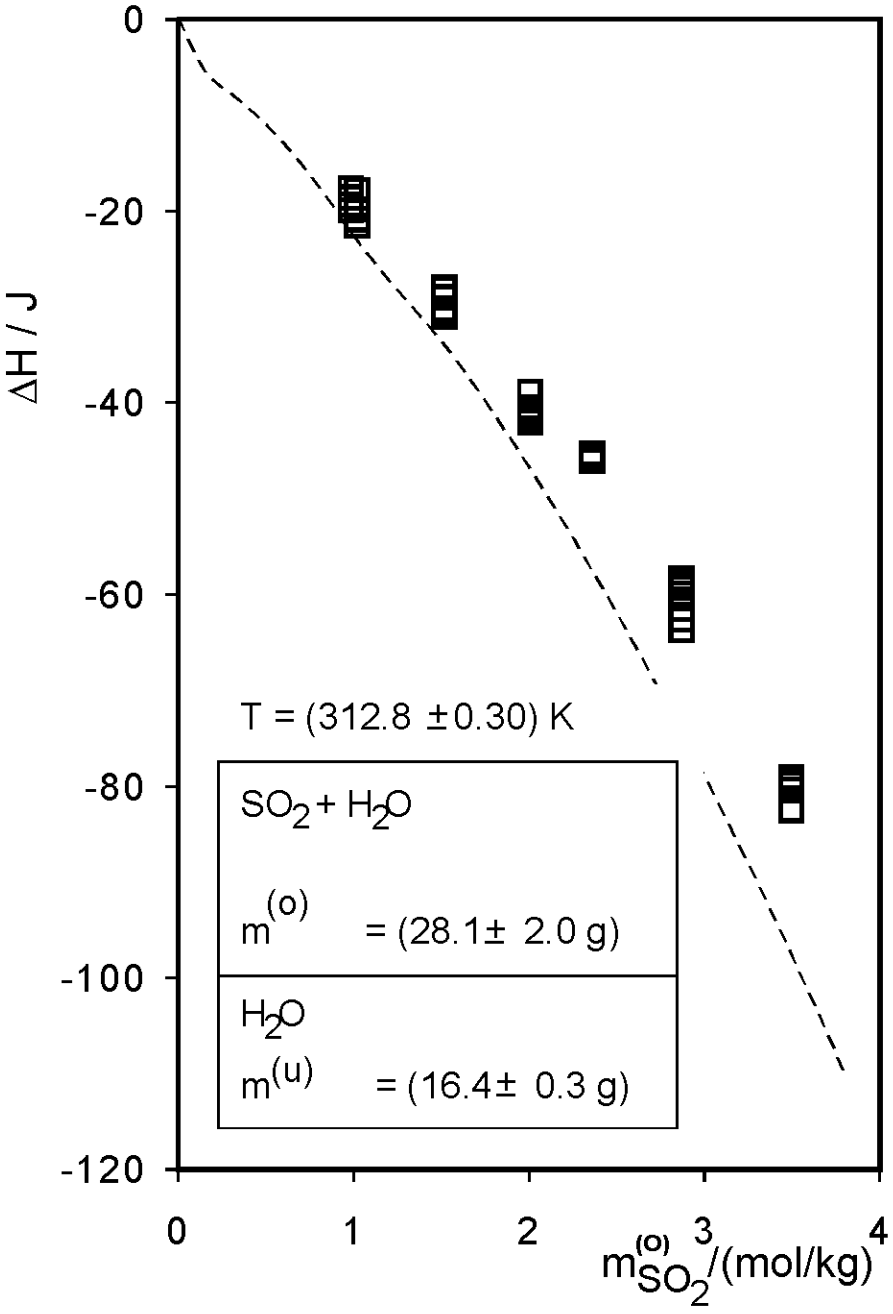


Abbildung 17: Mischungsenthalpie System SO_2-H_2O bei 313 K:

□ : Messwerte

– – · : Vorhersage des Modells (Parameter von Rumpf [27])

7.2 Schwefeldioxid-Natriumsulfat-Wasser

Für das System Schwefeldioxid-Natriumsulfat-Wasser wurde experimentell die Enthalpieänderung beim Verdünnen bei 313 K und 353 K ermittelt. Dabei war die obere Kammer einer Mischzelle mit wässrigen Lösungen von Schwefeldioxid und Natriumsulfat, die untere Kammer mit der wässrigen Lösung von Natriumsulfat gefüllt. Die Molalität von Natriumsulfat war in beiden Kammern gleich, um Effekte, die allein aus einer Änderung der Konzentration von Natriumsulfat resultieren, zu vermeiden.

Durch Zugabe von Natriumsulfat wird die Wärmetönung in Richtung endothermes Verhalten verschoben. Bei vergleichsweise hohen Salzkonzentrationen mit vergleichsweise geringer Schwefeldioxidkonzentration ist diese Verschiebung so groß, dass ein Übergang von exothermem (salzfrei) zu endothermem Verhalten beobachtet wird. Durch die Zugabe von Natriumsulfat wird der Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung beim Vermischen deutlich verringert.

Die experimentellen Daten sind im Anhang B in der Tabelle B.10 zusammengestellt. In der Abbildung 18 sind für etwa 353 K einige typische Messergebnisse den Vorhersagen des zuvor erwähnten Modells (mit Parametern nach Rumpf [31]) gegenübergestellt. Das Modell sagt eine Verschiebung in Richtung „endotherme Effekte“ vorher. Jedoch wird der Salzeinfluss deutlich unterschätzt.

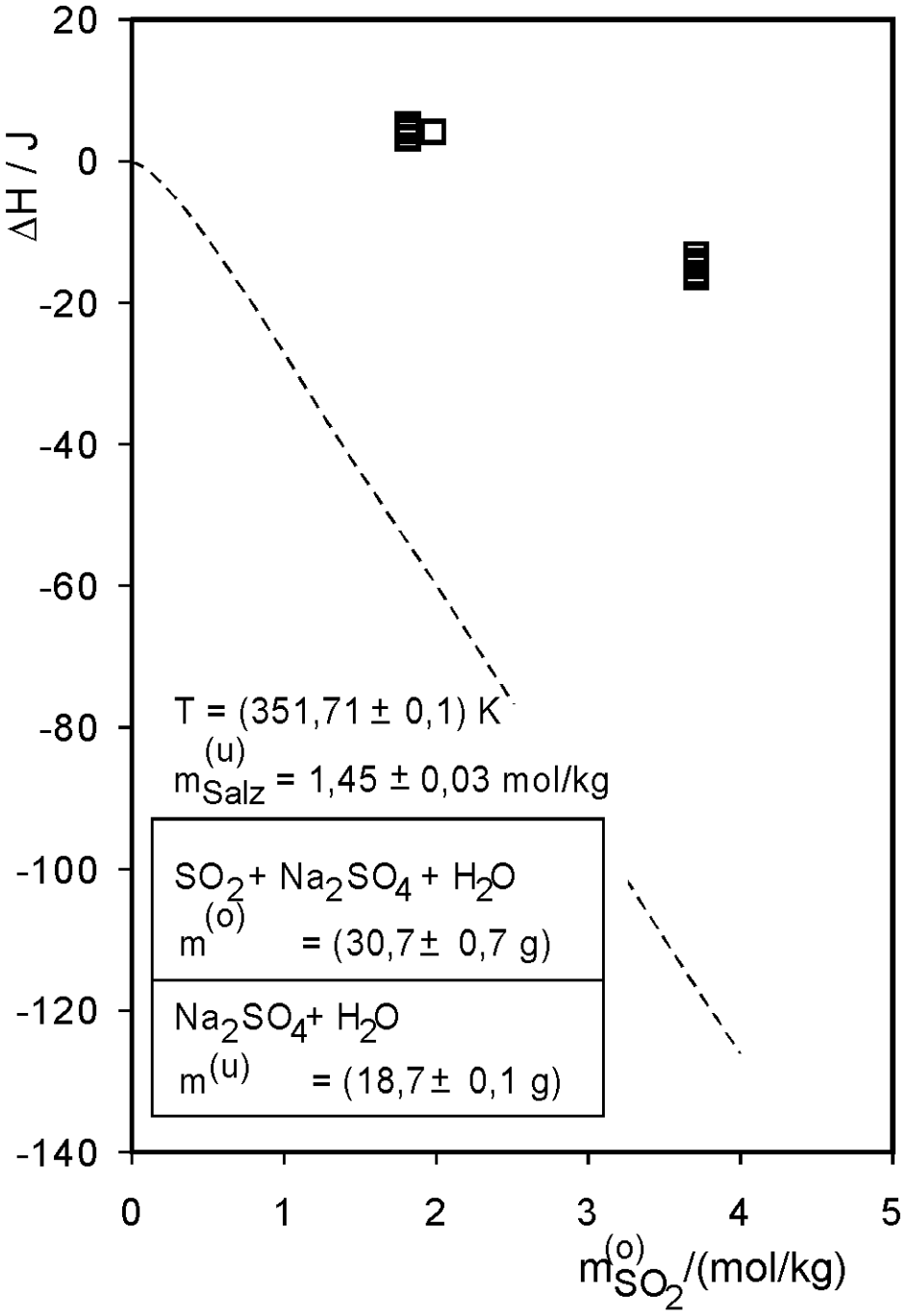


Abbildung 18: Mischungsenthalpie System SO_2-Na_2SO_4-H_2O bei ca. 353 K:

□ : Messwerte

– – · : Vorhersage des Modells (Parameter von Rumpf [31])

7.3 Schwefeldioxid-Ammoniumsulfat-Wasser

Für das System Schwefeldioxid-Ammoniumsulfat-Wasser wurden die Untersuchungen ebenfalls sowohl bei 313 K als auch bei 353 K durchgeführt. Ersetzt man Natriumsulfat durch Ammoniumsulfat, so wird die Wärmetönung beim Verdünnen einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxid und Ammoniumsulfat mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumsulfat (gleicher Salzmolalität) noch stärker in Richtung endothermer Effekte verschoben. Die Verschiebung nimmt mit steigender Salzkonzentration zu. Bei Verwendung einer ca. 1 molalen Salzlösung wird ein exothermes Mischungsverhalten, mit einer ca. 4 molalen Salzlösung jedoch ein stark endothermes Verhalten beobachtet.

In der Tabelle B.11 im Anhang B sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zusammengestellt.

Die Abbildung 19 zeigt einen typischen Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten, die wiederum auf dem zuvor erwähnten Modell (mit den von Rumpf [31] angegebenen Parametern) basieren. Das Modell sagt die Verschiebung in Richtung endothermes Verhalten richtig voraus, überschätzt jedoch diesen Effekt beträchtlich.

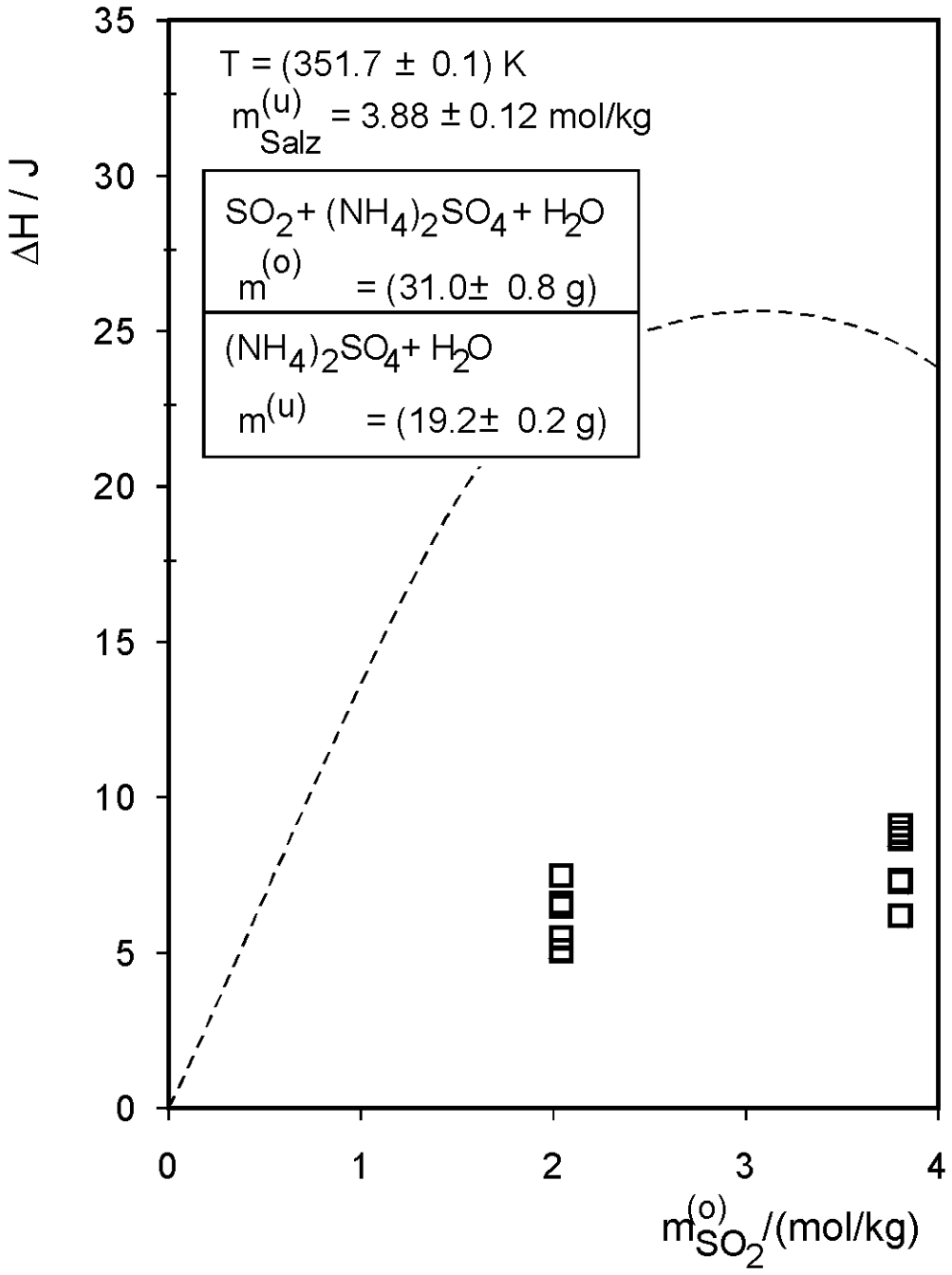


Abbildung 19: Mischungsenthalpie System SO_2–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O bei 353 K:

□ : Messwerte

– – : Vorhersage des Modells (Parameter von Rumpf [31])

7.4 Schwefeldioxid-Ammoniak-Wasser

Das kalorische Verhalten wässriger Lösungen, die neben Schwefeldioxid auch Ammoniak enthalten, wird im Gegensatz zu den bisher behandelten Lösungen durch chemische Reaktionen wesentlich beeinflusst. So müssen je nach Verhältnis von Ammoniak zu Schwefeldioxid drei verschiedene Bereiche unterschieden werden. Dies zeigt die Abbildung 20 an einem Beispiel für 313 K und $m_{NH_3}^{(o)}$ = 6 mol/kg. Wenn das molare Verhältnis Schwefeldioxid zu Ammoniak unter 0.5 beträgt, wird Schwefeldioxid nahezu vollständig in Form von SO_3^{2-}-Ionen gelöst. Ist das molare Verhältnis Schwefeldioxid zu Ammoniak größer als 0.5, ist Ammoniak nahezu vollständig zu NH_4^+-Ionen umgewandelt. Im Bereich m_{SO_2}/m_{NH_3} = 0.5 bis 1 wird SO_2 in Form von SO_3^{2-}- und HSO_3^--Ionen chemisch gelöst, ab m_{SO_2}/m_{NH_3} > 1 wird das zusätzlich vorliegende Schwefeldioxid nur noch physikalisch gelöst. In der Abbildung 20 ist die eventuelle Umwandlung von Bisulfit zu Pyrosulfit, die in weiterführenden Arbeiten untersucht wird (Ermatchkov [8]), nicht berücksichtigt.

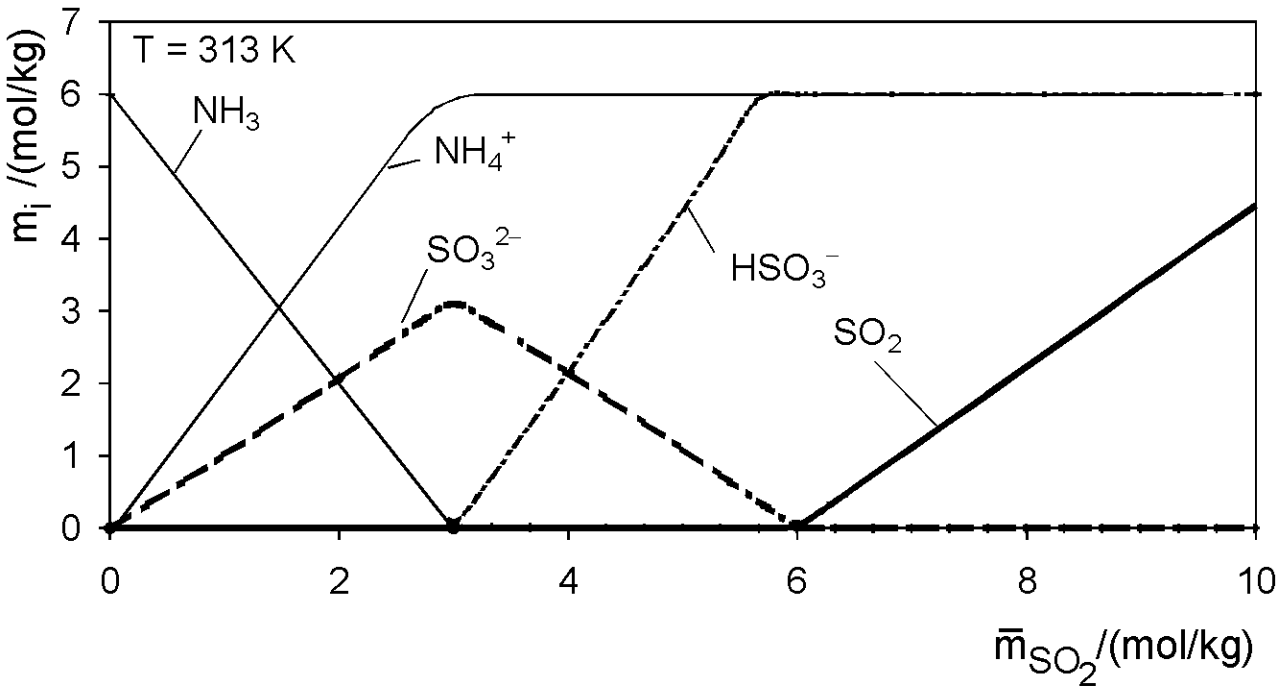


Abbildung 20: Speziesverteilung System SO_2-NH_3-H_2O bei 313 K

Für das System Schwefeldioxid-Ammoniak-Wasser wurden Verdünnungsenthalpien ebenfalls bei 313 K und 353 K experimentell bestimmt. Dabei wurde eine ammoniakalische wässrige Schwefeldioxidlösung mit Wasser verdünnt. Vor dem Verdünnen betrug die pauschale Ammoniakmolalität 3 bzw. 6 mol/kg, die pauschale Schwefeldioxidmolalität variierte zwischen 1 mol/kg und ca. 8 mol/kg bei 313 K bzw. zwischen 1 mol/kg und ca. 5 mol/kg bei 353 K. Die experimentellen Ergebnisse sind in Anhang B in der Tabelle B.12 zusammengestellt.

Bei einer Verdünnung einer wässrigen ammoniakalischen Lösung mit reinem Wasser beobachtet man ein exothermes Mischverhalten. Durch Zugabe von Schwefeldioxid zu diesen ammoniakalischen Lösungen wird die Enthalpieänderung in Richtung endothermes Verhalten verschoben. Bei allen durchgeführten Messreihen nahm diese Verschiebung mit steigender Konzentration an Schwefeldioxid soweit zu, dass schließlich bei fast allen Untersuchungen ein Wechsel von exothermem zu endothermem Mischungsverhalten beobachtet wurde. Das zuvor vorgestellte Modell mit der von Rumpf vorgenommenen Parametrierung liefert, wie die Abbildung 21 an einem typischen Beispiel zeigt, nur eine unbefriedigende Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse.

Die beobachteten Wärmetönungen werden wesentlich durch die Verschiebungen der chemischen Gleichgewichte bestimmt. Die Wechselwirkungen der auftretenden Spezies untereinander haben jedoch ebenfalls einen großen Einfluss auf die Enthalpieänderungen. Daher ist eine möglichst genaue Kenntnis der Speziesverteilung wichtig.

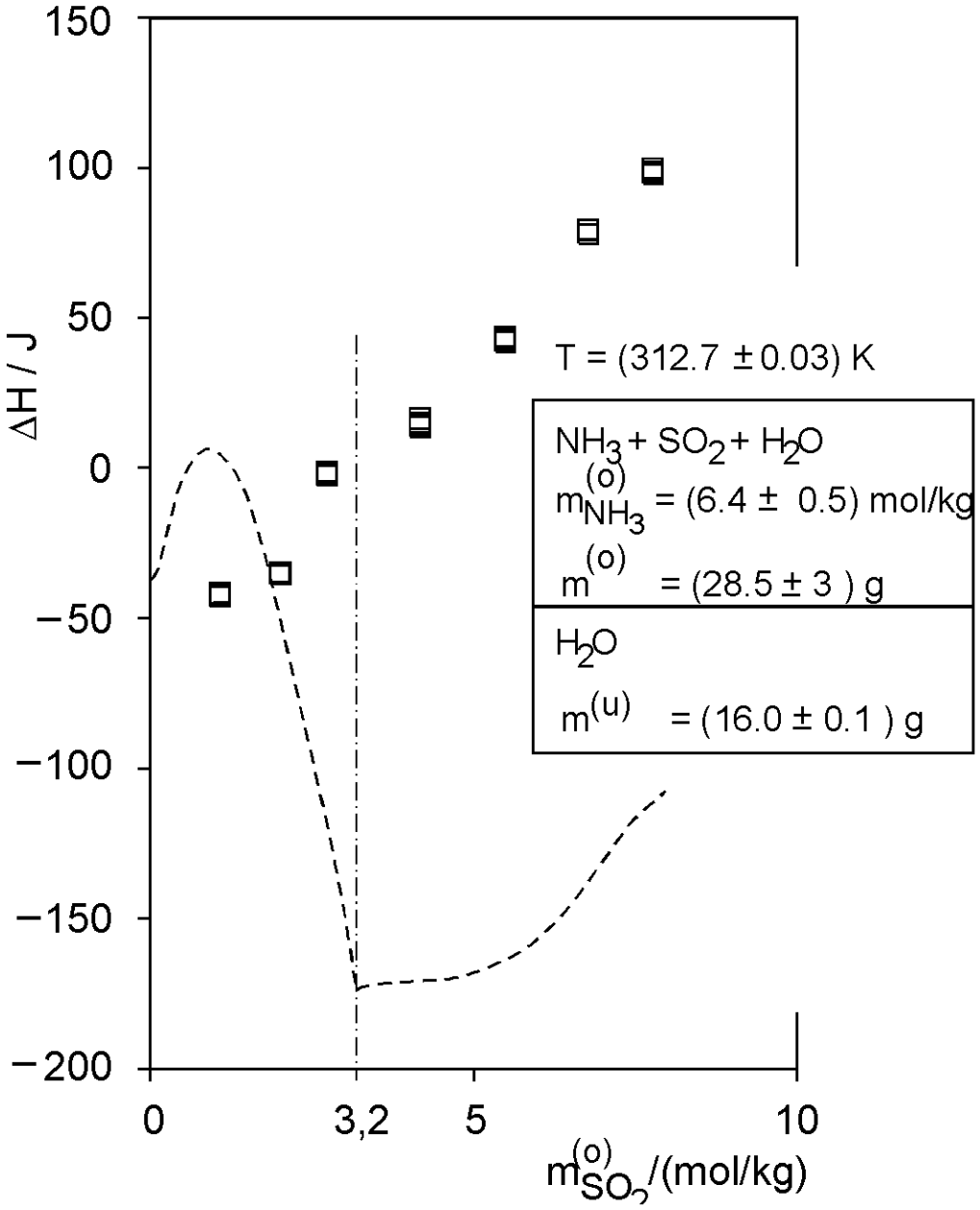


Abbildung 21: Mischungsenthalpie System SO_2-NH_3-H_2O bei 313 K:

□ : Messwerte

– – · : Vorhersage des Modells (Parameter von Rumpf [30])

7.5 Schwefeldioxid-Ammoniak-Natriumsulfat-Wasser und Schwefeldioxid-Ammoniak-Ammoniumsulfat-Wasser

In den kalorimetrischen Arbeiten wurden auch wässrige Lösungen aus Schwefeldioxid und Ammoniak, die gleichzeitig entweder Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat enthielten, mit den jeweiligen Salzlösungen verdünnt. Die Untersuchungen erfolgten bei 313 K und bei 353 K. Die Salzmolalitäten waren in den beiden zur Vermischung verwendeten Lösungen jeweils gleich groß. Sie betrugen etwa 1.0 und 1.3 molal (für Natriumsulfat) bzw. etwa 1.0 und zwischen 3 und 4 molal (für Ammoniumsulfat). Die Ammoniak- und Schwefeldioxidkonzentrationen in den wässrigen Ausgangslösungen lagen zwischen etwa 2.1 und 6.3 molal (für Ammoniak) bzw. zwischen 1.7 und 4.3 molal (für Schwefeldioxid), wobei das molare Verhältnis von Ammoniak zu Schwefeldioxid überwiegend größer, in wenigen Untersuchungen auch kleiner als eins betrug. Die experimentellen Ergebnisse sind in den Tabellen B.13 (für Ammoniumsulfat) und B.14 (für Natriumsulfat) im Anhang B zusammengestellt. Wegen der unterschiedlichen Salzkonzentrationen wird auf eine graphische Darstellung der Messergebnisse verzichtet. Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass der Salzeinfluss auf die Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen vergleichsweise gering ist. Eine detaillierte Diskussion erfolgt im Kapitel 8.6 im Zusammenhang mit dem Vergleich mit Vorhersagen des thermodynamischen Modells.

8 Modellierung

Die Modellierung der in der vorliegenden Arbeit interessierenden thermodynamischen Eigenschaften der wässrigen Lösungen geht vom G^E-Ansatz von Pitzer (vgl. Abschnitt 2.2) aus.

Die Eigenschaften der Gasphase werden mit der nach dem 2. Virialkoeffizienten abgebrochenen Virialgleichung beschrieben. Einzelheiten zur Berechnung des 2. Virialkoeffizienten sind im Anhang A.2.3 zusammengestellt.

8.1 System Kohlendioxid-Kaliumchlorid-Wasser

Die temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten $K_i(T)$ der chemischen Reaktionen wurden von Kurz et al. [17], die Henry'sche Konstante für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser $H^{(m)}_{CO_2,w}$ von Rumpf und Maurer [29] übernommen. Die 2. Virialkoeffizienten von Kohlendioxid und Wasser wurden aus Korrelationsgleichungen basierend auf Angaben von Dymond und Smith [6] ermittelt. Der gemischte 2. Virialkoeffizient $B_{CO_2,w}$ wurde nach Hayden und O'Connell [14], das partielle molare Volumen von Kohlendioxid in unendlicher Verdünnung $v^{\infty}_{CO_2,w}$ nach Brelvi und O'Connell [4] berechnet. Der Dampfdruck von Wasser p^s_w und das molare Volumen v^s_w im Siedezustand wurden nach Saul und Wagner [34] berechnet. Die dielektrische Konstante von Wasser wurde von Bradley und Pitzer [3] übernommen. Die Wechselwirkungsparameter des Pitzer'schen Ansatzes für die Gibbs'sche Exzessenthalpie des binären Systems Kaliumchlorid-Wasser wurde von Pitzer [22] übernommen.

Die Parameter für Wechselwirkungen zwischen K^+ einerseits und HCO_3^- bzw. CO_3^{2-} andererseits stammen von Roy et al. (1984) [25].

Die Parameter für Wechselwirkungen zwischen Kohlendioxid und Chloridionen wurden aus der Modellierung der Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid (Rumpf et al. [32]) übernommen. Ein Parameter für Wechselwirkungen zwischen Kohlendioxid und Kaliumionen ($\beta^{(o)}_{CO_2,K^+}$) und ein ternärer Parameter für Wechselwirkungen mit CO_2, K^+ und Cl^- (τ_{CO_2,K^+,Cl^-}) wurden durch Anpassung an die in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Drücke über

wässrigen Lösungen von Kohlendioxid, Kaliumchlorid und Wasser ermittelt. Detaillierte Angaben sind im Anhang A in den Tabellen A.3.1 bis A.3.3 gemacht.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen einen Vergleich der experimentell bestimmten Zahlenwerte für den Gesamtdruck bei der Lösung von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumchlorid und Rechenwerten. Im Anhang B ist in der Tabelle B.1 der Vergleich zahlenmäßig angegeben. Die mittlere relative Abweichung zwischen Rechen- und Messwerten für den Gesamtdruck beträgt 2.1 %.

8.2 System Kohlendioxid-Kaliumhydroxid-Wasser

Bei der Lösung von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumhydroxid wird, solange die Base im Überschuss vorhanden ist, Kohlendioxid „chemisch“ gelöst. Dabei sind folgende chemische Reaktionen von Bedeutung:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad (I)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \qquad (II)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (III)$$

Ist dagegen Kohlendioxid im Überschuss vorhanden ($\overline{m}_{CO_2} > \overline{m}_{KOH}$), muss das überschüssige Kohlendioxid „physikalisch“ in der wässrigen Lösung von (überwiegend) Kaliumhydrogencarbonat gelöst werden. Das zuvor beschriebene Modell erlaubt die Vorhersage des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts. Der Vergleich zwischen Modell und Experiment ist im Anhang B in Tabelle B.2 detailliert gezeigt und in den Abbildungen 8 und 9 veranschaulicht.

Im Bereich $\overline{m}_{CO_2} < \overline{m}_{KOH}$ unterscheidet sich der Gesamtdruck (absolut) nur wenig vom (niedrigen) Druck über der wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid. Die relative Abweichung der Rechenwerte von den Messwerten ist in diesem Bereich teilweise sehr groß (über 40 %). Wenn Kohlendioxid im Überschuss in der wässrigen Lösung vorhanden ist und damit auch in beträchtlichem Umfang physikalisch gelöst vorliegt, beträgt der Unterschied zwischen den Rechen- und den Messwerten für den Gesamtdruck meistens deutlich weniger als 5 %.

8.3 System Schwefeldioxid-Wasser

Die Löslichkeit von Schwefeldioxid in Wasser wurde experimentell und theoretisch von Rumpf [27] behandelt. Bei der Modellierung wurde neben der Autoprotolyse von Wasser auch die Bildung von Bisulfit

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad \text{(IV)}$$

und die Dissoziation von Bisulfit zu Sulfit

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \qquad \text{(V)}$$

berücksichtigt. Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten wurden von Kawazuishi/Prausnitz [16] übernommen und die Henry'sche Konstante für die Löslichkeit von Schwefeldioxid in Wasser ($H^{(m)}_{SO_2,W}$) sowie ein binärer Wechselwirkungsparameter des Pitzer'schen G^E-Ansatzes ($\beta^{(0)}_{SO_2,SO_2}$) an Messwerte angepasst. Die Gasphase wurde mit einer nach dem 2. Koeffizienten abgebrochenen Virialgleichung beschrieben. Detaillierte Angaben auch zu den weiteren, im Modell verwendeten Angaben sind in Anhang A.2 enthalten (A.2.1: Gleichgewichtsdaten, A.2.2: Henry'sche Konstanten, A.2.3: Virialkoeffizient, A.2.4: Dampfdruck und Siedelinie von reinem Wasser, A.2.5: partielle molare Volumina $v^{\infty}_{SO_2,W}$, A.2.6: Dielektrizitätskonstante von Wasser).

Wie die Abbildungen 17 und 22 zeigen, gelingt mit diesem Modell eine Wiedergabe der in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger Lösungen von Schwefeldioxid nur bei geringer Schwefeldioxid-Konzentration, während bei hohen Schwefeldioxid-Konzentrationen Abweichungen von etwa 20 % beobachtet werden. Um das System besser beschreiben zu können, wurde eine Literaturstudie zu den Gleichgewichtskonstanten der beiden chemischen Reaktionen durchgeführt. Dabei wurde eine bessere Beschreibung der Enthalpieänderungen allein durch Wahl der Gleichgewichtskonstanten von Goldberg und Parker [12] erreicht. Zur gemeinsamen Beschreibung sowohl der Messwerte des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts bei der Lösung von Schwefeldioxid in Wasser von Rumpf [27] als auch der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Enthalpie-

änderungen beim Verdünnen wässriger Lösungen von Schwefeldioxid wurde folgender Ansatz für den binären Wechselwirkungsparameter $\beta^{(o)}_{SO_2,SO_2}$ verwendet:

$$\beta^{(o)}_{SO_2,SO_2} = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \qquad (51)$$

Damit können die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen besser beschrieben werden, wobei sich allerdings bei hohen Schwefeldioxid-Konzentrationen eine Verschlechterung in der Wiedergabe des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts einstellt. Um diese Verschlechterung zu beseitigen, wurde zusätzlich der ternäre, temperaturunabhängige Wechselwirkungsparameter τ_{SO_2,SO_2,SO_2} berücksichtigt. Die Parameter (a, b, c und τ_{SO_2,SO_2,SO_2}) wurden simultan an die experimentellen Ergebnisse für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht und die Enthalpieänderung beim Verdünnen angepasst. Die Parameter sind im Anhang A.3 in der Tabelle A.3.6 angegeben.

Nach dieser Überarbeitung des thermodynamischen Modells gelingt die Wiedergabe des Gesamtdruckes über einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxid (bei Vorgabe der Temperatur und der Molalität von Schwefeldioxid) mit einem mittleren Fehler von 2.0 % (mit der Korrelation von Rumpf beträgt der mittlere Fehler 1.6 %). Die Abbildung 23 zeigt einen typischen Vergleich der Rechen- mit den Messwerten. Weitere Vergleiche in graphischer Form zeigen die Abbildungen C.1 bis C.3 (im Anhang C).

Die mittlere absolute Abweichung zwischen Rechenwerten und Messwerten bei der Enthalpieänderung beim Verdünnen verringerte sich von 7.8 J (Vorhersage mit dem Modell von Rumpf [27]) auf 1.4 J (vgl. Anhang B, Tabelle B.9).
Die Abbildungen 17 und 22, sowie C.19 (im Anhang C) zeigen die Vergleiche in graphischer Form.

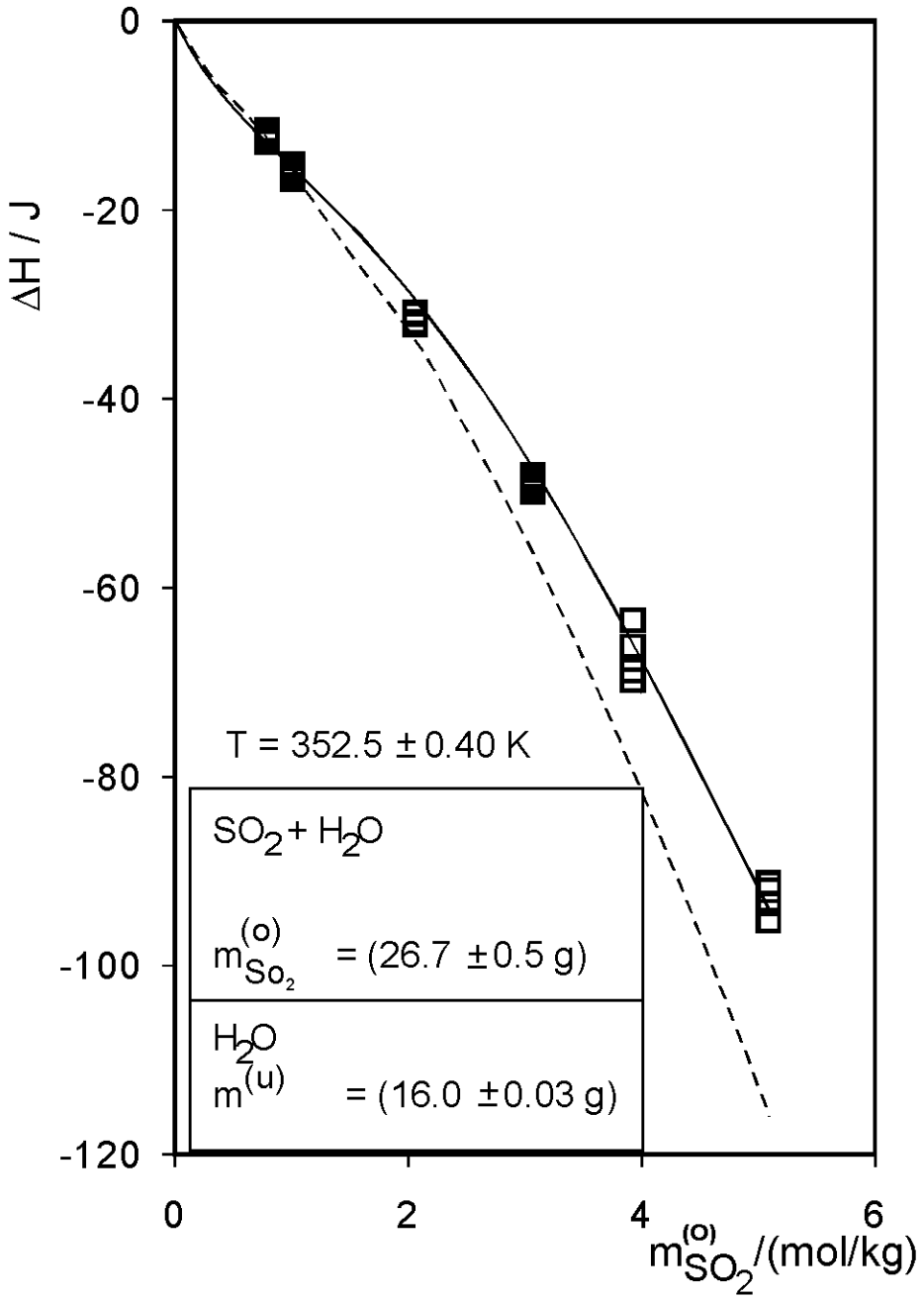


Abbildung 22: Mischungsenthalpie System SO_2-H_2O bei 353 K:

□ : Messwerte

– – · : Vorhersage des Modells (Parameter von Rumpf [27])

—— : Korrelation

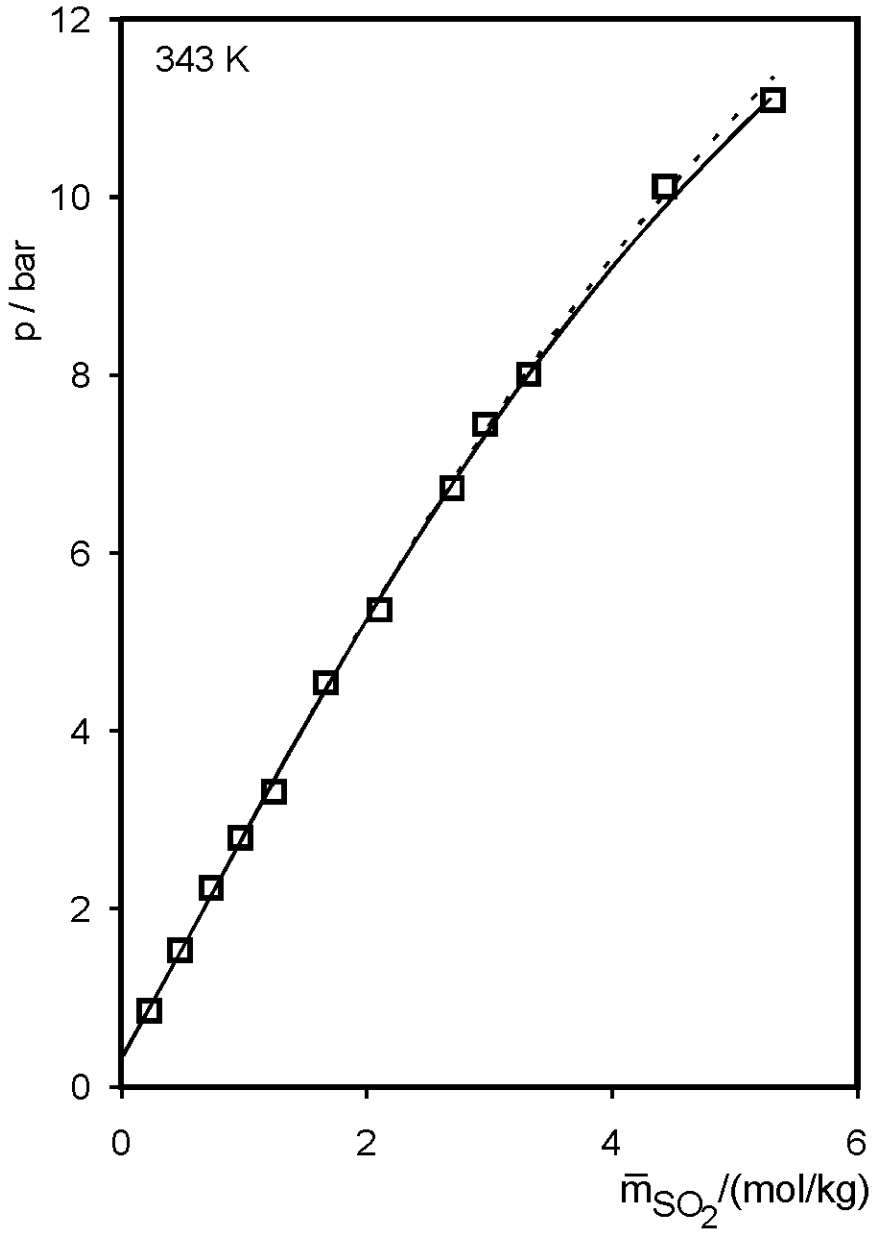


Abbildung 23: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (System SO_2-H_2O bei 343 K):

□ : Messwerte (Rumpf [27]);

– – · : Vorhersage des Modells (Parameter von Rumpf [27])

—— : Korrelation

8.4 Systeme: Schwefeldioxid-Ammoniumsulfat-Wasser und Schwefeldioxid-Natriumsulfat-Wasser

Bei der Erweiterung des Modells zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts und der Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger, salzhaltiger Lösungen von SO_2 sind – über die im Abschnitt 8.3 gemachten Aussagen hinaus - weitere Informationen erforderlich, da bei der Beschreibung der wässrigen Lösung einerseits noch Sulfat- und Ammonium- bzw. Natriumionen berücksichtigt werden müssen und darüber hinaus die Bildung von Bisulfationen von Bedeutung ist:

$$SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^- \qquad \text{(VI)}$$

Rumpf und Maurer [27, 28, 31] haben basierend auf experimentellen Ergebnissen zur Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässrigen Lösungen von Ammonium- bzw. Natriumsulfat eine entsprechende Modellerweiterung vorgenommen. Dieses Modell erlaubt auch die Vorhersage der Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger Lösungen.

Die Abbildungen 18, 19, 24 und 25 zeigen typische Beispiele für den Vergleich zwischen Rechen- und Messwerten. Man erkennt, dass bei der Vorhersage die Enthalpieabnahme beim Verdünnen deutlich überschätzt wird und die Differenz zwischen Mess- und Rechenwert ein Mehrfaches des Messwertes betragen kann. Bei der Überarbeitung des Modells wurden die Wechselwirkungsparameter für die beiden binären Systeme $(NH_4)_2SO_4 + H_2O$ bzw. $Na_2SO_4 + H_2O$ von Weyrich [41] übernommen (vgl. Tabellen A.3.4 und A.3.5 im Anhang A.3). Zur Auswahl der weiteren bei der Modellierung zu berücksichtigenden Wechselwirkungsparameter des Pitzer'schen G^E-Ansatzes zeigt die Abbildung 26 eine mit dem Modell von Rumpf und Maurer berechnete Speziesverteilung bei der Zugabe von Schwefeldioxid zu einer wässrigen Ammoniumsulfatlösung bei 313 K.

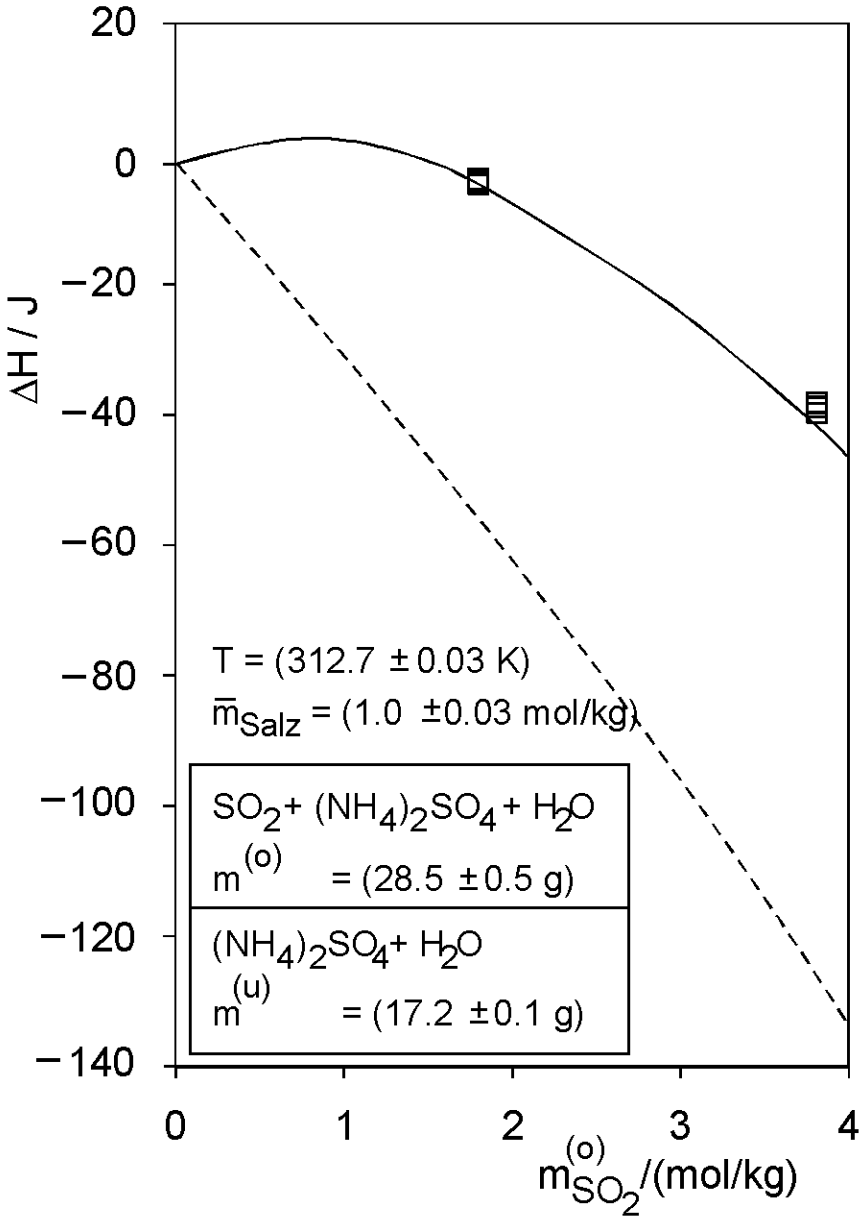


Abbildung 24: Enthalpieänderungen beim Verdünnen einer wässrigen Lösung von SO_2 und $(NH_4)_2SO_4$ mit einer wässrigen, jedoch SO_2 –freien Salzlösung bei 353 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg:

□ : Messwerte

- - : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [31]

— : Korrelation

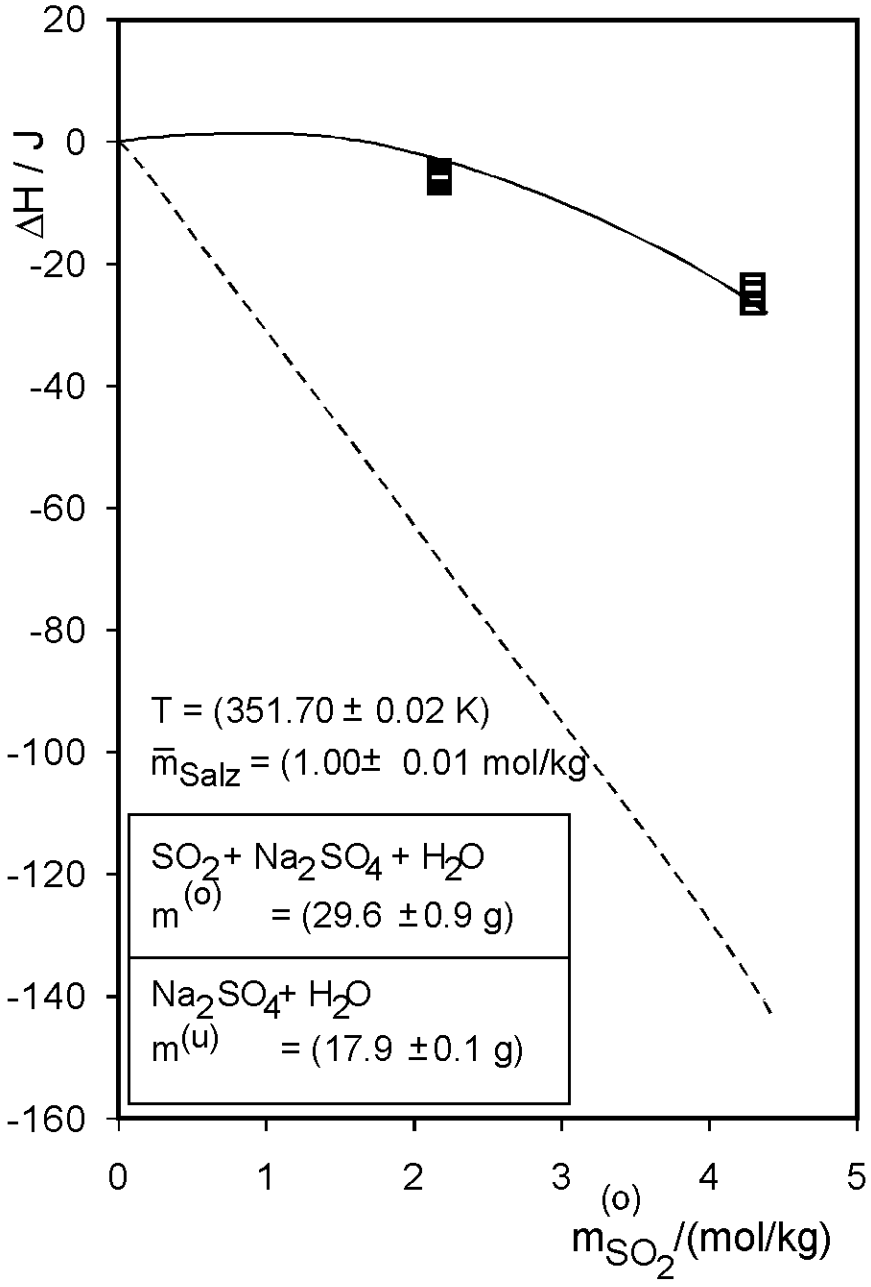


Abbildung 25: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 und Na_2SO_4 bei 353 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg:

□ : Messwerte

– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf

— : Korrelation

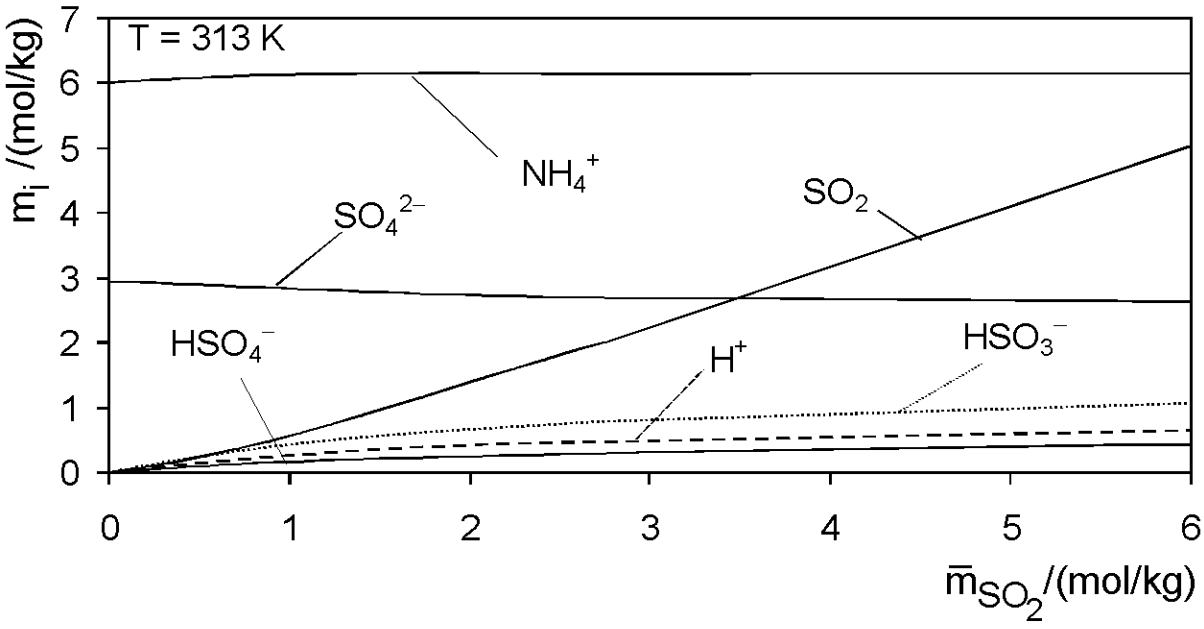


Abbildung 26: Berechnete Speziesverteilung der flüssigen Lösung Schwefeldioxid-Ammoniumsulfat-Wasser bei T = 313 K und einer pauschalen Ammoniumsulfatkonzentration von 3 mol/kg

Man erkennt, dass insbesondere Wechselwirkungen zwischen Schwefeldioxid einerseits und Ammonium- bzw. Natriumionen sowie Sulfationen andererseits zusätzlich von Bedeutung sind. Deshalb wurden bei der Überarbeitung des Modells zunächst nur folgende, zusätzliche binäre Wechselwirkungsparameter berücksichtigt:

$\beta^{(0)}_{SO_2,SO_4^{2-}}, \beta^{(0)}_{NH_4^+,HSO_4^-}, \beta^{(1)}_{NH_4^+,HSO_4^-}$ (für SO_2 in $((NH_4)_2SO_4 + H_2O)$ und $\beta^{(0)}_{SO_2,Na^+}, \beta^{(0)}_{Na^+,HSO_4^-}, \beta^{(1)}_{Na^+,HSO_4^-}$ (für SO_2 in $(Na_2SO_4 + H_2O)$).

Allerdings zeigte sich auch, dass für eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Daten auch die folgenden ternären Wechselwirkungsparameter zu berücksichtigen sind: $\tau_{SO_2,NH_4^+,SO_4^{2-}}$, $\tau_{NH_4^+,NH_4^+,HSO_4^-}$ bzw. τ_{SO_2,NH_4^+,Na^+} und τ_{Na^+,Na^+,HSO_4^-}.

Der Einfluss der Temperatur auf jeden dieser Parameter muss ebenfalls berücksichtigt werden. Dies erfolgte durch den linearen Ansatz in der reziproken thermodynamischen Temperatur. Die Parameter für Wechselwirkungen mit Ammoniumionen wurden an die Ergebnisse von Rumpf und Maurer [31] zum Dampfdruck über wässrigen Lösungen von SO_2 und $(NH_4)_2SO_4$ und die in der

vorliegenden Arbeit bestimmten Enthalpieänderungen beim Verdünnen solcher wässriger Lösungen angepasst. In analoger Weise wurden die Parameter für Wechselwirkungen mit Natriumionen bestimmt. In den Tabellen A.3.8 und A.3.9 sind die Ergebnisse dieser Anpassungen zusammengestellt.

Mit dem überarbeiteten Modell werden die Messwerte von Rumpf und Maurer für den Gesamtdruck über wässrigen Lösungen von $(NH_4)_2SO_4$ bzw. SO_2 und Na_2SO_4 (bei Vorgabe der Temperatur und der Molalität von Schwefeldioxid und des jeweiligen Salzes) mit einer mittleren Abweichungen von 3.2 bzw. 4.1 % wiedergegeben. Mit dem Modell von Rumpf betragen die entsprechenden mittleren Abweichungen 3.0 und 8.0 %. Die mittlere absolute Abweichung zwischen Rechen- und Messwerten für die Enthalpieänderungen beim Verdünnen beträgt 2.7 J. (im System mit $(NH_4)_2SO_4$) bzw. 4.0 J (im System mit Na_2SO_4). Mit dem Modell von Rumpf betragen die entsprechenden mittleren Abweichungen 27.5 J und 54.6 J.
Die Abbildungen 18, 19, 24 und 25 zeigen typische Beispiele für die Wiedergabe der Messwerte aus den kalorimetrischen Untersuchungen. Weitere Vergleiche in graphischer Form zeigen die Abbildungen C.22 bis C.25 im Anhang C und in numerischer Form die Tabellen B.10 und B.11. Im Anhang ist auch der Vergleich zwischen Rechen- und Messwerten für den Gesamtdruck über den wässrigen Lösungen in graphischer Form (in den Abbildungen C.8 bis C.14) und in numerischer Form in den Tabellen B.4 und B.5 angegeben.

8.5 System: Schwefeldioxid-Ammoniak-Wasser

Das Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht bei der simultanen Lösung der schwachen Base Ammoniak und der schwachen Säure Schwefeldioxid in Wasser wurde von Rumpf et al. [30] experimentell untersucht und mit dem auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten thermodynamischen Modell beschrieben. Die Abbildung 27 zeigt ein typisches Beispiel für diese Ergebnisse (weitere Vergleiche sind im Anhang in den Abbildungen C.4 bis C.7 gezeigt). Wie schon bei den zuvor behandelten Systemen erlaubt dieses Modell eine Vorhersage der Enthalpie-änderungen beim Verdünnen solcher flüssigen Lösungen mit reinem Wasser.

Die Abbildungen 21 und 28 zeigen typische Ergebnisse für Vergleiche von Mess- und Rechenwerten.

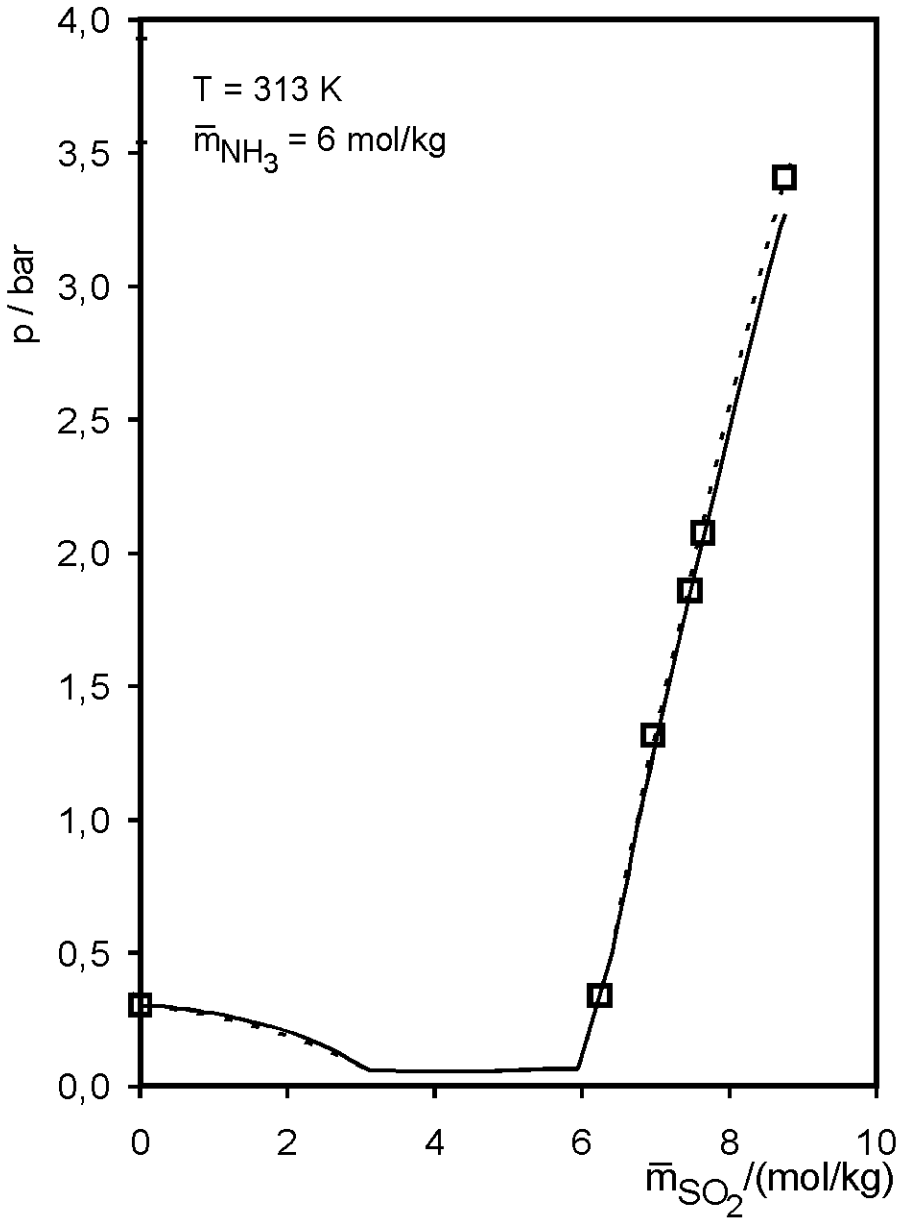


Abbildung 27: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (System SO_2-NH_3-H_2O bei 313 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg)

□ : Messwerte, Rumpf;

– – : Vorhersage (Parameter von Rumpf et al. [30])

— : Korrelation, vorliegende Arbeit

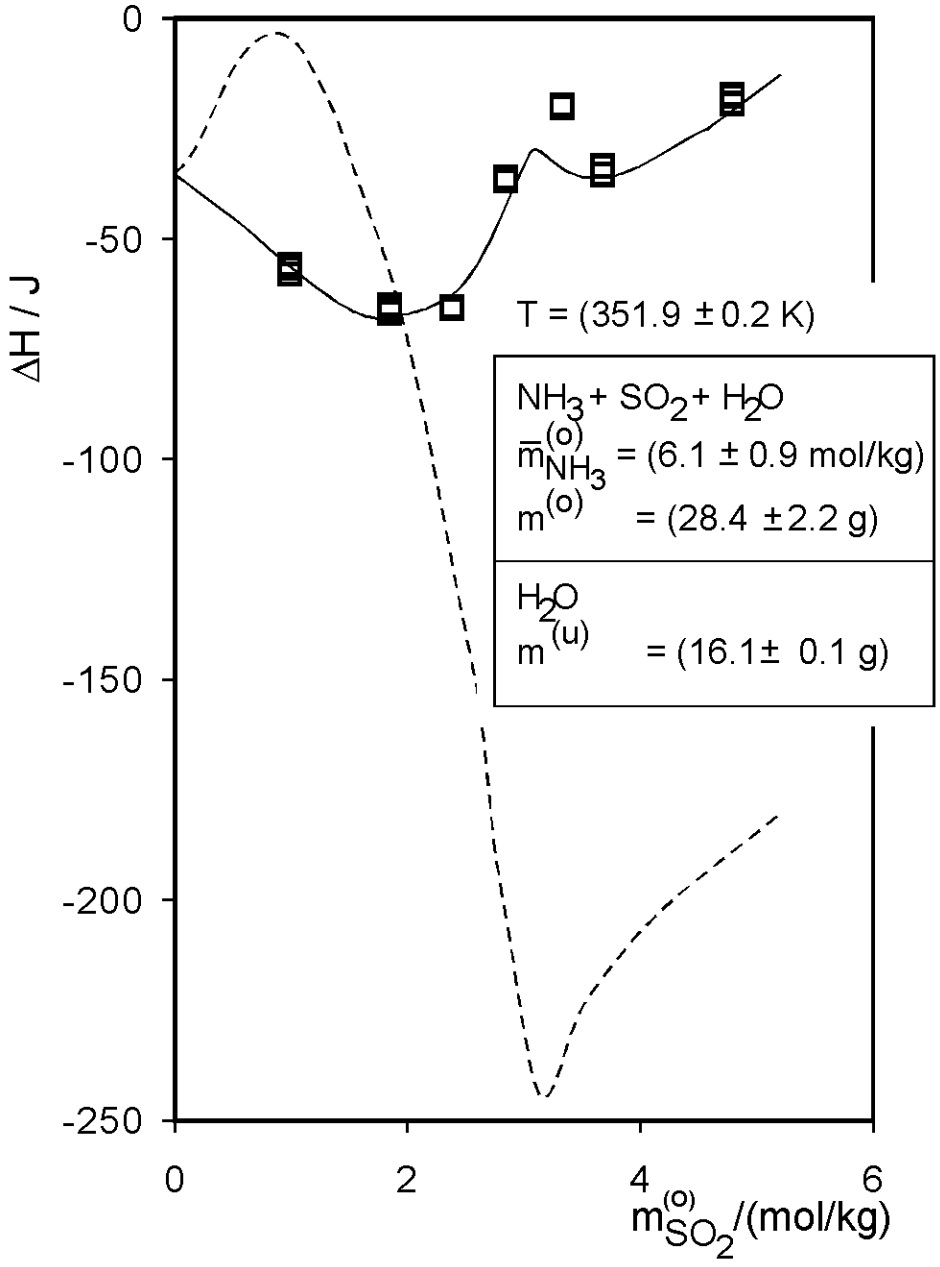


Abbildung 28: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 und NH_3 bei 353 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg:

□ : Messwerte

– – : Vorhersage (Parameter von Rumpf et al. [30])

— : Korrelation, vorliegende Arbeit

Im Beispiel, das in der Abbildung 28 behandelt wird, nimmt mit steigendem Schwefeldioxidgehalt der wässrigen Lösung die Enthalpieänderung zunächst ab, durchläuft einen Minimalwert, anschließend ein scharf ausgebildetes Maximum, nimmt anschließend bis zu einem zweiten Minimalwert wieder ab und steigt danach wieder an. Alle diese Änderungen verlaufen in einem Bereich, in dem das molare Verhältnis von Ammoniak zu Schwefeldioxid noch unter eins beträgt. Die Vorhersage mit dem thermodynamischen Modell stimmt sehr schlecht mit den experimentellen Daten überein. So wird z. B. anstelle des „ersten" Minimums ein Maximum und anstelle des Maximums ein Minimum im Verlauf der Enthalpieänderung beim Verdünnen bei dem in Abbildung 28 gezeigten Beispiel vorhergesagt. Allein die Schwefeldioxid-Konzentration, bei welcher der zweite Extremwert auftritt, ($\bar{m}_{SO_2} = 0.5\,\bar{m}_{NH_3}$) wird vom Modell richtig beschrieben. Diese Konzentration kennzeichnet den Beginn des Übergangs von Sulfit zu Bisulfit in der wässrigen Lösung (vgl. dazu Abbildung 20).

Das thermodynamische Modell zur Beschreibung der Eigenschaften der flüssigen Mischung wurde deshalb grundlegend überarbeitet. Dabei wurden alle Modellparameter aus der Modellierung der Eigenschaften des binären flüssigen Systems $SO_2 + H_2O$ und der ternären Mischungen $SO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$ bzw. $SO_2 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$ übernommen. Die Abbildung 20 zeigt mit dem Modell von Rumpf et al. [30] berechnete Speziesverteilungen in einer flüssigen Mischung aus Schwefeldioxid, Ammoniak und Wasser. Bei Zugabe von Schwefeldioxid zu einer wässrigen ammoniakalischen Lösung erkennt man drei Bereiche. Im Bereich I, d. h. bei $\bar{m}_{SO_2} < 0.5\,\bar{m}_{NH_3}$, wird Schwefeldioxid nahezu ausschließlich als Sulfit gelöst. Im Bereich II, d. h. bei $0.5\,\bar{m}_{NH_3} < \bar{m}_{SO_2} < \bar{m}_{NH_3}$, wird Schwefeldioxid - nachdem Ammoniak vollständig in Ammoniumionen umgewandelt worden ist - unter Umwandlung von Sulfit in Bisulfit auch nahezu ausschließlich chemisch gelöst und erst bei noch höheren Schwefeldioxidkonzentrationen wird - im Bereich III - Schwefeldioxid auch physikalisch gelöst. Die experimentellen Ergebnisse zum Dampf-Flüssigkeits-Gleich- gewicht liegen überwiegend im Bereich III, während die experimentellen Ergebnisse zur Enthalpieänderung beim Verdünnen überwiegend den beiden ersten Bereichen zuzuordnen sind.

Bei der Überarbeitung der Modellierung wurde die Gleichgewichtskonstante der Protolyse von Ammoniak von Fisher und Barnes [9] übernommen. Da einerseits weder Ammoniak und Schwefeldioxid und andererseits weder H^+- noch OH^--Ionen gleichzeitig in größerer Konzentration auftreten, wurden alle Wechselwirkungsparameter zwischen diesen Spezies vernachlässigt. Wechselwirkungsparameter vom Typ $\beta_{i,j}^{(1)}$ zwischen neutral gelösten Gasmolekülen und den ionischen Spezies werden ebenfalls zu Null gesetzt, da der Einfluss der Ionenstärke auf den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten (vgl. Gleichung 14) nicht ausreichend belegt ist. Zur Beschreibung der experimentellen Daten (Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts-Daten und Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger Lösungen) stellten sich folgende zusätzliche 12 Parameter als wichtig heraus: $\beta_{NH_4^+,HSO_3^-}^{(0)}$, $\beta_{NH_4^+,HSO_3^-}^{(1)}$, $\beta_{NH_4^+,SO_3^{2-}}^{(0)}$, $\beta_{NH_4^+,SO_3^{2-}}^{(1)}$, $\tau_{NH_4^+,NH_4^+,HSO_3^-}$, $\tau_{NH_4^+,NH_4^+,SO_3^{2-}}$, $\beta_{SO_2,HSO_3^-}^{(0)}$, $\beta_{NH_3,SO_3^{2-}}^{(0)}$, τ_{SO_2,SO_2,HSO_3^-}, $\tau_{NH_3,NH_4^+,SO_3^{2-}}$, $\tau_{NH_3,NH_3,SO_3^{2-}}$, $\tau_{SO_2,NH_4^+,HSO_3^-}$. Bei der Bestimmung dieser Parameter wurde in mehreren Schritten vorgegangen. Zunächst wurden die 5 Parameter, die für Wechselwirkungen stehen, an denen das Sulfition beteiligt ist, ($\beta_{NH_4^+,SO_3^{2-}}^{(0)}$, $\beta_{NH_4^+,SO_3^{2-}}^{(1)}$, $\tau_{NH_3,NH_3,SO_3^{2-}}$, $\tau_{NH_3,NH_4^+,SO_3^{2-}}$, $\beta_{NH_3,SO_3^{2-}}^{(0)}$) unter Verwendung der im Bereich I vorliegenden experimentellen Daten für die Enthalpieänderung „vorläufig“ bestimmt. Daran schloss sich die vorläufige Bestimmung jener vier Parameter zwischen ionischen Spezies an, die im Bereich II von zusätzlicher Bedeutung sind: Dabei handelt es sich um Parameter für Wechselwirkungen, an denen sowohl Ammoniumionen als auch Bisulfitionen beteiligt sind ($\beta_{NH_4^+,HSO_3^-}^{(0)}$,.$\beta_{NH_4^+,HSO_3^-}^{(1)}$, $\tau_{NH_4^+,NH_4^+,HSO_3^-}$) und den ternären Parameter für Wechselwirkungen zwischen zwei Ammonium- und einem Sulfition ($\tau_{NH_4^+,NH_4^+,SO_3^{2-}}$). Die experimentellen Angaben von Rumpf et al. zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des ternären Systems $SO_2 + NH_3 + H_2O$ [30] und von Johnstone [15] wurden zur „vorläufigen“ Bestimmung der restlichen drei Wechselwirkungsparameter ($\beta_{SO_2,HSO_3^-}^{(0)}$, $\tau_{SO_2,NH_4^+,HSO_3^-}$, τ_{SO_2,SO_2,HSO_3^-}) benutzt, die in dem Konzentrationsbereich von Bedeutung sind, in dem das molare Verhältnis von Schwefeldioxid zu Ammoniak deutlich über 0.5 beträgt. In einer abschließenden „Feinanpassung“ wurden alle 12 Wechselwirkungsparameter von den zuvor bestimmten „vorläufigen“ Zahlenwerten ausgehend an alle zur Verfügung stehenden Messwerte (Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht und Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger Lösungen) angepasst. Der Einfluss der Temperatur auf alle

Parameter wurde dabei durch einen linearen Ansatz im Kehrwert der thermodynamischen Temperatur berücksichtigt. Die so erhaltenen Parameter sind im Anhang A.3 in der Tabelle A.3.7 zusammengestellt. Die numerischen Ergebnisse sind in den Tabellen B.6.1 und B.6.2 (Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht) und B.12 (Enthalpieänderungen) den Messwerten gegenübergestellt. Ein typisches Ergebnis zeigt die Abbildung 27 für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht und die Abbildung 28 für die Enthalpieänderung beim Verdünnen. Die weiteren Vergleiche sind in den Abbildungen C.4 bis C.7, C.20 und C.21 im Anhang graphisch veranschaulicht. Mit dem überarbeiteten Modell gelingt die Wiedergabe der von Rumpf et al. [30] publizierten Messwerte für den Gesamtdruck über den wässrigen Lösungen mit einem mittleren, relativen Fehler von 3.4 % und mit einer mittleren absoluten Abweichung zwischen Rechen- und Messwerten für die Enthalpieänderung von 4.4 J. Die Qualität der Korrelation für den Gesamtdruck bleibt im Vergleich zur Korrelation von Rumpf et al. [30] unverändert, bei der Wiedergabe der Enthalpieänderungen wird die mittlere absolute Abweichung um einen Faktor von etwa 20 verringert.

8.6 Systeme: Schwefeldioxid-Ammoniak-Ammoniumsulfat-Wasser und Schwefeldioxid-Ammoniak-Natriumsulfat-Wasser

Mit dem in den vorangegangenen Abschnitten parametrierten thermodynamischen Modell ist die Grundlage für die Vorhersage sowohl des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts bei der simultanen Lösung von Schwefeldioxid und Ammoniak in wässrigen Lösungen der einzelnen Elektrolyte Ammoniumsulfat und Natriumsulfat als auch der Enthalpieänderungen beim Verdünnen solcher Lösungen mit wässrigen Lösungen der einzelnen Salze gelegt. Dies gilt nur, wenn die im quaternären System auftretenden weiteren binären und ternären Wechselwirkungen vernachlässigt werden dürfen.

Die Abbildungen 10, 11 und 29 (sowie C.15 und C.16 in Anhang C) zeigen einen solchen Vergleich mit im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten Messwerten für die Löslichkeit von Schwefeldioxid in einer ammoniumsulfathaltigen wässrigen Lösung. Ergänzend zu den Rechenwerten, die mit dem überarbeiteten Modell erhalten wurden, zeigen die Abbildungen auch einen Vergleich mit einer Vorhersage

mit einem von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33] angegebenen Parametersatz. Beide Parametersätze liefern eine vergleichbar gute Vorhersage der experimentell bestimmten Zahlenwerte für den Gesamtdruck (mittlere relative Abweichung: 22 %), obwohl sich teilweise deutlich Unterschiede zwischen den mit beiden Methoden berechneten Gesamtdrücken ergeben. Einen detaillierten zahlenmäßigen Vergleich enthält Tabelle B.7 im Anhang B.

Ein analoger Vergleich mit den Messwerten für die Enthalpieänderung beim Verdünnen ist in der Tabelle B.13 im Anhang B dokumentiert. Die Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten sind deutlich größer als beim ternären, salzfreien System aus Schwefeldioxid, Ammoniak und Wasser. Die mittleren absoluten Abweichungen betragen (wenn Ammoniumsulfat gelöst ist) mit dem Parametersatz von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33] ca. 73 J, mit dem neuen Parametersatz noch ca. 39 J. Diese Abweichungen sind zum Teil so groß, dass - selbst bei relativ großen Beträgen der Enthalpieänderung - das „Vorzeichen“ der Enthalpieänderung nicht richtig wiedergegeben wird. Die Ergebnisse der Vorhersagen sind deshalb - für beide Modelle - nicht befriedigend.

Bei der analogen Betrachtung der Eigenschaften des Systems, bei dem anstelle von Ammoniumsulfat Natriumsulfat als starker Elektrolyt in der wässrigen Lösung vorgelegt wird, ergeben sich im Prinzip keine anderen Befunde (vgl. die Abbildungen 10 bis 13 sowie die Tabellen B.8 und B.14 im Anhang B). Bei diesen Vorhersagen wurden weitere Wechselwirkungsparameter berücksichtigt, die von Rumpf et al. [33] aufgrund kalorimetrischer Untersuchungen zur Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von Ammoniak und Natriumsulfat (mit wässrigen Lösungen von Natriumsulfat) angegeben worden sind (vgl. Tabelle A.3.4 bis A.3.9 im Anhang A.3). Einen typischen Vergleich der berechneten Zahlenwerte für den Gesamtdruck über der wässrigen Lösung (bei Vorgabe der Temperatur und der stöchiometrischen Zusammensetzung der flüssigen Phase) zeigen die Abbildungen 12 und 13 sowie C.17 und C.18 im Anhang C. Mit dem in der vorliegenden Arbeit überarbeiteten Modell gelingt zwar - im Vergleich zum Modell von Rumpf und Maurer - eine deutliche Verbesserung bei der Wiedergabe des Gesamtdrucks, der mittlere relative

Fehler beträgt aber immer noch über 20 % (mit dem Parametersatz von Rumpf et al. nahezu 30 %). Die absoluten Abweichungen zwischen Rechen- und Messwerten für die Enthalpieänderung beim Verdünnen der wässrigen Lösungen betragen im Mittel 86 J (Modell nach Rumpf et al.) bzw. 57 J (Modell der vorliegenden Arbeit) und zeigen die gleichen negativen Tendenzen wie im analogen System mit Ammoniumsulfat.

Versuche, durch Berücksichtigung weiterer - bisher vernachlässigter – Wechselwirkungsparameter eine wesentliche Verringerung der Unterschiede zwischen Rechen- und Messwerten zu erreichen, waren nicht erfolgreich, da eine wesentliche Verbesserung im Gesamtdruck stets durch eine deutliche Verschlechterung bei der Enthalpieänderung beim Verdünnen erkauft werden musste. Ein Grund für diesen Befund mag in der Vernachlässigung weiterer chemischer Reaktionen in der flüssigen Phase liegen. Deshalb wird zur Zeit in weiterführenden Arbeiten (Ermatchkov [8]) dieser Aspekt gezielt untersucht.

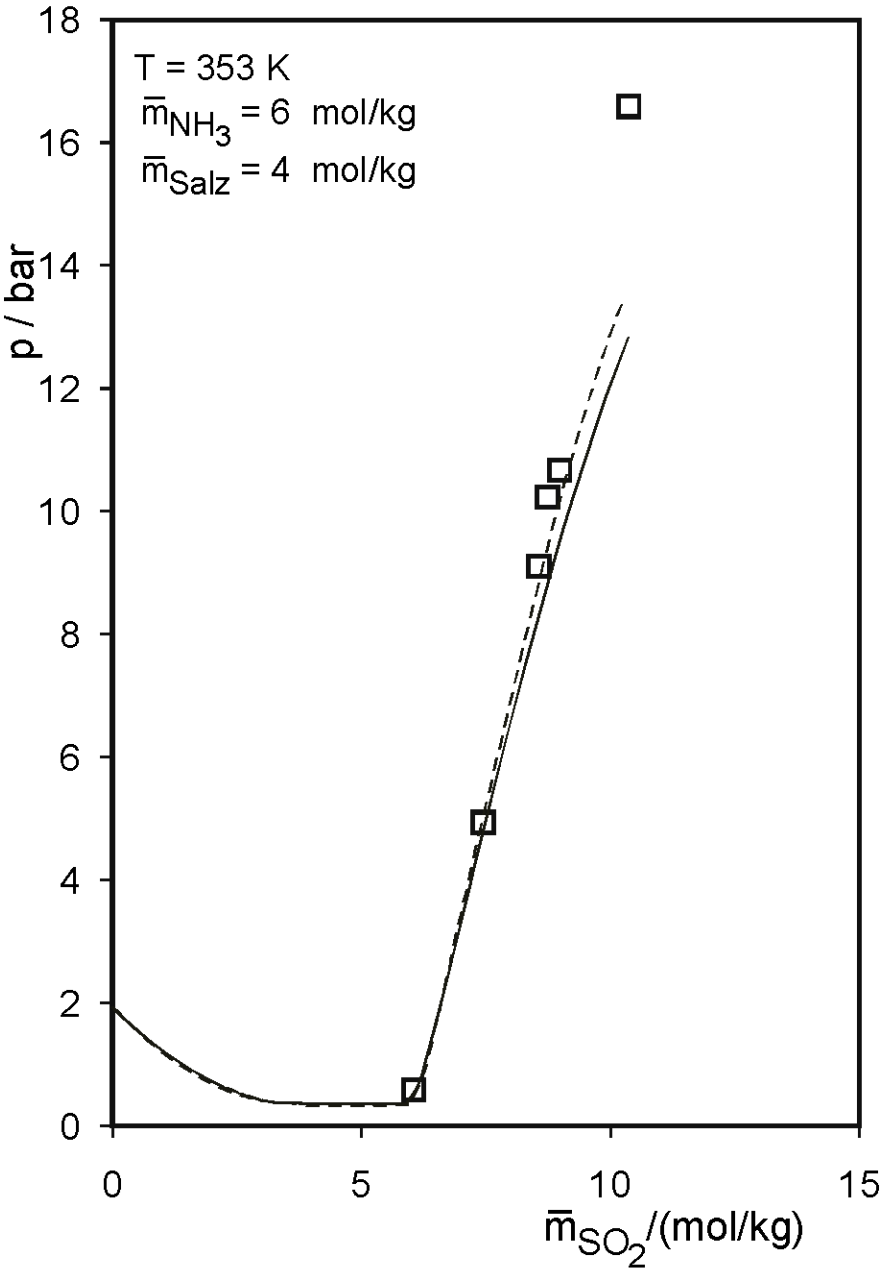


Abbildung 29: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgew. (System SO_2-NH_3-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O bei 353 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg, $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg)

□ : Messwerte

– - : Vorhersage mit Parametern (Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33])

— : Vorhersage mit Parametern der vorliegenden Arbeit

9 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Löslichkeit basischer und saurer Gase in wässrigen Lösungen ist seit mehreren Jahren ein Schwerpunkt von Forschungsarbeiten am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. In Weiterführung dieser Arbeiten beschäftigt sich die vorliegende Arbeit einerseits mit Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumhydroxid und andererseits sowohl mit der Löslichkeit von Schwefeldioxid bzw. Schwefeldioxid und Ammoniak in wässrigen Lösungen als auch mit kalorischen Effekten (Wärmetönungen), die beim Verdünnen solcher Lösungen auftreten. Ziel der Arbeiten war es, die bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen zu ergänzen und die zur Beschreibung der Thermodynamik solcher Systeme in früheren Arbeiten entwickelten Modelle weiter zu verbessern. Dazu wurden umfangreiche experimentelle Arbeiten sowohl zum Phasengleichgewicht als auch zur Enthalpieänderung beim Verdünnen durchgeführt. Die neuen Ergebnisse wurden zunächst mit Vorhersagen des Modells verglichen und schließlich dazu benutzt, das Modell - insbesondere durch Neuanpassung/Erweiterung der Parameter - zu verbessern. Dies gelang für die kohlendioxidhaltigen Systeme mit einer - aufgrund der Erfahrungen aus früheren Arbeiten - erwarteten Qualität.

Untersuchungen mit schwefeldioxidhaltigen Systemen wurden bisher nur in vergleichsweise geringem Umfang durchgeführt. Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit wurde deshalb einerseits die simultane Löslichkeit von Schwefeldioxid und Ammoniak in wässrigen Lösungen der einzelnen Salze Natriumsulfat und Ammoniumsulfat und andererseits die Wärmetönung beim Verdünnen wässriger Lösungen von Schwefeldioxid mit reinem Wasser, wässriger Lösungen von Schwefeldioxid und Natriumsulfat bzw. Ammoniumsulfat mit der jeweiligen Salzlösung, wässriger Lösungen von Schwefeldioxid und Ammoniak mit reinem Wasser und wässriger Lösungen von Schwefeldioxid, Ammoniak und Natriumsulfat bzw. Ammoniumsulfat mit den jeweiligen Salzlösungen experimentell bestimmt. Die Untersuchungen zur Gaslöslichkeit erfolgten bei Temperaturen zwischen 40 °C und 130 °C und Drücken bis max. 10 MPa, die kalorimetrischen Untersuchungen bei 40 °C und 80 °C und Drücken bis ca 1 MPa. Die Salzkonzentration lag üblicherweise bei 1.0 mol/kg bis 4 mol/kg Wasser, die Konzentration von Schwefeldioxid bzw. Ammoniak im Bereich bis ca. 6 mol/kg Wasser.

Ausgangspunkt der Modellerweiterung war ein auf der Basis experimenteller Untersuchungen einerseits zur Löslichkeit von Schwefeldioxid in reinem Wasser sowie in wässrigen Lösungen der einzelnen Salze Natriumsulfat bzw. Ammoniumsulfat und andererseits von Schwefeldioxid und Ammoniak in reinem Wasser in früheren Arbeiten erstelltes Modell, bei dem die Eigenschaften der flüssigen Phase mit einem ursprünglich von Pitzer vorgeschlagenen Ansatz beschrieben werden. Diese Modellierung berücksichtigt auch chemische Reaktionen wie die Bildung von Bisulfit und Sulfit aus Schwefeldioxid und die von Ammoniumionen aus Ammoniak. Beim Vergleich von Rechenwerten mit den experimentellen Ergebnissen zeigten sich, vor allem bei der Wärmetönung, teilweise beträchtliche Abweichungen. Bei der Überarbeitung des Modells wurden nur Modellparameter, die physikalische Wechselwirkungen beschreiben, neu bestimmt. Für diese Überarbeitung wurden keine experimentellen Ergebnisse für die „Vierkomponenten-Systeme“ - also Ammoniak, Schwefeldioxid, Wasser mit Sulfatsalz - verwendet. Diese Ergebnisse wurden zum Test der überarbeiteten Modellierung herangezogen. Bei diesen theoretischen Arbeiten bestätigte sich die aus früheren Arbeiten bekannte Erfahrung, dass die zur Parameterbeschreibung verwendeten experimentellen Ergebnisse nahezu im Rahmen der experimentellen Genauigkeit korreliert werden können. Die Vorhersagen des so parametrierten Modells für die gleichzeitige Löslichkeit von Schwefeldioxid und Ammoniak in den sulfathaltigen, wässrigen Lösungen stimmen jedoch nur befriedigend - und damit schlechter als erwartet - mit den experimentellen Ergebnissen überein. Noch deutlich größere Abweichungen ergaben sich beim Vergleich von Messwerten und Modellvorhersagen für die Wärmetönung beim Verdünnen. Versuche, diese Abweichungen z. B. durch Neuanpassung der Wechselwirkungsparameter oder Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungsparameter deutlich zu verringern, waren nicht erfolgreich. Es wird deshalb vermutet, dass in den schwefeldioxidhaltigen, wässrigen Lösungen nicht nur die Bildung von Bisulfit und Sulfit, sondern auch diejenige weiterer Spezies (z. B. die in der Literatur kontrovers diskutierte Bildung von Pyrosulfit) berücksichtigt werden muss. Dies soll in weiterführenden Arbeiten auch mit Einsatz weiterer Messmethoden, z. B. der IR-Spektroskopie, untersucht werden.

10 Literaturverzeichnis

[1]: Bender, E.: Equations of state exactly representing the phase behaviour of pure substances; 5th Symposium on Thermophysical properties, ASME, N. Y. (1970) 227-235.

[2]: Bieling, V.; Rumpf, B.; Strepp, F.; Maurer, G.: An evolutionary optimization method for modeling the solubility of ammonia and carbon dioxide in water; Fluid Phase Equilibria, 53 (1989) 251-259.

[3]: Bradley, D. J.; Pitzer, K. S.: Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350 °C and 1 kbar. J. Phys. Chem., 1979, 83, 1599-1603.

[4]: Brelvi, S. W.; O'Connell, J. P.: Corresponding states correlations for liquid compressibility and partial molal volumes of gases at infinite dilution in liquids. AIChE-J., 1972, 18, 1239-1243.

[5]: Brunner, E.; Maier, S.; Windhaber, K.: Three high pressure optical cells for phase equilibrium investigations; J. Phys. E.: Sci. Instrum., 17 (1984) 44-47.

[6]: Dymond, J. H.; Smith, E. B.: The virial coefficients of pure gases and mixtures. Oxford University Press: Oxford, UK, 1980.

[7]: Edwards, T. J.; Maurer, G.; Newman, J.; Prausnitz, J. M.: Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. AIChE-J., 1978, 24, 966-976.

[8]: Ermachkov, V.; Dissertation, Universität Kaiserslautern (in Bearbeitung).

[9]: Fisher, R.; Barnes, H. L.: The ion-product constant of water to 350 °C; J. Phys. Chem. 76 (1) (1972) 90-99.

[10]: Gajewski, W.: Beseitigung von Ammoniak aus Deponiesickerwässern; Wasser, Luft und Boden, 9 (1990) 35-36.

[11]: Garner, F. H.; Long, R.; Pennell, A.: The Selective Absorption of Hydrogen Sulphide in Carbonate Solutions; J. Appl. Chem., 8 (1958) 325-336.

[12]: Goldberg, R. V.; Parker, V. B.: Thermodynamics of solution of SO_2 (g) in water and aqueous sulfur dioxide solutions; J. Res. Natl. Bur. Stand., 90 (1985), 341-357.

[13]: Hasse, H.: Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte, Enthalpien und Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Mischungen; Dissertation, Universität Kaiserslautern (1990).

[14]: Hayden, J. G.; O'Connell, J. P.: A generalized method for predicting second virial coefficients. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 1975, 14, 209-216.

[15]: Johnstone, H. F.: Recovery of sulfur dioxide from waste gases; Ind. Eng. Chem., 27 (1935) 587-593.

[16]: Kawazuishi, K.; Prausnitz, J. M.: Correlation of vapour liquid equilibria for the system ammonia-carbon dioxide-water; Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1982) 1482-1485.

[17]: Kurz, F.; Rumpf, B.; Maurer, G.: Vapor-liquid-solid phase equilibria in the system NH_3-CO_2-H_2O from around 310 to 470~K: New experimental data and modeling. Fluid Phase Equilibria, 1995, 104, 261-275.

[18]: Lo Surdo, A.; Alzola, E. M.; Millero, F. J.: The (p,v,T) properties of concentrated aqueous electrolytes. I. Densities and apparent molar volumes on NaCl, Na_2SO_4, $MgCl_2$ and $MgSO_4$ solutions from 0.1 $mol \cdot kg^{-1}$ to saturation and from 273.15 K to 323.15 K; J. Chem. Thermodynamics, 14 (1982) 649-662.

[19]: Meckl, S.; Wunder, R.: Wäßrige Stoffsysteme zur Absorption von SO_2; Chem. Ing. Tech., 63 (1991) 1-5.

[20]: Pitzer, K. S.: Thermodynamics of electrolytes. 1. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem., 1973, 77, 268-277.

[21]: Pitzer, K. S.: A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid like density. Reviews in mineralogy; 1987, 17, 97-142.

[22]: Pitzer, K. S.: Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC Press, Boca Raton, 2nd. ed., 1991.

[23]: Riedel, L.: Physikalische Chemie, Bibliographisches Institut Mannheim / Wien / Zürich (1974).

[24]: Rogers, P. S. Z.; Pitzer, K. S.: High-temperature properties of aqueous sodium sulfate solutions; J. Phys. Chem., 85 (1981) 2886-2895.

[25]: Roy, R. N.; Gibbons, J. J.; Williams, R.; Godwin, L.; Baker, G.; Samonson, J. M.; Pitzer, K. S.: The thermodynamics of aqueous carbonate solutions. II. Mixtures of potassium carbonate, bicarbonate and chloride. J. Chem. Thermod., 1984, 16, 303-315.

[26]: Rumpf, B.: Untersuchungen zur Löslichkeit reagierender Gase in Wasser und salzhaltigen wäßrigen Lösungen; Dissertation, Universität Kaiserslautern (1992).

[27]: Rumpf, B.; Maurer, G.: Solubilities of hydrogen cyanide and sulfur dioxide in water at temperatures from 293.15 to 413.15 K and pressures up to 2.5 MPa; Fluid Phase Equilibria, 81 (1992) 241-260.

[28]: Rumpf, B.; Maurer, G.: Solubility of ammonia in aqueous solutions of sodium sulfate and ammonium sulfate at temperatures from 333.15 K to 433.15 K and pressures up to 3 MPa; Ind. Eng. Chem. Res., 32, 8 (1993) 1780-1789.

[29]: Rumpf, B.; Maurer, G.: An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 97 (1993) 85-97.

[30]: Rumpf, B.; Weyrich, F.; Maurer, G.: Simultaneous solubility of ammonia and sulfur dioxide in water at temperatures from 313.15 K to 373.15 K and pressures up to 2.2 MPa; Fluid Phase Equilibria, 83 (1993) 253-260.

[31]: Rumpf, B.; Maurer, G.: Solubility of sulfur dioxide in aqueous solutions of sodium- and ammonium sulfate at temperatures from 313.15 K to 393.15 K and pressures up to 3.5 MPa; Fluid Phase Equilibira 91 (1993) 113-131.

[32]: Rumpf, B.; Nicolaisen, H.; Öcal, C.; Maurer, G.: Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation. J. Solution Chem., 1994, 23, 441-447.

[33]: Rumpf, B.; Weyrich, F.; Maurer, G.: Enthalpy of dilution in aqueous systems of single solutes ammonia, sodium sulfate and ammonium sulfate. Exp. results and modeling; Thermochimica Acta 303 (1997) 77-91.

[34]: Saul, A.; Wagner, W.: International equations for the saturation properties of ordinary water substance. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987, 16, 893-901.

[35]: Scott, W. D.; McCarthy, J. L.: The system sulfur dioxide-ammonia-water at 25 °C; Ind. Eng. Chem. Fund., 6 (1967) 40-48.

[36]: Terres, E.; Hahn, E.: Studien über das Burkheisersche Ammoniumsulfit-Bisulfit-Verfahren; Das Gas und Wasserfach, 14 (1927) 309-312, 339-343, 363-367, 389-395.

[37]: Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1979).

[38]: Washburn, E. W.: International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology; Vol. III, McGraw-Hill, New York (1928).

[39]: Wagman, D. D.; Evans, H. E.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Churney, K. L.; Nuttal, R. L.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties; J. Phys. Chem. Ref. Data 2 (11) 1982.

[40]: Weyrich, F.: Untersuchungen zum kalorischen Verhalten von Gemischen aus Ammoniak, Kohlendioxid, starken Elektrolyten und Wasser; Dissertation, Universität Kaiserslautern (1997).

[41]: Weyrich, F.; Rumpf, B.; Maurer G.: Enthalpy of mixing of aqueous solutions of NH_3 with aqueous solutions of Na_2SO_4 or $(NH_4)_2SO_4$ at temperatures between 313 and 373 K; Thermochimica Acta 359 (2000), 11-22.

[42]: Xia, J.: Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in salzhaltigen, wäßrigen Lösungen; Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).

Anhang A

Anhang A.1 Chemikalien

Anhang A.1.1 Verwendete Chemikalien

In der Tabelle A.1.1 sind die Reinheit und Herkunft der zur Durchführung der experimentelle Untersuchungen verwendeten Chemikalien aufgeführt. Wasser wurde entionisiert und anschließend destilliert und entgast. Für die Einzelgasuntersuchungen der quaternären Systeme vom Typ Ammoniak-Schwefeldioxid-Salz-Wasser wurde Schwefeldioxid durch mehrmaliges Ausfrieren und Evakuieren gereinigt. Die restlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet.

Tabelle A.1.1: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Ammoniak	min. 99.999 %	Messer Griesheim
Ammoniumsulfat	min. 99.5 % (p. A.)	Merck
Kaliumchlorid	min. 99.5 % (p. A.)	Merck
Kaliumhydroxid	min. 85 % (p. A.)	Merck
Kohlendioxid	min. 99.995 %	Messer Griesheim
Natriumsulfat	min. 99.0 % (p. A.)	Merck
Natronlauge (Fixanal)		Riedel-de Haën
Schwefeldioxid	min. 98 %	Messer Griesheim
Wasser		Universität Kaiserslautern

Anhang A.1.2 Herstellung der Salzlösungen

Entionisiertes Wasser wurde bei Unterdruck (90 mbar) destilliert und dabei entgast. Das Wasser wurde in einer Bürette aufgefangen. Die Salze (Kaliumchlorid, Kaliumhydroxid, Ammoniumsulfat bzw. Natriumsulfat) wurden in eine Bürette eingefüllt. Anschließend wurde die Bürette evakuiert. Nun wurden die mit Wasser sowie die mit Salz gefüllten Büretten über ein Verbindungsstück gekoppelt und der Raum zwischen beiden Büretten evakuiert. Die mit Salz gefüllte Bürette wurde anschließend mit Wasser befüllt. Die Masse der eingewogenen Salze, die Wasser-

masse, sowie die beim Evakuieren entwichene Luft wurden gravimetrisch bestimmt. Die Wägungen erfolgten mit einer Präzisionswaage (PM 2000, Mettler, Gießen). Die Konzentration der Salze wurde - ausgenommen Kaliumhydroxid - dabei auf besser als 0.1 % bestimmt. Kaliumhydroxid hat bereits in der gelieferten p.A.-Qualität aufgrund seiner stark hygroskopischen Eigenschaften einen hohen Wasseranteil. Dieser wurde durch Titration bestimmt.

Für die kalorimetrischen Untersuchungen mit Lösungen, die ein Salz, Ammoniak oder beides enthielten, wurden die wässrigen Lösungen in Kolben-Zylinder-Einheiten umgefüllt. Dabei entstand in der Bürette eine Gasphase. Die Menge an Gas ist jedoch so klein, dass die Veränderungen der Konzentrationen in der flüssigen Phase vernachlässigt werden dürfen.

Anhang A.1.3 Dichten der Versuchslösungen

Von einigen Lösungen wurden die Dichten experimentell bestimmt. Dazu wurde ein Dichtemessgerät der Firma Paar (Graz, Typ DMA 60 / DMA 602 HT) verwendet. Der Biegeschwinger wurde mit einem Thermostaten (Fa. Lauda GmbH, Deutschland) auf konstanter Temperatur gehalten.

Es wurden die Dichten der im Rahmen der Gaslöslichkeitsuntersuchungen interessierenden, wässrigen, ammoniakalischen Lösungen mit Natriumsulfat und mit Ammoniumsulfat im Temperaturbereich zwischen 20 und 30 °C (Tabelle A.1.2 und A.1.3), und die bei der Bestimmung der Verdünnungsenthalpien interessierenden Dichten der schwefeldioxidhaltigen Lösungen bei 40 und 80 °C (Tabelle A.1.4 bis A.1.7) bestimmt.

Tabelle A.1.2: Experimentelle Ergebnisse für die Dichten wässriger, ammoniakalischer Lösungen von Natriumsulfat

T / °C	$\overline{m}_{NH_3}$ / (mol/kg)	$\overline{m}_{Salz}$ / (mol/kg)	ρ / (kg/dm³)
20	5.8523	0.9717	1.061
22	5.8523	0.9717	1.060
24	5.8523	0.9717	1.060
26	5.8523	0.9717	1.058
28	5.8523	0.9717	1.058
30	5.8523	0.9717	1.056

Tabelle A.1.3: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte wässriger, ammoniakalischer Lösungen von Ammoniumsulfat

T / °C	$\overline{m}_{NH_3}$ / (mol/kg)	$\overline{m}_{Salz}$ / (mol/kg)	ρ / (kg/dm³)
20	6.2635	3.5783	1.132
22	6.2635	3.5783	1.131
24	6.2635	3.5783	1.130
26	6.2635	3.5783	1.129
28	6.2635	3.5783	1.129
30	6.2635	3.5783	1.127

Tabelle A.1.4: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte wässriger, schwefeldioxidhaltiger Lösungen

T / °C	$\overline{m}_{SO_2}$ / (mol/kg)	ρ / (kg/dm³)
40	0.9727	1.0173
40	2.0568	1.0605
40	3.4444	1.0962
80	1.1651	1.0191
28	3.3704	1.0654
30	4.4542	1.0830

Tabelle A.1.5: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte schwefeldioxidhaltiger, ammoniakalischer, wässriger Lösungen

T / °C	$\overline{m}_{SO_2}$ / (mol/kg)	$\overline{m}_{NH_3}$ / (mol/kg)	ρ / (kg/dm³)
40	1.2148	3.1858	1.0196
40	2.3300	3.0154	1.0681
40	2.8151	2.9785	1.0880
40	3.8785	3.0373	1.1172
40	5.1084	2.8762	1.1520
40	7.8648	3.5532	1.1820
40	1.0772	6.8548	1.0172
40	2.0096	5.7003	1.0816
40	2.7265	6.2238	1.1159
40	4.1645	5.5917	1.1523
40	5.4852	6.1025	1.1704
40	7.7706	6.6711	1.2248
80	0.8869	2.8398	1.0180
80	1.8002	3.6933	1.0647
80	2.8979	2.8951	1.0793
80	3.7256	3.5289	1.1106
80	4.6866	2.9611	1.1160
80	0.9854	5.6751	0.9952
80	1.8456	5.9245	1.0527
80	2.8423	6.2290	1.0930
80	3.6717	7.0130	1.1019
80	4.7912	5.6030	1.1162

Tabelle A.1.6: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte schwefeldioxidhaltiger, wässriger Lösungen von Natriumsulfat

T / °C	$\bar{m}_{SO_2}$ / (mol/kg)	$\bar{m}_{Salz}$ / (mol/kg)	ρ / (kg/dm³)
40	1.9779	0.4900	1.0928
40	3.9780	0.4900	1.1355
40	1.6862	1.0163	1.1235
40	3.7861	1.0163	1.1635
40	1.9634	1.5352	1.1772
40	3.8616	1.5352	1.1905
80	1.1894	0.9328	1.0922
80	3.591	0.9328	1.1091
80	2.1973	1.1363	1.1422
80	4.0254	1.1363	1.1755

Tabelle A.1.7: Experimentelle Ergebnisse für Dichten schwefeldioxidhaltiger, wässriger Lösungen von Ammoniumsulfat

T / °C	$\bar{m}_{SO_2}$ / (mol/kg)	$\bar{m}_{Salz}$ / (mol/kg)	ρ / (kg/dm³)
40	2.0091	0.9704	1.0563
40	3.8594	0.9704	1.1339
40	2.1434	2.1258	1.1101
40	3.6403	2.1070	1.1471
40	2.2053	4.0310	1.1966
40	3.6604	4.0310	1.2228
80	1.9969	1.0241	1.1093
80	3.5276	1.0241	1.1400
80	2.2022	3.6107	1.1874
80	3.7930	3.6107	1.2117

Tabelle A.1.8: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte schwefeldioxidhaltiger, ammoniakalischer, wässriger Lösungen von Natriumsulfat

T / °C	$\overline{m}_{SO_2}$ / (mol/kg)	$\overline{m}_{NH_3}$ / (mol/kg)	$\overline{m}_{Salz}$ / (mol/kg)	ρ / (kg/dm³)
40	1.8310	2.7688	1.0079	1.1866
40	3.8261	2.3849	0.9731	1.2245
40	1.9943	5.6328	1.0003	1.1723
40	3.8082	5.5912	0.9590	1.2259
40	1.8960	2.9266	1.3038	1.2120
40	3.5022	2.3647	1.2678	1.2254
40	1.9744	5.3749	1.2997	1.1967
40	3.6110	6.6023	1.3158	1.2451
80	2.2508	3.8217	0.9996	1.1825
80	3.957	3.8418	1.0895	1.1965
80	2.3688	5.7006	0.9269	1.1468
80	3.9606	5.7563	1.0254	1.2027
80	2.0423	2.6206	1.2757	1.1768
80	4.2495	2.7815	1.3032	1.1847
80	2.1552	5.9924	1.2152	1.1646
80	4.2431	5.9636	1.2443	1.2170

Tabelle A.1.9: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte schwefeldioxidhaltiger, ammoniakalischer, wässriger Lösungen von Ammoniumsulfat

T / °C	$\overline{m}_{SO_2}$ / (mol/kg)	$\overline{m}_{NH_3}$ / (mol/kg)	$\overline{m}_{Salz}$ / (mol/kg)	ρ / (kg/dm³)
40	2.0457	4.5018	0.9376	1.1231
40	3.7765	2.9195	1.0518	1.1415
40	2.2224	6.0781	1.0220	1.1439
40	3.9555	5.9506	1.0895	1.2017
40	1.9921	4.0708	3.6869	1.2098
40	3.9487	2.7153	3.6840	1.2647
40	2.0392	5.3273	3.2365	1.2008
40	3.9314	6.0596	3.9048	1.2599
80	2.2467	3.3168	1.0679	1.0846
80	3.9719	3.0809	1.0123	1.1243
80	1.1887	5.5935	1.0195	1.1725
80	4.0269	5.3460	1.0449	1.1928
80	1.6898	2.1140	3.8888	1.1558
80	3.6899	4.0360	4.0504	1.2243
80	1.9116	5.2733	4.0899	1.2169
80	4.0121	5.8299	4.1407	1.2635

Anhang A.2: Ergänzungen zur Modellierung

Anhang A.2.1: Gleichgewichtskonstanten

Tabelle A.2.1: Gleichgewichtskonstanten für die chemischen Reaktionen im System Kohlendioxid-Kaliumchlorid-Wasser (I, II und III) (Kurz et al. [17])

$$\ln K_R = A_R/(T/K) + B_R \ln(T/K) + C_R (T/K) + D_R$$

Reaktion	A_R	B_R	$C_R \cdot 10^2$	D_R
$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	-7742.6	-14.506	-2.8104	102.28
$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	-8982.0	-18.112	-2.2249	116.73
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	-13445.9	-22.4773	0	140.932

Tabelle A.2.2: Gleichgewichtskonstanten für die chemischen Reaktionen im System Schwefeldioxid – Salz - Wasser (Goldberg und Parker [12])

$$\ln K_R = A_R/(T/K) + B_R \ln(T/K) + C_R (T/K) + D_R$$

Reaktion	A_R	B_R	$C_R \cdot 10^2$	D_R
$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$	-16700.5	-93.6743	10.2231	554.976
$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$	5477.2771	65.308197	-16.236695	-358.57587
$SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$	-2825.0	0	0	14.0321
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	-13445.9	-22.4773	0	140.932

Wird zusätzlich noch Ammoniak gelöst, so muss die Ammoniumbildungsreaktion berücksichtigt werden. Die Angaben zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach Fisher und Barnes [9] sind in Tabelle A.2.3 aufgeführt.

Tabelle A.2.3: Gleichgewichtskonstanten für die Ammoniumbildungsreaktion
(Fisher und Barnes [9])

$$\ln K_R = \frac{1}{A_R * T} * \left\{ \left[218 * \left(1 - \exp\left(\exp(a + b * T) - c + \frac{T - T^0}{219} \right) \right) + T - T^0 \right] * D_R - B_R + C_R * T + E_R * T \right.$$
$$\left. * \left[\ln\left(\frac{T}{T^0} \right) - 1 + \frac{T}{T^0} \right] + \frac{F_1}{2} * (T - T^0)^2 \right\}$$

mit a = -12,741, b = 0,01875, c = $-7{,}84 \cdot 10^{-4}$

Reaktion	A_R	B_R	C_R	D_R	E_R	$F_R \cdot 10^3$
$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.98717	1022.31	-18.3185	-3.48314	-43.3382	5.67177

Anhang A.2.2 : Henry‘ sche Konstanten

Tabelle A.2.4: Henry'sche Konstante für die Löslichkeit von NH_3, CO_2 und SO_2 in reinem Wasser
(CO_2: 273 ≤ T/K ≤ 473, Rumpf und Maurer [29])
(NH_3: 273 ≤ T/K ≤ 473, Rumpf und Maurer [28])
(SO_2: 273 ≤ T/K ≤ 473, Rumpf und Maurer [27])

$$\ln H^{(m)}_{Gas,w}(T, p^s_w) / (\text{MPa kg mol}^{-1}) = A_{Gas,w} + B_{Gas,w} / (T/K) + C_{Gas,w}(T/K) + D_{Gas,w} \ln(T/K) + E_{Gas,w} / (T/K)^2$$

Stoff	$A_{Gas,w}$	$B_{Gas,w}$	$C_{Gas,w}$	$D_{Gas,w}$	$E_{Gas,w}$
NH_3	6.23466	-1879.02	0	0	-355134.1
CO_2	192.876	-9624.4	0.01441	-28.749	0
SO_2	321.170411	29.871546	-0.063493	-152.523966	0

Anhang A.2.3 : Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten

Mit der nach dem 2. Koeffizienten abgebrochenen Virialgleichung erhält man für den Fugazitätskoeffizienten φ_i:

$$\ln \varphi_i = \left(2\sum_j y_j * B_{i,j} - \sum_i \sum_j y_i * y_j * B_{i,j} \right)$$

Die Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten der reinen Gase und die Ermittlung „gemischten" Virialkoeffizienten $B_{i,j}(T)$ erfolgt mit der Methode von Hayden und O'Connell [14]. Dazu müssen die kritischen Temperaturen $T_{c,i}$, die kritischen Drücke $p_{c,i}$, die Dipolmomente μ_i, die mittleren Trägheitsradien $R_{D,i}$, die kritischen Realfaktoren $Z_{c,i}$ und die Assoziationsparameter $\eta_{i,j}$ bekannt sein. Diese sind in den Tabellen A.2.6 und A.2.7 zusammengestellt.

Für Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser wurde der Einfluss der Temperatur auf den zweiten Virialkoeffizienten durch die bei Tabelle A.2.5 angegebene Gleichung beschrieben. Die Koeffizienten wurden aus den von Dymond und Smith [6] zusammengestellten Virialkoeffizienten von Rumpf [26] durch Anpassung bestimmt. Sie sind in der Tabelle A.2.5 angegeben.

Tabelle A.2.5: Temperaturabhängigkeit der zweiten Virialkoeffizienten für die Reinstoffe NH_3, CO_2 und H_2O ($273 \leq T/K \leq 473$)

$$B_{i,i}/(cm^3/mol) = a_{i,i} + b_{i,i}(c_{i,i}/(T/K))^{d_{i,i}}$$

i	$a_{i,i}$	$b_{i,i}$	$c_{i,i}$	$d_{i,i}$
NH_3	4.059	-117.713	406.6	2.5
CO_2	65.703	-184.854	304.16	1.4
H_2O	-53.53	-39.29	647.3	4.3

Tabelle A.2.6: Reinstoffparameter zur Abschätzung der zweiten gemischten Virialkoeffizienten nach der Methode von Hayden und O'Connell [14]

i	$T_{c,i}$ / K	$p_{c,i}$ / atm	μ_i / Debye	$R_{D,i}$ / Å	$z_{c,i}$
NH_3	406.6	111.3	1.47	0.8533	0.242
CO_2	242.0	53.096	0	0.9918	0.247
SO_2	430.7	77.8	1.61	1.6739	0.268
H_2O	647.3	218.4	1.83	0.615	0.229

Tabelle A.2.7: Assoziationsparameter $\eta_{i,j} = \eta_{j,i}$ zur Abschätzung der zweiten Virialkoeffizienten

Gas j	Gas i			
	CO_2	NH_3	SO_2	H_2O
CO_2	0.16	0.2	0	0.3
NH_3	0.2	0	1.5	0.2
SO_2	0	1.5	0	1.5
H_2O	0.3	0.2	1.5	1.7

Anhang A.2.4: Dampfdruck und Siededichte von reinem Wasser

Zur Berechnung des Dampfdruckes und der Siededichten von reinem Wasser werden die Gleichungen von Saul und Wagner [34] verwendet.

Dampfdruck:

$$\ln\left(\frac{p_w^s}{p_c}\right) = \frac{T_c}{T} * \left(a_1 * \Theta + a_2 * \Theta^{1,5} + a_3 * \Theta^3 + a_4 * \Theta^{3,5} + a_5 * \Theta^4 + a_6 * \Theta^{7,5}\right)$$

Siededichte:

$$\frac{\rho'}{\rho} = 1 + b_1 * \Theta^{1/3} + b_2 * \Theta^{2/3} + b_3 * \Theta^{5/3} + b_4 * \Theta^{16/3} + b_5 * \Theta^{43/3} + b_6 * \Theta^{110/3}$$

mit: $\Theta = 1 - \frac{T_c}{T}$

und den Koeffizienten:

a_1 = -7.85823 b_1 = 1.99206

a_2 = 1.83991 b_2 = 1.10123

a_3 = -11.7811 b_3 = -0.512506

a_4 = 22.6705 b_4 = -1.75263

a_5 = -15.9393 b_5 = -45.4485

a_6 = 1.77516 b_6 = $-6.75615 \cdot 10^5$

Für die kritischen Daten (T_c, p_c, ρ_c) werden folgende Werte verwendet:

T_c = 647.17 K

p_c = 22.064 MPa

ρ_c = 332 kg/dm³

Anhang A.2.5: Partielle molare Volumina

Die partiellen, molaren Volumina werden mit der Methode von Brelvi und O'Connel [4] berechnet. Dazu werden als stoffkennzeichnende Größen die sogennanten Molvolumina v_i^+ benötigt.

Tabelle A.2.8: Charakteristische Molvolumina zur Abschätzung der partiellen, molaren Volumina

Gas	v_i^+ / (cm³/mol)
CO_2	80.0
NH_3	65.2
SO_2	115.0
H_2O	46.4

Anhang A.2.6: Dielektrizitätskonstante von Wasser

Die Dielektrizitätskonstante ε_w von Wasser wird mit Hilfe der Gleichung von Bradley und Pitzer [3] berechnet.

$$\varepsilon_w(T,p) = U_1 \exp(U_2 * T/K + U_3 * (T/K)^2) + C(T) * \ln\left(\frac{B(T) + 10 * p/MPa}{B(T) + 1000}\right)$$

mit:

$$B(T) = U_7 + \frac{U_8}{T/K} + U_9 * T/K$$

$$C(T) = U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T/K}$$

und:

$U_1 = 3.4279 \cdot 10^2$ $U_6 = -1.8289 \cdot 10^2$

$U_2 = -5.0866 \cdot 10^{-3}$ $U_7 = -8.0325 \cdot 10^3$

$U_3 = 9.4690 \cdot 10^{-7}$ $U_8 = 4.2142 \cdot 10^6$

$U_4 = -2.0525$ $U_9 = 2.1417$

$U_5 = 3.1159 \cdot 10^3$

Dabei wird in der vorliegenden Arbeit der Druck p durch den Siededruck von Wasser p_w^s ersetzt.

Anhang A.3 Wechselwirkungsparameter

Anhang A.3.1: Wechselwirkungsparameter für das System KCl-H_2O

Die Wechselwirkungsparameter, die an experimentelle Daten der vorliegenden Arbeit angepasst wurden, sind temperaturabhängig. In diesem Kapitel sind die aus der Literatur übernommenen sowie die durch Anpassung im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Wechselwirkungsparameter zusammengestellt.

Tabelle A.3.1: Wechselwirkungsparameter für das System KCl-H_2O (Pitzer [21]):

$$f(T) = q_0 + q_1 * \left(\frac{1}{T/K} - \frac{1}{298{,}15}\right) + q_2 * \ln\left(\frac{T/K}{298{,}15}\right) + q_3 * (T/K - 298{,}15)$$

$$+ q_4 * ((T/K)^2 - 298{,}15^2) + q_5 * \ln(T/K - 260{,}0)$$

Parameter	q_0	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5
$\beta^{(0)}_{K^+,Cl^-}$	0.04808	-758.48	-4.7062	0.010072	-3.7599E-6	0
$\beta^{(1)}_{K^+,Cl^-}$	0.0476	303.9	1.066	0	0	0.0470
$3 * \tau_{K^+,K^+,Cl^-}$	-7.88E-4	91.270	0.58643	-0.0012980	4.9567E-7	0

Tabelle A.3.2: Wechselwirkungsparameter für die Systeme KOH-H_2O, $KHCO_3$-H_2O und K_2CO_3-H_2O

$$f(T) = q_0 + q_1 * (T/K - 298.15)$$

Parameter	q_0	q_1	System	Literatur
$\beta^{(0)}_{K^+,OH^-}$	0.1298	-	KOH-H_2O	Pitzer [22]
$\beta^{(1)}_{K^+,OH^-}$	0.320	-		
τ_{K^+,K^+,OH^-}	0.00137	-		
$\beta^{(0)}_{K^+,HCO_3^-}$	-0.0107	1.E-03	$KHCO_3$-H_2O	Roy et al. [25]
$\beta^{(1)}_{K^+,HCO_3^-}$	0.0478	1.E-03		
$\beta^{(0)}_{K^+,CO_3^{2-}}$	0.1288	1.1E-03	K_2CO_3-H_2O	Roy et al. [25]
$\beta^{(1)}_{K^+,CO_3^{2-}}$	1.433	4.36E-03		
$\tau_{K^+,K^+,CO_3^{2-}}$	1.1785E-04	-		

An die Ergebnisse der Untersuchungen zur Löslichkeit von CO_2, KCl in wässrigen Lösungen wurden die in Tabelle A.3.3 aufgeführten Wechselwirkungsparameter angepasst und mit diesen Parametern das Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht von Lösungen aus CO_2, KOH und H_2O vorhergesagt.

Tabelle A.3.3: Wechselwirkungsparameter Systeme CO_2-KCl-H_2O und CO_2-KOH-H_2O:

$$f(T) = q_0 + \frac{q_1}{T/K} + \frac{q_2}{(T/K)^2} + \frac{q_3}{(T/K)^3}$$

Parameter	q_0	q_1	q_2	q_3	System und Quelle
$\beta^{(0)}_{CO_2,Cl^-}$	0.4206	-187.486	691.28	63124E05	CO_2-NaCl-H_2O Rumpf et al. [32]
$\beta^{(0)}_{CO_2,K^+}$	0.174136	-190.652	64952.4	-63124E05	CO_2-KCl-H_2O diese Arbeit
τ_{CO_2,K^+,Cl^-}	-0.8857E-03	-	-	-	
$\beta^{(0)}_{CO_2,HCO_3^-}$	0.0843	-16.148	-	-	NH_3-CO_2-H_2O Rumpf et al. [29]

Anhang A.3.2 Systeme NH_3-SO_2-Na_2SO_4-H_2O bzw. NH_3-SO_2-$(NH_4)_2SO4$-H_2O: Aus der Literatur übernommene Wechselwirkungsparameter

Die Wechselwirkungsparameter für das binäre Randsystem $(NH_4)_2SO_4$-H_2O wurden von Weyrich [41] aus Anpassung an Messwerte an die Verdünnungsenthalpie dieses Systems im Temperaturbereich von 313.15 K bis 393.15 K ermittelt.
Die temperaturabhängige Gleichung sowie die dazugehörenden Koeffizienten sind in der Tabelle A.3.4 angegeben.

Tabelle A.3.4: Wechselwirkungsparameter für das System $(NH_4)_2SO_4$-H_2O

$$f(T) = q_0 + \frac{q_1}{(T/K)} + q_2 * \ln(T/K) + q_3 * (T/K) \qquad \text{(Weyrich [41])}$$

Parameter	q_0	q_1	q_2	q_3
$\beta^{(0)}_{NH_4^+,SO_4^{2-}}$	17.80646	-589.017	-2.979609	$4.005157 \cdot 10^{-3}$
$\beta^{(1)}_{NH_4^+,SO_4^{2-}}$	766.4689	-23129.6	-130.631	0.189579
$\tau_{NH_4^+,NH_4^+,SO_4^{2-}}$	$-4.47099 \cdot 10^{-2}$	3.39601	$5.78395 \cdot 10^{-3}$	-

Die Wechselwirkungsparameter für das binäre Randsystem Na_2SO_4-H_2O wurden nach Angaben von Rogers und Pitzer [24] berechnet. Die Gleichungen sowie die dazugehörenden Koeffizienten sind in der Tabelle A.3.5 angegeben.

Tabelle A.3.5: Wechselwirkungsparameter für das System Na_2SO_4-H_2O

$$f(T) = q_0 + \frac{q_1}{(T/K)} + q_2 * \ln(T/K) + q_3 * (T/K) \qquad \text{(Rogers und Pitzer [24])}$$

Parameter	q_0	q_1	q_2	q_3
$\beta^{(0)}_{Na^+,SO_4^{2-}}$	17.80646	-589.017	-2.979609	$4.005157 \cdot 10^{-3}$
$\beta^{(1)}_{NH_4^+,SO_4^{2-}}$	766.4689	-23129.6	-130.631	0.189579
$\tau_{Na^+,Na^+,SO_4^{2-}}$	$-4.47099 \cdot 10^{-2}$	3.39601	$5.78395 \cdot 10^{-3}$	-

Tabelle A.3 6: Wechselwirkungsparameter für das System SO_2-H_2O (vorliegende Arbeit)

$$f(T) = q_0 + q_1 * \left(\frac{1}{T/K}\right) + q_2 * \left(\frac{1}{T/K}\right)^2$$

Parameter	q_0	q_1	q_2
$\beta^{(0)}_{SO_2,SO_2}$	0.1228701	-147.704	31249.67
τ_{SO_2,SO_2,SO_2}	-0.0003275	-	-

Tabelle A.3 7: Wechselwirkungsparameter für das System NH_3-SO_2-H_2O (vorliegende Arbeit)

$$f(T) = q_0 + q_1 * \left(\frac{1}{T/K}\right)$$

Parameter	q_0	q_1
$\beta^{(0)}_{NH_4^+,HSO_3^-}$	-0.0321932	13.6572
$\beta^{(1)}_{NH_4^+,HSO_3^-}$	1.996554	-820.427
$\beta^{(0)}_{NH_4^+,SO_3^{2-}}$	0.2056779	-7.29321
$\beta^{(1)}_{NH_4^+,SO_3^{2-}}$	2.819549	-1619.88
$\beta^{(0)}_{NH_3,SO_3^{2-}}$	0.0987581	76.8156
$\beta^{(0)}_{SO_2,HSO_3^-}$	0.1117362	-32.5398
$\tau_{NH_4^+,NH_4^+,HSO_3^-}$	0.00451178	-1.35654
$\tau_{NH_4^+,NH_4^+,SO_3^{2-}}$	-0.0007561	-1.24313
$\tau_{NH_3,NH_3,SO_3^{2-}}$	-0.0089027	-1.68347
$\tau_{NH_3,NH_4^+,SO_3^{2-}}$	-0.003058	-1.80243
τ_{SO_2,SO_2,HSO_3^-}	0.00414375	-1.35302
$\tau_{SO_2,NH_4^+,HSO_3^-}$	-0.0016212	0.30833

Tabelle A.3.8: Zusätzliche Wechselwirkungsparameter für das System SO_2-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O (vorliegende Arbeit)

$$f(T) = q_0 + q_1 * \left(\frac{1}{T/K}\right)$$

Parameter	q_0	q_1
$\beta^{(0)}_{SO_2,SO_4^{2-}}$	0.4555826	138.034
$\beta^{(0)}_{NH_4^+,HSO_4^-}$	0.1999001	-77.284
$\beta^{(1)}_{NH_4^+,HSO_4^-}$	-10.78185	4175.37
$\tau_{SO_2,NH_4^+,SO_4^{2-}}$	-0.0090348	2.91518
$\tau_{NH_4^+,NH_4^+,HSO_4^-}$	-0.01156	4.67235

Tabelle A.3.9: Zusätzliche Wechselwirkungsparameter für das System SO_2-Na_2SO_4-H_2O (vorliegende Arbeit)

$$f(T) = q_0 + q_1 * \left(\frac{1}{T/K}\right)$$

Parameter	q_0	q_1
$\beta^{(0)}_{SO_2,Na^+}$	0.06280281	41.7899
$\beta^{(0)}_{Na^+,HSO_4^-}$	-0.4355546	131.317
$\beta^{(1)}_{Na^+,HSO_4^-}$	-2.506226	902.018
τ_{SO_2,NH_4^+,Na^+}	-0.0239395	5.74203
τ_{Na^+,Na^+,HSO_4^-}	-0.0410526	36.9944

Anhang B

Tabelle B.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO_2 – KCl – H_2O: Exp. Daten und Korrelation

T K	$\overline{m}_{CO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{KCl}$ (mol/kg)	p bar	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
315.80	0.124	1.994	7.354	7.10	3.47
313.25	0.139	1.994	7.694	7.63	0.84
316.13	0.294	1.994	18.23	17.92	1.71
313.24	0.305	1.994	18.33	17.62	3.88
313.23	0.434	1.994	26.41	26.25	0.60
313.37	0.621	1.994	40.03	40.80	1.92
313.62	0.821	1.994	58.54	60.41	3.19
313.61	1.020	1.994	85.67	86.84	1.36
313.21	0.090	4.050	5.878	5.76	2.06
313.12	0.208	4.050	14.14	13.89	1.81
313.15	0.212	4.050	14.27	14.13	1.00
313.11	0.224	4.050	15.03	15.03	0.03
313.13	0.225	4.050	15.36	15.07	1.90
313.22	0.365	4.050	25.54	26.05	2.01
313.19	0.367	4.050	26.17	26.16	0.04
313.12	0.513	4.050	37.75	39.32	4.17
313.12	0.672	4.050	54.37	56.73	4.33
313.13	0.784	4.050	69.40	72.11	3.91
313.12	0.874	4.050	87.38	87.70	0.37
313.28	0.887	4.050	93.20	90.66	2.73
313.20	0.886	4.050	93.95	90.35	3.83
333.12	0.283	1.994	23.90	23.10	3.35
333.14	0.284	1.994	24.17	23.16	4.17
333.14	0.420	1.994	37.15	36.44	1.91
333.14	0.549	1.994	50.88	50.99	0.22
333.13	0.671	1.994	66.79	67.28	0.73
333.14	0.822	1.994	90.16	93.20	3.38
333.12	0.212	4.050	20.44	19.66	3.84
333.13	0.346	4.050	34.82	34.26	1.61
333.11	0.464	4.050	49.27	49.41	0.29
333.12	0.556	4.050	62.92	63.09	0.27
333.12	0.623	4.050	73.37	74.72	1.84
333.13	0.723	4.050	91.37	95.87	4.92

Tabelle B.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO_2 – KCl – H_2O: Exp. Daten und Korrelation (Fortsetzung)

T K	$\overline{m}_{CO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{KCl}$ (mol/kg)	p bar	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
353.06	0	1.942	0.453	0.44	2.39
353.01	0.037	1.942	4.084	3.95	3.33
353.04	0.177	1.942	18.51	18.05	2.47
353.00	0.177	1.942	18.61	17.98	3.37
353.04	0.311	1.942	33.52	33.41	0.32
353.04	0.430	1.942	48.60	49.01	0.83
353.04	0.564	1.942	67.84	69.98	3.16
353.05	0.679	1.942	87.14	92.30	5.92
353.08	0.161	4.050	20.35	19.04	6.43
353.10	0.298	4.050	38.96	37.61	3.45
353.11	0.398	4.050	54.05	53.33	1.33
353.12	0.480	4.050	68.33	68.36	0.04
353.13	0.588	4.050	89.09	92.49	3.81
373.07	0	1.942	0.977	0.95	3.14
373.04	0.043	1.942	6.019	5.75	4.52
373.07	0.146	1.942	18.50	18.08	2.29
373.07	0.147	1.942	18.80	18.23	3.04
373.09	0.261	1.942	33.85	33.45	1.17
373.09	0.375	1.942	49.95	50.62	1.34
373.11	0.540	1.942	77.01	80.81	4.93
373.10	0.580	1.942	85.91	89.41	4.08
373.07	0.038	3.998	6.092	5.90	3.07
373.07	0.115	3.998	17.20	16.53	3.90
373.07	0.175	3.998	26.33	25.45	3.36
373.07	0.288	3.998	45.08	44.24	1.86
373.06	0.401	3.998	66.53	66.27	0.40
373.06	0.406	3.998	67.55	67.34	0.32
373.06	0.471	3.998	81.56	82.33	0.94
373.06	0.507	3.998	90.31	91.67	1.51
393.09	0	1.942	1.859	1.86	0.18
393.09	0.064	1.942	10.46	10.09	3.54
393.08	0.142	1.942	21.29	20.75	2.55
393.10	0.143	1.942	21.59	20.89	3.23
393.08	0.289	1.942	43.31	43.10	0.46
393.09	0.400	1.942	62.05	62.76	1.13
393.09	0.475	1.942	76.12	77.85	2.27
393.07	0.549	1.942	90.64	94.66	4.44
393.07	0	3.998	1.696	1.72	1.20
393.07	0.038	3.998	7.669	7.43	3.15
393.07	0.110	3.998	19.64	19.04	3.09
393.07	0.111	3.998	19.74	19.05	3.50
393.05	0.185	3.998	32.95	32.02	2.81
393.08	0.303	3.998	55.38	55.17	0.38
393.07	0.377	3.998	70.79	71.91	1.58
393.07	0.457	3.998	90.65	92.99	2.58

Tabelle B.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO_2 – KCl – H_2O: Exp. Daten und Korrelation (Fortsetzung)

T K	$\overline{m}_{CO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{KCl}$ (mol/kg)	p bar	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
413.06	0	1.942	3.361	3.38	0.43
413.06	0.037	1.942	8.632	8.43	2.33
413.08	0.118	1.942	20.80	20.19	2.95
413.08	0.118	1.942	20.81	20.20	2.93
413.08	0.187	1.942	31.68	30.85	2.60
413.08	0.312	1.942	52.30	52.17	0.26
413.06	0.381	1.942	65.11	65.25	0.21
413.07	0.469	1.942	81.70	83.87	2.66
413.09	0	3.998	3.078	3.13	1.60
413.01	0.037	3.998	9.535	9.36	1.83
413.01	0.119	3.998	24.53	23.94	2.42
413.03	0.195	3.998	39.30	38.86	1.13
413.01	0.196	3.998	39.32	38.96	0.94
413.09	0.272	3.998	55.20	55.38	0.32
413.06	0.333	3.998	68.56	69.79	1.79
413.06	0.407	3.998	86.62	89.74	3.60
433.07	0	1.942	5.73	5.78	0.89
433.07	0.033	1.942	10.72	10.56	1.44
433.06	0.164	1.942	31.37	30.64	2.30
433.08	0.303	1.942	54.88	54.81	0.14
433.06	0	3.998	5.248	5.35	1.91
433.02	0.053	3.998	15.09	14.92	1.14
433.05	0.054	3.998	15.29	15.15	0.92
433.01	0.121	3.998	28.35	28.10	0.86
433.06	0.187	3.998	42.09	41.92	0.41
433.06	0.263	3.998	58.46	59.33	1.48
433.05	0.341	3.998	76.53	79.39	3.74
433.06	0.379	3.998	85.97	89.93	4.60
			$\lvert\overline{\delta_{rel}(p)}\rvert_{\text{diese Arbeit}}$ = 2.1 %		

Tabelle B.2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System CO_2 – KOH – H_2O: Exp. Daten und Vorhersagen

T K	$\overline{m}_{CO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{KOH}$ (mol/kg)	p bar	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
313.37	0.854	0.861	0.59	0.61	4.27
313.19	0.934	0.861	4.30	3.64	15.36
313.25	1.061	0.861	10.29	9.90	3.77
313.19	1.125	0.861	14.50	13.29	8.34
313.18	1.264	0.861	22.24	21.20	5.15
313.19	1.438	0.861	33.73	32.02	5.06
313.19	1.695	0.861	53.62	51.65	3.69
313.18	1.976	0.861	89.80	81.55	9.18
313.95	2.475	3.534	0.13	0.13	0.82
313.73	3.559	3.534	3.29	3.79	15.25
313.73	3.838	3.534	20.43	21.67	6.06
313.83	3.816	3.534	19.14	20.06	4.79
313.87	3.979	3.534	33.30	33.59	0.87
313.91	4.178	3.534	54.84	54.11	1.33
313.73	4.359	3.534	77.00	79.39	3.11
353.10	0.428	0.865	0.49	0.46	5.31
353.09	0.705	0.865	0.71	0.55	22.39
353.12	0.785	0.865	1.29	0.72	43.97
353.10	0.783	0.865	1.29	0.71	44.60
353.10	0.821	0.865	1.41	0.95	32.36
353.09	0.900	0.865	4.90	4.16	15.16
353.10	0.960	0.865	9.14	9.14	0.04
353.10	1.085	0.865	22.27	20.95	5.93
354.14	1.085	0.865	22.56	21.21	6.01
353.08	1.332	0.865	49.36	49.18	0.36
353.09	1.347	0.865	50.91	51.13	0.42
353.09	1.480	0.865	70.91	70.49	0.60
353.09	1.550	0.865	81.93	82.38	0.55
353.03	2.825	3.534	0.69	0.75	7.21
353.04	3.545	3.534	7.68	8.19	6.65
353.02	3.653	3.534	16.67	18.80	8.02
353.03	3.665	3.534	18.31	19.34	5.60
353.04	3.736	3.534	25.64	28.16	9.82
353.04	3.855	3.534	46.42	45.76	1.41
353.01	3.991	3.534	66.72	70.57	5.77
393.16	0.798	0.861	2.70	2.58	4.41
393.18	0.864	0.861	4.90	4.56	6.90
393.21	0.906	0.861	8.70	8.01	7.96
393.18	0.936	0.861	12.72	11.19	12.04
393.18	1.043	0.861	26.22	23.89	8.88
393.16	1.168	0.861	42.58	40.70	4.42
393.18	1.216	0.861	49.41	47.78	3.29
393.18	1.482	0.861	92.37	95.42	3.30

Tabelle B.2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System CO_2 – KOH – H_2O: Exp. Daten und Vorhersagen (Fortsetzung)

T K	$\overline{m}_{CO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{KOH}$ (mol/kg)	p bar	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
393.01	2.973	3.534	2.67	3.00	12.44
393.03	3.416	3.534	6.85	8.10	18.20
393.05	3.539	3.534	13.17	14.96	13.55
393.03	3.536	3.534	14.63	14.73	0.70
393.02	3.730	3.534	41.74	38.70	7.29
392.99	3.852	3.534	63.76	60.69	4.81
$\lvert\overline{\delta_{rel}}(p)\rvert_{\text{diese Arbeit}}$ = 8.5 %					

Tabelle B.3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System SO_2-H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [27] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf [27]

T K	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
293.17	0.580	0.356	0.356	0	0.358	0.52
293.17	1.279	0.756	0.803	6.19	0.800	5.76
293.17	2.178	1.446	1.386	4.18	1.364	5.68
293.14	2.559	1.623	1.631	0.46	1.597	1.59
293.16	2.680	1.758	1.710	2.74	1.672	4.88
293.15	3.844	2.418	2.455	1.52	2.365	2.21
293.16	5.162	3.076	3.282	6.70	3.106	0.96
313.16	0.926	1.141	1.162	1.81	1.150	0.78
313.13	1.096	1.314	1.366	3.95	1.351	2.82
313.17	1.250	1.537	1.553	1.02	1.535	0.13
313.29	1.566	1.966	1.936	1.53	1.911	2.80
313.14	2.443	2.979	2.937	1.40	2.885	3.15
313.14	3.323	4.001	3.893	2.69	3.803	4.94
313.11	3.650	4.259	4.229	0.70	4.122	3.21
313.15	3.731	4.409	4.317	2.10	4.205	4.62
313.14	3.973	4.603	4.559	0.95	4.435	3.66
333.16	0.595	1.377	1.404	1.96	1.390	0.97
333.16	0.968	2.161	2.172	0.51	2.153	0.39
333.15	0.977	2.143	2.190	2.18	2.170	1.27
333.15	1.736	3.640	3.688	1.31	3.656	0.43
333.15	2.403	4.838	4.919	1.67	4.873	0.73
333.15	2.748	5.448	5.522	1.35	5.469	0.38
333.15	2.912	5.688	5.800	1.97	5.743	0.96
333.15	3.354	6.430	6.522	1.44	6.454	0.37
333.15	4.500	8.060	8.209	1.85	8.106	0.57
343.21	0.227	0.860	0.876	1.88	0.867	0.84
343.18	0.476	1.538	1.531	0.45	1.517	1.35
343.21	0.733	2.239	2.204	1.55	2.187	2.33
343.14	0.970	2.805	2.809	0.14	2.789	0.58
343.17	1.243	3.319	3.497	5.38	3.475	4.69
343.14	1.663	4.541	4.515	0.56	4.490	1.13
343.13	2.100	5.362	5.528	3.09	5.500	2.57
343.19	2.696	6.730	6.835	1.56	6.804	1.11
343.13	2.968	7.450	7.385	0.87	7.354	1.29
343.24	3.320	8.010	8.097	1.08	8.065	0.69
343.12	4.427	10.12	10.03	0.94	9.989	1.30
343.23	5.310	11.09	11.35	2.38	11.32	2.04

Tabelle B.3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System SO_2-H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [27] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf [27] (Fortsetzung)

T K	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\bar{\delta}_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\bar{\delta}_{rel}(p)\rvert$ %
363.17	0.264	1.788	1.706	4.59	1.692	5.38
363.17	0.480	2.551	2.551	0.00	2.533	0.70
363.17	0.700	3.498	3.400	2.81	3.381	3.35
363.17	0.839	3.928	3.928	0.01	3.909	0.48
363.16	0.918	4.398	4.223	3.97	4.206	4.37
363.17	1.763	7.120	7.238	1.65	7.241	1.70
363.17	3.430	12.220	12.22	0.04	12.33	0.88
363.17	4.695	14.890	15.12	1.57	15.34	3.02
363.16	5.554	16.400	16.66	1.61	16.97	3.44
393.08	0.237	3.428	3.404	0.71	3.382	1.33
393.08	0.528	5.148	5.159	0.22	5.136	0.24
393.05	0.767	6.450	6.561	1.72	6.545	1.48
393.17	0.836	6.900	6.974	1.07	6.962	0.90
393.33	1.222	9.120	9.168	0.53	9.187	0.74
393.32	1.348	9.660	9.853	2.00	9.886	2.34
393.18	1.397	10.29	10.10	1.89	10.13	1.53
393.08	1.551	10.70	10.89	1.82	10.95	2.35
393.18	1.606	11.16	11.20	0.34	11.26	0.92
393.09	1.743	11.89	11.89	0.03	11.97	0.69
393.33	2.500	15.38	15.56	1.19	15.79	2.69
393.07	2.585	15.93	15.89	0.28	16.13	1.27
393.09	2.742	16.67	16.57	0.58	16.86	1.13
393.18	2.777	16.89	16.74	0.87	17.04	0.87
393.18	3.506	19.55	19.64	0.44	20.13	2.96
393.18	4.364	22.44	22.49	0.22	23.26	3.63
393.07	4.707	23.60	23.43	0.71	24.31	3.03
393.33	5.328	25.09	25.04	0.18	26.16	4.25
				$\lvert\bar{\delta}_{rel}(p)\rvert_{diese\ Arbeit}$ = 2.0 %		
				$\lvert\bar{\delta}_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ = 1.6 %		

Tabelle B.4: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System SO_2-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [31] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf [31]

T K	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{Salz}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
333.17	0.000	1.9996	0.188	0.186	0.85	0.186	0.85
333.12	0.209	1.9996	0.418	0.358	14.3	0.347	17.0
333.12	0.565	1.9996	0.938	0.918	2.09	0.890	5.08
333.12	0.738	1.9996	1.192	1.231	3.26	1.197	0.38
333.18	0.826	1.9996	1.377	1.400	1.65	1.362	1.07
333.10	0.916	1.9996	1.511	1.569	3.81	1.529	1.17
333.14	1.275	1.9996	2.242	2.273	1.37	2.222	0.89
333.13	1.377	1.9996	2.457	2.475	0.73	2.422	1.44
333.14	1.924	1.9996	3.578	3.570	0.21	3.501	2.14
333.15	3.017	1.9996	5.804	5.696	1.86	5.591	3.66
333.10	4.383	1.9958	8.482	8.093	4.58	7.934	6.47
363.23	0.000	1.9822	0.654	0.659	0.76	0.659	0.76
363.15	0.237	1.9822	1.073	1.051	2.03	1.020	4.96
363.14	0.628	1.9822	2.142	2.287	6.79	2.195	2.45
363.13	1.284	1.9822	4.564	4.748	4.04	4.577	0.29
363.12	1.251	1.9822	4.457	4.620	3.66	4.453	0.10
363.13	2.520	1.9822	9.376	9.450	0.79	9.211	1.76
363.23	3.666	1.9822	13.75	13.42	2.38	13.20	3.93
363.21	5.079	1.9822	18.38	17.45	5.04	17.37	5.45
333.14	0.000	3.9338	0.173	0.173	0.11	0.173	0.10
333.13	0.775	3.9338	1.210	1.148	5.13	1.209	0.05
333.13	1.094	3.9338	1.756	1.757	0.04	1.830	4.24
333.13	1.603	3.9338	2.682	2.800	4.39	2.879	7.36
333.13	1.764	3.9338	3.135	3.138	0.11	3.217	2.62
333.12	2.052	3.9338	3.648	3.747	2.72	3.822	4.76
333.13	2.532	3.9338	4.722	4.764	0.89	4.825	2.18
333.13	3.368	3.9338	6.709	6.491	3.25	6.514	2.91
333.13	3.865	3.9338	7.730	7.474	3.31	7.468	3.38
363.09	0.000	3.9302	0.614	0.612	0.26	0.612	0.28
363.07	0.541	3.9302	1.736	1.672	3.69	1.769	1.88
363.08	0.959	3.9302	3.103	3.159	1.82	3.266	5.26
363.08	1.811	3.9302	6.444	6.718	4.25	6.721	4.31
363.08	2.738	3.9302	10.36	10.74	3.65	10.57	2.04
363.08	3.339	3.9302	13.03	13.26	1.76	12.99	0.32
363.03	4.792	3.9302	19.05	18.72	1.72	18.29	3.95
363.09	4.802	3.9302	19.13	18.78	1.83	18.35	4.06

Tabelle B.4: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System SO_2-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [31] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf (Fortsetzung)

T K	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{Salz}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
393.13	0.000	1.9822	1.851	1.864	0.73	1.864	0.71
393.11	0.242	1.9822	2.365	2.503	5.83	2.448	3.52
393.09	0.749	1.9822	4.706	5.130	9.01	4.944	5.06
393.11	1.301	1.9822	8.408	8.422	0.16	8.147	3.10
393.09	1.781	1.9822	11.65	11.32	2.82	11.02	5.41
393.17	2.286	1.9822	14.74	14.31	2.89	14.03	4.79
393.14	2.757	1.9822	17.76	16.96	4.48	16.75	5.67
393.15	3.388	1.9822	21.75	20.30	6.68	20.25	6.88
393.15	0.000	3.9302	1.747	1.753	0.35	1.752	0.27
393.12	0.453	3.9302	3.211	3.055	4.85	3.155	1.74
393.15	1.219	3.9302	7.467	7.715	3.32	7.690	2.99
393.07	2.108	3.9302	13.77	14.07	2.14	13.72	0.40
393.15	2.698	3.9302	18.16	18.35	1.04	17.81	1.91
393.11	4.019	3.9302	27.73	27.23	1.80	26.61	4.06
393.15	4.833	3.9302	34.61	31.99	7.56	31.62	8.64
					$\overline{\lvert\delta_{rel}(p)\rvert}_{diese\ Arbeit}$ = 3.2 %		
					$\overline{\lvert\delta_{rel}(p)\rvert}_{Rumpf}$ = 3.0 %		

Tabelle B.5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System SO_2-Na_2SO_4-H_2O
Vergleich experimentelle Daten von Rumpf [31] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf

T K	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{Salz}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
313.16	0.166	0.502	0.111	0.149	34.1	0.161	45.1
313.14	0.504	0.502	0.505	0.468	7.35	0.511	1.22
313.15	1.078	0.502	1.270	1.140	10.2	1.226	3.49
313.16	1.647	0.502	2.111	1.847	12.5	1.966	6.86
363.22	0.154	0.546	0.895	0.957	6.97	0.937	4.69
363.19	0.213	0.546	1.076	1.122	4.26	1.096	1.85
363.21	0.602	0.546	2.390	2.465	3.13	2.437	1.96
363.17	0.830	0.546	3.395	3.331	1.89	3.318	2.27
363.22	1.287	0.546	5.221	5.121	1.92	5.155	1.26
363.19	1.588	0.546	6.187	6.289	1.65	6.364	2.86
363.19	2.544	0.546	9.748	9.845	1.00	10.08	3.38
363.19	3.645	0.546	13.40	13.47	0.52	13.93	3.91
363.21	4.249	0.546	15.64	15.22	2.70	15.81	1.06
393.15	0.000	0.493	1.867	1.949	4.39	1.949	4.39
393.17	0.300	0.493	3.535	3.259	7.82	3.072	13.1
393.12	0.482	0.493	4.607	4.302	6.62	4.056	12.0
393.16	0.867	0.493	6.680	6.630	0.75	6.333	5.19
393.17	1.266	0.493	8.890	9.055	1.86	8.767	1.38
393.16	1.355	0.493	9.241	9.589	3.76	9.309	0.73
393.16	1.651	0.493	11.00	11.34	3.16	11.10	0.97
393.15	2.114	0.493	13.65	13.99	2.50	13.84	1.42
393.15	2.437	0.493	15.43	15.75	2.09	15.69	1.70
393.17	2.870	0.493	17.95	18.01	0.33	18.08	0.76
393.16	3.595	0.493	21.69	21.43	1.19	21.79	0.47
393.15	3.600	0.493	21.44	21.45	0.06	21.81	1.75
393.16	4.005	0.493	23.05	23.17	0.50	23.71	2.86
393.18	5.193	0.493	27.69	27.39	1.09	28.54	3.07

Tabelle B.5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System SO_2-Na_2SO_4-H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [31] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf (Fortsetzung)

T K	$\overline{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{Salz}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
312.88	0.000	0.998	0.087	0.070	19.3	0.070	19.3
312.86	0.365	0.998	0.378	0.267	29.4	0.359	4.92
312.87	0.551	0.998	0.630	0.434	31.1	0.579	8.10
312.87	1.260	0.998	1.626	1.217	25.2	1.528	6.04
312.86	1.591	0.998	2.070	1.618	21.8	1.993	3.74
312.87	2.099	0.998	2.846	2.248	21.0	2.709	4.80
312.88	2.319	0.998	3.162	2.524	20.2	3.021	4.47
312.82	3.916	0.998	5.242	4.451	15.1	5.166	1.45
333.15	0.000	0.998	0.193	0.192	0.40	0.192	0.40
333.16	0.188	0.998	0.382	0.319	16.5	0.371	2.91
333.15	0.526	0.998	1.018	0.813	20.1	0.993	2.46
333.14	1.282	0.998	2.832	2.288	19.2	2.711	4.28
333.14	1.723	0.998	3.986	3.224	19.1	3.765	5.55
333.41	2.746	0.998	6.371	5.435	14.7	6.219	2.39
333.17	4.029	0.998	8.917	7.923	11.1	8.976	0.66
363.11	0.000	0.992	0.617	0.675	9.47	0.675	9.47
363.14	0.060	0.992	0.654	0.719	9.86	0.723	10.6
363.15	0.171	0.992	0.875	0.925	5.75	0.953	8.90
363.13	0.352	0.992	1.642	1.423	13.4	1.501	8.59
363.14	0.776	0.992	3.146	2.906	7.62	3.117	0.94
363.13	0.849	0.992	3.480	3.183	8.53	3.417	1.82
363.13	1.423	0.992	6.017	5.460	9.25	5.875	2.36
363.11	1.747	0.992	7.335	6.769	7.72	7.287	0.65
363.14	2.287	0.992	9.817	8.934	8.99	9.631	1.89
363.14	2.605	0.992	11.11	10.17	8.40	10.98	1.13
363.13	2.912	0.992	12.18	11.34	6.94	12.25	0.59
363.13	3.676	0.992	15.03	14.07	6.43	15.27	1.60
363.12	4.664	0.992	17.78	17.18	3.40	18.79	5.65

Tabelle B.5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System SO_2-Na_2SO_4-H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [31] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf [31] (Fortsetzung)

T K	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{Salz}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
393.18	0.000	0.997	1.841	1.918	4.19	1.918	4.19
393.16	0.152	0.988	2.152	2.356	9.46	2.285	6.19
393.15	0.457	0.997	3.756	3.955	5.29	3.793	0.99
393.17	0.561	0.997	4.261	4.575	7.36	4.397	3.20
393.16	0.643	0.997	5.032	5.074	0.84	4.889	2.85
393.16	0.795	0.997	5.938	6.024	1.44	5.831	1.81
393.14	0.867	0.997	6.358	6.478	1.89	6.285	1.15
393.18	0.944	1.004	6.881	6.973	1.34	6.787	1.36
393.16	1.258	0.997	8.823	9.002	2.03	8.838	0.17
393.17	2.019	0.997	13.67	13.90	1.72	13.91	1.79
393.17	2.875	0.988	19.12	19.09	0.11	19.44	1.70
393.16	3.234	0.988	21.41	21.13	1.33	21.66	1.18
393.16	3.275	0.988	21.63	21.35	1.30	21.91	1.30
393.16	4.158	0.997	26.84	25.92	3.43	27.08	0.89
393.15	5.798	0.988	32.82	32.39	1.30	34.89	6.30
					$\overline{\lvert\delta_{rel}(p)\rvert}_{diese\ Arbeit}$ = 4.1 %		
					$\overline{\lvert\delta_{rel}(p)\rvert}_{Rumpf}$ = 8.0 %		

Tabelle B.6.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System NH_3 - SO_2 -H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Johnstone [15] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und mit der Korrelation von Rumpf [30]

T K	$\bar{m}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
308.15	3.256	2.371	0.047	0.052	10.4	0.052	10.7
308.15	3.254	2.698	0.051	0.052	2.19	0.052	2.28
308.15	3.223	2.902	0.052	0.052	1.32	0.052	1.24
308.15	3.232	3.093	0.050	0.054	8.35	0.054	8.10
308.15	5.862	4.225	0.046	0.046	0.89	0.048	4.30
308.15	5.892	4.780	0.048	0.046	3.16	0.048	0.08
308.15	5.925	5.548	0.048	0.048	0.25	0.049	3.58
308.15	12.28	9.770	0.040	0.036	11.3	0.042	4.60
308.15	12.32	10.50	0.037	0.035	3.13	0.042	14.7
308.15	12.36	11.29	0.042	0.037	12.0	0.045	8.80
323.15	3.256	2.371	0.106	0.114	7.92	0.114	8.15
323.15	3.254	2.698	0.110	0.114	3.60	0.114	3.61
323.15	3.223	2.902	0.109	0.115	5.93	0.115	5.69
323.15	3.232	3.093	0.115	0.119	3.52	0.118	2.80
323.15	5.862	4.225	0.106	0.103	3.15	0.105	0.65
323.15	5.892	4.779	0.104	0.102	1.39	0.105	0.87
323.15	5.925	5.548	0.107	0.106	1.22	0.108	0.74
323.15	12.40	8.716	0.086	0.085	1.85	0.094	9.29
323.15	12.28	9.770	0.091	0.081	10.9	0.089	2.71
323.15	12.32	10.50	0.090	0.081	10.3	0.089	1.52
323.15	12.36	11.29	0.094	0.084	10.0	0.098	5.01
343.15	3.256	2.372	0.272	0.288	5.98	0.289	6.19
343.15	3.254	2.698	0.282	0.288	2.17	0.288	2.10
343.15	3.223	2.902	0.267	0.291	9.03	0.290	8.60
343.15	3.232	3.093	0.312	0.300	3.79	0.297	4.88
343.15	5.862	4.225	0.269	0.262	2.63	0.266	0.99
343.15	5.892	4.780	0.265	0.261	1.40	0.264	0.17
343.15	5.925	5.548	0.268	0.270	0.73	0.272	1.20
343.15	12.40	8.716	0.229	0.226	1.33	0.229	0.31
343.15	12.28	9.770	0.229	0.216	5.50	0.215	5.89
343.15	12.32	10.50	0.230	0.214	6.83	0.215	6.43
343.15	12.36	11.29	0.243	0.222	8.30	0.243	0.28

Tabelle B.6.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System NH_3 - SO_2 -H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Johnstone [15] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und mit der Korrelation von Rumpf [30]

T K	$\bar{m}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
363.15	3.256	2.371	0.643	0.651	1.34	0.653	1.59
363.15	3.254	2.698	0.655	0.649	0.77	0.649	0.88
363.15	3.223	2.902	0.659	0.654	0.65	0.651	1.20
363.15	3.232	3.093	0.703	0.676	3.88	0.666	5.40
363.15	5.862	4.225	0.621	0.599	3.47	0.605	2.55
363.15	5.892	4.780	0.616	0.594	3.65	0.596	3.32
363.15	5.925	5.548	0.624	0.614	1.55	0.608	2.57
363.15	12.40	8.716	0.526	0.539	2.48	0.506	3.72
363.15	12.28	9.770	0.522	0.513	1.86	0.470	9.91
363.15	12.32	10.50	0.529	0.506	4.35	0.468	11.5
363.15	12.36	11.29	0.562	0.522	7.13	0.533	5.21
$\overline{\lvert\delta_{rel}(p)\rvert}_{\text{diese Arbeit}}$ = 4.4 %				$\overline{\lvert\delta_{rel}(p)\rvert}_{Rumpf}$ = 4.3 %			

Tabelle B.6.2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System NH_3 - SO_2 -H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [30] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf [30]

T K	$\bar{m}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
313.18	3.192	0.000	0.182	0.187	2.68	0.186	2.24
313.20	3.192	3.306	0.232	0.236	1.92	0.235	1.28
313.19	3.192	3.717	0.799	0.812	1.59	0.804	0.66
313.18	3.192	4.601	1.968	2.000	1.64	1.966	0.09
313.16	3.191	5.647	3.269	3.303	1.05	3.215	1.65
313.18	3.191	6.806	4.534	4.617	1.84	4.443	2.01
313.10	6.085	0.000	0.305	0.306	0.17	0.303	0.65
313.06	6.085	6.245	0.341	0.292	14.4	0.294	13.9
313.15	6.085	6.960	1.318	1.253	4.96	1.239	5.98
313.11	6.085	7.468	1.860	1.902	2.24	1.869	0.48
313.11	6.085	7.643	2.076	2.120	2.10	2.079	0.13
313.12	6.085	8.748	3.408	3.413	0.15	3.301	3.15
333.09	3.194	0.000	0.433	0.439	1.40	0.439	1.31
333.12	3.193	0.702	0.373	0.373	0.01	0.376	0.87
333.12	3.193	1.407	0.254	0.239	6.09	0.246	3.30
333.11	3.193	2.462	0.214	0.184	14.0	0.184	13.9
333.12	3.193	3.030	0.214	0.190	11.2	0.189	11.9
333.12	3.193	3.567	1.133	1.121	1.06	1.116	1.52
333.11	3.193	3.580	1.203	1.153	4.17	1.148	4.60
333.12	3.193	4.034	2.236	2.241	0.20	2.230	0.26
333.11	3.193	5.379	5.144	5.164	0.39	5.134	0.19
333.11	3.193	6.051	6.459	6.455	0.05	6.414	0.69
333.11	3.193	7.457	8.896	8.792	1.17	8.723	1.95
333.13	3.193	7.797	9.453	9.287	1.76	9.212	2.56
333.18	6.084	0.000	0.682	0.688	0.90	0.687	0.78
333.16	6.084	0.941	0.602	0.604	0.35	0.597	0.86
333.17	6.084	1.953	0.448	0.441	1.55	0.474	5.87
333.18	6.084	6.306	0.752	0.749	0.42	0.749	0.43
333.18	6.083	6.587	1.378	1.438	4.36	1.435	4.13
333.18	6.084	7.349	3.220	3.216	0.12	3.207	0.39
333.19	6.084	7.861	4.259	4.326	1.58	4.315	1.32
333.18	6.084	8.483	5.631	5.574	1.01	5.562	1.23
333.17	6.083	9.537	7.713	7.445	3.47	7.434	3.61

Tabelle B.6.2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System NH_3 - SO_2 -H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [30] mit Korrelation der vorliegenden Arbeit und Korrelation von Rumpf [30] (Fortsetzung)

T K	$\bar{m}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
353.12	3.193	0.556	0.809	0.841	3.96	0.842	4.08
353.10	3.193	1.183	0.683	0.646	5.43	0.659	3.52
353.10	3.193	1.908	0.459	0.444	3.29	0.447	2.67
353.11	3.193	2.559	0.467	0.438	6.15	0.438	6.16
353.11	3.192	3.423	1.365	1.372	0.54	1.367	0.12
353.12	3.193	3.705	2.400	2.457	2.36	2.456	2.32
353.11	3.192	4.974	6.894	6.957	0.92	7.019	1.82
353.09	3.193	4.990	6.951	7.002	0.73	7.065	1.64
353.11	3.193	5.506	8.648	8.620	0.32	8.730	0.95
353.10	3.192	5.997	10.06	10.04	0.21	10.21	1.43
353.10	3.192	7.693	14.43	14.09	2.30	14.52	0.62
353.09	6.083	0.000	1.405	1.393	0.85	1.399	0.42
353.15	6.082	0.434	1.346	1.337	0.66	1.318	2.08
353.15	6.082	1.194	1.183	1.176	0.55	1.171	0.99
353.15	6.082	2.116	0.883	0.865	2.03	0.930	5.32
353.15	6.082	2.764	0.601	0.575	4.29	0.638	6.23
353.14	6.081	3.583	0.434	0.410	5.44	0.419	3.42
353.16	6.081	4.849	0.412	0.396	3.90	0.399	3.04
353.15	6.081	5.718	0.469	0.413	12.0	0.411	12.3
353.15	6.081	6.838	3.380	3.473	2.75	3.479	2.93
353.15	6.081	7.496	5.785	5.903	2.04	5.961	3.05
353.16	6.081	8.219	8.311	8.322	0.13	8.484	2.08
353.09	6.082	8.734	10.05	9.864	1.88	10.13	0.73
353.09	6.082	9.550	12.54	12.05	3.91	12.51	0.22
353.10	6.082	10.52	15.42	14.21	7.87	14.97	2.94
373.06	3.191	0.000	1.838	1.817	1.16	1.823	0.83
372.98	3.190	0.000	1.841	1.812	1.57	1.818	1.24
373.07	3.191	0.586	1.603	1.643	2.47	1.642	2.43
373.01	3.191	1.199	1.274	1.305	2.44	1.326	4.04
373.09	3.191	1.741	1.028	0.996	3.11	1.012	1.56
373.06	3.191	2.437	0.954	0.941	1.32	0.943	1.15
373.09	3.191	2.720	0.945	0.940	0.48	0.938	0.73
373.09	3.191	3.184	1.140	1.130	0.88	1.086	4.78
373.08	3.191	4.019	5.509	5.573	1.16	5.615	1.93
373.08	3.191	4.620	8.587	8.648	0.71	8.789	2.35
372.99	3.190	5.720	13.79	13.60	1.35	14.05	1.92
373.19	3.190	7.450	20.45	19.70	3.67	20.94	2.41

Tabelle B.6.2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System NH_3 - SO_2 -H_2O
Vergleich: experimentelle Daten von Rumpf [30] mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit und der Korrelation von Rumpf [30] (Fortsetzung)

T K	$\bar{m}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
372.88	6.086	0.000	2.640	2.594	1.74	2.616	0.92
372.88	6.086	0.648	2.489	2.430	2.38	2.391	3.93
372.86	6.086	0.713	2.470	2.407	2.55	2.368	4.14
372.88	6.086	1.548	2.077	2.041	1.73	2.063	0.69
372.90	6.086	2.028	1.779	1.750	1.64	1.835	3.17
372.93	6.086	2.675	1.331	1.291	3.04	1.404	5.52
372.94	6.086	3.297	1.072	0.978	8.79	1.012	5.61
372.92	6.086	3.837	0.931	0.895	3.86	0.909	2.40
372.87	6.086	5.125	0.950	0.851	10.4	0.848	10.8
372.99	6.086	5.814	0.933	0.909	2.59	0.886	5.03
373.06	6.080	6.220	1.978	1.877	5.11	1.834	7.28
373.03	6.081	6.757	4.789	4.974	3.87	4.982	4.04
372.94	6.086	6.770	4.934	5.009	1.53	5.018	1.71
373.05	6.079	7.734	10.20	10.29	0.86	10.56	3.51
373.03	6.080	8.724	15.20	14.88	2.13	15.67	3.05
373.13	6.079	10.18	21.89	20.21	7.66	22.19	1.37
					$\overline{\lvert\delta_{rel}(p)\rvert}_{diese\ Arbeit}$ = 3.0 %		
					$\overline{\lvert\delta_{rel}(p)\rvert}_{Rumpf}$ = 2.8 %		

Tabelle B.7:Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System NH_3 -SO_2-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O
Vergleich: experimentelle Daten (vorliegende Arbeit) mit Vorhersagen der vorliegenden Arbeit bzw. Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33]

T K	$\overline{m}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{Salz}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
312.73	6.264	6.599	3.578	0.807	0.440	45.5	0.516	36.1
313.43	6.264	8.055	3.578	2.680	1.990	25.8	2.316	13.6
313.34	6.264	8.312	3.578	2.950	2.233	24.3	2.595	12.0
312.75	6.264	9.104	3.578	4.046	2.898	28.3	3.354	17.1
312.73	6.264	9.319	3.578	4.326	3.079	28.8	3.557	17.8
312.77	6.264	12.46	3.578	6.085	5.279	13.2	5.886	3.27
352.08	6.264	5.788	3.578	0.537	0.360	33.0	0.361	32.9
352.33	6.264	6.051	3.578	0.583	0.419	28.2	0.444	23.8
352.09	6.264	7.447	3.578	4.939	5.042	2.08	4.706	4.71
352.09	6.264	8.561	3.578	9.106	8.843	2.89	8.305	8.80
352.32	6.264	8.734	3.578	10.23	9.436	7.79	8.868	13.3
352.30	6.264	8.979	3.578	10.67	10.16	4.71	9.577	10.2
352.08	6.264	10.37	3.578	16.59	13.58	18.2	13.07	21.2
352.08	6.264	11.45	3.578	16.85	15.55	7.69	15.28	9.32
371.73	6.264	0.225	3.578	4.321	3.180	26.4	3.199	26.0
371.74	6.264	0.409	3.578	4.140	2.909	29.7	2.951	28.7
371.72	6.264	0.872	3.578	3.312	2.312	30.2	2.423	26.8
371.72	6.264	1.504	3.578	2.800	1.687	39.8	1.871	33.2
371.72	6.264	1.688	3.578	2.998	1.541	48.6	1.735	42.1
371.74	6.264	1.973	3.578	2.141	1.347	37.1	1.542	28.0
371.73	6.264	2.873	3.578	1.776	0.949	46.6	1.029	42.1
371.72	6.264	4.573	3.578	1.093	0.764	30.1	0.731	33.2
371.74	6.264	6.708	3.578	4.237	3.823	9.78	3.306	22.0
371.73	6.264	6.803	3.578	4.970	4.435	10.8	3.803	23.5
371.74	6.264	7.328	3.578	8.515	7.762	8.84	6.565	22.9
371.74	6.264	8.061	3.578	12.65	12.08	4.53	10.26	18.9
371.74	6.264	9.854	3.578	24.39	20.54	15.8	18.15	25.6
371.74	6.264	10.48	3.578	25.67	22.70	11.6	20.46	20.3
					$\lvert\overline{\delta_{rel}}(p)\rvert_{diese\ Arbeit}$ = 22 %			
					$\lvert\overline{\delta_{rel}}(p)\rvert_{Rumpf}$ = 22 %			

Tabelle B.8: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System NH_3 - SO_2 - Na_2SO_4-H_2O
Vergleich: experimentelle Daten (vorliegende Arbeit) mit Vorhersagen der vorliegenden Arbeit bzw. von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33]

T K	$\overline{m}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}_{Salz}$ (mol/kg)	p_{exp} bar	$p_{ber(Rumpf)}$ bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert_{Rumpf}$ %	p_{ber} bar	$\lvert\delta_{rel}(p)\rvert$ %
313.17	5.852	4.115	0.972	0.197	0.059	70.2	0.061	69.1
313.10	5.852	5.326	0.972	0.218	0.060	72.3	0.062	71.7
313.07	5.852	6.576	0.972	1.563	1.056	32.4	1.310	16.2
313.07	5.852	7.130	0.972	2.586	1.788	30.9	2.212	14.5
313.08	5.852	7.772	0.972	3.492	2.601	25.5	3.201	8.33
313.16	5.852	8.578	0.972	4.744	3.571	24.7	4.360	8.10
313.20	5.852	9.131	0.972	5.747	4.198	27.0	5.096	11.3
352.08	5.852	3.983	0.972	0.661	0.369	44.2	0.375	43.2
352.10	5.852	4.773	0.972	0.831	0.367	55.8	0.370	55.4
352.09	5.852	6.109	0.972	2.028	1.541	24.0	1.686	16.9
352.08	5.852	6.680	0.972	4.560	3.935	13.7	4.429	2.86
352.09	5.852	7.101	0.972	6.122	5.659	7.56	6.407	4.66
352.10	5.852	9.010	0.972	15.75	12.57	20.2	14.54	7.65
371.73	5.852	5.710	0.972	1.381	0.938	32.1	0.892	35.4
371.73	5.852	5.837	0.972	1.520	1.177	22.5	1.116	26.6
371.73	5.852	6.009	0.972	2.484	2.001	19.5	2.038	17.9
371.74	5.852	6.402	0.972	4.744	4.504	5.06	4.797	1.13
371.75	5.852	7.763	0.972	13.31	13.00	2.35	14.30	7.43
371.73	5.852	8.227	0.972	16.27	15.65	3.86	17.39	6.88
371.74	5.852	8.843	0.972	19.90	18.93	4.88	21.37	7.34
					$\lvert\overline{\delta_{rel}}(p)\rvert_{diese\ Arbeit}$ = 22 %			
					$\lvert\overline{\delta_{rel}}(p)\rvert_{Rumpf}$ = 27 %			

Tabelle B.9: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Lösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [27] und der Korrelation (vorliegende Arbeit)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	ΔH_{exp} J	$\int Vdp$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.48	28.130	0.982	14.723	-19.323	-0.114	-20.543	1.220	-17.20	2.124
312.51	27.913	0.982	16.630	-18.579	-0.130	-22.660	4.081	-18.98	0.401
312.48	26.984	0.982	16.604	-19.919	-0.127	-22.493	2.574	-18.84	1.083
312.54	27.720	0.982	16.623	-17.631	-0.128	-22.617	4.986	-18.95	1.317
312.50	27.999	1.021	16.607	-19.844	-0.136	-23.468	3.624	-19.65	0.195
312.50	27.630	1.021	16.602	-20.857	-0.134	-23.403	2.546	-19.60	1.262
312.52	28.043	1.021	16.578	-21.506	-0.135	-23.437	1.931	-19.63	1.879
312.53	27.644	1.021	16.643	-17.792	-0.134	-23.446	5.654	-19.64	1.843
312.55	27.890	1.517	16.648	-28.014	-0.226	-34.714	6.700	-28.97	0.958
312.52	27.543	1.517	16.576	-30.331	-0.223	-34.510	4.179	-28.80	1.535
312.53	28.081	1.517	16.535	-30.196	-0.226	-34.590	4.394	-28.86	1.333
312.53	28.316	1.517	16.580	-31.036	-0.229	-34.727	3.691	-28.98	2.059
312.54	27.632	1.517	16.575	-30.572	-0.223	-34.527	3.955	-28.81	1.758
312.51	29.468	1.517	16.602	-29.051	-0.238	-35.073	6.022	-29.26	0.209
312.52	28.511	1.517	16.567	-28.940	-0.230	-34.761	5.821	-29.00	0.063
312.55	29.213	1.517	16.590	-28.169	-0.235	-34.975	6.806	-29.19	1.018
312.56	29.863	2.005	16.586	-38.896	-0.371	-48.153	9.257	-40.05	1.157
312.55	29.580	2.005	16.516	-40.998	-0.367	-47.892	6.894	-39.83	1.164
312.50	29.410	2.005	16.524	-41.389	-0.367	-47.864	6.475	-39.80	1.590
312.50	29.066	2.005	16.536	-40.689	-0.363	-47.752	7.063	-39.71	0.981
312.53	29.797	2.005	16.593	-40.486	-0.372	-48.155	7.669	-40.05	0.438
312.53	29.474	2.005	16.492	-41.717	-0.366	-47.806	6.089	-39.76	1.959
312.55	29.640	2.005	16.521	-42.039	-0.368	-47.927	5.888	-39.86	2.176

Tabelle B.9: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Lösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [27] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	ΔH_{exp} J	$\int Vdp$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.52	30.109	2.358	16.579	-45.259	-0.494	-58.900	13.64	-48.88	3.621
312.49	29.424	2.358	16.538	-45.768	-0.483	-58.456	12.69	-48.51	2.738
312.54	30.029	2.358	16.552	-46.051	-0.491	-58.778	12.73	-48.78	2.733
312.66	27.077	2.868	16.057	-62.636	-0.605	-72.090	9.454	-59.73	2.911
312.71	26.984	2.868	16.186	-63.722	-0.607	-72.394	8.672	-59.99	3.730
312.66	27.059	2.868	16.064	-59.920	-0.605	-72.098	12.18	-59.73	0.188
312.71	26.896	2.868	16.184	-58.486	-0.605	-72.318	13.83	-59.93	1.444
312.67	26.993	2.868	16.062	-59.348	-0.603	-72.034	12.69	-59.68	0.334
312.71	26.869	2.868	16.160	-58.892	-0.603	-72.221	13.33	-59.85	0.958
312.66	26.947	2.868	16.075	-58.352	-0.603	-72.045	13.69	-59.69	1.337
312.70	26.806	2.868	16.189	-58.289	-0.063	-72.268	13.98	-59.89	1.598
312.65	27.188	3.495	16.056	-82.473	-0.875	-94.943	12.47	-78.45	4.025
312.69	27.146	3.495	16.152	-82.517	-0.878	-95.250	12.73	-78.72	3.801
312.65	27.269	3.495	16.057	-80.344	-0.878	-95.036	14.69	-78.53	1.819
312.69	27.280	3.495	16.150	-80.373	-0.882	-95.391	15.02	-78.83	1.542
312.65	27.278	3.495	16.073	-79.790	-0.879	-95.111	15.32	-78.59	1.203
312.70	27.119	3.495	16.162	-79.023	-0.878	-95.252	16.23	-78.72	0.302
312.65	27.208	3.495	16.108	-79.734	-0.878	-95.175	15.44	-78.64	1.094
312.70	27.124	3.495	16.155	-79.429	-0.877	-95.230	15.80	-78.70	0.727

Tabelle B.9: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Lösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [27] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	ΔH_{exp} J	$\int Vdp$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
352.28	26.402	0.789	16.042	-12.393	-0.241	-13.234	0.841	-12.58	0.185
352.29	25.636	0.789	16.047	-11.529	-0.235	-13.169	1.640	-12.52	0.991
352.27	26.336	0.789	16.009	-12.609	-0.240	-13.206	0.597	-12.55	0.057
352.28	25.615	0.789	16.044	-11.665	-0.235	-13.166	1.501	-12.52	0.852
352.26	26.262	0.789	16.016	-12.796	-0.240	-13.206	0.410	-12.55	0.244
352.27	25.664	0.789	16.052	-12.238	-0.236	-13.177	0.939	-12.53	0.289
352.26	26.400	1.012	16.033	-15.503	-0.294	-16.316	0.813	-15.32	0.179
352.28	25.781	1.012	16.057	-15.138	-0.288	-16.261	1.123	-15.28	0.138
352.26	26.312	1.012	16.025	-16.695	-0.293	-16.299	0.396	-15.31	1.387
352.30	25.695	1.012	16.050	-15.895	-0.286	-16.243	0.348	-15.26	0.637
352.25	26.362	1.012	16.028	-16.294	-0.294	-16.309	0.015	-15.32	0.977
352.26	25.627	1.012	16.055	-15.653	-0.287	-16.244	0.591	-15.26	0.393
352.29	26.519	2.057	16.038	-30.806	-0.702	-33.479	2.673	-29.87	0.936
352.26	26.987	2.057	16.016	-32.136	-0.714	-33.599	1.463	-29.97	2.167
352.29	26.385	2.057	16.024	-31.020	-0.698	-33.415	2.395	-29.82	1.205
352.28	27.079	2.057	16.028	-31.901	-0.716	-33.640	1.739	-30.00	1.898
352.29	26.375	2.057	16.029	-30.959	-0.698	-33.419	2.460	-29.82	1.140
351.89	27.197	3.068	16.041	-49.782	-1.090	-55.633	5.851	-47.88	1.902
351.96	26.499	3.068	16.045	-48.262	-1.054	-55.182	6.920	-47.51	0.752
351.86	27.035	3.068	16.065	-48.780	-1.084	-55.611	6.831	-47.87	0.910
351.80	26.916	3.068	16.059	-49.282	-1.079	-55.556	6.274	-47.83	1.451
351.75	27.025	3.068	16.034	-48.124	-1.084	-55.588	7.464	-47.86	0.267
351.80	26.752	3.068	16.079	-49.426	-1.073	-55.505	6.079	-47.79	1.632

Tabelle B.9: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Lösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [27] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	ΔH_{exp} J	$\int Vdp$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
351.74	27.878	3.925	16.063	-69.764	-1.412	-78.875	9.111	-66.38	3.382
351.76	27.106	3.925	16.064	-68.769	-1.452	-78.156	9.387	-65.81	2.960
351.74	26.782	3.925	16.022	-66.197	-1.421	-77.731	11.53	-65.47	0.732
351.76	26.630	3.925	16.110	-63.418	-1.420	-77.859	14.44	-65.58	2.166
351.71	28.579	5.088	16.072	-95.204	-1.731	-116.384	21.18	-95.81	0.605
351.72	27.872	5.088	16.048	-92.054	-1.729	-115.252	23.20	-94.91	2.859
351.72	28.623	5.088	16.022	-93.438	-1.726	-116.195	22.76	-95.64	2.206
351.74	27.686	5.088	16.043	-91.249	-1.703	-114.934	23.69	-94.66	3.409
							$\lvert\overline{\delta_{rel}(H)}\rvert_{\text{diese Arbeit}}$ = 1.4 J		
							$\lvert\overline{\delta_{rel}(H)}\rvert_{Rumpf}$ = 7.8 J		

Tabelle B.10: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Natriumsulfatlösungen mit der Salzlösung: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [31] und der Korrelation (vorliegende Arbeit)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ Rumpf J	ΔH_{exp} J	ΔH_{ber} J
312.65	28.963	2.082	0.969	17.898	1.161	11.36	-21.92	18.13	-3.796	7.559
312.69	28.874	2.082	0.969	17.957	1.168	11.11	-21.97	18.47	-3.507	7.601
312.65	29.215	2.082	0.969	17.883	1.175	10.22	-21.98	19.29	-2.695	7.528
312.68	28.974	2.082	0.969	17.953	1.174	10.12	-21.99	19.46	-2.534	7.590
312.67	28.680	2.082	0.969	17.863	1.132	10.89	-21.83	18.50	-3.326	7.565
312.70	28.838	2.082	0.969	17.983	1.171	9.950	-21.99	19.66	-2.331	7.619
312.67	29.145	2.082	0.969	17.870	1.167	10.55	-21.97	18.94	-3.024	7.527
312.69	28.874	2.082	0.969	17.957	1.168	11.11	-21.97	18.47	-3.507	7.601
312.64	30.047	3.775	1.006	18.012	-0.600	2.588	-63.45	42.99	-20.465	-17.88
312.69	30.163	3.775	1.006	18.052	-0.605	4.865	-63.68	40.89	-22.793	-17.93
312.64	29.977	3.775	1.006	17.997	-0.599	3.415	-63.36	42.11	-21.251	-17.84
312.69	29.473	3.775	1.006	18.053	-0.599	3.993	-63.08	41.56	-21.520	-17.53
312.66	29.889	3.775	1.006	18.010	-0.599	2.718	-63.33	42.83	-20.497	-17.78
312.69	29.789	3.775	1.006	18.059	-0.602	3.189	-63.37	42.47	-20.901	-17.71
312.64	29.640	3.775	1.006	17.992	-0.595	2.631	-63.05	42.78	-20.272	-17.64
312.67	29.867	3.775	1.006	18.090	-0.604	2.477	-63.49	43.24	-20.242	-17.77
312.65	30.169	3.775	1.006	18.312	-0.617	2.210	-64.19	44.03	-20.162	-17.95
312.69	30.361	3.775	1.006	18.445	-0.627	2.393	-64.67	44.22	-20.446	-18.05
312.64	29.920	1.866	1.246	18.473	0.734	1.652	-10.80	13.28	2.479	4.131
312.68	29.712	1.866	1.246	18.322	0.706	1.958	-10.75	12.90	2.152	4.110
312.64	29.977	1.866	1.246	18.446	0.733	1.406	-10.80	13.51	2.712	4.118
312.66	30.106	1.866	1.246	18.423	0.734	1.884	-10.83	13.06	2.225	4.109
312.68	29.767	1.866	1.246	18.313	0.707	0.674	-10.76	14.19	3.429	4.103

Tabelle B.10: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Natriumsulfatlösungen mit der Salzlösung: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [31] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.65	30.472	4.051	1.204	18.324	0.808	-18.233	-60.03	41.79	-28.30	10.07
312.70	30.270	4.051	1.204	18.401	0.807	-19.070	-60.05	40.98	-28.15	9.080
312.65	30.647	4.051	1.204	18.338	0.812	-18.099	-60.21	42.11	-28.43	10.33
312.69	30.475	4.051	1.204	18.387	0.810	-17.731	-60.20	42.47	-28.29	10.56
312.66	30.761	4.051	1.204	18.334	0.814	-18.066	-60.31	42.24	-28.49	10.43
312.70	30.695	4.051	1.204	18.391	0.814	-18.788	-60.41	41.62	-28.44	9.648
312.66	30.093	4.051	1.204	18.321	0.800	-19.312	-59.70	40.39	-28.03	8.720
312.70	30.321	4.051	1.204	18.408	0.808	-18.811	-60.11	41.30	-28.19	9.377
351.69	29.804	2.174	1.007	17.926	0.739	-5.922	-66.71	60.79	-7.546	1.624
351.69	29.280	2.174	1.007	17.914	0.729	-6.737	-66.41	59.67	-7.477	0.740
351.71	29.792	2.174	1.007	17.934	0.739	-5.646	-66.76	61.11	-7.559	1.913
351.69	28.909	2.174	1.007	17.924	0.723	-5.335	-66.24	60.91	-7.431	2.096
351.69	30.284	2.174	1.007	17.938	0.749	-5.377	-66.99	61.61	-7.608	2.231
351.70	29.651	2.174	1.007	17.930	0.736	-4.776	-66.66	61.88	-7.534	2.758
351.70	28.406	2.174	1.007	17.893	0.712	-5.856	-65.89	60.04	-7.366	1.510
351.71	28.259	2.174	1.007	17.911	0.710	-5.660	-65.88	60.22	-7.357	1.697
351.70	30.606	4.292	0.995	17.913	1.074	-24.641	-137.2	112.5	-36.03	11.39
351.70	29.779	4.292	0.995	17.908	1.052	-26.369	-136.2	109.8	-35.58	9.206
351.71	29.724	4.292	0.995	17.889	1.049	-23.429	-136.0	112.6	-35.53	12.10
351.72	30.489	4.292	0.995	17.912	1.071	-24.903	-137.1	112.2	-35.98	11.07
351.72	29.682	4.292	0.995	17.908	1.049	-23.522	-136.1	112.6	-35.53	12.01
351.68	30.782	1.980	1.477	18.710	0.878	4.172	-56.84	61.01	3.942	0.230
351.72	30.100	1.980	1.477	18.694	0.863	4.112	-56.55	60.66	3.958	0.154

Tabelle B.10: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Natriumsulfatlösungen mit der Salzlösung: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [31] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
351.72	30.385	1.815	1.483	18.701	0.897	3.237	-51.35	54.59	4.469	1.232
351.74	30.951	1.815	1.483	18.713	0.908	3.438	-51.63	55.06	4.455	1.017
351.76	30.214	1.815	1.483	18.760	0.897	4.668	-51.45	56.11	4.484	0.184
351.70	30.950	1.815	1.483	18.699	0.909	4.239	-51.54	55.78	4.457	0.218
351.72	30.198	1.815	1.483	18.695	0.893	4.975	-51.26	56.24	4.472	0.503
351.74	30.823	1.815	1.483	18.710	0.906	4.335	-51.57	55.90	4.457	0.122
351.74	30.208	1.815	1.483	18.689	0.893	5.241	-51.27	56.51	4.467	0.774
351.66	31.383	3.706	1.419	18.586	1.998	-16.360	-114.9	98.51	-9.926	6.434
351.68	30.811	3.706	1.419	18.608	1.996	-15.759	-114.5	98.72	-9.765	5.994
351.66	30.223	3.706	1.419	18.586	1.967	-15.716	-113.8	98.05	-9.591	6.125
351.74	31.196	3.706	1.419	18.615	1.999	-14.816	-115.0	100.2	-9.880	4.936
351.67	30.708	3.706	1.419	18.611	1.992	-14.746	-114.4	99.63	-9.735	5.011
351.72	31.238	3.706	1.419	18.625	1.995	-14.448	-115.1	100.6	-9.891	4.557
351.69	30.717	3.706	1.419	18.610	1.991	-14.086	-114.4	100.3	-9.739	4.347
351.81	31.253	3.706	1.419	18.617	1.992	-13.162	-115.2	102.1	-9.901	3.261
$\lvert\overline{\delta_{rel}}(H)\rvert_{\text{diese Arbeit}}$ = 5.3 J							$\lvert\overline{\delta_{rel}}(H)\rvert_{Rumpf}$ = 54.6 J			

Tabelle B.11: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Ammoniumsulfatlösungen mit der Salzlösung: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [31] und der Korrelation (vorliegende Arbeit)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.68	28.059	1.799	0.968	17.175	0.083	-4.543	-52.80	48.25	-4.758	0.215
312.72	27.947	1.799	0.968	17.236	0.082	-3.847	-52.83	48.98	-4.729	0.882
312.66	28.068	1.799	0.968	17.147	0.084	-4.197	-52.77	48.57	-4.765	0.568
312.69	27.925	1.799	0.968	17.236	0.083	-4.139	-52.87	48.73	-4.736	0.597
312.66	27.936	1.799	0.968	17.220	0.084	-3.886	-52.88	49.00	-4.748	0.862
312.70	28.119	1.799	0.968	17.219	0.083	-4.033	-52.89	48.86	-4.761	0.728
312.64	27.917	1.799	0.968	17.151	0.084	-4.632	-52.75	48.12	-4.750	0.118
312.68	27.860	1.799	0.968	17.225	0.083	-4.103	-52.83	48.73	-4.730	0.627
312.66	29.089	3.810	1.053	17.265	-0.906	-38.203	-127.2	88.96	-43.05	4.847
312.70	28.946	3.810	1.053	17.314	-0.909	-38.804	-127.1	88.32	-42.97	4.166
312.65	29.227	3.810	1.053	17.284	-0.909	-38.140	-127.5	89.33	-43.19	5.046
312.70	28.984	3.810	1.053	17.319	-0.910	-38.222	-127.2	88.98	-43.01	4.783
312.66	29.123	3.810	1.053	17.305	-0.910	-38.269	-127.4	89.15	-43.13	4.856
312.70	29.532	3.810	1.053	17.321	-0.919	-39.764	-127.9	88.14	-43.42	3.660
312.68	31.222	1.784	3.962	19.321	-0.314	13.208	16.39	3.183	17.22	4.013
312.73	30.750	1.784	3.962	19.389	-0.314	13.262	16.50	3.238	17.27	4.006
312.68	31.395	1.784	3.962	19.307	-0.315	13.149	16.38	3.234	17.22	4.067
312.70	31.108	1.784	3.962	19.432	0.317	13.777	16.51	2.728	17.31	3.535
312.66	31.236	1.784	3.962	19.327	-0.314	13.205	16.37	3.165	17.22	4.018
312.69	30.922	1.784	3.962	19.387	-0.314	13.422	16.45	3.029	17.27	3.844
312.66	31.487	1.784	3.962	19.328	-0.315	14.133	16.38	2.243	17.23	3.100
312.71	31.459	1.784	3.962	19.402	-0.318	13.506	16.50	2.995	17.30	3.796

Tabelle B.11: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Ammoniumsulfatlösungen mit der Salzlösung: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [31] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.67	31.294	3.421	3.741	19.213	-0.312	10.142	-6.464	16.61	7.572	2.570
312.70	31.259	3.421	3.741	19.269	-0.314	10.545	-6.367	16.91	7.639	2.906
312.67	31.492	3.421	3.741	19.222	-0.313	9.140	-6.538	15.68	7.529	1.611
312.71	31.232	3.421	3.741	19.262	-0.314	9.054	-6.337	15.39	7.645	1.409
351.56	27.893	2.080	0.950	17.095	-1.471	-8.588	-11.33	2.741	-4.957	3.631
351.58	28.331	2.080	0.950	17.073	-1.483	-8.692	-11.41	2.717	-5.014	3.678
351.58	28.318	2.080	0.950	17.083	-1.484	-8.485	-11.41	2.924	-5.014	3.471
351.59	27.799	2.080	0.950	17.091	-1.469	-7.725	-11.30	3.570	-4.951	2.774
351.59	28.216	2.080	0.950	17.086	-1.481	-8.324	-11.38	3.060	-5.003	3.321
351.64	27.723	2.080	0.950	17.081	-1.467	-8.440	-11.26	2.817	-4.950	3.490
351.60	28.534	3.332	0.986	17.170	-1.458	-21.500	-33.93	12.43	-18.94	2.565
351.66	28.061	3.332	0.986	17.179	-1.444	-23.712	-33.62	9.909	-18.77	4.941
351.59	28.301	3.332	0.986	17.344	-1.468	-22.836	-33.99	11.15	-18.94	3.896
351.62	28.647	3.332	0.986	17.197	-1.466	-21.008	-34.01	13.00	-18.99	2.019
351.62	30.993	2.042	3.691	19.055	-0.903	5.067	26.77	21.70	9.554	4.487
351.62	30.543	2.042	3.691	19.121	-0.900	5.480	26.81	21.33	9.580	4.100
351.63	30.578	2.042	3.691	19.057	-0.896	6.492	26.73	20.23	9.545	3.053
351.64	30.937	2.042	3.691	19.073	-0.904	6.608	26.77	20.16	9.553	2.945
351.64	30.571	2.042	3.691	19.057	-0.896	7.483	26.72	19.24	9.541	2.058
351.63	31.162	3.803	4.036	19.307	1.219	8.880	27.21	18.33	4.559	4.321
351.71	30.902	3.803	4.036	19.272	1.207	9.093	27.12	18.03	4.547	4.546
351.66	31.201	3.803	4.036	19.298	1.218	8.685	27.16	18.47	4.535	4.150
351.74	31.009	3.803	4.036	19.264	1.208	7.347	27.05	19.71	4.513	2.834
351.65	31.711	3.803	4.036	19.305	1.233	7.289	27.09	19.80	4.464	2.825
351.72	31.110	3.803	4.036	19.268	1.212	6.203	27.07	20.86	4.508	1.695
$\lvert\overline{\delta_{rel}}(H)\rvert_{\text{diese Arbeit}}$ = 2.7 J							$\lvert\overline{\delta_{rel}}(H)\rvert_{Rumpf}$ = 27.5 J			

Tabelle B.12: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Ammoniaklösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [30] und der Korrelation (vorliegende Arbeit)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	ΔH_{exp} J	$\int Vdp$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.65	27.202	3.186	1.215	16.155	-10.383	2.881	32.54	42.92	-6.142	4.241
312.68	26.972	3.186	1.215	16.199	-11.336	2.885	32.72	44.06	-6.112	5.224
312.67	27.107	3.186	1.215	16.113	-10.751	2.864	32.45	43.20	-6.130	4.621
312.71	27.076	3.186	1.215	16.154	-10.924	2.866	32.55	43.48	-6.144	4.780
312.72	27.894	3.015	2.330	16.134	10.411	0.467	42.14	31.73	10.23	0.180
312.76	27.862	3.015	2.330	16.172	10.357	0.469	42.28	31.92	10.24	0.114
312.71	27.912	3.015	2.330	16.141	11.525	0.467	42.16	30.63	10.24	1.286
312.76	27.862	3.015	2.330	16.147	11.634	0.467	42.19	30.55	10.22	1.410
312.67	28.457	2.979	2.815	16.139	24.589	0.057	63.19	38.60	20.67	3.923
312.71	28.292	2.979	2.815	16.162	23.510	0.059	63.34	39.83	20.68	2.828
312.68	28.249	2.979	2.815	16.100	21.144	0.057	63.09	41.94	20.61	0.530
312.72	28.339	2.979	2.815	16.142	22.084	0.058	63.23	41.14	20.65	1.433
312.67	28.422	3.037	3.879	16.170	24.081	-0.584	71.54	47.46	31.55	7.467
312.72	28.361	3.037	3.879	16.237	26.083	-0.585	71.88	45.80	31.64	5.554
312.68	29.571	2.876	5.108	16.120	24.400	-1.220	59.18	34.78	30.23	5.833
312.73	29.741	2.876	5.108	16.176	24.679	-1.231	59.40	34.72	30.36	5.678
312.67	29.304	2.876	5.108	16.121	25.329	-1.211	59.24	33.91	30.17	4.845
312.72	29.266	2.876	5.108	16.216	25.366	-1.219	59.67	34.30	30.31	4.942
312.73	30.116	3.553	7.865	16.114	34.914	-1.543	4.580	30.33	25.75	9.169
312.76	30.048	3.553	7.865	16.158	34.281	-1.547	4.817	29.46	25.79	8.487

Tabelle B.12: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Ammoniaklösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [30] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	ΔH_{exp} J	$\int Vdp$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.67	26.350	6.858	1.077	16.137	-42.083	3.356	2.942	45.03	-47.27	5.187
312.72	26.308	6.858	1.077	16.175	-42.119	3.359	3.006	45.13	-47.33	5.209
312.65	26.367	6.858	1.077	16.116	-41.621	3.355	2.908	44.53	-47.24	5.615
312.69	26.122	6.858	1.077	16.143	-42.805	3.323	3.113	45.92	-47.13	4.321
312.70	26.287	6.858	1.077	16.111	-41.531	3.344	2.940	44.47	-47.19	5.660
312.73	26.172	6.858	1.077	16.163	-41.986	3.366	3.088	45.07	-47.21	5.228
312.65	27.996	5.700	2.010	16.140	-35.411	1.674	-31.64	3.776	-24.45	10.96
312.71	27.838	5.700	2.010	16.193	-34.609	1.676	-31.39	3.216	-24.52	10.09
312.67	27.910	5.700	2.010	16.191	-34.860	1.678	-31.48	3.385	-24.50	10.36
312.72	27.509	5.700	2.010	16.219	-35.488	1.667	-30.85	4.637	-24.46	11.03
312.66	29.114	6.224	2.727	16.146	-1.581	1.388	-107.7	106.2	-4.087	2.506
312.69	29.032	6.224	2.727	16.172	-1.346	1.388	-107.6	106.3	-4.161	2.815
312.67	29.085	6.224	2.727	16.150	-1.540	1.387	-107.7	106.1	-4.109	2.569
312.70	28.891	6.224	2.727	16.205	-1.417	1.387	-107.3	105.9	-4.232	2.815
312.71	28.780	6.224	2.727	16.213	-2.026	1.384	-107.0	105.0	-4.277	2.251
312.74	28.783	6.224	2.727	16.154	-1.710	1.377	-107.0	105.3	-4.270	2.560
312.66	29.083	6.224	2.727	16.102	-2.564	1.382	-107.6	105.0	-4.064	1.500
312.70	28.752	6.224	2.727	16.171	-2.331	1.378	-106.9	104.6	-4.243	1.912
312.67	29.147	6.224	2.727	16.122	-1.728	1.386	-107.8	106.1	-4.074	2.346
312.71	28.947	6.224	2.727	16.170	-1.118	1.395	-107.4	106.3	-4.205	3.087

Tabelle B.12: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Ammoniaklösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [30] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	ΔH_{exp} J	$\int Vdp$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.72	29.785	5.592	4.165	16.142	16.533	0.405	-103.1	119.6	18.01	1.479
312.78	30.077	5.592	4.165	16.039	15.136	0.406	-104.0	119.1	18.03	2.897
312.71	30.044	5.592	4.165	16.129	14.986	0.408	-103.8	118.8	18.12	3.138
312.72	29.783	5.592	4.165	16.154	14.914	0.406	-103.1	118.0	18.02	3.102
312.68	30.066	5.592	4.165	16.144	14.714	0.409	-103.9	118.6	18.17	3.456
312.72	29.976	5.592	4.165	16.154	13.751	0.408	-103.7	117.4	18.10	4.344
312.70	30.176	6.103	5.485	16.115	42.219	0.239	-132.9	175.1	41.07	1.153
312.73	30.113	6.103	5.485	16.171	42.018	0.238	-132.7	174.7	41.04	0.976
312.69	30.147	6.103	5.485	16.144	43.835	0.238	-132.8	176.6	41.08	2.753
312.73	30.023	6.103	5.485	16.156	42.655	0.236	-132.3	175.0	40.95	1.702
312.68	29.926	6.103	5.485	16.237	43.334	0.235	-131.9	175.3	41.01	2.329
312.72	29.897	6.103	5.485	16.149	42.178	0.234	-131.8	174.0	40.85	1.326
312.66	30.847	6.809	6.767	16.108	79.339	0.378	-191.9	271.2	77.78	1.566
312.66	30.666	6.809	6.767	16.208	77.912	0.373	-191.1	269.0	77.66	0.255
312.67	31.393	6.671	7.771	16.156	98.374	0.211	-146.8	245.2	99.97	1.592
312.68	31.421	6.671	7.771	16.123	97.966	0.213	-147.0	244.9	99.92	1.958
312.72	31.300	6.671	7.771	16.142	98.671	0.209	-146.5	245.1	99.71	1.043
312.67	31.396	6.671	7.771	16.111	99.807	0.213	-146.8	246.7	99.86	0.048
312.72	31.259	6.671	7.771	16.144	98.517	0.208	-146.3	244.8	99.64	1.126

Tabelle B.12: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Ammoniaklösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [30] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	ΔH_{exp} J	$\int Vdp$ J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
351.24	26.009	2.831	0.887	16.118	-9.857	1.065	28.04	37.89	-14.65	4.789
351.49	26.174	2.831	0.887	16.215	-9.805	1.089	28.16	37.97	-14.75	4.944
351.85	26.565	2.831	0.887	16.118	-11.011	1.114	27.82	38.83	-14.86	3.851
351.98	26.127	2.831	0.887	16.163	-10.377	1.104	27.98	38.36	-14.73	4.356
351.88	28.029	3.693	1.800	16.118	-21.389	-0.167	-26.41	5.02	-6.059	15.33
352.05	27.676	3.693	1.800	16.169	-21.583	-0.169	-25.76	4.17	-5.805	15.78
351.90	28.080	2.669	2.543	16.151	-3.692	-0.807	53.95	57.64	5.247	8.939
352.00	27.881	2.669	2.543	16.206	-3.195	-0.807	54.18	57.37	5.264	8.459
351.91	28.143	2.669	2.543	16.086	-2.263	-0.804	53.67	55.93	5.195	7.458
351.98	27.695	2.669	2.543	16.181	-0.943	-0.802	54.15	55.10	5.287	6.230
351.82	28.056	2.895	2.898	16.111	-0.747	-0.842	54.55	55.29	7.052	7.799
351.98	27.855	2.895	2.898	16.176	0.326	-0.843	54.82	54.49	7.043	6.717
351.83	28.846	2.907	3.642	16.114	8.736	-1.094	62.07	53.33	16.14	7.405
351.96	28.739	2.907	3.642	16.174	10.608	-1.097	62.31	51.70	16.14	5.534
351.86	28.752	2.907	3.642	16.114	9.066	-1.092	62.08	53.02	16.13	7.062
352.00	28.375	2.907	3.642	16.173	8.106	-1.092	62.40	54.30	16.13	8.020
351.93	28.908	3.529	3.726	16.117	4.145	-0.833	35.25	31.10	6.030	1.885
352.06	28.626	3.529	3.726	16.154	4.551	-0.832	35.59	31.04	6.017	1.466
351.94	28.919	3.529	3.726	16.122	5.028	-0.833	35.25	30.22	6.025	0.997
351.93	29.986	2.961	4.687	16.129	22.594	-1.376	64.76	42.16	25.40	2.808
352.06	28.762	2.961	4.687	16.164	25.898	-1.347	65.20	39.30	25.21	0.684

Tabelle B.12: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger schwefeldioxidhaltiger Ammoniaklösungen mit Wasser: Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen des Modells von Rumpf [30] und der Korrelation (vorliegende Arbeit) (Fortsetzung)

T / K	$m^{(o)}$ / g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ / g	ΔH_{exp} / J	$\int Vdp$ / J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ / J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert_{Rumpf}$ / J	ΔH_{ber} / J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ / J
351.92	26.227	5.675	0.985	16.121	-55.924	-1.400	1.347	57.27	-50.38	5.544
352.06	25.813	5.675	0.985	16.180	-55.821	-1.333	1.612	57.43	-50.24	5.577
351.90	26.084	5.675	0.985	16.141	-56.625	-1.379	1.468	58.09	-50.30	6.321
352.04	25.972	5.675	0.985	16.161	-57.981	-1.357	1.499	59.48	-50.32	7.662
351.86	27.556	5.925	1.846	16.112	-65.638	0.571	-55.90	9.735	-64.62	1.021
352.01	27.191	5.925	1.846	16.183	-64.975	0.563	-55.42	9.559	-64.66	0.315
351.84	27.572	5.925	1.846	16.113	-65.834	0.572	-55.91	9.921	-64.61	1.220
352.04	27.464	5.925	1.846	16.186	-66.789	0.571	-55.94	10.85	-64.91	1.879
351.89	28.478	6.555	2.381	16.116	-65.888	0.765	-123.1	57.26	-69.24	3.349
352.03	28.186	6.555	2.381	16.158	-65.382	0.757	-122.7	57.28	-69.37	3.991
351.68	28.925	6.229	2.842	16.095	-36.021	0.572	-201.5	165.5	-47.13	11.11
351.84	28.975	6.229	2.842	16.138	-36.866	0.575	-202.4	165.5	-47.44	10.57
351.86	30.104	6.479	3.326	16.100	-19.550	0.638	-300.3	280.8	-30.58	11.03
351.99	29.829	6.479	3.326	16.139	-20.187	0.631	-299.5	279.3	-30.79	10.60
351.84	29.529	7.013	3.672	16.115	-33.353	0.820	-359.6	326.2	-28.11	5.242
351.97	29.552	7.013	3.672	16.150	-33.560	0.821	-360.7	327.1	-28.43	5.131
351.68	30.221	7.013	3.672	16.105	-35.368	0.846	-363.4	328.0	-27.72	7.652
351.80	29.956	5.603	4.791	16.098	-19.335	-0.024	-139.7	120.4	-17.04	2.299
351.93	29.275	5.603	4.791	16.166	-17.675	-0.037	-137.4	119.8	-17.29	0.382
351.76	29.962	5.603	4.791	16.094	-17.182	-0.024	-139.7	122.5	-16.98	0.202
351.89	29.661	5.603	4.791	16.122	-19.158	-0.030	-138.8	119.6	-17.19	1.971
$\lvert\overline{\delta_{rel}(H)}\rvert_{diese\ Arbeit}$ = 4.4 J								$\lvert\overline{\delta_{rel}(H)}\rvert_{Rumpf}$ = 91.6 J		

Tabelle B.13: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger ammoniakalischer schwefeldioxidhaltiger Ammoniumsulfatlösungen mit der Salzlösung:
Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen der Modelle von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33] und der vorliegenden Arbeit (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ Rumpf J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.71	29.767	4.502	2.046	0.938	17.142	-1.154	-16.374	-68.71	52.33	4.447	20.82
312.75	29.434	4.502	2.046	0.938	17.204	-1.153	-15.534	-68.45	52.92	4.381	19.92
312.71	29.802	4.502	2.046	0.938	17.149	-1.155	-17.003	-68.76	51.76	4.452	21.46
312.75	29.422	4.502	2.046	0.938	17.208	-1.154	-16.069	-68.44	52.38	4.379	20.45
312.67	29.636	2.920	3.776	1.052	17.234	-0.869	21.269	-3.470	24.74	21.22	0.052
312.72	29.686	2.920	3.776	1.052	17.309	-0.877	22.548	-3.437	25.99	21.30	1.252
312.69	30.226	2.920	3.776	1.052	17.252	-0.878	19.909	-3.564	23.47	21.40	1.489
312.74	30.427	2.920	3.776	1.052	17.307	-0.886	19.787	-3.561	23.35	21.50	1.717
312.71	29.383	6.078	2.222	1.022	17.215	-0.225	-35.344	-89.75	54.40	-0.628	34.72
312.76	29.594	6.078	2.222	1.022	17.291	-0.226	-36.524	-90.28	53.76	-0.625	35.90
312.69	29.198	6.078	2.222	1.022	17.218	-0.229	-36.753	-89.47	52.72	-0.674	36.08
312.75	29.303	6.078	2.222	1.022	17.279	-0.232	-37.692	-89.81	52.12	-0.695	37.00
312.70	31.622	5.951	3.956	1.089	17.285	0.552	-14.240	-159.8	145.6	54.09	68.33
312.77	32.143	5.951	3.956	1.089	17.218	0.622	-14.489	-160.9	146.4	54.58	69.07
312.71	31.113	5.951	3.956	1.089	17.260	0.496	-14.272	-158.4	144.1	53.48	67.76
312.75	30.788	5.951	3.956	1.089	17.345	0.445	-13.201	-157.9	144.7	53.18	66.38
312.68	31.737	4.071	1.992	3.687	19.176	-2.129	-8.763	-78.03	69.27	32.47	41.24
312.72	31.587	4.071	1.992	3.687	19.123	-2.117	-8.936	-77.75	68.82	32.38	41.31
312.68	31.342	4.071	1.992	3.687	19.181	-2.115	-9.534	-77.60	68.07	32.32	41.86
312.73	31.350	4.071	1.992	3.687	19.240	-2.126	-9.296	-77.74	68.45	32.41	41.70
312.69	31.167	2.715	3.949	3.684	19.160	-1.958	24.115	-16.36	40.48	27.86	3.744
312.73	31.817	2.715	3.949	3.684	19.225	-1.992	25.183	-16.57	41.75	28.11	2.931
312.73	31.426	2.715	3.949	3.684	19.138	-1.966	24.385	-16.41	40.80	27.92	3.535
312.75	31.731	2.715	3.949	3.684	19.257	-1.995	25.326	-16.53	41.86	28.13	2.803

Tabelle B.13: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger ammoniakalischer schwefeldioxidhaltiger Ammoniumsulfatlösungen mit der Salzlösung:
Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen der Modelle von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33] und der vorliegenden Arbeit (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ Rumpf J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)$ J
312.66	30.766	5.327	2.039	3.236	18.918	-2.637	-26.127	-80.89	54.77	25.19	51.32
312.71	30.379	5.327	2.039	3.236	18.984	-2.624	-26.080	-80.62	54.54	25.03	51.11
312.65	30.398	5.327	2.039	3.236	18.915	-2.611	-26.032	-80.47	54.44	25.00	51.04
312.69	30.693	5.327	2.039	3.236	18.959	-2.640	-26.942	-80.91	53.97	25.17	52.12
312.65	32.506	6.273	3.963	3.472	19.077	-3.314	-26.574	-203.4	176.8	105.0	131.6
312.70	31.670	6.273	3.963	3.472	19.098	-3.287	-27.182	-201.1	173.9	103.5	130.7
312.65	32.561	6.273	3.963	3.472	19.063	-3.312	-27.593	-203.5	175.9	105.0	132.7
312.70	31.628	6.273	3.963	3.472	19.127	-3.293	-26.546	-201.1	174.6	103.5	130.1
312.65	35.335	6.060	3.931	3.908	19.306	-3.540	8.495	-201.3	209.8	107.2	98.69
312.69	34.063	6.060	3.931	3.908	19.394	-3.513	8.648	-198.5	207.2	105.3	96.69
351.91	29.096	3.319	2.247	1.068	17.246	-1.649	1.197	-38.16	39.36	3.351	2.154
351.99	28.720	3.319	2.247	1.068	17.273	-1.642	0.727	-37.88	38.61	3.363	2.636
351.96	28.765	3.319	2.247	1.068	17.319	-1.649	1.776	-37.95	39.73	3.370	1.594
351.91	30.102	3.081	3.972	1.012	17.220	-0.058	19.101	6.739	12.36	22.34	3.235
352.03	29.577	3.081	3.972	1.012	17.228	-0.089	19.093	6.869	12.22	22.16	3.066
351.78	28.777	5.594	1.887	1.020	17.196	3.541	-33.728	-75.04	41.31	-18.20	15.53
351.93	28.557	5.594	1.887	1.020	17.222	3.481	-33.695	-74.85	41.15	-18.20	15.49
351.83	28.538	5.594	1.887	1.020	17.191	3.478	-34.007	-74.73	40.72	-18.17	15.84
352.00	27.674	5.594	1.887	1.020	17.264	3.257	-32.217	-73.78	41.56	-18.11	14.10
351.86	31.000	5.346	4.027	1.045	17.249	2.800	-12.359	-136.9	124.5	25.28	37.64
351.86	30.540	5.346	4.027	1.045	17.308	2.716	-11.546	-135.9	124.4	25.01	36.56
351.82	30.791	5.346	4.027	1.045	17.226	2.763	-11.351	-136.2	124.9	25.17	36.52
351.94	30.626	5.346	4.027	1.045	17.289	2.729	-11.205	-136.1	124.9	25.02	36.22

Tabelle B.13: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger ammoniakalischer schwefeldioxidhaltiger Ammoniumsulfatlösungen mit der Salzlösung:
Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen der Modelle von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33] und der vorliegenden Arbeit (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int V dp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)$ Rumpf J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
351.87	31.662	2.114	1.690	3.889	19.290	-0.109	2.384	-19.06	21.44	11.31	8.921
351.94	31.593	2.114	1.690	3.889	19.269	-0.112	3.037	-19.02	22.06	11.30	8.266
351.78	31.278	2.114	1.690	3.889	19.243	-0.103	2.158	-18.94	21.10	11.22	9.064
351.89	31.189	2.114	1.690	3.889	19.264	-0.108	3.311	-18.91	22.22	11.24	7.930
351.85	30.955	2.114	1.690	3.889	19.261	-0.105	2.698	-18.84	21.54	11.20	8.504
351.95	31.134	2.114	1.690	3.889	19.282	-0.111	2.262	-18.89	21.16	11.25	8.991
351.84	32.723	4.036	3.690	4.050	19.343	-3.001	8.914	-88.11	97.02	55.23	46.31
351.80	33.151	4.036	3.690	4.050	19.398	-3.033	7.191	-88.77	95.96	55.67	48.48
351.92	31.097	4.036	3.690	4.050	19.333	-2.918	10.013	-86.00	96.02	53.77	43.76
351.86	31.469	5.273	1.912	4.090	19.419	2.948	-23.560	-63.37	39.81	41.72	65.28
351.96	32.404	5.273	1.912	4.090	19.395	3.084	-24.522	-64.12	39.60	42.29	66.81
351.83	31.184	5.273	1.912	4.090	19.397	2.905	-22.660	-63.08	40.42	41.51	64.17
352.01	31.077	5.273	1.912	4.090	19.374	2.879	-23.512	-62.78	39.27	41.62	65.14
351.78	32.890	5.830	4.012	4.141	19.377	-1.523	0.564	-188.0	188.9	108.4	107.8
$\lvert\overline{\delta_{rel}}(H)\rvert_{\text{diese Arbeit}}$ = 39.0 J								$\lvert\overline{\delta_{rel}}(H)\rvert_{\text{Rumpf}}$ = 72.9 J			

Tabelle B.14: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger ammoniakalischer schwefeldioxidhaltiger Natriumsulfatlösungen mit der Salzlösung:
Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen der Modelle von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33] und der vorliegenden Arbeit (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ Rumpf J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.63	30.423	2.769	1.831	1.008	18.016	0.115	-3.389	78.07	81.46	23.50	26.88
312.68	30.051	2.769	1.831	1.008	18.082	0.113	-2.592	78.16	80.75	23.49	26.08
312.64	29.710	2.769	1.831	1.008	18.004	0.112	-3.267	77.73	81.00	23.34	26.61
312.70	29.981	2.769	1.831	1.008	18.073	0.112	-2.784	78.09	80.88	23.46	26.25
312.65	30.619	2.385	3.826	0.973	17.950	0.122	25.044	82.51	57.46	35.83	10.78
312.69	30.310	2.385	3.826	0.973	17.996	0.120	26.191	82.48	56.29	35.82	9.632
312.67	30.138	5.633	1.994	1.000	17.994	-2.745	-47.126	71.75	118.9	14.11	61.24
312.72	29.838	5.633	1.994	1.000	18.049	-2.735	-45.301	72.02	117.3	14.09	59.39
312.66	29.761	5.633	1.994	1.000	17.993	-2.718	-46.652	71.80	118.5	14.06	60.71
312.72	29.796	5.633	1.994	1.000	18.034	-2.729	-46.547	71.96	118.5	14.07	60.62
312.66	31.445	5.591	3.808	0.959	17.947	-0.994	-18.706	47.39	66.09	64.53	83.24
312.69	31.149	5.591	3.808	0.959	18.035	-1.015	-17.768	48.15	65.92	64.48	82.24
312.66	31.411	5.591	3.808	0.959	17.921	-0.991	-18.643	47.31	65.95	64.45	83.09
312.71	31.302	5.591	3.808	0.959	17.963	-1.001	-18.530	47.62	66.15	64.44	82.97
312.65	31.215	2.926	1.896	1.304	18.502	0.116	-23.372	75.51	98.88	24.18	47.55
312.71	30.907	2.926	1.896	1.304	18.577	0.115	-22.702	75.63	98.34	24.18	46.88
312.68	31.737	2.926	1.896	1.304	18.544	0.118	-21.794	75.86	97.65	24.33	46.12
312.62	30.695	5.375	1.974	1.300	18.502	-2.852	-44.287	75.91	120.2	17.97	62.27
312.69	30.539	5.375	1.974	1.300	18.581	-2.857	-44.684	76.21	120.9	17.98	62.67
312.62	30.459	5.375	1.974	1.300	18.511	-2.837	-42.398	75.93	118.3	17.93	60.33
312.68	30.586	5.375	1.974	1.300	18.559	-2.856	-45.302	76.12	121.4	17.98	63.28
312.63	31.039	2.365	3.502	1.268	18.422	-0.438	23.277	76.14	52.86	26.54	3.266
312.68	30.836	2.365	3.502	1.268	18.490	-0.435	22.026	76.22	54.19	26.59	4.559

Tabelle B.14: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger ammoniakalischer schwefeldioxidhaltiger Natriumsulfatlösungen mit der Salzlösung:
Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen der Modelle von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33] und der vorliegenden Arbeit (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ Rumpf J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
312.64	32.411	6.602	3.610	1.000	18.501	-0.982	-76.958	6.751	83.71	88.26	165.2
312.71	31.457	6.602	3.610	1.000	18.566	-1.016	-74.554	8.881	83.44	87.22	161.8
352.80	30.594	3.822	2.251	1.000	17.969	0.178	-19.101	67.60	86.70	21.35	40.45
352.90	30.208	3.822	2.251	1.000	17.965	0.174	-19.061	67.60	86.66	21.26	40.32
351.87	30.692	3.822	2.251	1.000	17.967	0.197	-18.130	68.18	86.31	21.80	39.93
351.97	30.566	3.822	2.251	1.000	17.962	0.194	-18.484	68.12	86.60	21.73	40.22
351.85	31.477	3.842	3.957	1.089	18.141	-0.511	10.586	88.21	77.62	39.79	29.21
351.94	31.356	3.842	3.957	1.089	18.167	-0.507	10.693	88.26	77.57	39.75	29.06
351.81	30.498	5.701	2.369	0.927	17.815	-2.216	-55.489	34.32	89.81	7.260	62.75
352.02	30.356	5.701	2.369	0.927	17.872	-2.207	-57.437	34.40	91.84	7.064	64.50
351.76	30.533	5.701	2.369	0.927	17.868	-2.222	-53.624	34.54	88.16	7.331	60.96
351.93	30.333	5.701	2.369	0.927	17.923	-2.206	-56.003	34.73	90.73	7.173	63.18
351.87	32.149	5.756	3.961	1.025	18.039	-2.177	-44.266	16.32	60.59	45.92	90.19
351.99	31.636	5.756	3.961	1.025	18.080	-2.172	-41.091	17.16	58.26	45.56	86.65
351.86	32.313	5.756	3.961	1.025	18.024	-2.179	-43.486	16.01	59.50	46.01	89.49
351.99	31.217	5.756	3.961	1.025	18.044	-2.152	-45.114	17.72	62.83	45.26	90.37
351.82	30.958	2.621	2.042	1.276	18.468	0.562	-8.594	66.11	74.70	17.58	26.17
351.94	30.533	2.621	2.042	1.276	18.561	0.551	-7.466	66.17	73.63	17.55	25.02
351.80	31.283	2.621	2.042	1.276	18.435	0.571	-9.209	66.15	75.36	17.60	26.81
351.84	31.906	2.782	4.250	1.303	18.479	-1.142	-24.535	72.06	96.60	39.62	64.15
351.99	32.115	2.782	4.250	1.303	18.517	-1.159	-24.265	72.18	96.44	39.72	63.99

Tabelle B.14: Enthalpieänderung beim Vermischen wässriger ammoniakalischer schwefeldioxidhaltiger Natriumsulfatlösungen mit der Salzlösung:
Vergleich: experimentelle Ergebnisse mit Vorhersagen der Modelle von Rumpf et al. [27, 28, 30, 31, 33] und der vorliegenden Arbeit (Fortsetzung)

T K	$m^{(o)}$ g	$\overline{m}^{(o)}_{NH_3}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o)}_{SO_2}$ (mol/kg)	$\overline{m}^{(o+u)}_{Salz}$ (mol/kg)	$m^{(u)}$ g	$\int Vdp$ J	ΔH_{exp} J	$\Delta H_{ber(Rumpf)}$ J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ Rumpf J	ΔH_{ber} J	$\lvert\delta_{abs}(\Delta H)\rvert$ J
351.82	31.457	5.992	2.155	1.215	18.344	-2.834	-63.703	52.86	116.6	1.113	64.82
351.96	31.457	5.992	2.155	1.215	18.364	-2.840	-64.382	52.81	117.2	0.989	65.37
351.77	30.783	5.992	2.155	1.215	18.320	-2.782	-64.339	53.11	117.4	1.144	65.48
351.93	30.597	5.992	2.155	1.215	18.365	-2.782	-64.025	53.21	117.2	1.001	65.03
351.78	31.906	5.964	4.243	1.244	18.398	-0.089	-18.902	19.22	38.12	55.47	74.38
351.91	32.111	5.964	4.243	1.244	18.404	-0.091	-20.446	18.76	39.21	55.51	75.95
		$\lvert\overline{\delta_{rel}}(H)\rvert$ diese Arbeit = 57.3 J						$\lvert\overline{\delta_{rel}}(H)\rvert$ Rumpf = 85.8 J			

Anhang C

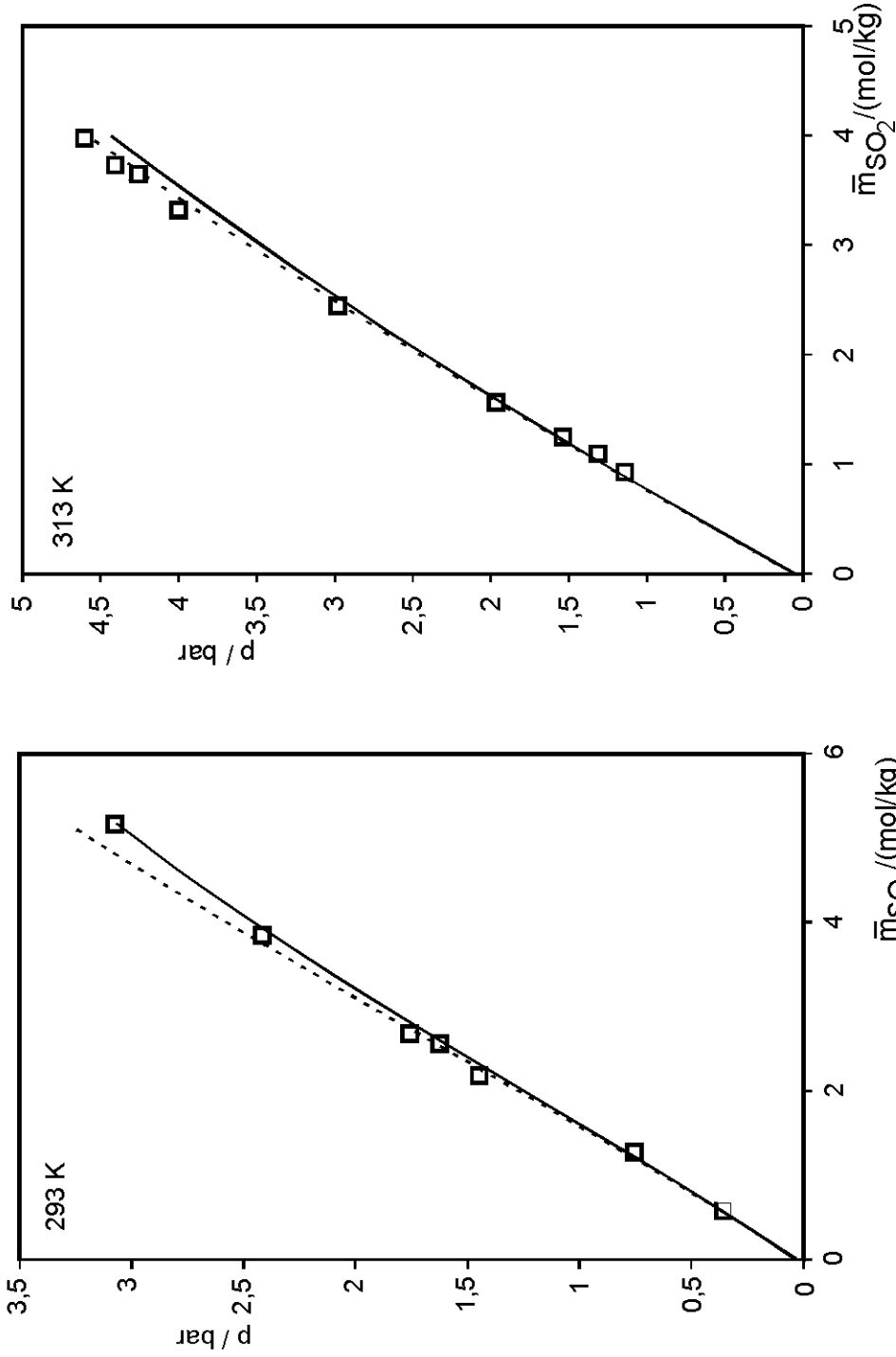


Abbildung C.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-H_2O bei 293 K und 313 K:
□ : Messwerte, Rumpf [27]
- - : Korrelation, Rumpf [27]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

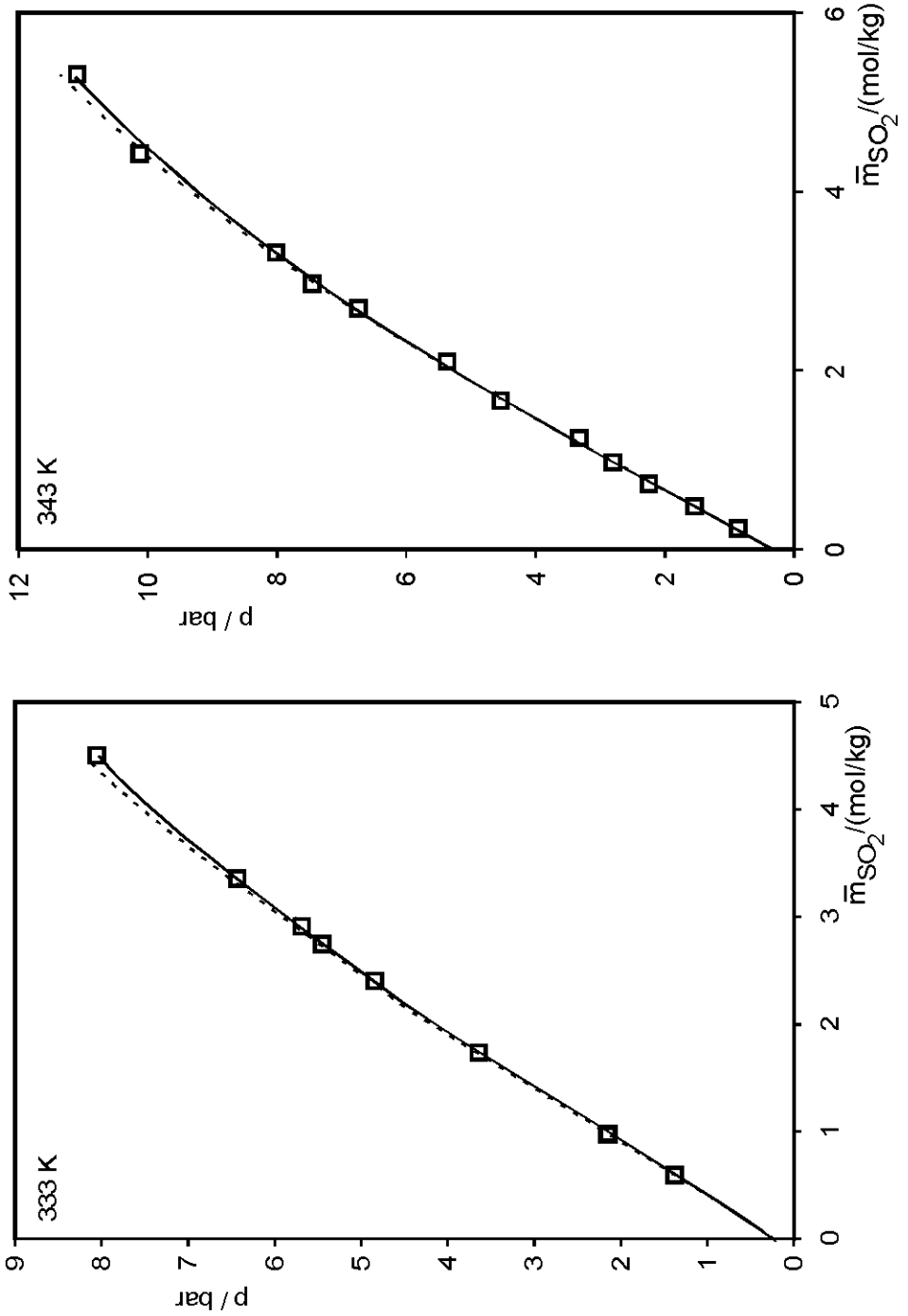


Abbildung C.2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-H_2O bei 333 K und 343 K:
□ : Messwerte, Rumpf [27]
– – : Korrelation, Rumpf [27]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

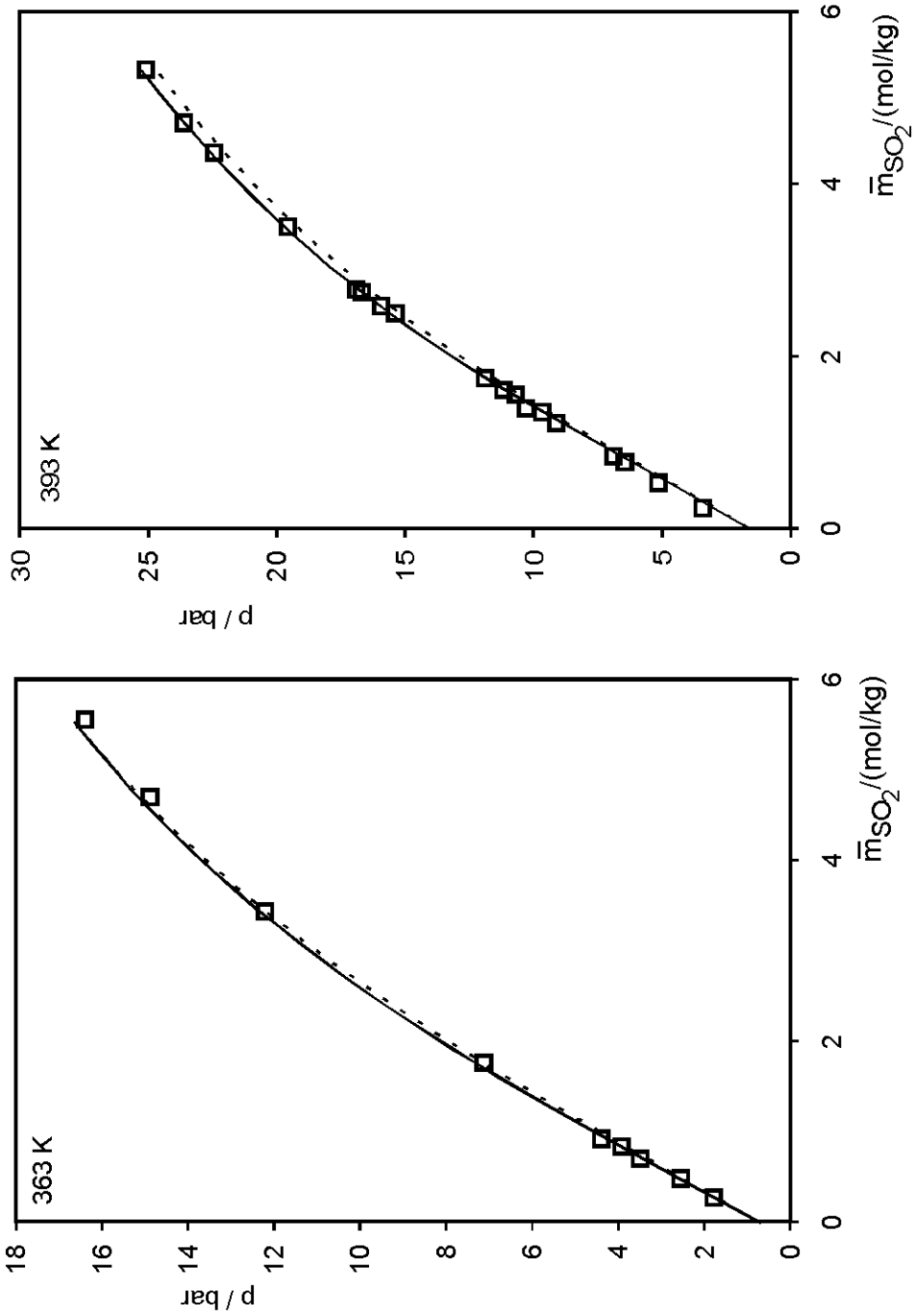


Abbildung C.3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-H_2O bei 363 K und 393 K:
□ : Messwerte, Rumpf [27]
- - : Korrelation, Rumpf [27]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

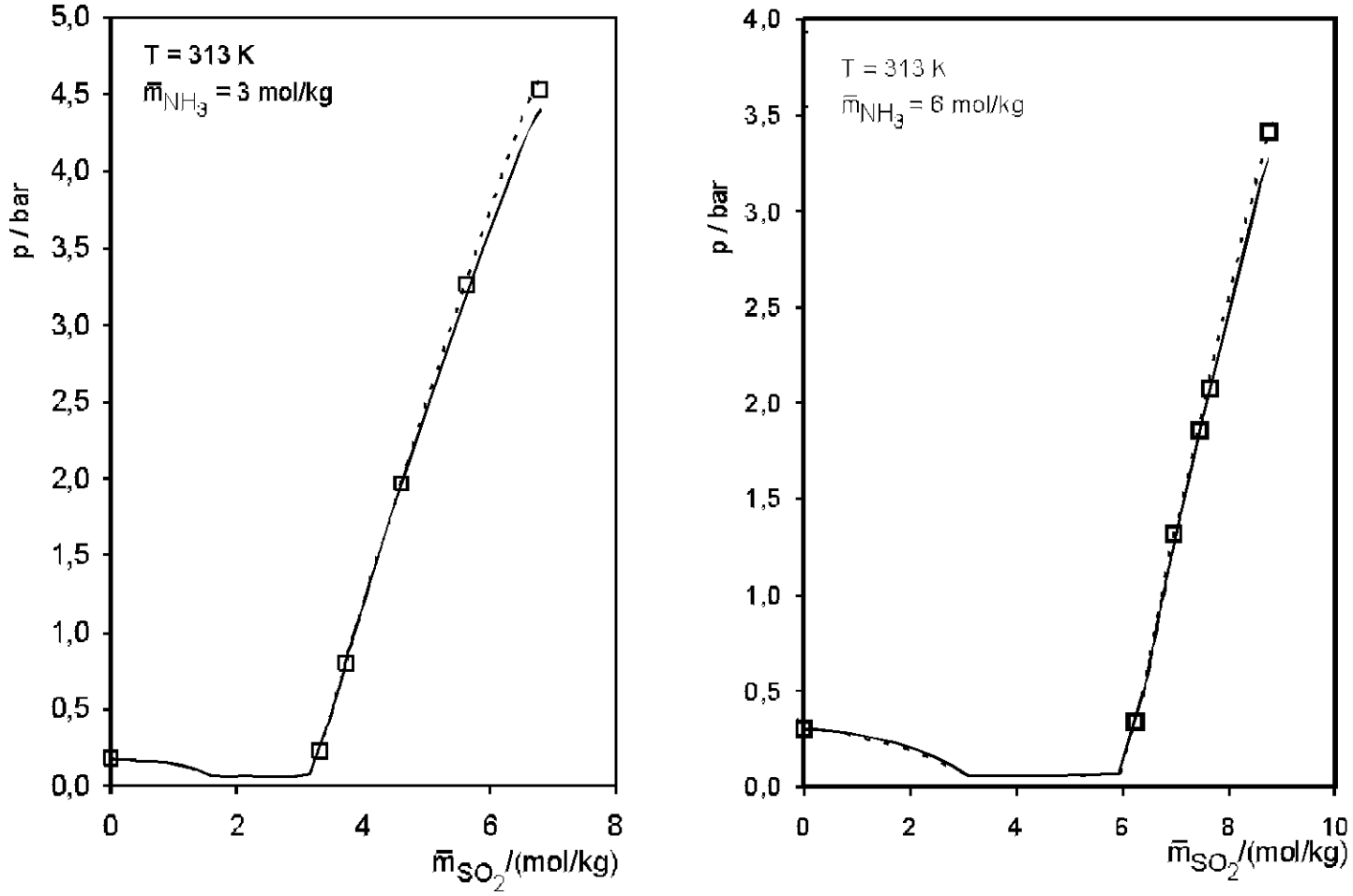


Abbildung C.4: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-H_2O bei 313 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 3 mol/kg und $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg:

□ : Messwerte, Rumpf [30]
– – : Korrelation, Rumpf [30]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

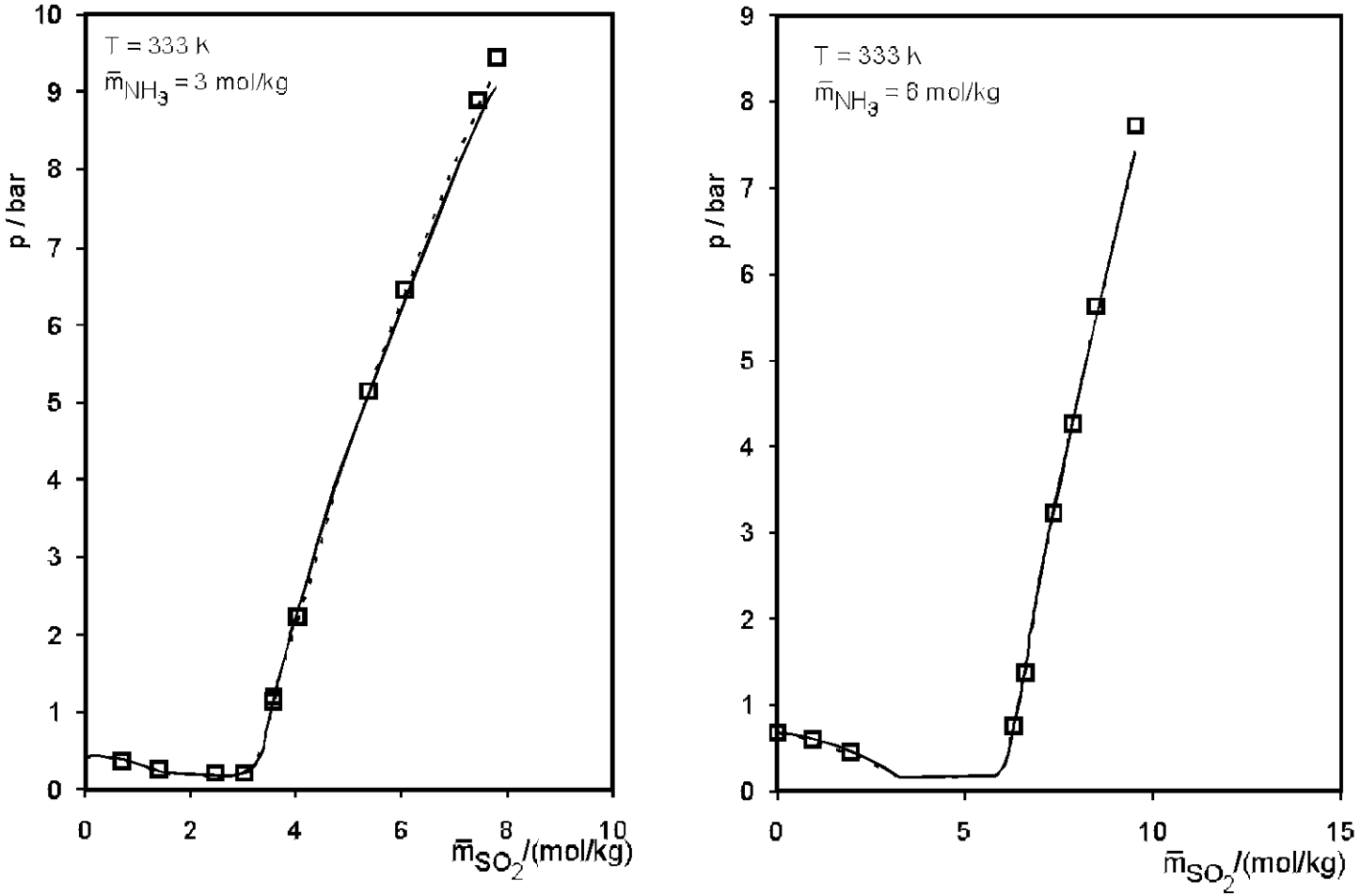


Abbildung C.5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-H_2O bei 333 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 3 mol/kg und $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg:

□ : Messwerte, Rumpf [30]
– – : Korrelation, Rumpf [30]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

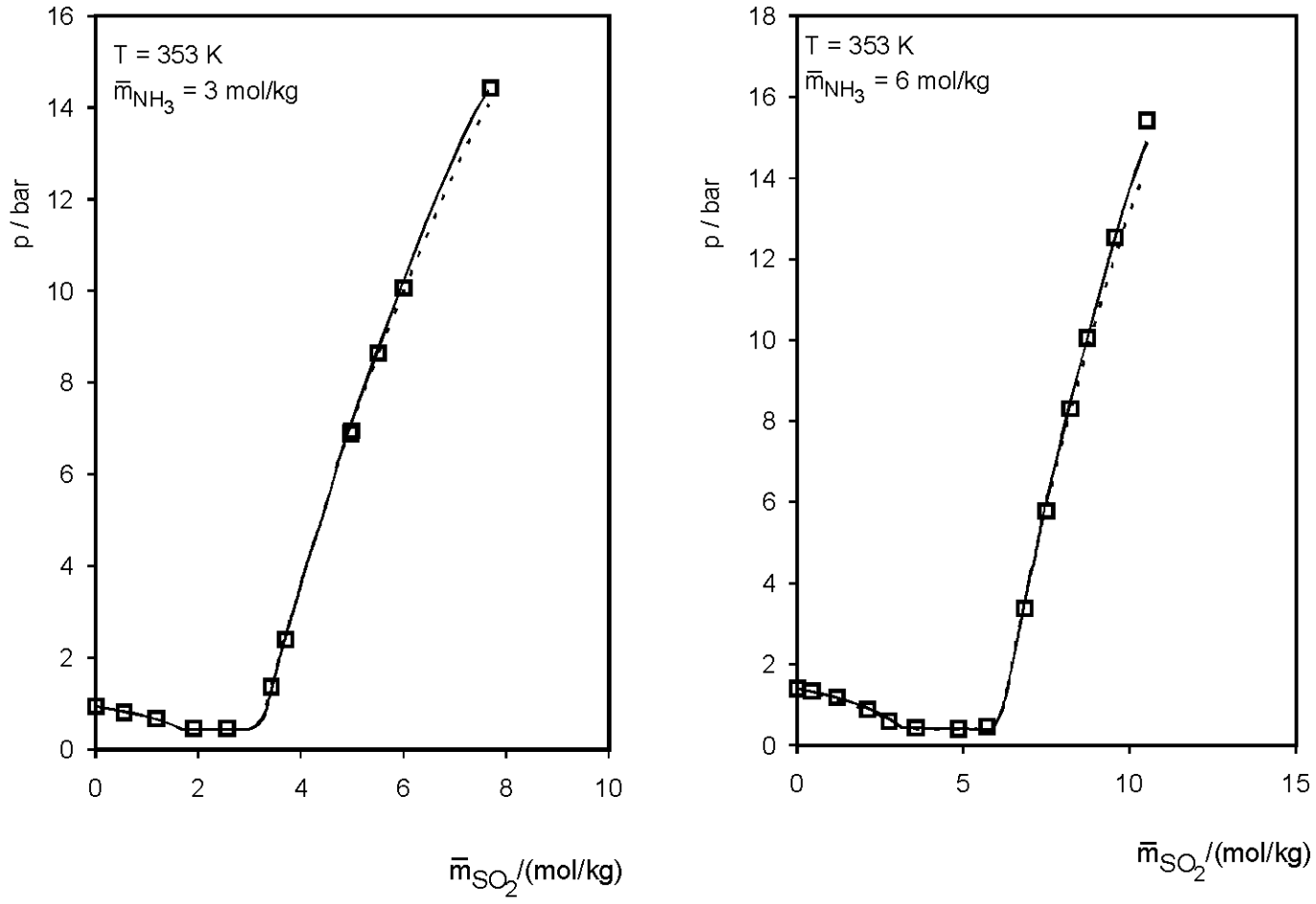


Abbildung C.6: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-H_2O bei 353 K, $\overline{m}_{NH_3}$ = 3 mol/kg und $\overline{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg:

□ : Messwerte, Rumpf [30]
– – : Korrelation, Rumpf [30]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

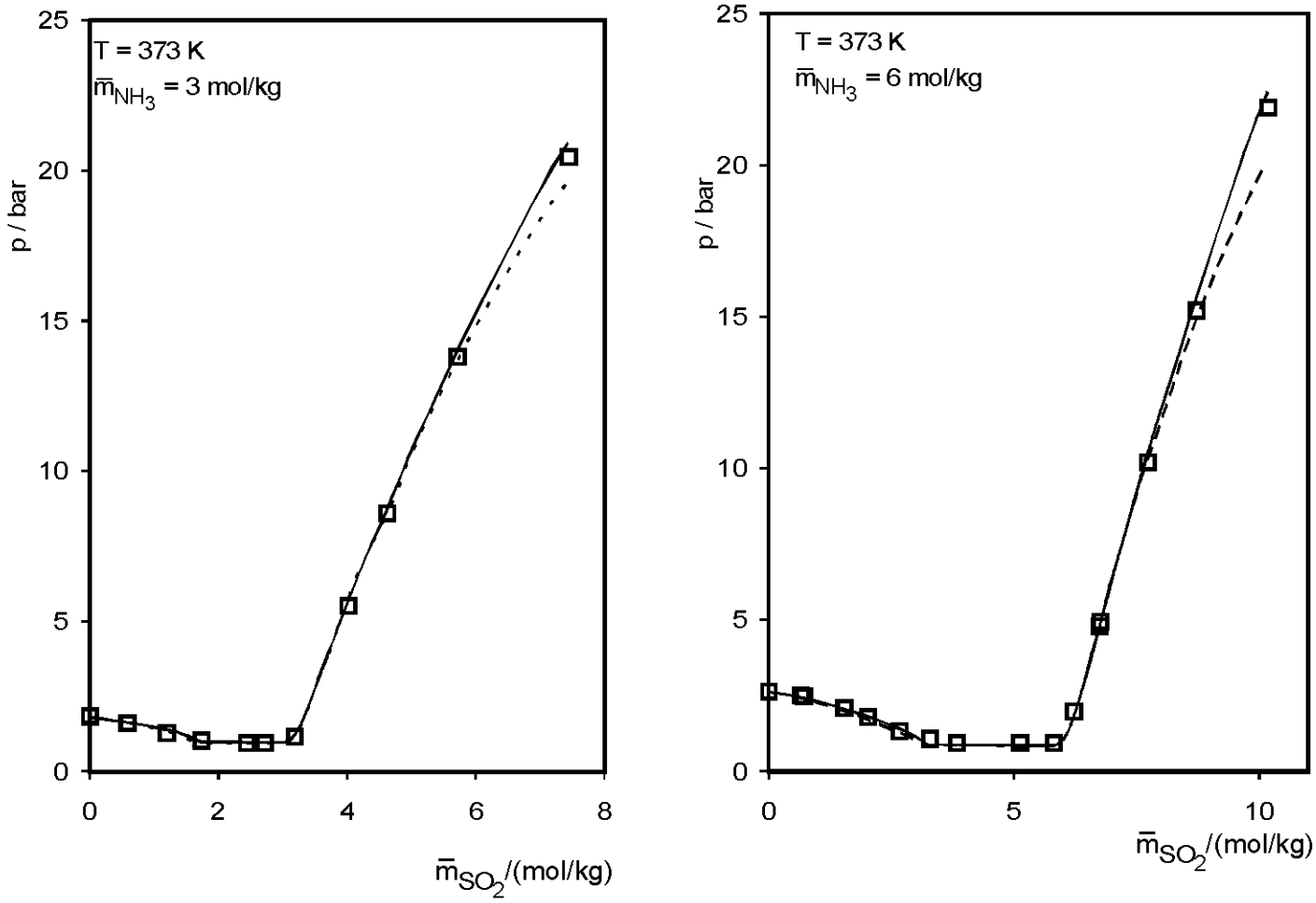


Abbildung C.7: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-H_2O bei 373 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 3 mol/kg und $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg:

□ : Messwerte, Rumpf [30]
– – : Korrelation, Rumpf [30]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

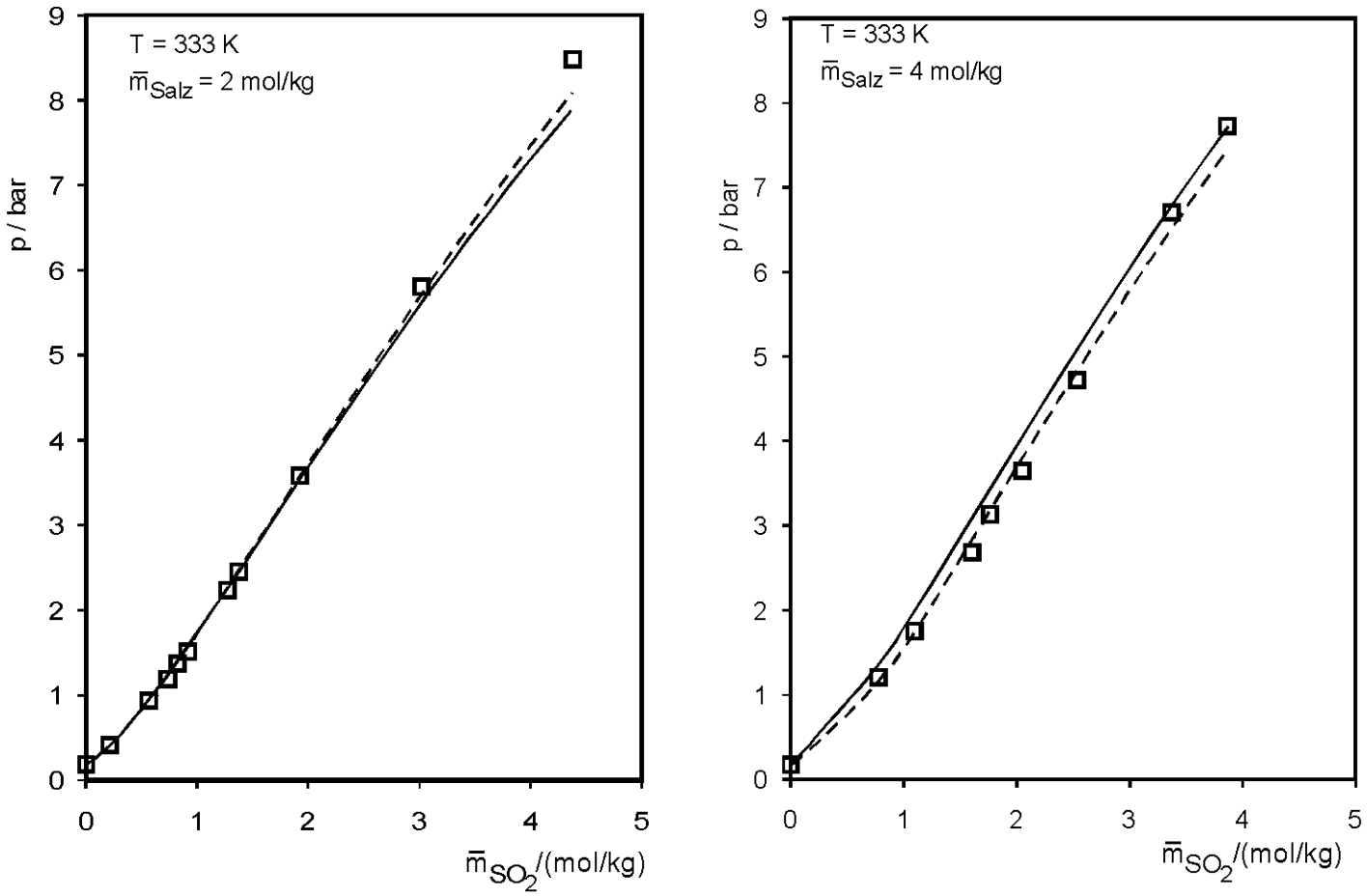


Abbildung C.8: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O bei 333 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 2 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg:
□ : Messwerte, Rumpf [31]
– – : Korrelation, Rumpf [31]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

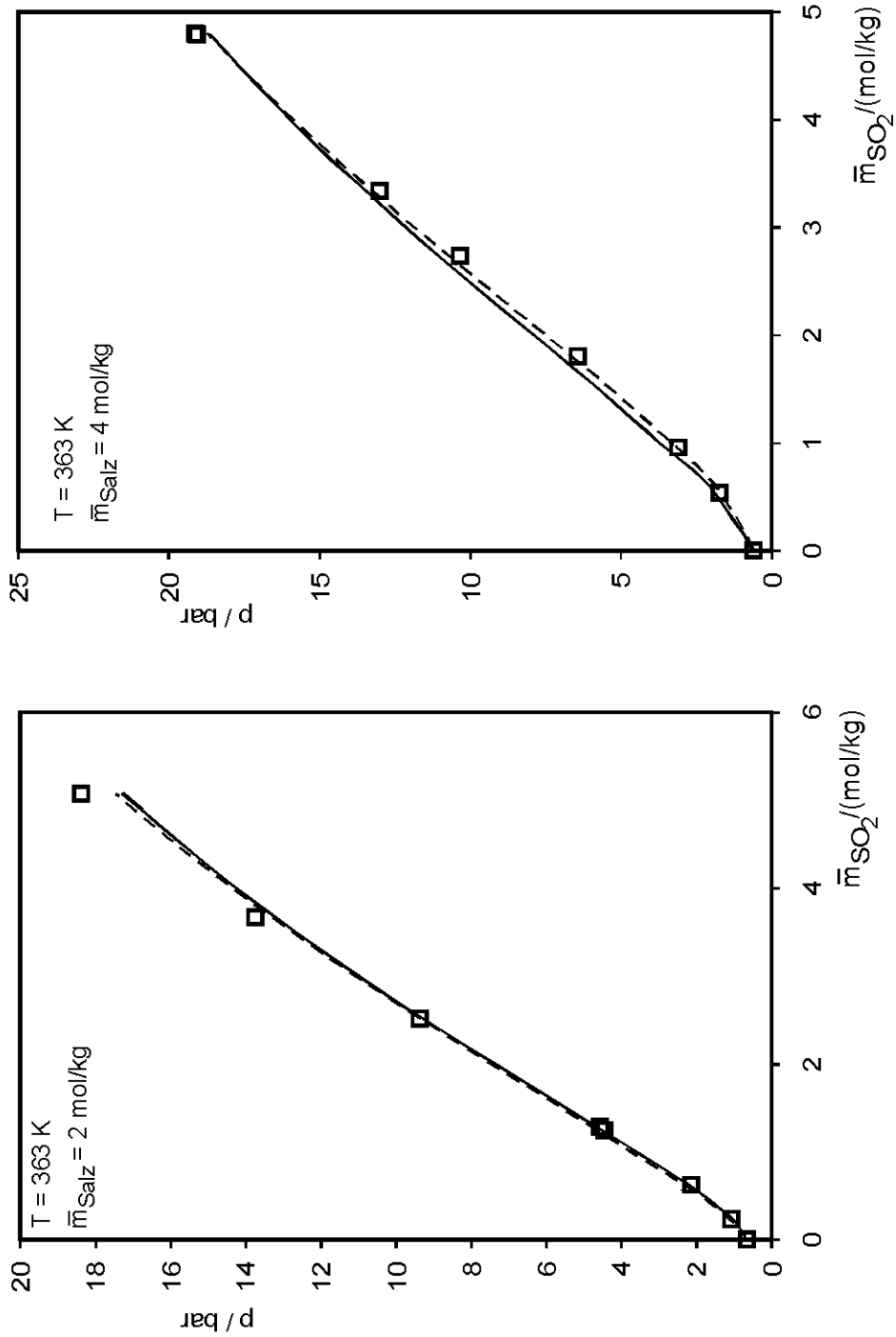


Abbildung C.9: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O bei 363 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 2 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg:
□ : Messwerte, Rumpf [31]
- - - : Korrelation, Rumpf [31]
——: Korrelation, vorliegende Arbeit

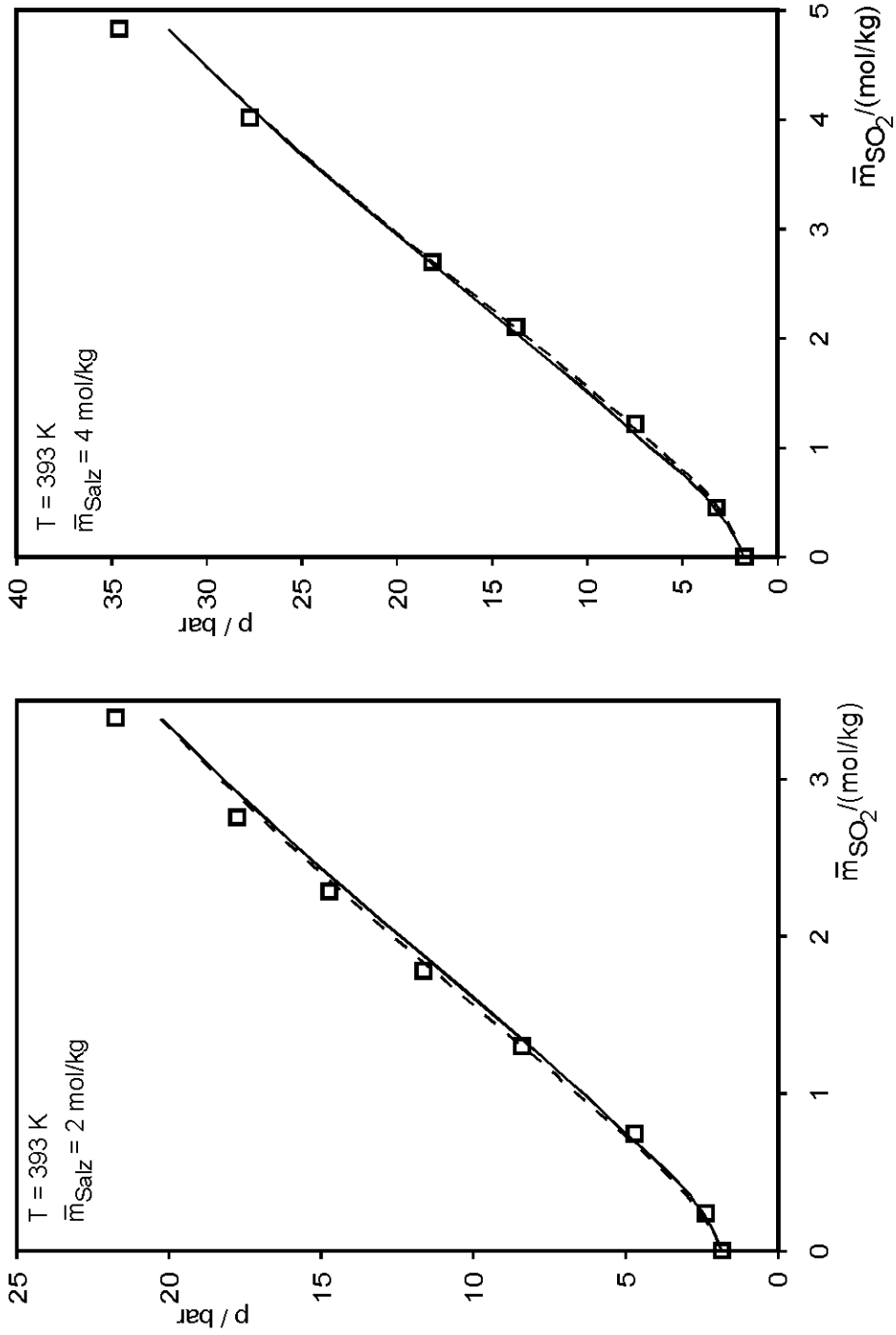


Abbildung C.10: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O bei 393 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 2 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg:

□ : Messwerte, Rumpf [31]

– – : Korrelation, Rumpf [31]

— : Korrelation, vorliegende Arbeit

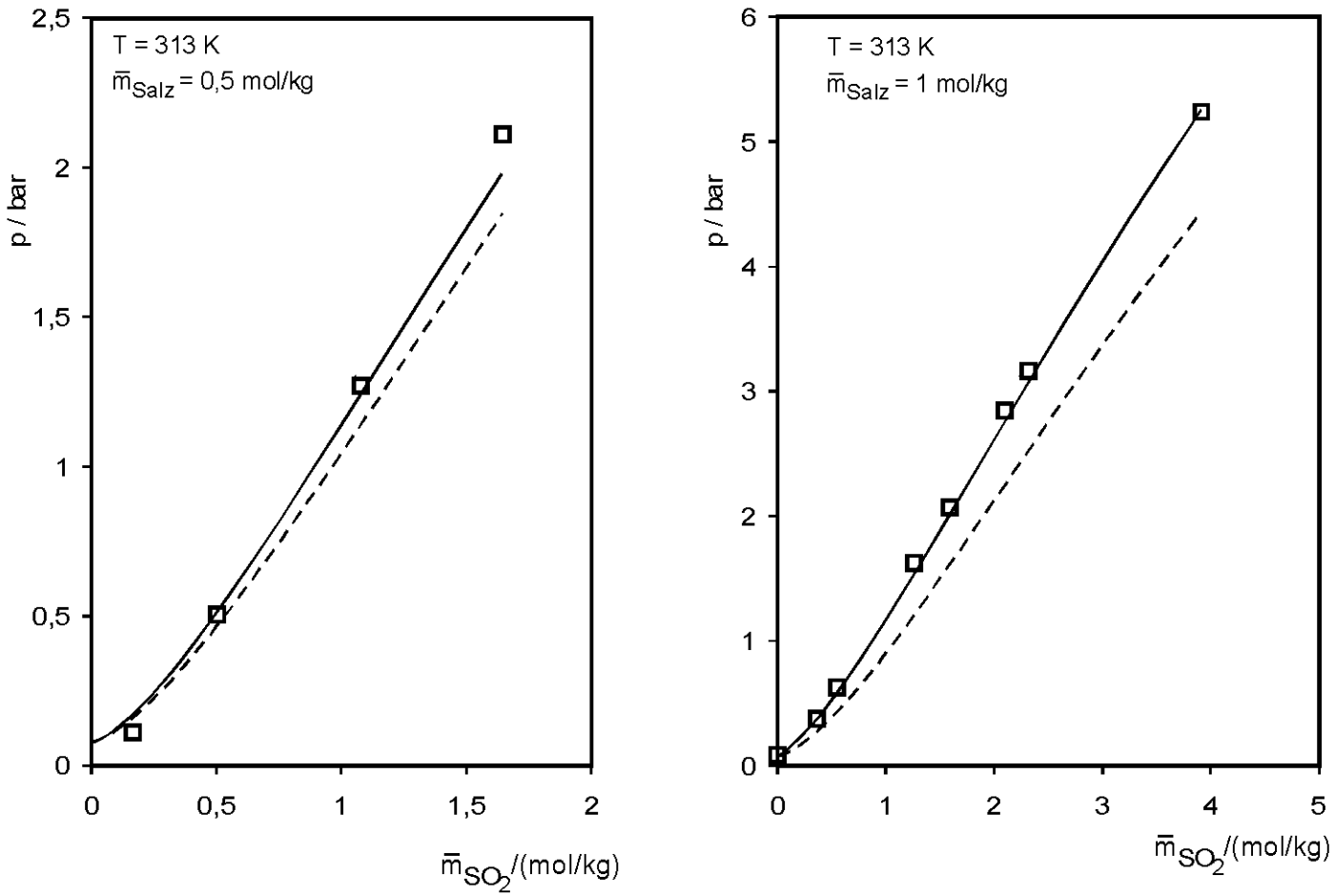


Abbildung C.11: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-Na_2SO_4-H_2O bei 313 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 0.5 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg:
□ : Messwerte, Rumpf [31]
– – : Korrelation, Rumpf [31]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

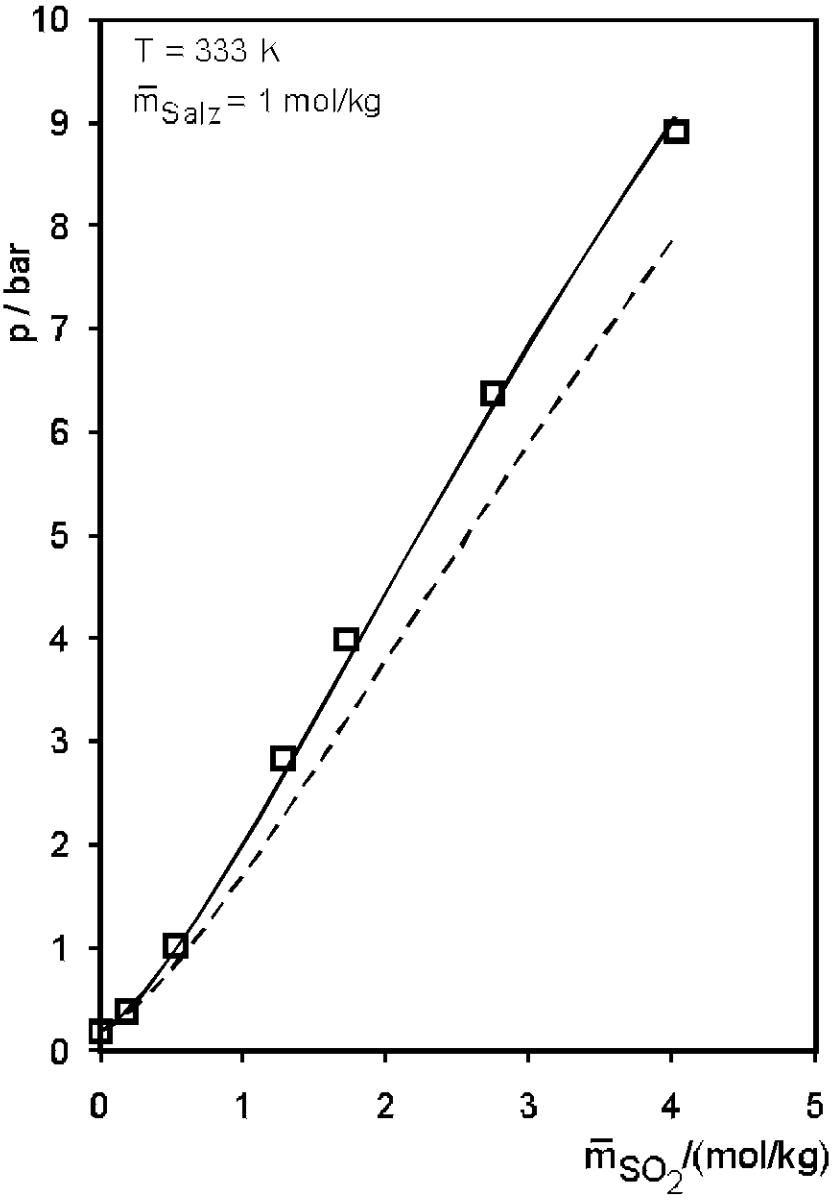


Abbildung C.12: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-Na_2SO_4-H_2O bei 333 K

$\bar{m}_{Salz}$ = 0.5 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg:

□ : Messwerte, Rumpf [31]

– – : Korrelation, Rumpf [31]

— : Korrelation, vorliegende Arbeit

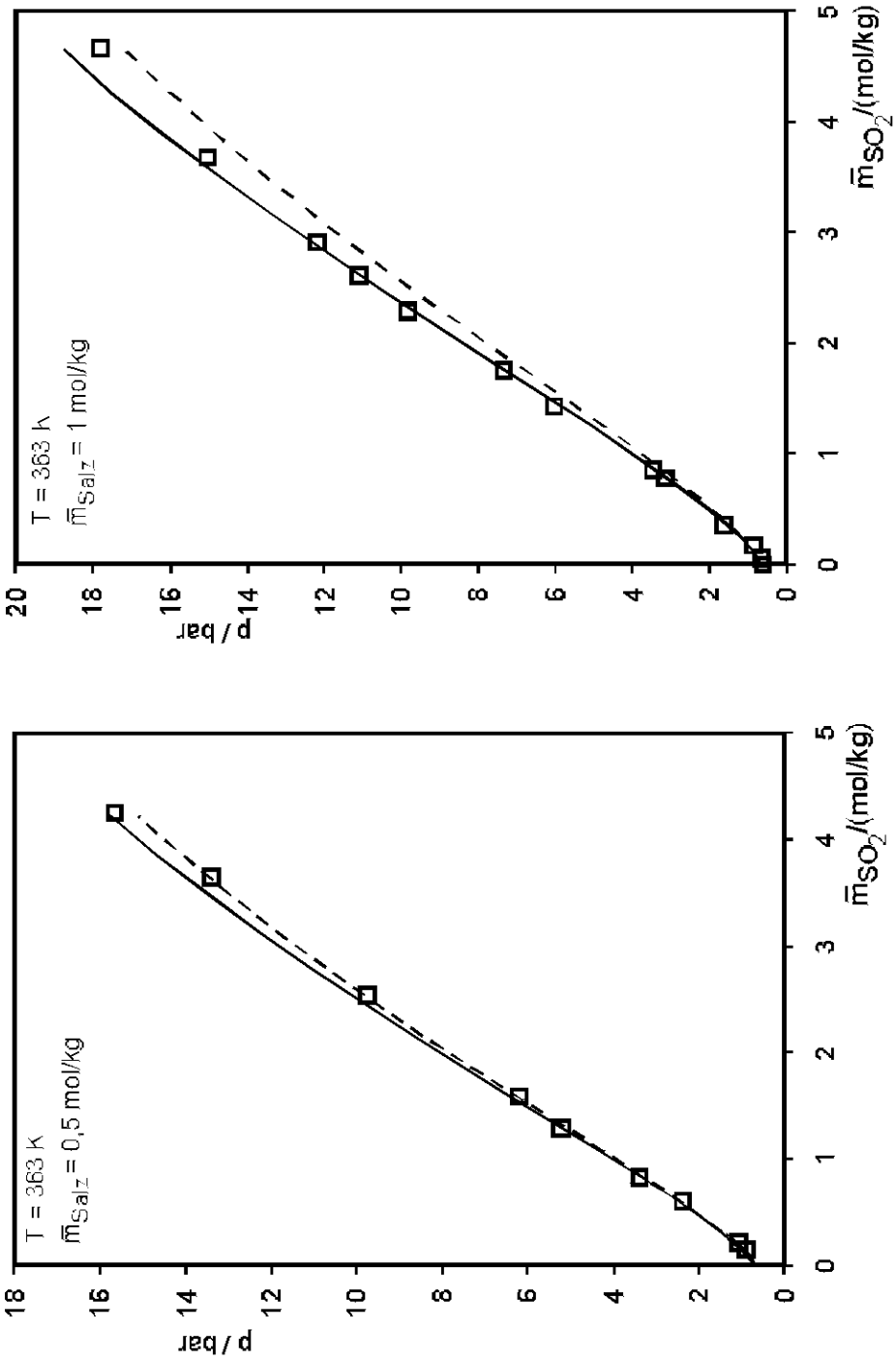


Abbildung C.13: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-Na_2SO_4-H_2O bei 363 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 0.5 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg:
□ : Messwerte, Rumpf [31]
- - : Korrelation, Rumpf [31]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

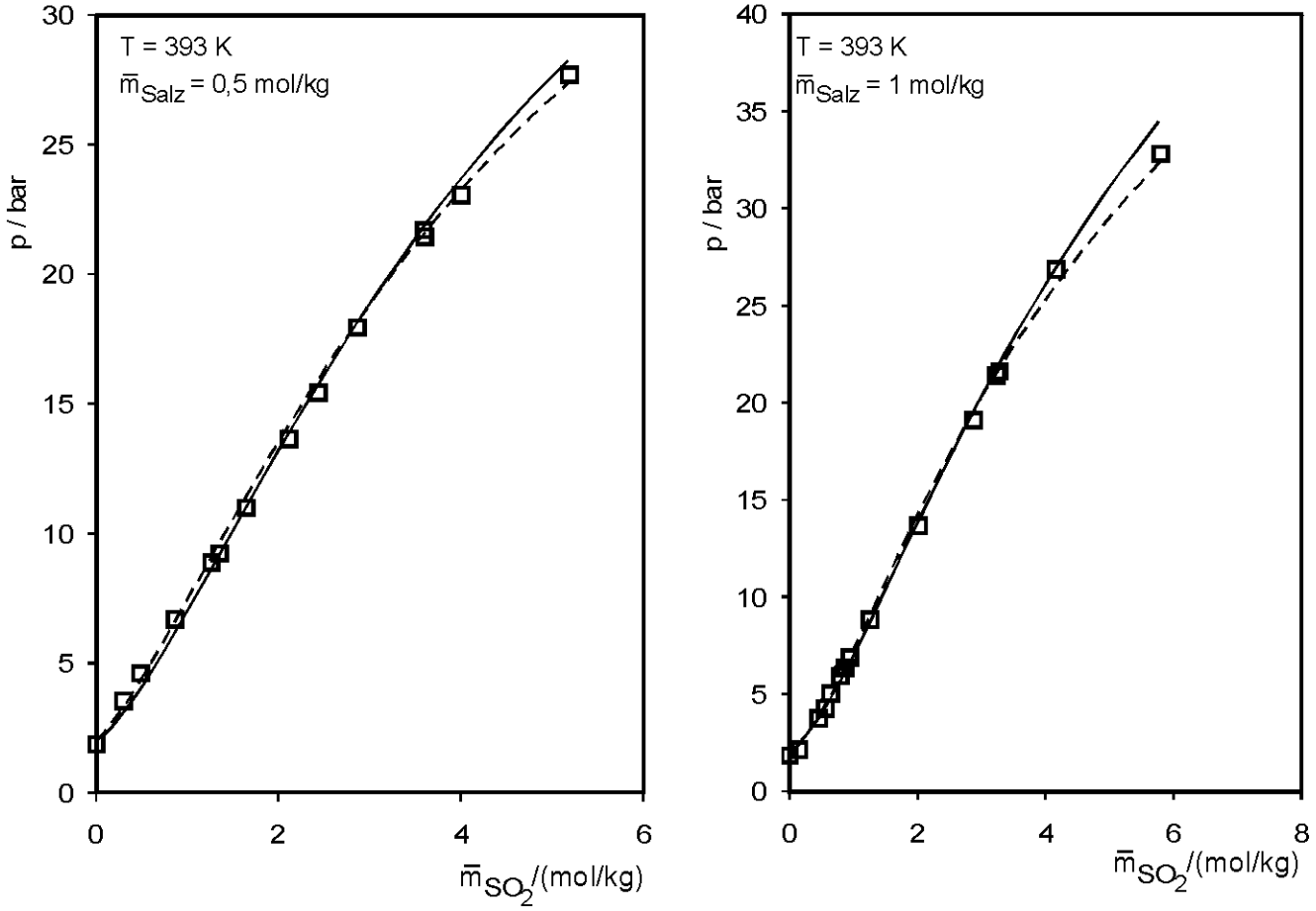


Abbildung C.14: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-Na_2SO_4-H_2O bei 393 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 0.5 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg:
□ : Messwerte, Rumpf [31]
– – : Korrelation, Rumpf [31]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

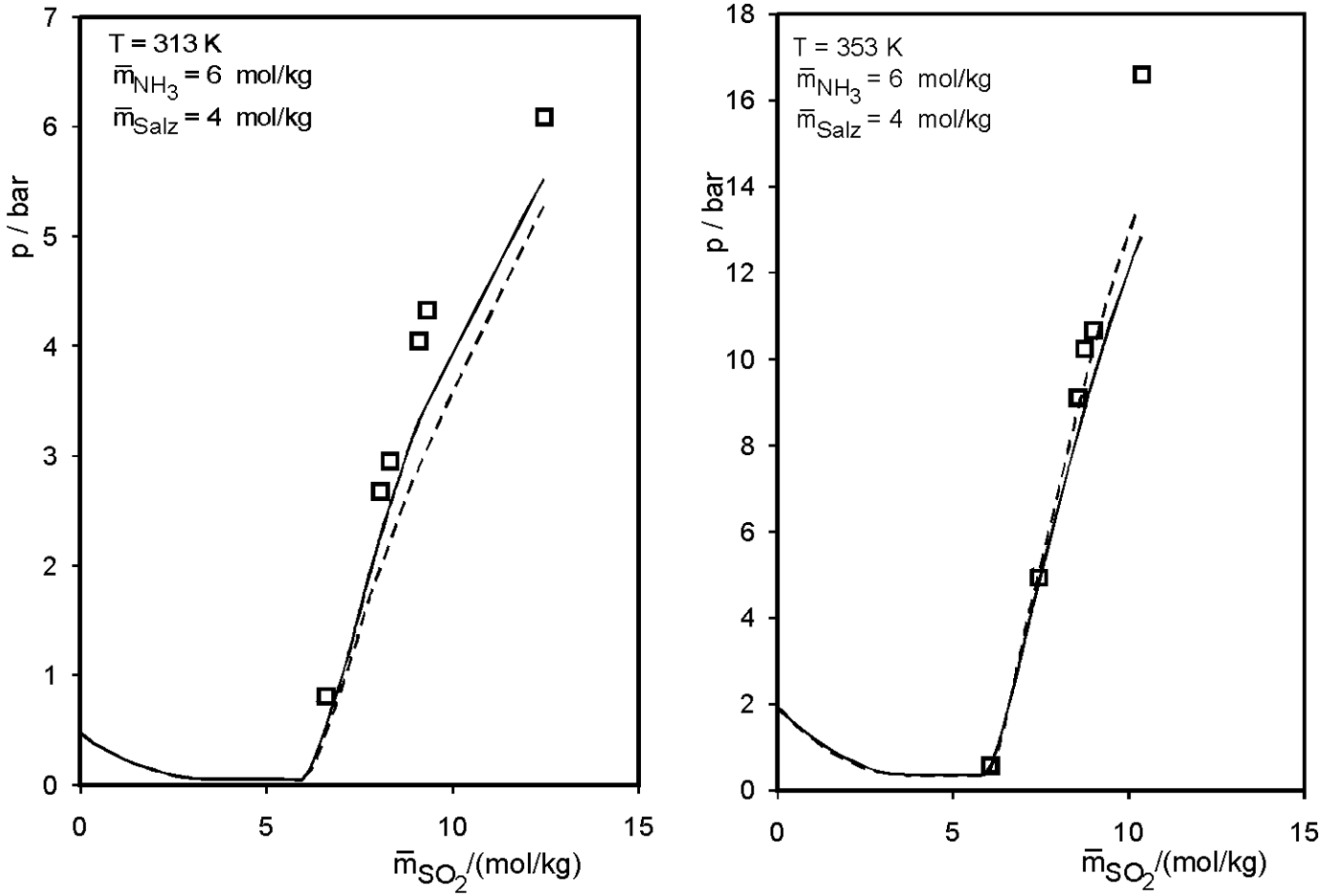


Abbildung C.15: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O bei 313 K und 353 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg:

□ : Messwerte, vorliegende Arbeit

– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [27, 28, 30, 31, 33]

— : Vorhersage, vorliegende Arbeit

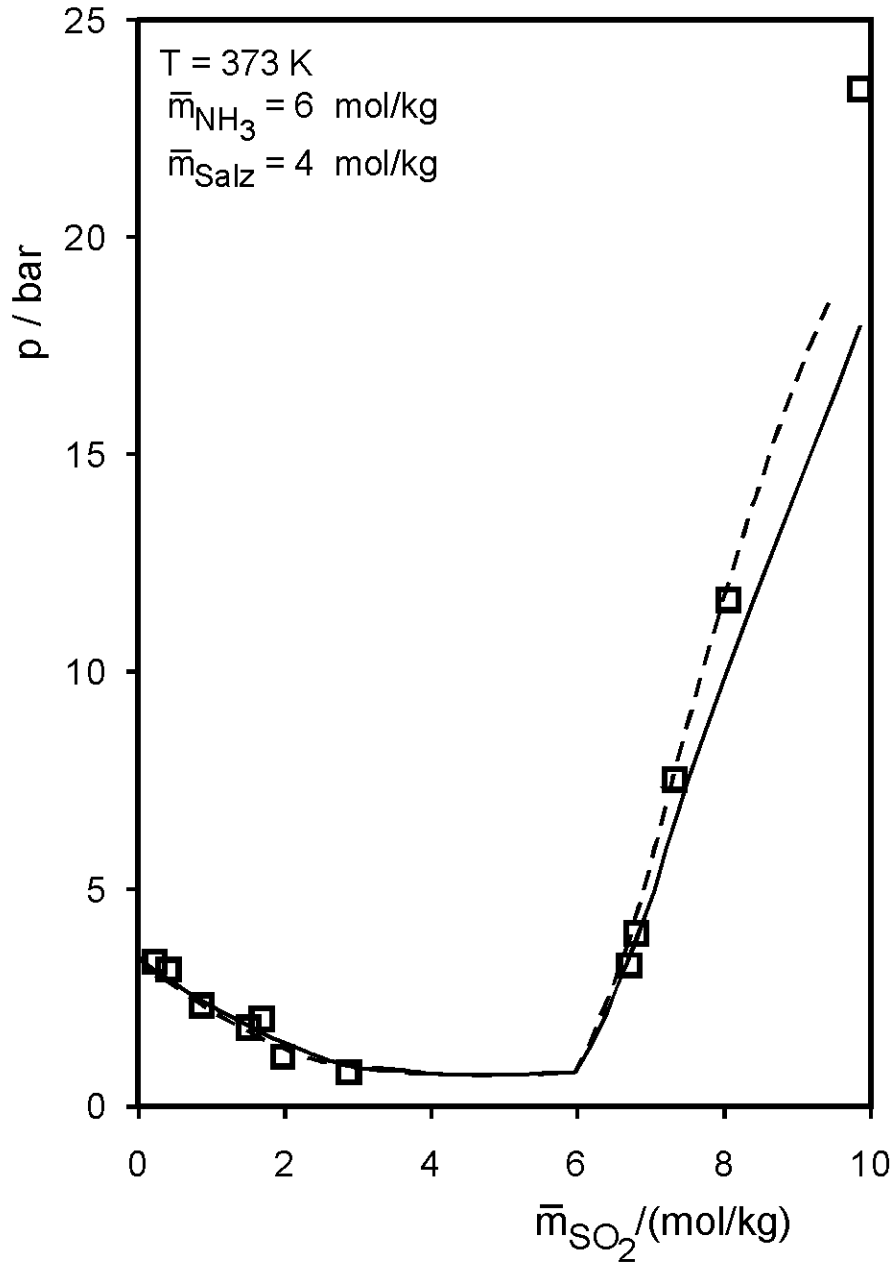


Abbildung C.16: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O bei 373 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 4 mol/kg:

□ : Messwerte, vorliegende Arbeit

– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [27, 28, 30, 31, 33]

— : Vorhersage, vorliegende Arbeit

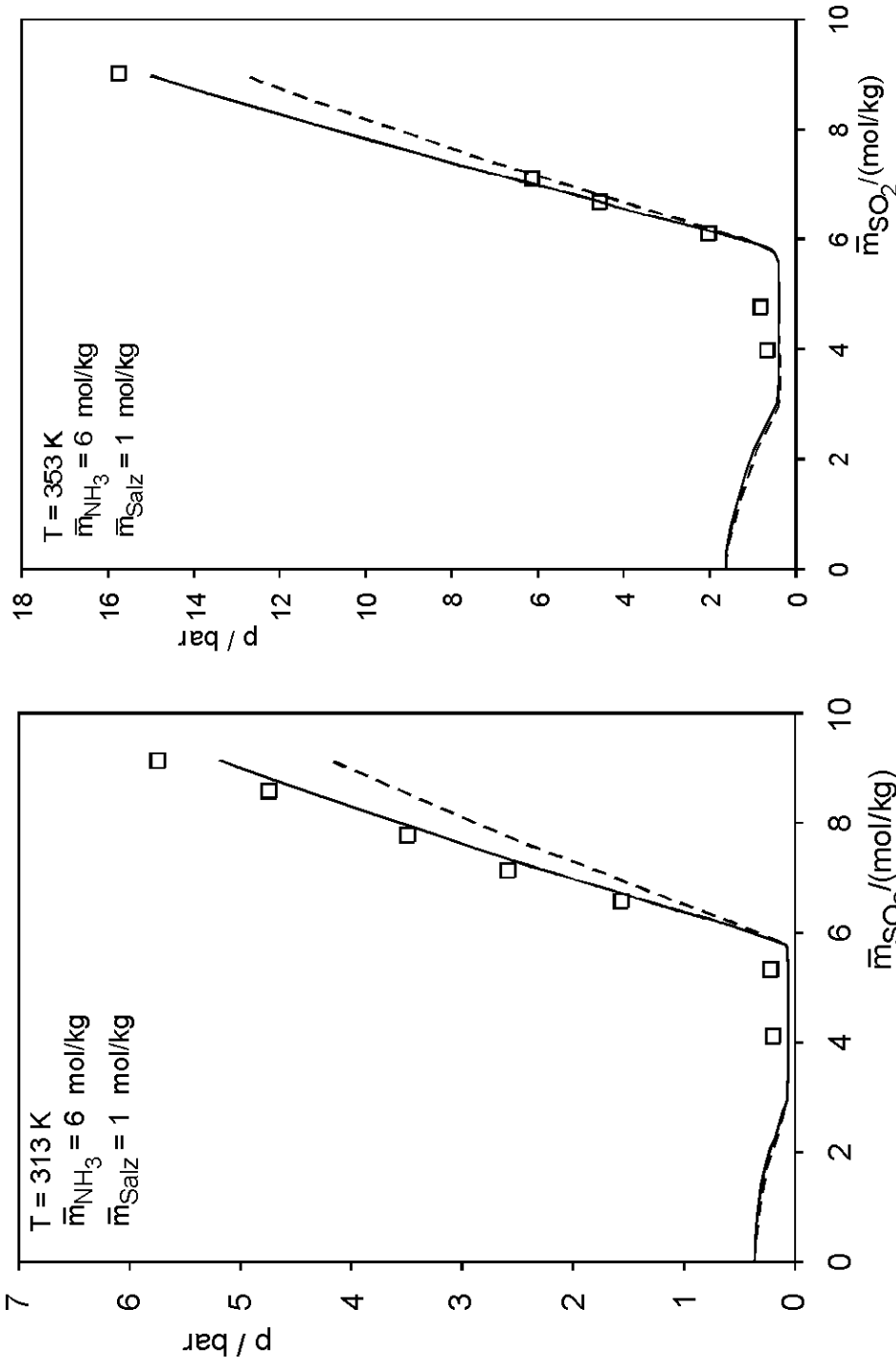


Abbildung C.17: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-Na_2SO_4-H_2O bei 313 K und 353 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg:

□ : Messwerte, vorliegende Arbeit

- - : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [27, 28, 30, 31, 33]

— : Vorhersage, vorliegende Arbeit

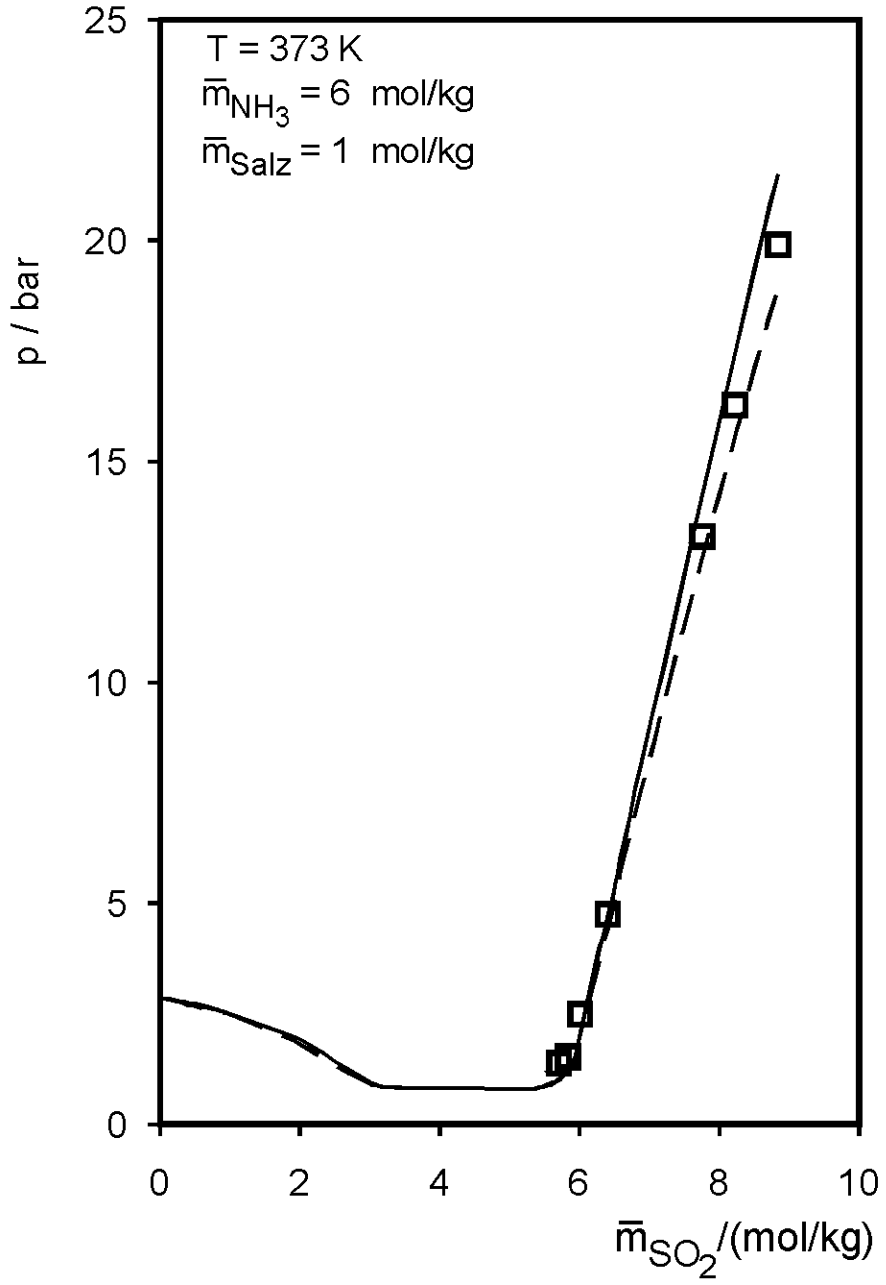


Abbildung C.18: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System SO_2-NH_3-Na_2SO_4-H_2O bei 373 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg und $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg:
□ : Messwerte, vorliegende Arbeit
– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [27, 28, 30, 31, 33]
— : Vorhersage, vorliegende Arbeit

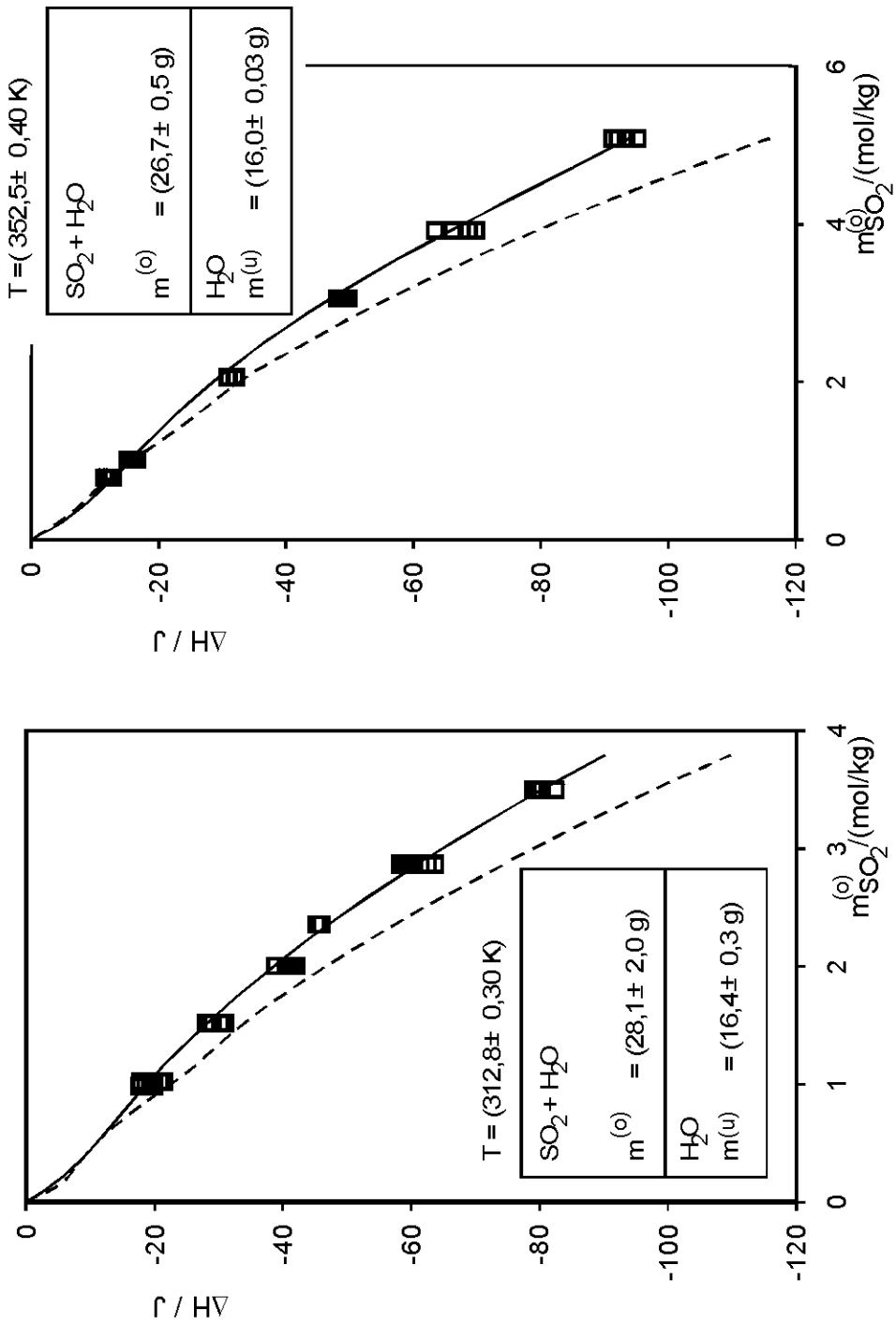


Abbildung C.19: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 bei 313 K und 353 K:
□ : Messwerte, vorliegende Arbeit
- - : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [27]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

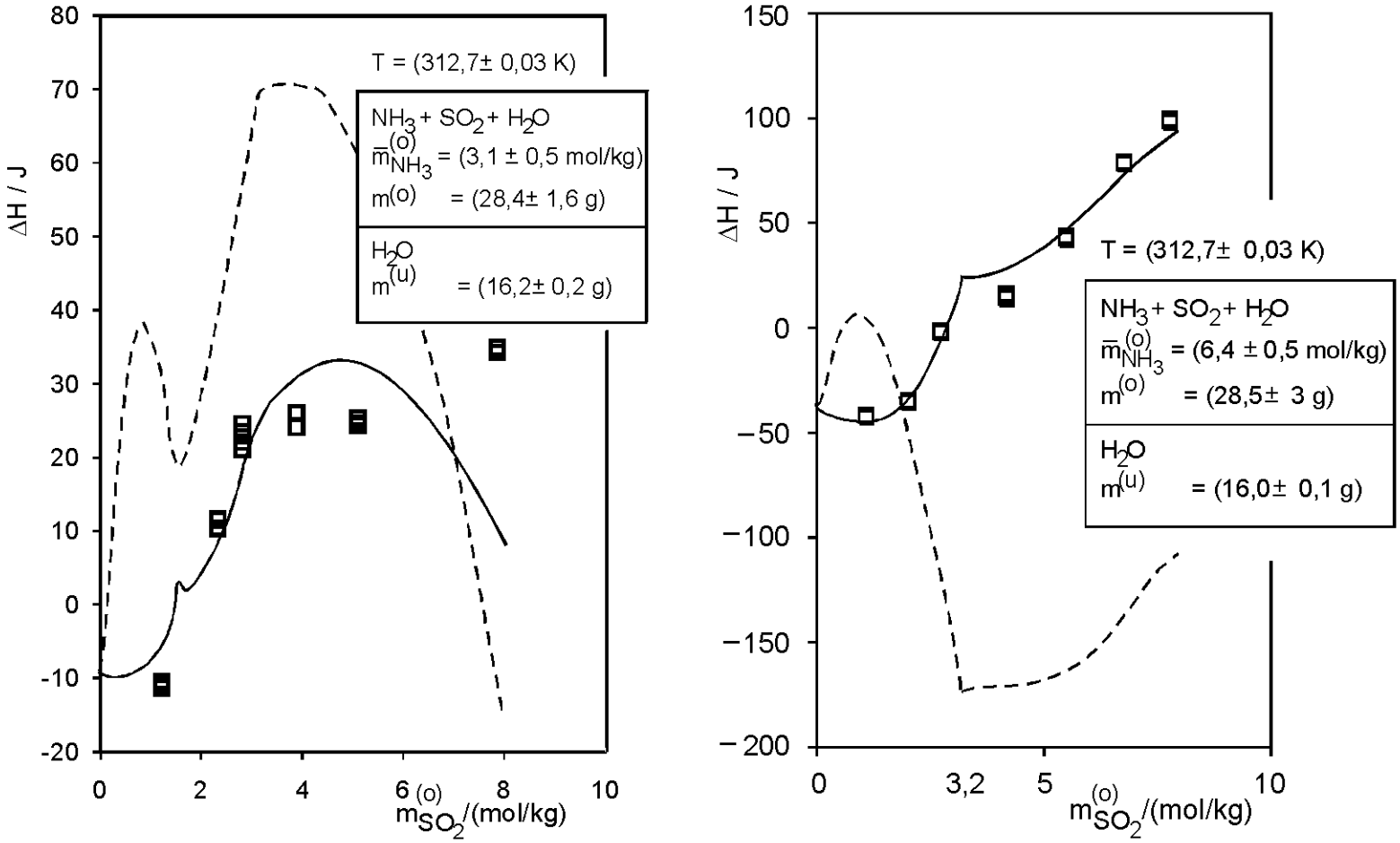


Abbildung C.20: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 und NH_3 bei 313 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 3 mol/kg, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg:

□ : Messwerte, vorliegende Arbeit

– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [30]

— : Korrelation, vorliegende Arbeit

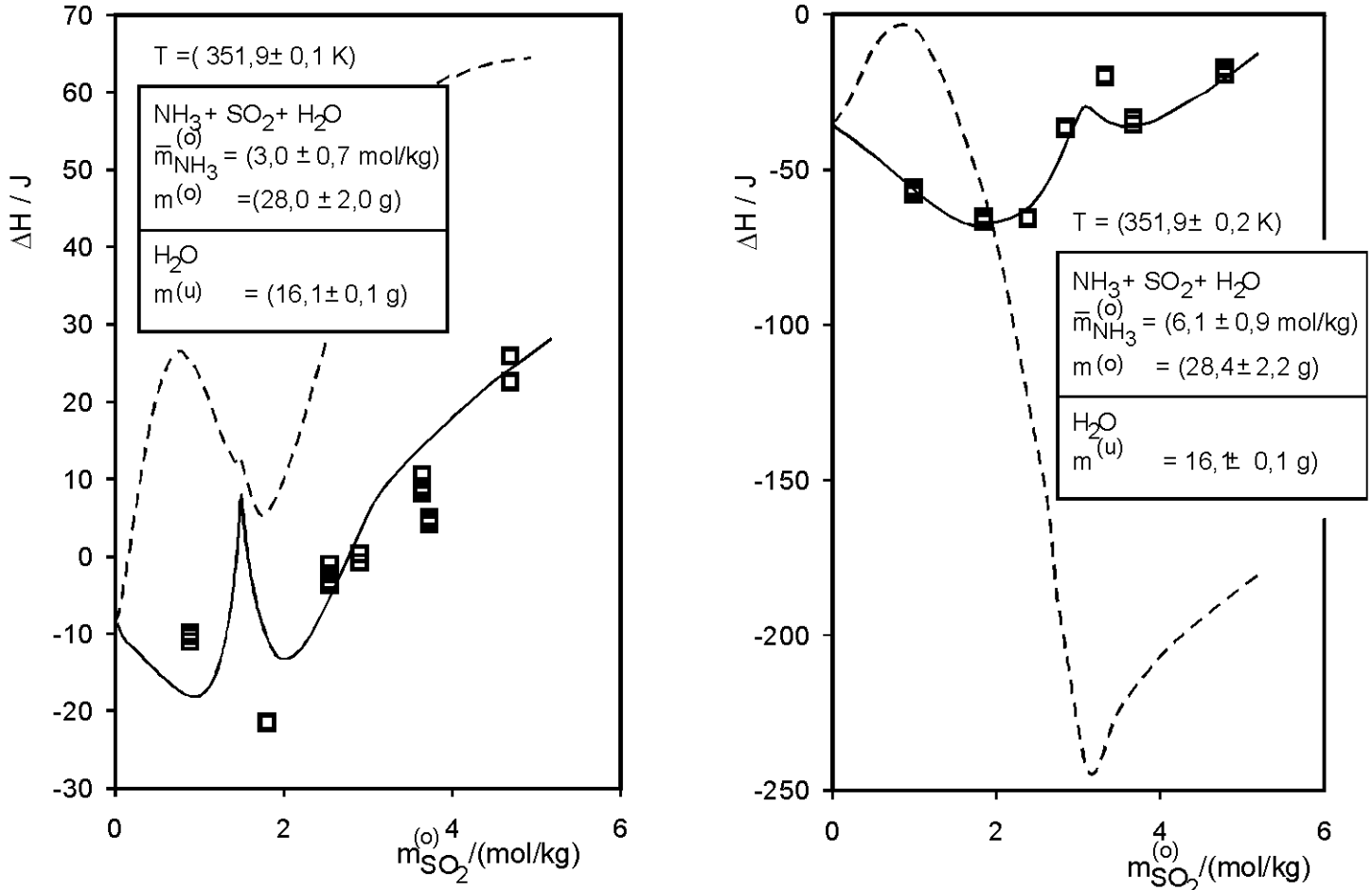


Abbildung C.21: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 und NH_3 bei 353 K, $\bar{m}_{NH_3}$ = 3 mol/kg, $\bar{m}_{NH_3}$ = 6 mol/kg:

□ : Messwerte

– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [30]

— : Korrelation, vorliegende Arbeit

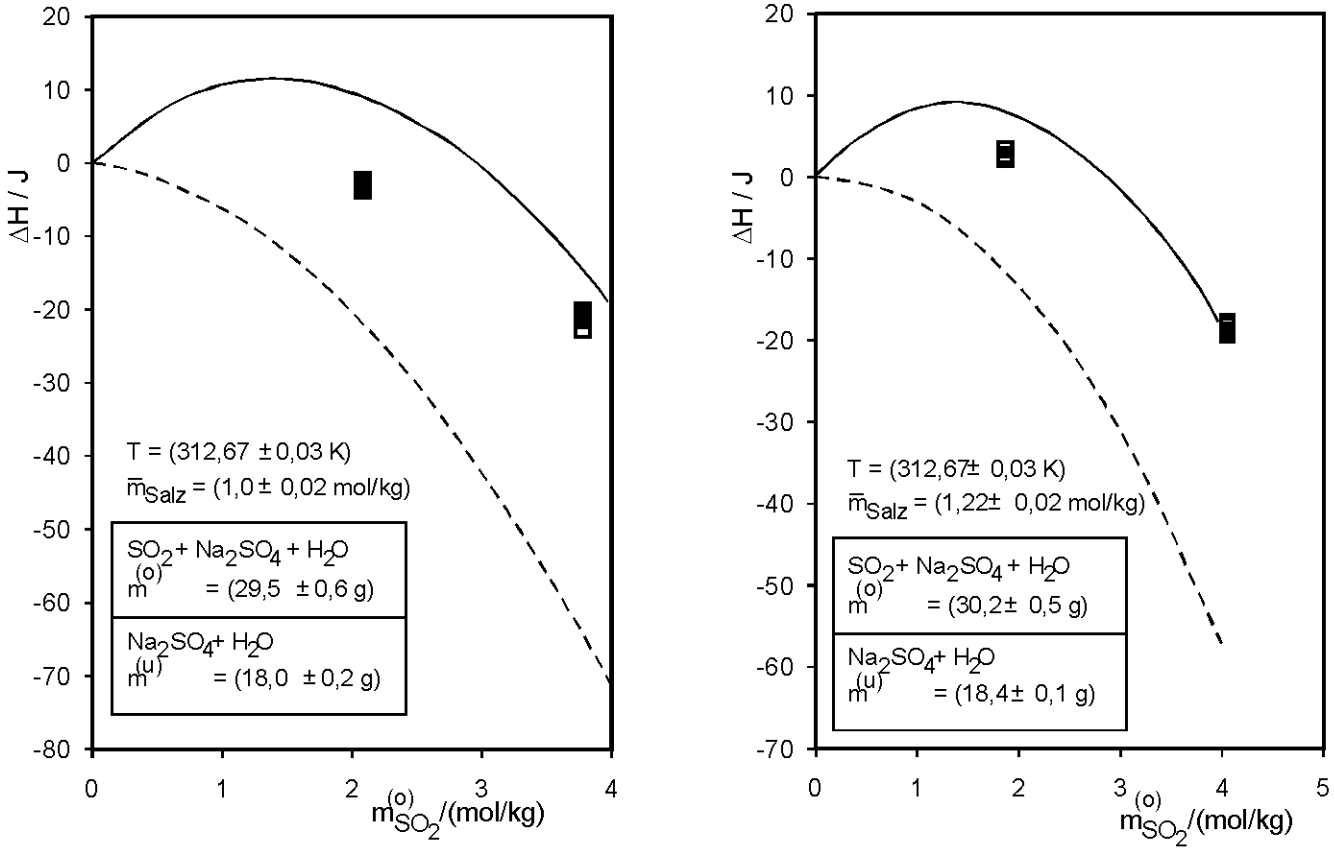


Abbildung C.22: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 und Na_2SO_4 bei 313 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg, $\bar{m}_{Salz}$ = 1.2 mol/kg:
□ : Messwerte
– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [31]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

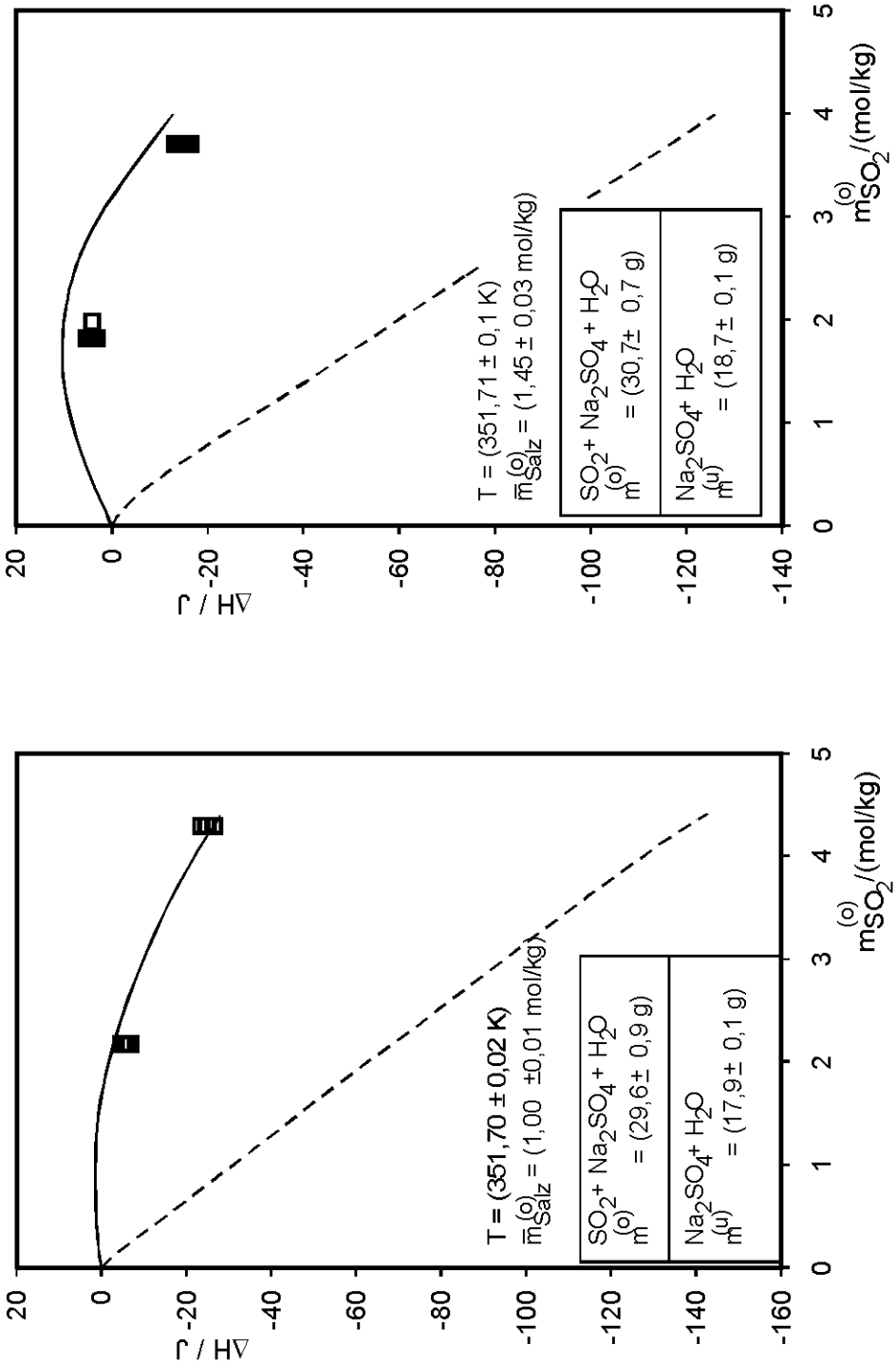


Abbildung C.23: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 und Na_2SO_4 bei 353 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg, m_{Salz} = 1.5 mol/kg:

□ : Messwerte

- - : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [31]

— : Korrelation, vorliegende Arbeit

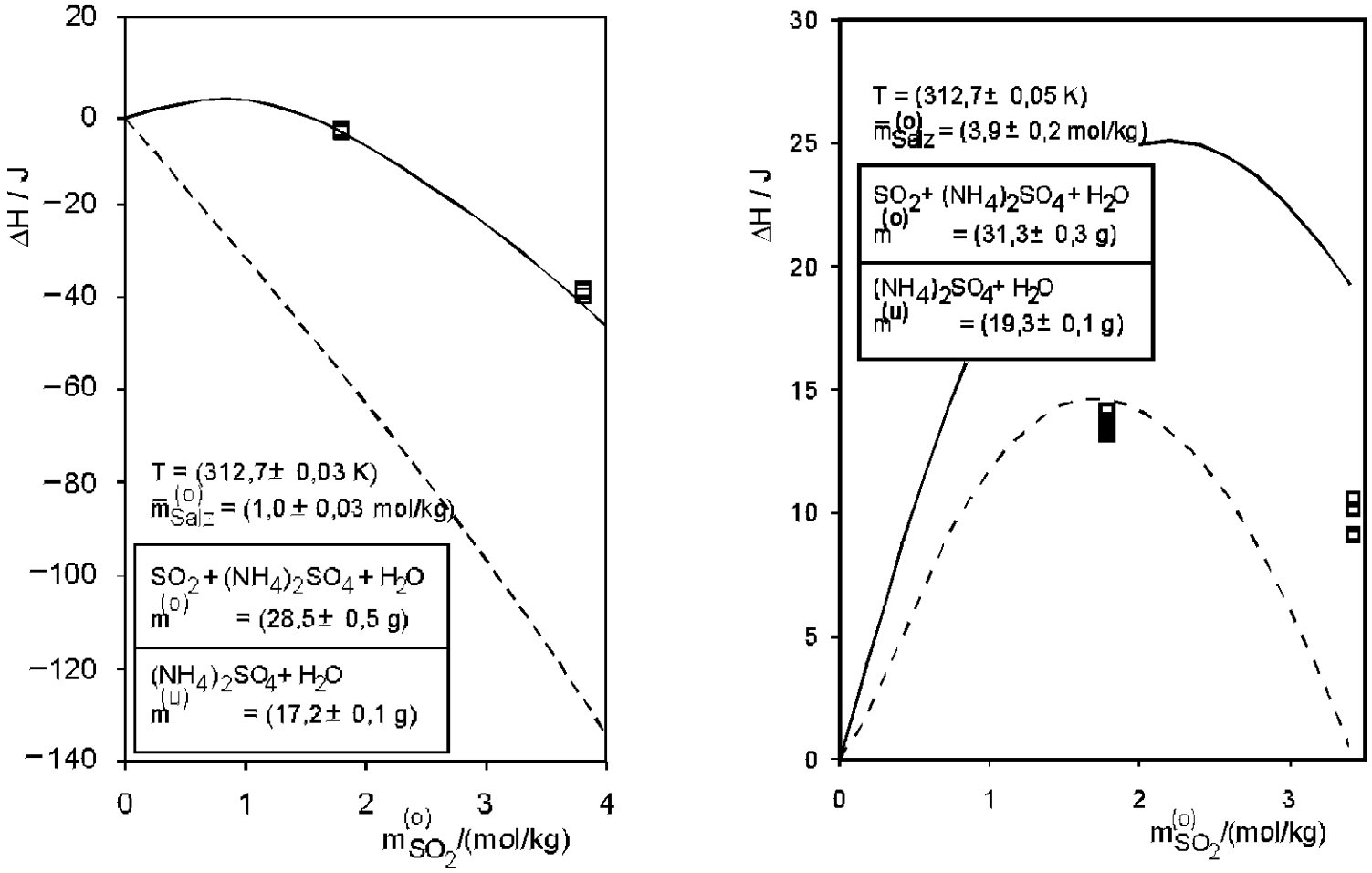


Abbildung C.24: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 und $(NH_4)_2SO_4$ bei 313 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg, $\bar{m}_{Salz}$ = 3.9 mol/kg:
□ : Messwerte, vorliegende Arbeit
– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [31]
— : Korrelation, vorliegende Arbeit

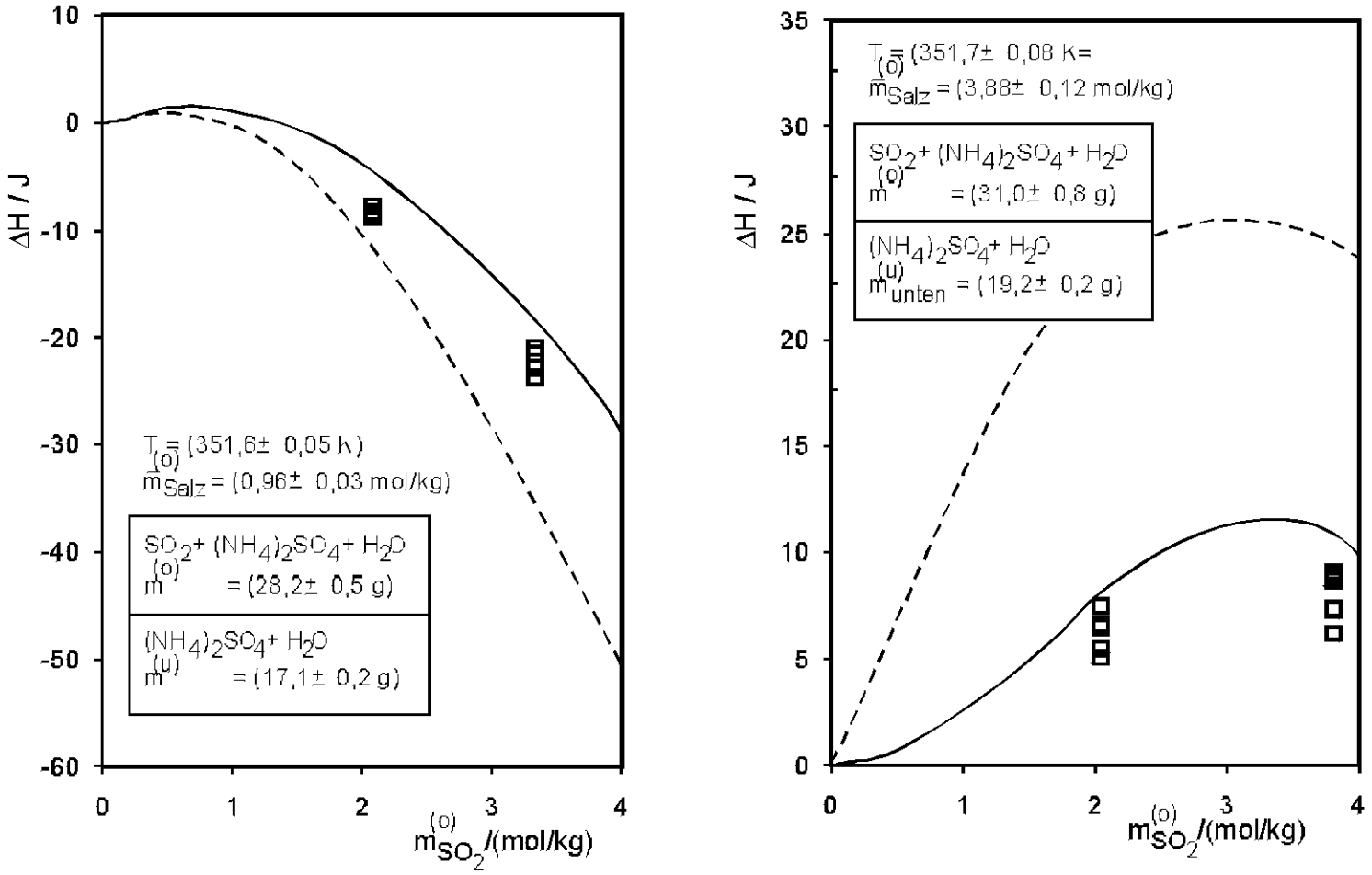


Abbildung C.25: Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO_2 und $(NH_4)_2SO_4$ bei 353 K, $\bar{m}_{Salz}$ = 1 mol/kg, $\bar{m}_{Salz}$ = 3.9 mol/kg:

□ : Messwerte, vorliegende Arbeit

– – : Vorhersage mit Parametern von Rumpf [31]

— : Korrelation, vorliegende Arbeit

Liste der Studien- und Diplomarbeiten

Lindemann, Daniel: Experimentelle Untersuchung zur simultanen Löslichkeit schwacher, gasförmiger Elektrolyte in wässrigen Lösungen; Studienarbeit, Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, 2000

Lebenslauf

Geburtsdatum:	12.06.1971
Geburtsort:	Goslar
Familienstand:	verheiratet
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Schulbildung:	
1977-1978	Grundschule Göttelborn
1978-1981	Grundschule Limbach der Gemeinde Kirkel
1981-1990	Gymnasium Johanneum / Homburg (Saar)
Studium:	
1990-1996	Studium an der Universität Kaiserslautern Studiengang: Maschinenwesen Vertiefungsrichtung: Allgemeine Verfahrenstechnik Abschluss: Dipl.-Ing. (Okt. 1996)
1995-1996	Hilfswissenschaftliche Tätigkeit am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart Universität Kaiserslautern
Berufliche Tätigkeit:	
1996-2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik Prof. Dr.-Ing. G. Maurer Universität Kaiserslautern
seit 1. Dezember 2000	Mitarbeiter der Ford-Werke AG, Köln