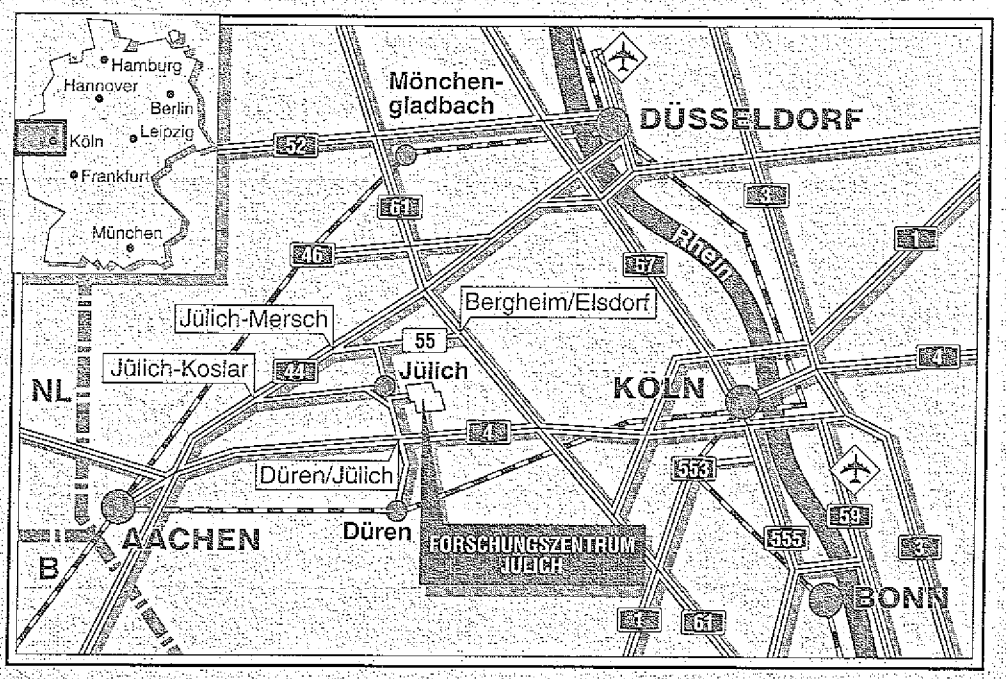
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Zentralabteilung Forschungsreaktoren und Kerntechnische Betriebe

Zur Kinetik des Übergangs von elementarem Iod aus einer wässerigen Lösung in eine Gasphase

Wolfgang Schulz



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3045
ISSN 0944-2952
Zentralabteilung Forschungsreaktoren und Kerntechnische Betriebe Jül-3045
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Zur Kinetik des Übergangs von elementarem Iod aus einer wässerigen Lösung in eine Gasphase

Wolfgang Schulz

Abstract

As difficulties occurred in the Research Center (KFA) Jülich during the treatment of radioactive waste waters containing additionally radioactive iodine it had to be investigated

- whether and how waste waters containing radioactive iodine could be treated by evaporation with decontamination factors corresponding to those gained with iodine-free radioactive waste waters, and
- if this were not the case, whether another engineering procedure could be found or developed equivalent in cost and working conditions to the evaporation method.

Therefore parameters have been investigated which may have an influence on the transition of molecular iodine from its aqueous solution into a gas phase, as there are: The volume partition coefficient k_v, the presence of surface active agents, the surface tension of iodine solutions containing surface active agents, the rate of gas phase water vapour uptake and saturation and, finally, the diffusion coefficient of iodine in water. In the experiments carried out the gas phase was represented by nitrogen bubbles rising through a solution of iodine in water at three different gas flow rates, bubble rising heights and temperatures, respectively. With the values obtained a mathematical treatment of the kinetics of iodine transition from solution to gas phase was carried out and the results were represented as mathematical formulae.

After investigation of iodine chemistry, it turned out that the separation of iodine from the water by distillation cannot be performed with similar efficiency compared with most other radionuclides under the working conditions to be kept. However if the method of desorption of the iodine from its solution by application of an inert carrier gas, which was developed in the course of the above mentioned investigations, is performed as a preceding step, the distillation process will again be an universal decontamination technique for radioactive waste waters.

As an example for the technical application of the iodine desorption method, its benefit for the pretreatment of radioactive waste liquids containing radioactive iodine and assigned for distillation is described. Finally, as a possibly additional case of application the suitability of this method for the mitigation of the jeopardizing potential to humans by release of radioactive iodine as a result of a nuclear reactor loss-of-coolant accident (LOCA) is critically examined.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Das Aufarbeiten radioaktiver Abfall-Lösungen und Abwässer erfolgt im Forschungszentrum (KFA) Jülich vornehmlich durch Destillation. Dabei wird das Lösemittel Wasser verdampft und der Dampf nach Kühlung als Kondensat aufgefangen, das weitgehend frei von Aktivität sein soll. Nichtflüchtige Inhaltsstoffe bleiben dabei als Konzentrat in der Verdampferblase zurück. Flüchtige Stoffe einschließlich der entsprechenden Radionuklide bzw. ihrer chemischen Verbindungen jedoch gehen während des Destillationsprozesses mehr oder weniger quantitativ in das Kondensat über, das dann natürlich nicht mehr aktivitätsfrei bleibt. Die bekanntesten Beispiele dafür sind Tritium und Iod. Während das Überdestillieren von Tritium – etwa als HTO oder T_2O – weder behindert noch (abgesehen von dem minimalen Aufkonzentrierungsvorgang auf Grund des Isotopieeffekts) gefördert werden kann, läßt sich der Übergang von Iod durch den Redox-Zustand oder den pH-Wert des Verdampferinhalts zumindest teilweise beeinflussen [23], [31],[34].

Die aufzuarbeitenden radioaktiven Abwässer enthalten häufig zu einem gewissen Anteil Reinigungslösungen und damit unterschiedliche Tensidmengen. Tensidhaltige Lösungen neigen jedoch – insbesondere in alkalischem Milieu – dazu, während des Siedens im Verdampfer Schaum zu bilden. Gelangt nun durch Überschäumen bzw. durch Mitreißen durch die Brüden Schaum in das Kondensat, wird dadurch das Dekontaminationsergebnis verschlechtert. Zwar kann zum Verhindern des Schäumens dem Verdampferinhalt Antischaummittel, z.B. Silikonöl, zugegeben werden, doch wird dieses häufig durch das Sieden zerstört und bildet dabei teerähnliche Massen, die die Verdampferblase mitsamt den Schaugläsern verkleben. Deshalb wird Schaumbildung durch Ansäuern des Verdampferinhalts auf einen pH-Wert von etwa 3 unterdrückt.

Beim Aufarbeiten radioiod-haltiger Abwässer führten niedrige pH-Werte im Verdampfer jedoch stets zu niedrigeren Dekontaminationsfaktoren als bei iodfreien Abwässern. Dabei

wird als Dekontaminationsfaktor DF das Verhältnis der spezifischen Aktivität des Verdampfer-Konzentrats zu der des Verdampfer-Destillats bezeichnet. Dieser DF liegt normalerweise bei $\geq 10^4$, ging bei radioiod-haltigen Abwässern jedoch bis auf 10^2 herunter. Der Grund für dieses Absinken war radioaktives Iod, das entweder in molekularer Form I_2 oder als unteriodige Säure HIO in das Verdampferdestillat gelangt war.

Damit ergab sich einerseits die Notwendigkeit, das Destillationsverfahren kritisch daraufhin zu betrachten, ob es unter den einzuhaltenden betriebstechnischen Bedingungen überhaupt geeignet war, derartige Abfallflüssigkeiten mit akzeptablen Dekontaminationsfaktoren zu verarbeiten. Andererseits war zu prüfen, ob mit einer anderen Verfahrenstechnik die genannte Aufgabe besser zu lösen wäre. Dazu war vor allem die Untersuchung der Kinetik des Übergangs des Iods aus seiner wässerigen Lösung in eine Gasphase unerläßlich. Die zu beiden Problemen durchgeführten Untersuchungen und deren Ergebnisse sind Inhalt dieser Arbeit.

Kapitel 2

Der Verteilungskoeffizient k_v

2.1 Allgemeines

Angaben zum Verteilungskoeffizienten k_v von molekularem Iod I_2 zwischen seiner wässerigen Lösung und einer inerten Gasphase sind in der Literatur nur in vereinzelten Arbeiten zu finden [8],[19], [36],[42],[51],[52]. Hierbei ist mit k_v der Volumen-Verteilungskoeffizient gemeint, der definiert ist durch

$$k_v = \frac{c_{fl}}{c_g}, \tag{2.1}$$

wobei c_{fl} und c_g die Iod-Konzentration in der flüssigen bzw. in der Gasphase sind. Die Werte für k_v sind von Autor zu Autor verschieden und teilweise mit größerer Schwankungsbreite angegeben. Zum Teil sind die Werte - basierend auf unterschiedlichen Vorgaben - nur theoretisch berechnet. Bei experimentell ermittelten Werten sind die Versuchsbedingungen in den einzelnen Untersuchungen sehr unterschiedlich. Da das System Iodlösung – Ioddampf schon auf kleine Änderungen der experimentellen Bedingungen außerordentlich empfindlich reagiert, dürfte darin *ein* Grund für die relativ große Bandbreite der für den Verteilungskoeffizienten angegebenen Werte zu suchen sein.

Die Kenntnis der Größe des Verteilungskoeffizienten unter den verschiedenen Bedingungen ist jedoch ein wichtiges Maß für den unter diesen Bedingungen stattfindenden Iodübergang zwischen Lösung und Gasphase. Wegen der erwähnten Streuung in den oben genannten Arbeiten war es daher unerläßlich, sie durch eigene Bestimmungen zu überprüfen. Dasselbe galt analog auch für den Verteilungskoeffizienten zwischen Iodlösungen, die grenzflächenaktive Stoffe enthalten, und einer Gasphase, nur daß Angaben darüber in der Literatur überhaupt nicht zu finden waren.

Zur Bestimmung der k_v-Werte im Rahmen dieser Arbeit wurde eine dynamische Methode gewählt, ähnlich der, die ILINSKII und STRELNIKOWA [19] benutzten und die im

folgenden kurz beschrieben wird. Die genannten Autoren bestimmten im Zuge von Untersuchungen zur Gewinnung elementaren Iods aus Erdöl-Bohrwässern den Verteilungskoeffizienten von I_2 bei Versuchstemperaturen von 0, 25 und 50 °C zwischen Luft und reinem Wasser bzw. wässerigen Salzlösungen. Die Versuchsanlage bestand aus einem System untereinander durch Glasrohre verbundener Flaschen verschiedenen Typs und Inhalts. Aus einer Gasvorlage wurde das Desorptionsgas durch aus einer Vorratsflasche hineinfließendes Wasser verdrängt. Es perlte dann zu Reinigungszwecken durch je eine Waschflasche mit Kalilauge KOH bzw. Schwefelsäure H_2SO_4. Anschließend passierte es nacheinander vier mit der zu untersuchenden iodhaltigen Lösung gefüllte Waschflaschen. Die Absorption des Iods aus der Gasphase erfolgte in einem mit 25%iger KOH gefüllten Lunge-Rohr hinter der letzten Waschflasche. Die Vollständigkeit der Absorption wurde in einem zweiten Lunge-Rohr kontrolliert, das mit Kaliumiodid-Stärkelösung gefüllt war, von der molekulares Iod durch Blaufärbung angezeigt wird. Der Wasserzufluß zur Gasvorlage wurde so geregelt, daß sich ein Luftdurchsatz von 1,5 l/h einstellte. Die Iodkonzentration in der Gasphase wurde iodometrisch nach Oxidation des Iodids mittels Bromwasser zum Iodat nach einer modifizierten Version der bekannten KOLTHOFF-Methode [21] bestimmt. Die Iodkonzentration in der flüssigen Phase ergab sich aus direkter Titration mit 0,01normaler Natriumthiosulfatlösung. Der akkumulierte Fehler dieser Versuche wird mit rund 5% angegeben.

Zur Orientierung werden in der folgenden Tabelle 2.1 die für die verschiedenen Alkali- bzw. Erdalkalichlorid- und -sulfatlösungen unterschiedlicher Konzentrationen (mindestens 0,5normale, höchstens 7,85normale Lösungen) und für reines Wasser gefundenen Verteilungskoeffizienten aufgeführt. Dabei liegen die für die Chloridlösungen gefundenen Werte jeweils höher, die für die Sulfatlösungen jeweils niedriger als der Wert für reines Wasser.

Temperatur	Verteilungskoeffizient in	
°C	Salzlösungen	Wasser
0	654 - 1086	427
25	50 - 403	103
50	14 - 100	38

Tabelle 2.1: **Verteilungskoeffizienten k_v nach ILINSKII** [19]

Im Rahmen der für diese Dissertation durchzuführenden Versuche gelang es nicht, mit einer der gerade beschriebenen Apparatur entsprechenden Anordnung reproduzierbare Werte für Verteilungskoeffizienten zu erhalten. Dazu mußte die Versuchsapparatur bis zu ihrer

endgültigen Form (vgl. Abb. 2.1 und 2.2) mehrmals erheblich geändert werden. Außerdem ließ die Anordnung nach ILINSKII weder die beabsichtigte Untersuchung einer eventuellen Abhängigkeit des k_v-Wertes vom Wasserdampfgehalt des Desorptionsgases noch von einer Zugabe oberflächenaktiver Substanzen zur Iodlösung zu.

Bereits erste Versuche ergaben, daß der Iodübergang aus der Lösung in die Gasphase, also die Desorption des Iods, mit ähnlich hoher Geschwindigkeit verläuft wie z.B. die Absorption von Ammoniak in Wasser oder von Sauerstoff in flüssigem Eisen. Das bedeutete für die hier angewandte Methode, bei der Stickstoffblasen durch eine wässerige Iodlösung perlten, daß bereits Blasen-Steighöhen von nur wenigen Millimetern zur Iodsättigung in den Blasen führten. Folglich wirkten sich kleine Differenzen in den Blasensteighöhen der einzelnen Versuche, die durch geringe, nicht vermeidbare Unterschiede des Flüssigkeitsstandes in der Versuchsapparatur hervorgerufen wurden, sehr ungünstig auf die Reproduzierbarkeit der k_v-Werte aus. Nur wenn es gelang, eine Verlangsamung des Iodübergangs herbeizuführen, konnte eine Vergrößerung der Blasensteighöhen erreicht und damit die Reproduzierbarkeit verbessert werden.

Es erschien sinnvoll, zur Übergangshemmung eine oberflächenaktiv Substanz mit ausreichender Wirksamkeit bei gleichzeitig inertem Verhalten gegenüber molekularem Iod einzusetzen. Durch Vorversuche mit einer Anzahl derartiger Verbindungen wurde eine Substanz gefunden, die diese Voraussetzungen erfüllte und demzufolge bei den entsprechenden Versuchen eingesetzt wurde (vgl. dazu Abschnitt 2.4). Daraufhin trat eine Sättigung der Blasen mit Ioddampf erst nach etwa 60 mm Blasensteighöhe ein. Somit waren auch die Voraussetzungen für eine Untersuchung der Auswirkung des Wasserdampfgehaltes des Desorptionsgases auf die Kinetik des Iodüberganges gegeben, da sich diese Untersuchung nur bei Ioduntersättigung in den Blasen, d.h. bei Blasensteighöhen unterhalb der erwähnten 60 mm, durchführen läßt.

Der Verteilungskoeffizient wurde für folgende Parameter bestimmt:

- Wasserdampffreies und wasserdampfgesättigtes Desorptionsgas (Stickstoff),
- Blasensteighöhen von 5, 10 und 60 mm,
- Temperaturen von 278, 293 und 313 Kelvin und
- Iodlösungen mit bzw. ohne Zusatz von Hemmsubstanz.

2.2 Prinzipien der Versuchsanordnung

Die k_v-Werte wurden mit Hilfe der schon erwähnten dynamischen Methode bestimmt, bei der Gasblasen durch eine wässerige Iodlösung perlten. Das dabei vom Gas aufgenommene Iod wurde ihm in einer nachgeschalteten Absorbersäule wieder entzogen. Der Verteilungskoeffizient wurde dann aus der Iodkonzentration c_{fl} in der Iodlösung, dem durchgeströmten Gasvolumen und der vom Gas mitgeführten Iodmasse berechnet.

Um einen Einfluß der Iodkonzentration in der Lösung, c_{fl}, auf die Größe des Verteilungskoeffizienten (vgl. z.B. [7],[8]), von vornherein auszuschalten, wurde in dieser Arbeit immer die gleiche Konzentration benutzt: Die Iodlösung war zu Beginn aller Versuche an Iod gesättigt. Die Sättigung wurde durch Rühren der Lösung in einem geschlossenen Gefäß über einem Iod-Bodenkörper bei der jeweiligen Versuchstemperatur erreicht. Das für die Versuche benötigte Iodlösungsvolumen wurde aus dem Lösegefäß - nach einer Wartezeit für das Absetzen evtl. in der Lösung schwebender Iodkriställchen - mit Stickstoff aus einer Druckgasflasche durch eine Filterfritte G4 in das Versuchsgefäß gedrückt.

Die experimentelle Anordnung (vgl. Abb. 2.1) bestand im wesentlichen aus einem Gasvorratsgefäß, einem Gasdurchflußmesser, dem Gefäß mit der Iodlösung, durch die das aus einer Düse ausströmende Gas hindurchperlte, und dem Iodabsorptionsgefäß. Aus Versuchsdauer und Gasdurchflußrate ergab sich das durchgeströmte Gas-Gesamtvolumen. Als Gasvorratsgefäß diente die Druckgasflasche N. Das Gas, Stickstoff mit einem Reinheitsgrad von 99,999 %, durchströmte nach dem Druckreduzierventil R den Schwebekörper-Durchflußmesser S, an dem die vorgesehene Durchflußrate eingeregelt wurde. Mit der nachfolgenden Ventilanordnung konnte der Stickstoff entweder direkt, also wasserdampffrei, zum Hauptgefäß A geleitet oder zunächst in der mit Wasser gefüllten Gaswaschflasche W mit Wasserdampf gesättigt werden. Im Hauptgefäß A trat das Gas in Form von Blasen aus dem Düsenrohr G aus. Es perlte durch die über der Düsenöffnung stehende Iodlösungsschicht. Dabei wurde es, abhängig von der Dicke dieser Schicht, mehr oder weniger an Iod gesättigt und gelangte dann in die Absorbersäule D. Beim Durchperlen des Absorbers (verdünnter Natriumsulfitlösung) wurde ihm das Iod quantitativ entzogen und zu nichtflüchtigem Natriumiodid reduziert. Die quantitative Aufnahme des Iods in der Absorbersäule wurde anschließend im Iodwächter E überprüft, in dem das Gas durch Zinkiodid-Stärkelösung perlte, die einen Restiodgehalt durch Blaufärbung anzeigt. Die Analyse der Absorberlösung nach Beendigung des Versuchs ergab die von dem Gas insgesamt mitgeführte Iodmenge.

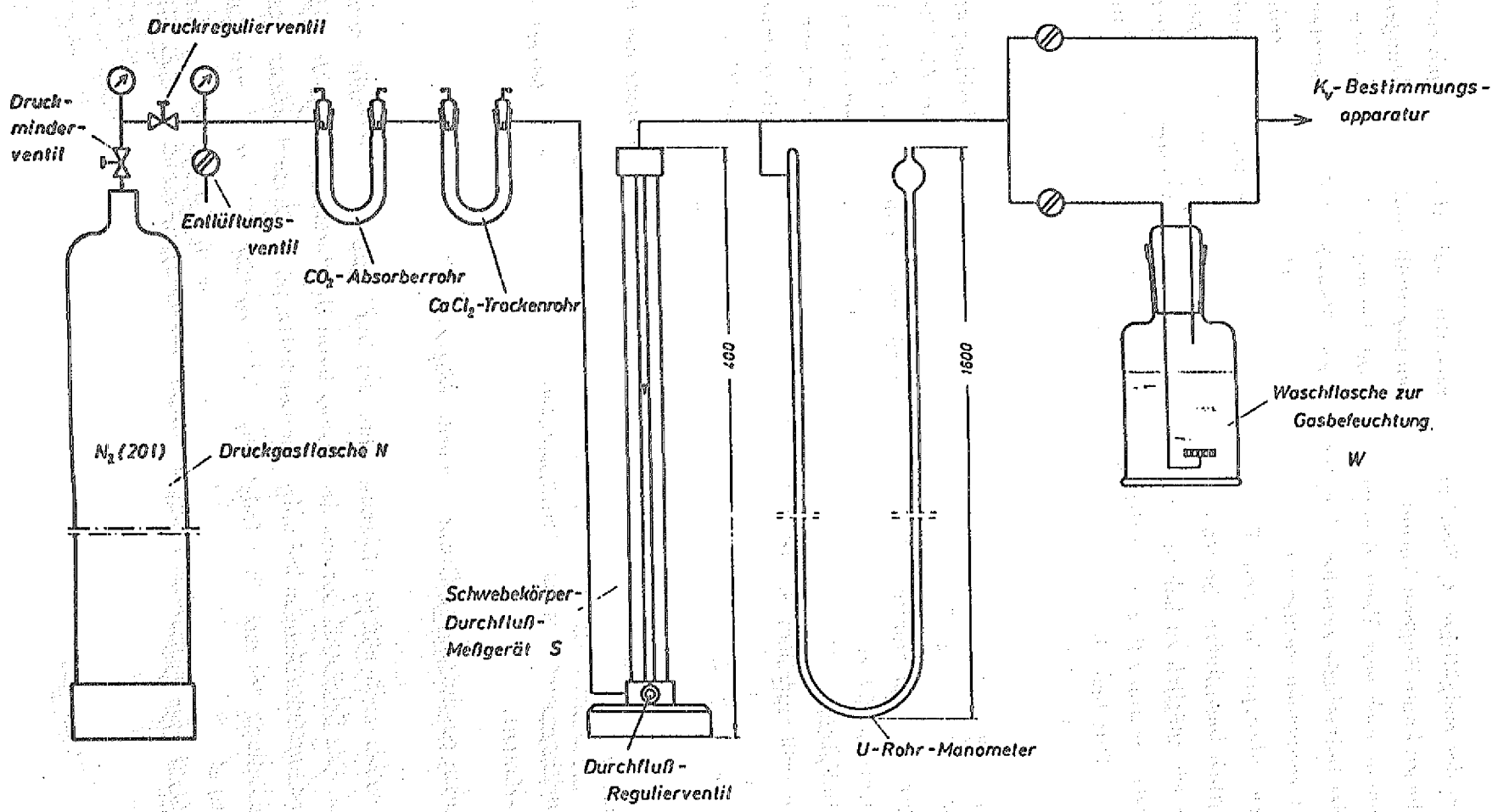


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der zur experimentellen Bestimmung von k_v-Werten des Iods verwendeten Versuchsanordnung

2.3 Konstruktionsmerkmale der k_v- Bestimmungsapparatur

Die Konstruktion der endgültigen k_v-Bestimmungsapparatur (vgl. Abb. 2.2) ergab sich aus Überlegungen, die im Laufe längerer Voruntersuchungen angestellt, und aus Erfahrungen, die in diesem Rahmen an mehreren Vorläufern gesammelt worden waren. Dabei waren insbesondere immer wieder Iodverluste zwischen Hauptgefäß A und Absorbersäule D aufgetreten, die jedoch unbedingt vermieden werden mußten, da wegen der sehr kleinen insgesamt beteiligten Iodmasse ad- bzw. absorptiv auf dem Transportweg zurückgehaltenes Iod die Versuchsergebnisse beträchtlich beeinflußte. So waren z.B. alle für Adsorption in Frage kommenden Flächen so klein wie möglich zu halten. Zusätzliche Verluste durch Absorption – etwa im Schliffdichtungsfett – waren z.B. durch weitestgehendes Vermeiden von Schliffverbindungen, die zur Abdichtung Fett benötigten, auszuschließen, da sich Ad- bzw. Absorptionsvorgänge der erwähnten Art von Versuch zu Versuch als praktisch nicht reproduzierbar erwiesen.

Über die Übertrittsgeschwindigkeit von Iod aus wässeriger Lösung in eine Gasblase konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden. Es war daher zunächst für Blasen gegebenen Durchmessers die minimale Steighöhe zu ermitteln, bei der es zur Einstellung des Iodgleichgewichts zwischen flüssiger Phase und Gasphase kam. Eine Untersuchung der Übertrittsgeschwindigkeit von Iod aus der Lösung in die Blase und der Frage, ob und wie weit sie durch den Wasserdampfgehalt der Blase beeinflußt wird, setzt – wie bereits erwähnt – Blasen-Steighöhen voraus, bei denen das Iod-Gleichgewicht zwischen Lösung und Blase nicht erreicht wird. Für das Einstellen dieser Steighöhen boten sich zwei Wege an:

1. Das Niveau der Iodlösung im Hauptgefäß A wird bei fest eingestellter Höhe der Blasenaustrittsdüse verändert.

2. Der Abstand Blasenaustrittsdüse - Lösungsoberfläche wird bei konstantem Niveau der Iodlösung verändert.

Aus den im folgenden beschriebenen Gründen wurde Weg 2 gewählt.

Ein endlicher, wenn auch kleiner Gasraum über der Iodlösung im Hauptgefäß A war nicht zu vermeiden. Der Stickstoff, der aus der Lösung beim Durchperlen je nach Versuchsbedingungen unterschiedliche Mengen Iod aufgenommen hatte, passierte anschließend diesen Gasraum. Die Einstellung des statischen Iodgleichgewichts zwischen diesem Gasraum und der Lösung erfolgte ebenfalls schnell. Je größer dieser Gasraum und je geringer der Gasdurchsatz war, desto stärker wurde Iod, das nicht aus den Blasen stammte, sondern über die

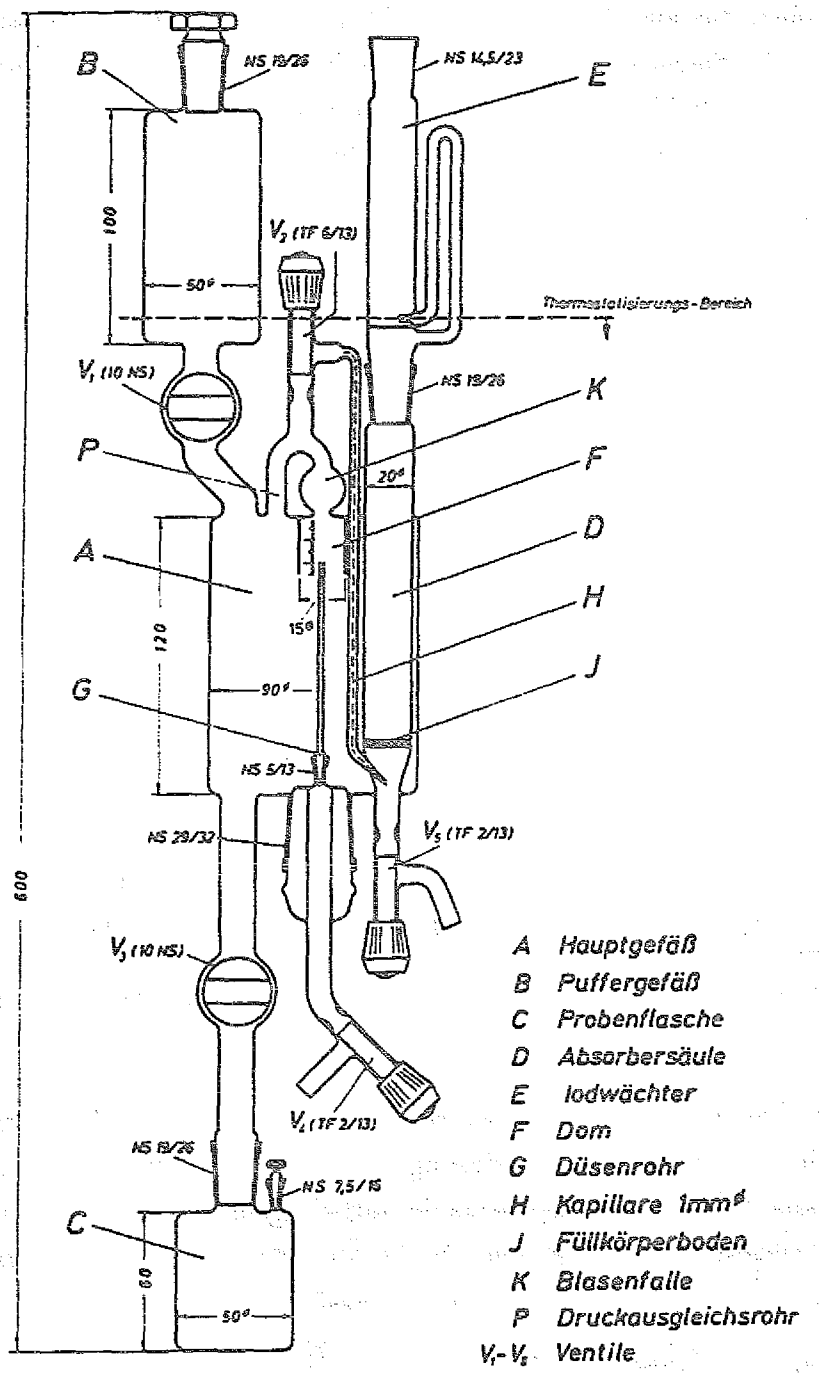


Abbildung 2.2: Schnittzeichnung der für die Bestimmung der k_v-Werte verwendeten Apparatur

Oberfläche der Lösung in den Gasraum gelangt war, mit in das Absorptionsgefäß überführt und verfälschte die Übertrittswerte. Die Höhe dieses Anteils wurde durch Kontrollmessungen überprüft. Dazu wurde die Öffnung (für alle Versuche konstant 2 mm Durchmesser) des Düsenrohrs, das aus Präzisions-Glasrohr gefertigt wurde, so eingestellt, daß sie gerade oberhalb der Oberfläche der Iodlösung lag, das herausströmende Desorptionsgas also nur den darüber liegenden Ioddampf aufnahm. Dabei wurden bei einer Gasdurchflußrate von 5 l/h bei 20 °C für wasserdampffreien (tr) bzw. wasserdampfgesättigten (w) Stickstoff folgende Iodkonzentrationen in mg/l ermittelt (vgl. Tabelle 2.2):

Versuch Nr.	(1) $\frac{m_{fl,0} - m_{fl,E}}{v_g}$	(2) $\frac{m_{Ab}}{v_g}$	$k_v(1)$	$k_v(2)$
01 (tr)	0,044	0,051	6591	5685
02 (tr)	0,149	0,078	1945	3718
03 (tr)	0,104	0,072	2790	4028
04 (tr)	0,097	0,089	2990	3259
05 (tr)	0,143	0,097	2028	2990
06 (tr)	0,150	0,101	1933	2871
07 (tr)	0,222	0,144	1305	2014
08 (w)	0,092	0,048	3152	6042
09 (w)	0,086	0,039	3372	7436
10 (w)	0,095	0,071	3053	4085

Tabelle 2.2: **Iodkonzentration in der Gasphase über der Iodlösung**

In dieser Tabelle ist $m_{fl,0}$ die Masse des Iods in der Versuchslösung zu Beginn, $m_{fl,E}$ die Masse des Iods in der Versuchslösung am Ende des Versuchs, m_{Ab} die in die Gasphase übergegangene und in der Absorbersäule aufgefangene Iodmasse und v_g das während des Versuchs durchgesetzte Gasvolumen. Da der Verteilungskoeffizient als der Quotient aus den Iodkonzentrationen in der flüssigen und der gasförmigen Phase, also $k_v = \frac{c_{fl}}{c_g}$, definiert ist, ergibt er sich in der Tabelle zu $k_v(1) = \frac{c_{fl}}{(m_{fl,0} - m_{fl,E})/v_g}$ bzw. zu $k_v(2) = \frac{c_{fl}}{m_{Ab}/v_g}$. Dabei ist c_{fl} als $c^{20\,°C}_{gesättigt} = 285$ mg/l einzusetzen.

Um die genannte Verfälschung der Übertrittswerte möglichst klein zu halten, wurde die freie Oberfläche der Iodlösung durch Einbau des Domes F auf etwa 0,8 cm^2 reduziert. Eine

noch weitergehende Verringerung des Domdurchmessers erwies sich wegen merklicher Beeinflussung des Strömungsverhaltens der Iodlösung beim Aufsteigen der Blasen als nicht praktikabel. Ein Vergleich der höchsten und der niedrigsten in obiger Tabelle aufgeführten k_v-Werte von rund 7500 bzw. 2000 mit dem im Rahmen dieser Arbeit für 20 °C ermittelten Wert von $k_v^\infty \sim 100$ zeigt, daß der Fehler bei den Übertrittswerten, der durch Iod aus dem Gasraum des Doms oberhalb des Iodlösungsspiegels verursacht wird, zwischen maximal 5 % und minimal 1,5 % liegt.

Der Dom bestand aus einem Stück graduierten Glasrohres, das in die Iodlösung eintauchte. An der Graduierung wurde das Lösungsniveau im Hauptgefäß A eingestellt. Die Gasblasen stiegen in den Dom hinein und zerplatzten dort. Das Gas gelangte dann durch den Lamellenfang K und das Verbindungsrohr H in das Absorptionsgefäß D. Der Lamellenfang K sollte eventuell im Dom aufsteigende Flüssigkeitslamellen zurückhalten. Die Verbindung H zur Absorbersäule war zur Verminderung iodadsorbierender Oberfläche als Kapillare ausgeführt. Das Flüssigkeitsniveau im Hauptgefäß wurde an der Graduierung des Doms so eingestellt, daß dieser nur knapp in die Iodlösung eintauchte. Dadurch wurde sichergestellt, daß die Flüssigkeitssäule innerhalb des Doms mit der umgebenden Iodlösung im Austausch blieb und somit keine Iodabreicherung in diesem Teil der Lösung eintrat. Das Einstellen der Blasensteighöhe erfolgte durch Ändern des Abstandes der Düsenöffnung relativ zur Lösungsoberfläche. Der Weg, die Länge des Doms zu diesem Zweck veränderbar zu gestalten, erwies sich wegen der dabei auftretenden Dichtungsschwierigkeiten als nicht gangbar. Statt dessen wurde die Blasendurchtrittsstrecke durch Einsetzen von Düsenrohren G entsprechender Länge in eine Normschliffhülse am Boden des Hauptgefäßes festgelegt. Unerwartete Schwierigkeiten bereitete anfänglich der Druckausgleich beim Einstellen des Lösungsniveaus. Eine zuverlässige Einstellung konnte schließlich dadurch erreicht werden, daß die Gasräume inner- und außerhalb des Doms durch das Druckausgleichsrohr P verbunden wurden.

Bei der Gestaltung der Absorbersäule D wurde berücksichtigt, daß eine quantitative Absorption des Iods bei möglichst kleinem Volumen der Absorberlösung erfolgte, damit deren Iodidkonzentration möglichst hoch und somit die Steilheit der Kurven bei der potentiometrischen Iodid-Bestimmung möglichst groß wurde. Ein Erhöhen der Sulfitkonzentration in der Absorberlösung über die als ausreichend ermittelten rund 0,05 % hinaus zugunsten einer Volumenreduzierung brachte keine Verbesserung, da die Steilheit der Titrationskurven mit steigendem Sulfitgehalt der zu untersuchenden Lösung abnahm. Weiterhin mußten Reste der Absorptionsflüssigkeit aus der Absorbersäule nach dem Ablassen mit möglichst wenig Wasser ausgespült werden können, um eine zusätzliche Verdünnung der Iodidlösung zu vermeiden. Bei den ersten Apparaturen wurde als Absorptionsstrecke eine lange Glasrohr-Spirale ver-

wendet. Da sich jedoch auch die Resorption des Iods aus dem Gas in die Sulfitlösung als recht schnell herausstellte, erwies sich ein 150 mm langes gerades Glasrohr mit 20 mm Innendurchmesser als völlig ausreichend. Auf zusätzliche Füllkörper konnte (und mußte, wegen der zusätzlichen Adsorbtionsfläche) verzichtet werden. Der nachgeschaltete Iodwächter E mit Zinkiodid-Stärke-Indikator zeigte bei keinem der Versuche einen Durchbruch von Iod durch die Absorberlösung an.

Die k_v-Bestimmungsapparatur wurde mit der geringstmöglichen Anzahl lösbarer Verbindungen ausgeführt, um Gas- bzw. Iodverluste zu vermeiden. Für unbedingt erforderliche Verbindungen mußten der jeweiligen Aufgabe entsprechende Bauelemente gewählt werden. So zeigte sich beispielsweise, daß die wegen der nicht erforderlichen Fettung zuerst vorgesehenen Teflonküken der Hähne V_1 und V_3 bei der niedrigsten Versuchstemperatur (278 K) schrumpften und, um dicht zu bleiben, während des Abkühlvorganges laufend nachgestellt werden mußten. Wurden sie dann bei Wiedererwärmung nicht entsprechend entspannt, kam es vor, daß die Ventilgehäuse platzten. Glasküken zeigten diese Erscheinung nicht, mußten aber zur besseren Abdichtung gefettet werden. Um Iodverluste durch Absorption im Dichtungsfett zu vermeiden, wurde probeweise versucht, Siliconfett mit Iod zu sättigen. Es wurde jedoch mit steigendem Iodgehalt immer zäher, sogar bröckelig und damit unbrauchbar. Schließlich wurden die Ventile vor Entnahme der Anfangsprobe längere Zeit der Versuchslösung ausgesetzt, so daß sich zwischen Fettgrenzschicht und Lösung ein Gleichgewichtszustand ausbilden konnte. Die ROTAFLO - Ventile V_3, V_4 und V_5 wurden mit Hilfe eines passenden PTFE–Mantels abgedichtet. Auch diese Ventilküken schrumpften bei 278 K, jedoch bei weitem nicht so gravierend wie die Teflon-Küken. Der Normalschliffstopfen NS 29 an der Unterseite des Hauptgefäßes konnte einwandfrei mit einer PTFE–Manschette abgedichtet werden. Er gestattete den leichten Wechsel des Düsenrohres G und somit das Einstellen der benötigten Blasensteighöhen von 5 bis 60 mm.

Um Bruchschäden bei den notwendigen Hantierungen, z.B. beim Kopfstellen der Apparatur zum Durchmischen der Lösung, zu vermeiden, wurde die Apparatur in ein Acrylglas-Schutzrohr M eingebaut. Die Schutzrohrwandung wurde mit Aussparungen für eine Zirkulation der Thermostatflüssigkeit versehen. Die für den Einbau erforderliche kompakte Bauweise wurde durch Einschmelzen besonders exponierter Teile, wie etwa des Absorptionsgefäßes D, in das Innere des Hauptgefäßes erreicht. Die Mindestmaße des Hauptgefäßes ergaben sich als Folge der diversen Ein- und Anschmelzungen und der für die Sättigungsversuche notwendigen Höhe der Flüssigkeitssäule. Die bei der damit vorgegebenen Lösungsmenge während der Versuche erzielbare Iodabreicherung war für eine analytische Erfassung ausreichend.

2.4 Herstellung der Versuchslösungen und Analytik

Für das Ansetzen der Versuchs- und Analysenlösungen wurde besonders aufbereitetes Wasser benutzt, aus dem Inhaltsstoffe, die die Versuche oder die Analytik beeinflussen bzw. stören konnten, entfernt worden waren. Zu diesem Zweck wurde Leitungswasser in einem Mischbett-Ionenaustauscher vollentsalzt und zur Zerstörung eventuell vorhandener organischer Substanzen (z.B. aus den Austauscherharzen oder aus Polyethylen-Schlauchleitungen) über alkalischem Kaliumpermanganat destilliert. Das Destillat wurde in einem Gefäß aus Borosilikatglas aufbewahrt.

Zur Bereitung der Iodlösungen wurde analysenreines, doppelt sublimiertes Iod (Hersteller Fa. MERCK, Darmstadt) bei der vorgesehenen Versuchstemperatur unter thermostatischer Regelung in dem vorgenannten Destillat gelöst. Das Lösen des Iods wurde durch Rühren des Lösungsansatzes auf einem Magnetrührer mit einem PTFE–ummantelten Rührstab wesentlich beschleunigt. Die Iodmenge war so bemessen, daß nach Sättigung der Lösung noch Bodenkörper vorhanden war.

Für den Tensidzusatz wurde eine Vorratslösung mit einer Konzentration von 2 Gramm Polyglykolether (PGE) und 1 Gramm Siliconentschäumer (SiE) je Liter Vorratslösung angesetzt. Bei dem Tensid handelte es sich um einen nichtionogenen, pastösen Fettalkohol-Polyglykolether mit 12 Ethylenoxidgruppen im Molekül, Molekulargewicht etwa 500, in Lösung mittelmäßig schäumend (Fa. BURNUS, Darmstadt). Beide Substanzen wurden gesondert in heißem Wasser unter Rühren gelöst, dann zusammengegeben und auf einen Liter aufgefüllt (Vorratslösung). Den Iodlösungen wurde bei den entsprechenden Versuchen soviel von der Vorratslösung zugegeben, daß sie 200 mg/l PGE und 100 mg/l SiE enthielten. Auf die Beeinflussung der Oberflächenspannung und den damit verbundenen Bedeckungsgrad durch das Tensid an der Phasengrenze Flüssigkeit/Gas wird in Kapitel 3 eingegangen.

Der Iodgehalt der Versuchslösungen wurde aus Proben nach Reduktion des Iods mit Natriumsulfit zu Iodid potentiometrisch bestimmt. Das verwendete mercurimetrische Verfahren entsprach weitgehend der von C. HARZDORF beschriebenen Methode [14]. Als Titrierapparat diente ein automatischer Potentiograph mit 20-ml-Kolbenbürette (Fa. METROHM, Herisau, Schweiz). Als Titrierlösung wurde eine $2 \cdot 10^{-3}$normale Lösung von Quecksilber(II)-nitrat benutzt, die ihren Titer über lange Zeit hält. Die zu titrierende Probe wurde etwa 0,1normal an Schwefelsäure gemacht. Bei dieser Azidität verliefen die Kurven am ruhigsten. Bei besonders niedrigem Iodidgehalt in der Probe konnte die Steilheit der Kurven durch Zugabe einiger Milliliter absoluten Ethanols verbessert werden. Bei der hier eingesetzten

Konzentration von 0,05 % wirkte sich der Sulfitgehalt der Proben noch nicht negativ auf die Steilheit der Kurven aus. Die Einstellung des Anfangspotentials dauerte auch bei Proben mit dem niedrigsten vorkommenden Iodidgehalt nur wenige Sekunden.

Als Vergleichselektrode wurde an Stelle der von HARZDORF vorgeschlagenen Kalomel-Elektrode eine Quecksilber(I)-sulfat-Elektrode benutzt, die über eine Brücke aus gesättigter Kaliumsulfatlösung mit dem Titranden verbunden war.

Als Indikatorelektrode diente ein durch etwa zehnminütiges Eintauchen in Quecksilber amalgamierter Silberstab. Im Gegensatz zu den Angaben von HARZDORF waren die Titrationskurven zumindest bei den ersten zwei oder drei Titrationen nach dem Amalgamieren recht unruhig. Sie nahmen jedoch einen stetigen Verlauf, nachdem sich ein ausreichender Belag von Quecksilber(I)-iodid auf der Elektrode abgeschieden hatte. Es gab also *nur* bei vorhandener Elektrodenbelegung einwandfreie Kurven. Ein Neuamalgamieren war jeweils nach 15 bis 20 Titrationen erforderlich. Davor wurde der Silberstab sorgfältig in Natriumcyanidlösung gereinigt.

Die günstigste Titriergeschwindigkeit ergab sich zu 2,6 Milliliter in der Minute. Das Rühren im Titriergefäß während des Titrierens erfolgte mit 350 Umdrehungen des Magnetrührstabes in der Minute.

Zur Ermittlung des Titrations-Endpunktes wurden zwei parallele Tangenten im Winkel von 45 Grad zur Abszisse (gemessenes Potential) an die Kurvenschenkel gelegt und dazu die Mittelparallele gezogen, deren Schnittpunkt mit der Titrationskurve den Äquivalenzpunkt ergab (vgl. Abb. 2.3). Wegen des weitgehend umgekehrt–symmetrischen Verlaufs beider Äste der Titrationskurve ist diese Gleichsetzung von Wende- und Äquivalenzpunkt zulässig.

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten k_v erfolgte auf folgendem Wege: k_v ist, wie bereits erwähnt, in dieser Arbeit als Quotient der Iodkonzentrationen in der flüssige Phase c_{fl} und in der Gasphase c_g definiert, d.h. $k_v = c_{fl}/c_g$. Gleichzeitig ist die mit einer Blase des Volumens v_B mitgeführte Iodmasse

$$m_g = c_g \cdot v_B = \frac{c_{fl}}{k_v} \cdot v_B \tag{2.2}$$

Ist das während eines Versuchs durch die Lösung geleitete Gasvolumen sehr groß gegenüber dem Volumen einer Einzelblase, wie es hier der Fall war, so ist der Übergang zur differentiellen Darstellung zulässig mit

$$dm_g = \frac{c_{fl}}{k_v} \cdot dv_g. \tag{2.3}$$

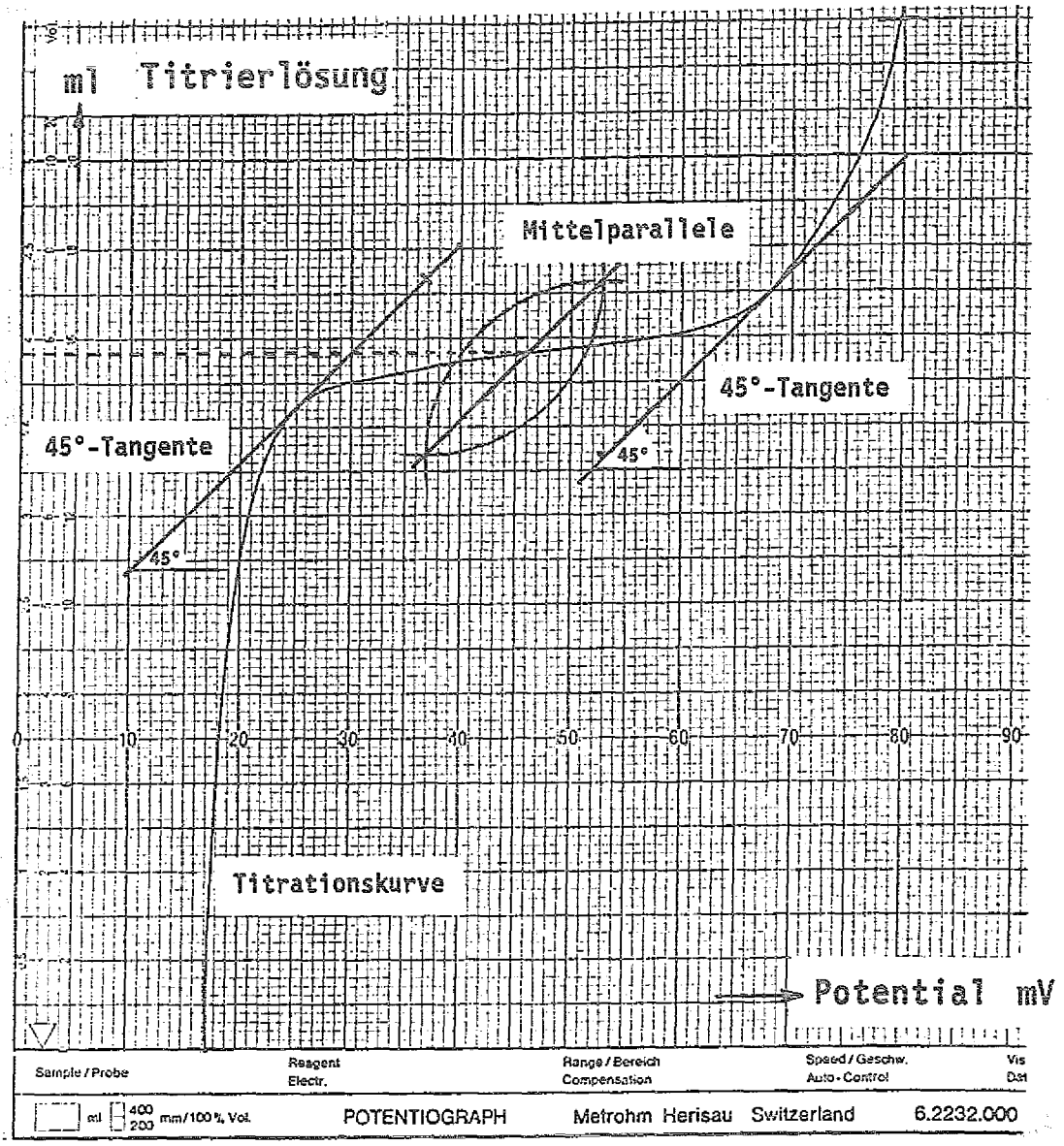


Abbildung 2.3: Prinzip des Auswertungsverfahrens der Titrationskurven

Die Konzentration in der Lösung c_{fl} ist mit der übergeführten Iodmasse verknüpft durch

$$dc_{fl} = \frac{dm_{fl}}{v_{fl}} \tag{2.4}$$

und damit wegen $dm_g = -dm_{fl}$

$$v_{fl} \cdot dc_{fl} = -\frac{c_{fl}}{k_v} \cdot dv_g \tag{2.5}$$

und daraus

$$\frac{dc_{fl}}{c_{fl}} = -\frac{dv_g}{k_v \cdot v_{fl}}. \tag{2.6}$$

Ist v_{fl} als konstant anzusehen, falls – wie hier – die übergegangene Lösemittelmenge klein ist, ergibt sich

$$\ln c_{fl} = -\frac{v_g}{k_v \cdot v_{fl}} + \text{const.} \tag{2.7}$$

Da bei der Titration die insgesamt übergeführten Iodmassen bestimmt werden, empfiehlt sich der Übergang zu Massenangaben mit

$$\ln m_{fl} = -\frac{v_g}{k_v \cdot v_{fl}} + \text{const.} \tag{2.8}$$

Wird die zur Zeit t = 0 in der Lösung vorliegende Iodmasse mit $m_{fl,0}$ und die am Ende des Versuchs in der Lösung verbliebene Iodmasse mit $m_{fl,E}$ bezeichnet, so ergibt sich wegen $v_g = 0$ am Beginn des Versuchs die Konstante zu $\ln m_{fl,0}$ und der Zusammenhang zwischen $m_{fl,E}$ und der gesamten Spülgasmenge $v_{g,E}$ zu

$$\ln m_{fl,E} = -\frac{v_{g,E}}{v_{fl} \cdot k_v} + \ln m_{fl,0}. \tag{2.9}$$

Für k_v ergibt sich damit

$$k_v = \frac{v_{g,E}}{v_{fl} \cdot \ln \frac{m_{fl,0}}{m_{fl,E}}} \quad \text{bzw.} \quad k_v = \frac{v_{g,E}}{2,303 \cdot v_{fl} \cdot \lg \frac{m_{fl,0}}{m_{fl,E}}}. \tag{2.10}$$

Bei den Experimenten wurde neben der in der Lösung verbliebenen Iodmasse $m_{fl,E}$ auch die in die Absorptionsflüssigkeit übergeführte Iodmasse m_{Ab} bestimmt, die im Prinzip eine Kontrolle der Zuverlässigkeit der Messungen gestattete wegen $m_{fl,0} - m_{fl,E} = m_{Ab}$. In diesem Falle wird

$$kv = \frac{v_{g,E}}{2,303 \cdot v_{fl} \cdot \lg \frac{m_{fl,0}}{m_{fl,0} - m_{Ab}}} \tag{2.11}$$

Als k_v-Wert wurde jeweils der aus den beiden Gleichungen 2.10 und 2.11 resultierende Mittelwert genommen.

2.5 Durchführung der Versuche

Bei geöffneten Ventilen V_1 und V_3 und geschlossenen Ventilen V_2 und V_4 (vgl. Abb. 2.2) wurden durch Eingießen von Versuchslösung in die Einfüllöffnung des Puffergefäßes B Probenflasche C_1, Hauptgefäß A und zu etwa einem Drittel Puffergefäß B gefüllt. B wurde mit einem Stopfen verschlossen und die gesamte, von ihrem Acrylglas-Mantelrohr geschützte k_v-Bestimmungsapparatur einigemale kopf- und wieder zurückgestellt, wobei sich Puffergefäß B und Probenflasche C_1 abwechselnd füllten und leerten. Dadurch wurden zum einen alle adsorbierenden Flächen mit Iod abgesättigt und zum anderen die Versuchslösung gut durchmischt, so daß sie in allen drei Gefäßen A, B und C_1 mit identischer Konzentration vorlag. Die Probenflasche C_1 wurde zu etwa zwei Dritteln mit Versuchslösung gefüllt, abgenommen, ihr Inhalt durch Zugeben einer Spatelspitze Natriumsulfit reduziert und zur späteren Bestimmung des Ausgangskonzentrationswertes $m_{f,o}$ verwendet. An ihrer Stelle wurde die entsprechende leere Probenflasche C_2 angeschlossen.

Der Stand der Versuchslösung im Hauptgefäß A wurde mit Iodlösung aus Puffergefäß B über Ventil V_1 an der Skala des Domes F eingestellt, die durch eine der Aussparungen des Schutzrohres M und die dahinterliegende Glaswandung des Hauptgefäßes gut zu erkennen war. In die Absorbersäule D wurde verdünnte, ca. 0,05%ige Natriumsulfitlösung als Absorptionsflüssigkeit gegeben und der etwa zur Hälfte mit Zinkiodid-Stärke-Lösung als Indikator für molekulares Iod gefüllte Iodwächter E aufgesetzt.

Zur Durchführung eines Versuchs wurde zuerst Ventil V_2 geöffnet. Danach wurde durch Öffnen des Ventils V_4 das Desorptionsgas (Stickstoff) aus der Druckgasflasche N durch das Düsenrohr G in die Iodlösung geleitet. Die gewählte Gasdurchflußrate wurde am Durchflußmesser S eingestellt. Zum Beenden des Versuchs wurde die Gaszufuhr nach Ablauf der vorgesehenen Zeit durch Schließen des Ventils V_4 abgestellt. Die Probenflasche C_2 wurde zu etwa zwei Dritteln mit Versuchslösung aus dem Hauptgefäß A gefüllt, abgenommen, das Iod mit Natriumsulfit Na_2SO_3 reduziert, die Flasche verschlossen und ihr Inhalt später zur Bestimmung des Endkonzentrationswertes $m_{f,e}$ titriert.

Die Lösung aus der Absorbersäule D wurde über Ventil V_5 in ein Meßkölbchen abgelassen, Säule D mit destilliertem Wasser sorgfältig nachgespült, die Spülflüssigkeit zu der Lösung in dem Kölbchen hinzugefügt und dieses mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Kolbeninhalt diente zur Bestimmung der mit dem Gas übergegangenen Iodmenge m_{Ab}.

2.6 Ergebnisse der k_v-Bestimmungsversuche

Die folgende Tabelle 2.3 gibt alle Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten k_v von molekularem Iod zwischen seiner wässerigen Lösung und Stickstoffblasen wieder, und zwar in Abhängigkeit von der Blasensteighöhe, der Temperatur, der An- bzw. Abwesenheit von Hemmsubstanz sowie der Wasserdampfsättigung der Gasblasen. Die in der Tabelle aufgeführten k_v^∞-Werte, d.h. die

Steighöhe	Versuchs-	Hemmzusatz		k_v-Werte		%
mm	temperatur K	mit	ohne	w *)	tr *)	tr>n
5	278	x		646,27	808,98	25,18
	293	x		295,59	355,65	20,32
	313	x		95,14	124,22	30,57
10	278	x		481,08	587,10	22,04
	293	x		222,50	252,79	13,51
	313	x		68,08	81,75	20,08
	278		x	305,97	328,06	7,22
	293		x	147,13	165,23	12,30
	313		x	46,43	50,39	8,53
60	278		x	227,65	226,71	-0,41
	293		x	104,37	101,18	-3,06
	313		x	42,59	41,88	-1,76

*) : w = für wasserdampfgesättigten, tr = für wasserdampffreien Stickstoff

Tabelle 2.3: **Experimentell im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Werte für den Verteilungskoeffizienten k_v**

Verteilungskoeffizienten für c_{fl}/c_g im Gleichgewicht, die hier durch die Werte für 60 mm Blasensteighöhe repräsentiert werden, werden zu Vergleichszwecken in der folgenden lg k_v-gegen-$1/T$-Grafik den entsprechenden k_v-Werten von ILINSKII [19] und den thermodynamisch berechneten k_v-Werten für gesättigte Iodlösung gegenübergestellt (vgl. Abb. 2.4).

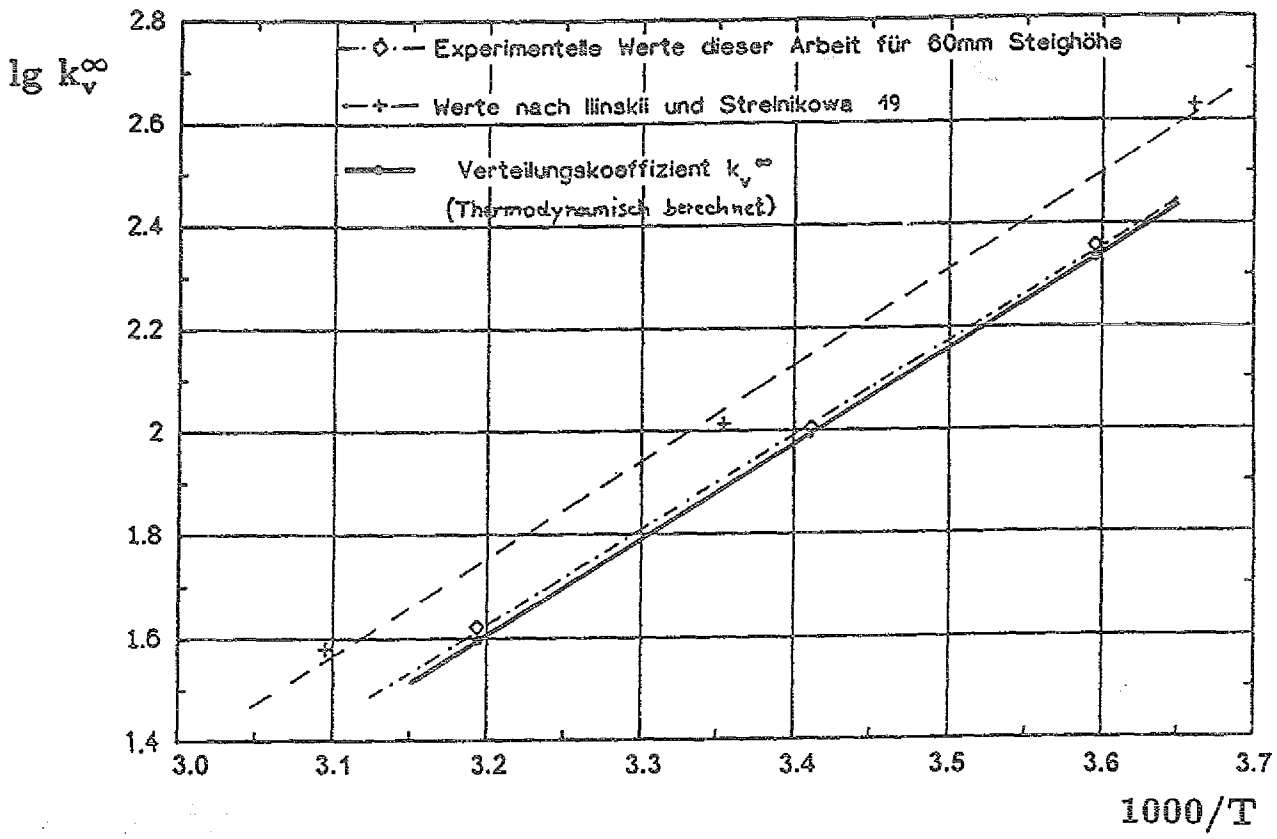


Abbildung 2.4: Auf unterschiedlichem Wege ermittelte k_v^∞-Werte als Funktion der Temperatur im Vergleich

Dabei zeigt sich, daß diese 60-mm-Werte auf einer Geraden lagen, die sehr nahe und parallel zu der Geraden verläuft, die sich aus den $k_{v(thermodynamisch)}$-Werten ergab. Im Vergleich dazu ist die sich aus den Meßdaten von ILINSKII [19] in obiger lg k_v–gegen–$1/T$–Darstellung ergebende Gerade merklich in das Untersättigungsgebiet verschoben. Das deutet darauf hin, daß bei den Messungen von ILINSKII entweder keine vollständige Sättigung der Gasphase mit Ioddampf erreicht wurde oder Iodverluste bei der analytischen Bestimmung auftraten. Auch die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten k_v-Werte-Geraden für Blasensteighöhen von 5 und 10 mm mit wasserdampffreiem bzw. wasserdampfgesättigtem Stickstoff liegen im Bereich der Iod-Untersättigung, wie aus Abb. 2.5 entnommen werden kann. Sie weisen eine geringfügig größere Steilheit in der Temperaturabhängigkeit als die Gleichgewichtsgerade auf. Ein Hinweis auf den wahrscheinlichen Grund dafür wird in Abschnitt 4.4 gegeben.

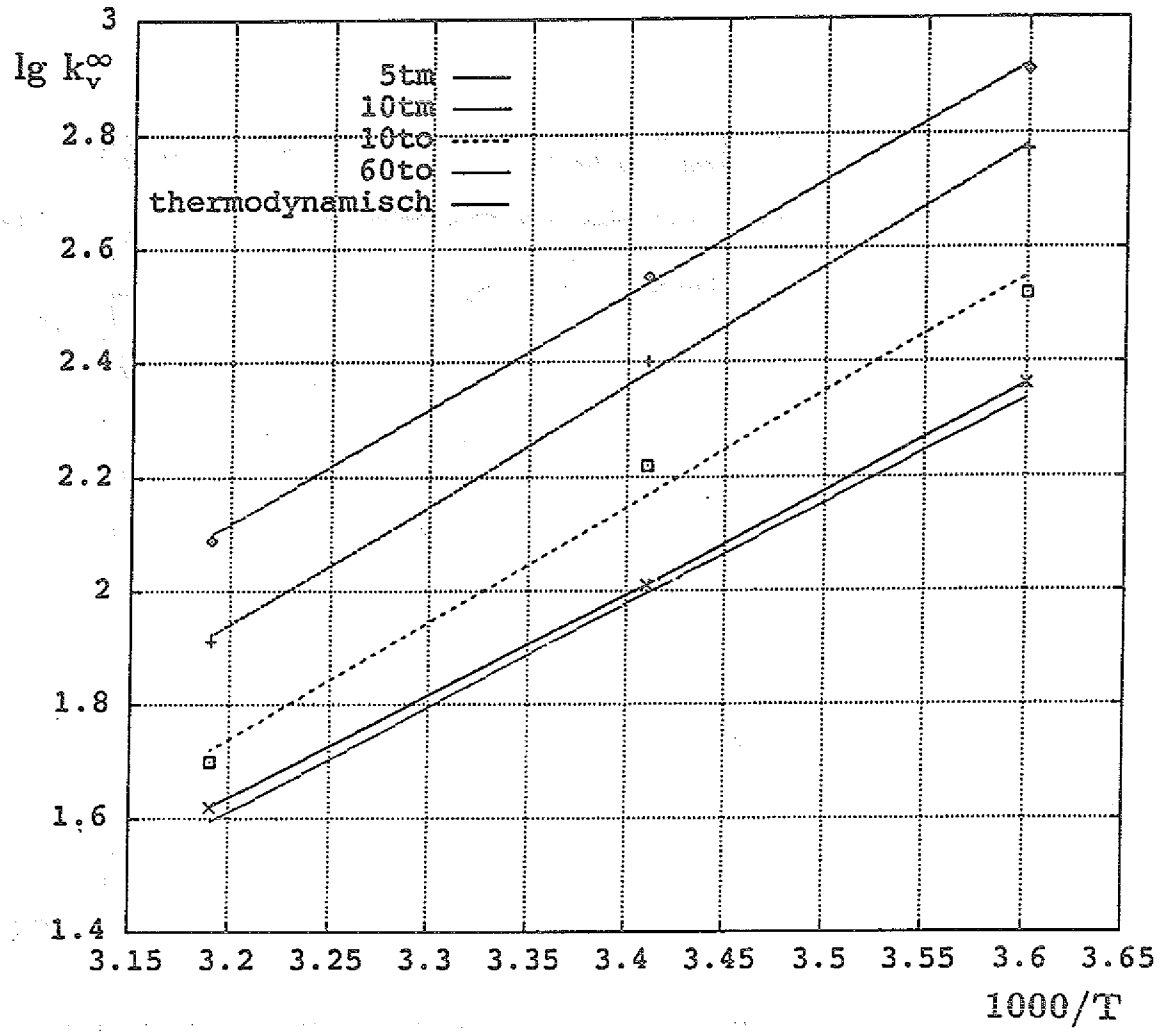


Abbildung 2.5: Experimentell mit wasserdampffreiem Gas ermittelte k_v-Werte

Die Geraden für wasserdampffreies Gas sind – bezogen auf dieselbe Steighöhe – im Verhältnis zu den Geraden für Wasserdampfsättigung zu größeren k_v-Werten hin verschoben. Danach nimmt anscheinend wasserdampffreies Gas Iod langsamer auf als wasserdampfgesättigtes. Hierauf wird weiter unten in Kapitel 6.5 eingegangen.

Vergleicht man die in dieser Arbeit experimentell ermittelten k_v-Werte mit Werten aus der Literatur, so zeigt sich, daß sie etwa in der Mitte des von den Literaturwerten überdeckten Bereichs liegen. Für auf theoretischer Grundlage berechnete Verteilungskoeffizienten gibt EGGLETON [8] einen Wert von 83 bei 25 °C an, während PARSLY [42] für 5 °C 245, für 20 °C 102 und für 40 °C 39 nennt. Durch Versuche ermittelte Werte sind bei WATSON [60] für 20 °C mit 120, von TAYLOR [52] für die gleiche Temperatur mit 115 und von NISHIZAWA [36] für 25 °C mit 103 bis 114 angegeben.

Für die Berechnung der $k_{v(thermodynamisch)}$-Werte aus Daten für die flüssige Phase wurden die Löslichkeitsdaten von SEIDELL [50] sowie auch die zusammenfassenden Daten in den Tabellenwerken GMELIN [13] und LANDOLT-BÖRNSTEIN [25] herangezogen. Auf andere Datenzusammenstellungen konnte nicht zurückgegriffen werden, da die dort angegebenen Daten so stark schwanken, daß sie für eine analytische Auswertung nicht in Frage kamen. Für die Temperaturabhängigkeit der Iodkonzentration c_{fl} (in g/l) in der gesättigten Lösung ergibt sich dann

$$\lg c_{fl} = \frac{-1275,7}{T} + 3,8059 \quad . \tag{2.12}$$

Die nach dieser Formel berechneten Iodsättigungskonzentrationen wurden als Funktion der Temperatur T in der folgenden Abb. 2.6 dargestellt.

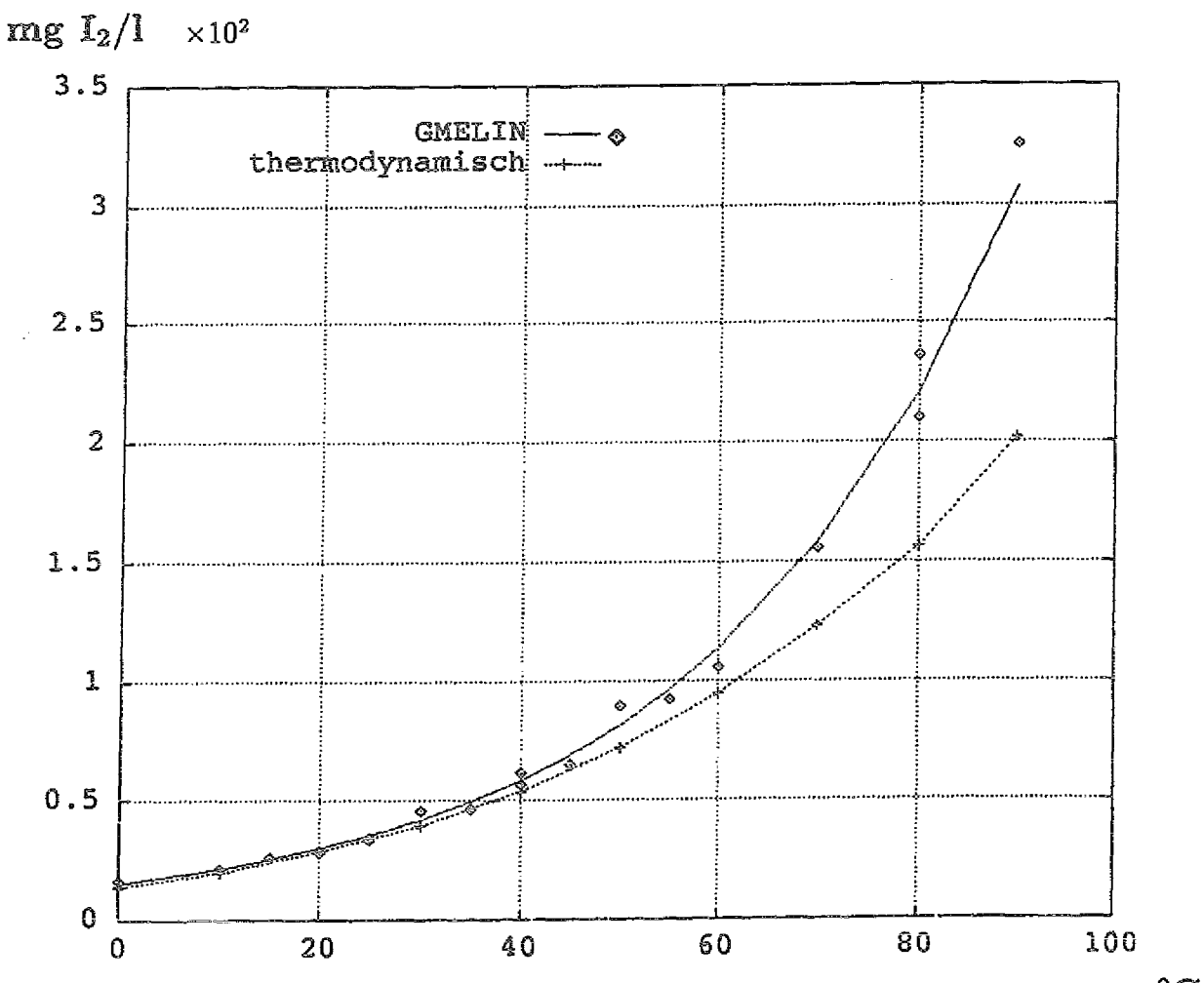


Abbildung 2.6: Sättigungskonzentration von Iod in Wasser als Funktion der Temperatur

Zum Vergleich wurden Sättigungskonzentrationswerte aus GMELINS HANDBUCH, Band Iod [13], die aus den Jahren 1895 – 1930 stammen, eingetragen. Dabei zeigte sich, daß diese Werte bis 40 °C fast genau auf der Kurve der berechneten Werte liegen, darüber jedoch mit steigender Temperatur zunehmend davon abweichen. Eine Bewertung dieser Divergenz wurde nicht vorgenommen, da sie in dem Temperaturbereich, in dem die Experimente zu dieser Arbeit durchgeführt wurden, praktisch nicht besteht. Die in "Solubilities" von SEIDELL aufgelisteten Werte sind bis 60 °C mit den berechneten Werten weitgehend identisch (max. Abweichung 5,5%).

Entsprechend der Iodkonzentration in gesättigten Lösungen wurde die Volumenkonzentration des gesättigten Ioddampfes nach den Daten von KNACKE, KUBASCHEWSKI und HESSELMANN [20] bestimmt zu

$$\lg c_{gas} = -\frac{3243}{T} - \lg T + 10,9890 \quad . \tag{2.13}$$

Hieraus folgt für den Verteilungskoeffizienten k_v wegen $k_v = \frac{c_{fl}}{c_g}$

$$\lg k_v^{\infty}{}_{(thermodynamisch)} = \frac{1967.3}{T} + \lg T - 7,1831 \quad . \tag{2.14}$$

Kapitel 3

Die Oberflächenspannung der Versuchslösungen

Die hemmende Wirkung der eingesetzten oberflächenaktiven Substanz auf den Stoffübergang kommt erst dann voll zur Geltung, wenn sie eine geschlossene, zumindest monomolekulare Schicht auf der Lösungsoberfläche bildet. Die dafür erforderliche Mindestmenge der Substanz wurde durch Ermitteln der Oberflächenspannung der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Hemmsubstanz bei den gewählten Versuchstemperaturen bestimmt. Dazu wurde die Methode des größten Blasendrucks benutzt, und zwar die Variante mit freiem Austritt der Blasen aus einer Kapillare nach oben in die Flüssigkeit. Dabei wird der durch die Kapillare fließende Gasstrom kontinuierlich so lange verringert, bis es gerade zu einem Stillstand der Blasenbildung an der Gasaustrittsöffnung der Kapillare kommt. Der Druck, der sich dort in diesem Zustand eingestellt hat, ist ein Maß für die Oberflächenspannung der benutzten Flüssigkeit. Die verwendete Apparatur zeigt Abb. 3.2.

Zur Durchführung der Messungen wurden Meßaufsatz II bei geschlossenem Ventil V_2 und Verlängerungsaufsatz III auf die zugehörigen Schliffe des Grundgerätes (vgl. Abb. 2.2) aufgesetzt. Nach Schließen von V_3 und Öffnen von V_1 und V_4 wurde Wasser über Aufsatz III bis etwa zur halben Höhe der Ausdehnungskugel in die Apparatur gegeben. Aufsatz II wurde mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, während nach Öffnen von V_2 Gas durch die Kapillare strömte, so daß keine Flüssigkeit darin zurücksteigen konnte. Nach Schließen von V_2 wurde mittels Druckgas über V_1 der untere Wasserspiegel etwa auf die Höhe der unteren Öffnung der Ausdehnungskugel eingestellt. Zum Beginn der eigentlichen Messung wurde V_4 geöffnet, worauf die Wassersäule aus Stand- und Verlängerungsrohr das Gas aus der Kugel so lange durch die Kapillare in die Lösung drückte, bis Kapillardruck und hydrostatischer Druck, d.h. hier die Höhendifferenz der Wasserspiegel im Standrohr und in der Ausdehnungskugel, im Gleichgewicht waren, also die Beziehung $p = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$ erfüllt war. Hierbei bedeutet p den Kapillardruck in $N \cdot m^{-2}$ und r den Kapillarenradius in m, so daß sich

die Oberflächenspannung σ in $N \cdot m^{-1}$ ergibt.

Bei der Durchführung der Versuche traten anfangs Schwierigkeiten auf, da reproduzierbare Werte nur mit Kapillaren zu erzielen waren, deren Innenkante fehlerfrei scharfkantig war. Ausgebrochene Stellen führten zu unregelmäßigem Abreißen der Blasen. Durch Schleifen, selbst bei Verwendung des feinsten vorhandenen Schleifmittels (Pariser Rot), war eine befriedigende Kantenqualität nicht zu erzielen. Geeignete Kanten wurden letztendlich nur mittels Anritzen und Durchbrechen von Kapillarrohr und optischer Auswahl einwandfreier Bruchstücke erhalten.

Bei der zu Vergleichszwecken sowohl an reinem Wasser als auch an wässeriger Iodlösung durchgeführten Messung brach der Blasenstrom beim Erreichen des Gleichgewichts zwischen hydrostatischem und Kapillardruck fast abrupt ab, wobei die Blasenfrequenz bis kurz vor diesem Zeitpunkt konstant blieb. Bei den Messungen an tensidhaltigen Lösungen war dagegen eine kontinuierliche Abnahme der Blasenfrequenz zu beobachten. Das Gleichgewicht stellte sich dann teilweise erst nach Stunden ein.

Die Oberflächenspannung wurde für reines Wasser, für wässerige, gesättigte Iodlösung und für gesättigte Iodlösung mit dem üblichen Gehalt an Hemmsubstanz – 200 mg/l Polyglykolether (PGE) und 100 mg/l Silikonentschäumer (SiE) [vgl. Abschnitt 2.4] – bei den Versuchstemperaturen 278, 293 und 313 K bestimmt. Außerdem wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Iodlösung von der Konzentration der Hemmsubstanz untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammen- bzw. in Abbildung 3.1 grafisch dargestellt.

Temperatur	278 K	293 K	313 K
Wasser (experimentell)	78,89	77,42	73,58
Wasser (nach Literatur [6])	74,90	72,75	69,55
Iodlösung, gesättigt	78,40	76,52	73,09
dito, mit Hemmsubstanz (200 mg/l PGA + 100 mg/l Si-E)	38,75	37,28	35,23

Tabelle 3.1: **Oberflächenspannung σ in $mN \cdot m^{-1}$ als Funktion der Temperatur**

Die in Tabelle 3.1 wiedergegebenen experimentell im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte der Oberflächenspannung für Wasser bzw. gesättigte, hemmsubstanzfreie Iodlösung liegen um rund 6% höher als die der Literatur entnommenen Werte für Wasser. Da die Größe dieses Fehlers praktisch unabhängig von der Temperatur ist, dürfte es sich dabei um einen systematischen Fehler handeln. Der Ursache dieses Fehlers wurde nicht weiter nachgegangen, da eine entsprechende Verfälschung der für die Versuche maßgebenden Werte für Iodlösung mit Hemmsubstanzzusatz nur zur Folge hätte, daß die Bildung einer geschlossenen Hemmsubstanzschicht bereits bei einer um jeweils 6 % geringeren Konzentration eintreten würde.

Schlußfolgerung:

Aus dem Verlauf der Oberflächenspannungskurve in der folgenden Abb. 3.1 kann ab einer Konzentration von etwa 40 mg/l die Ausbildung einer geschlossenen, zumindest monomolekularen Schicht der Hemmsubstanz gefolgert werden. Bei der tatsächlich eingesetzten Konzentration von 200 mg/l ist dies als gesichert anzusehen, wie aus dem praktisch von der Konzentration unabhängigen Verlauf der Kurve in diesem Bereich hervorgeht.

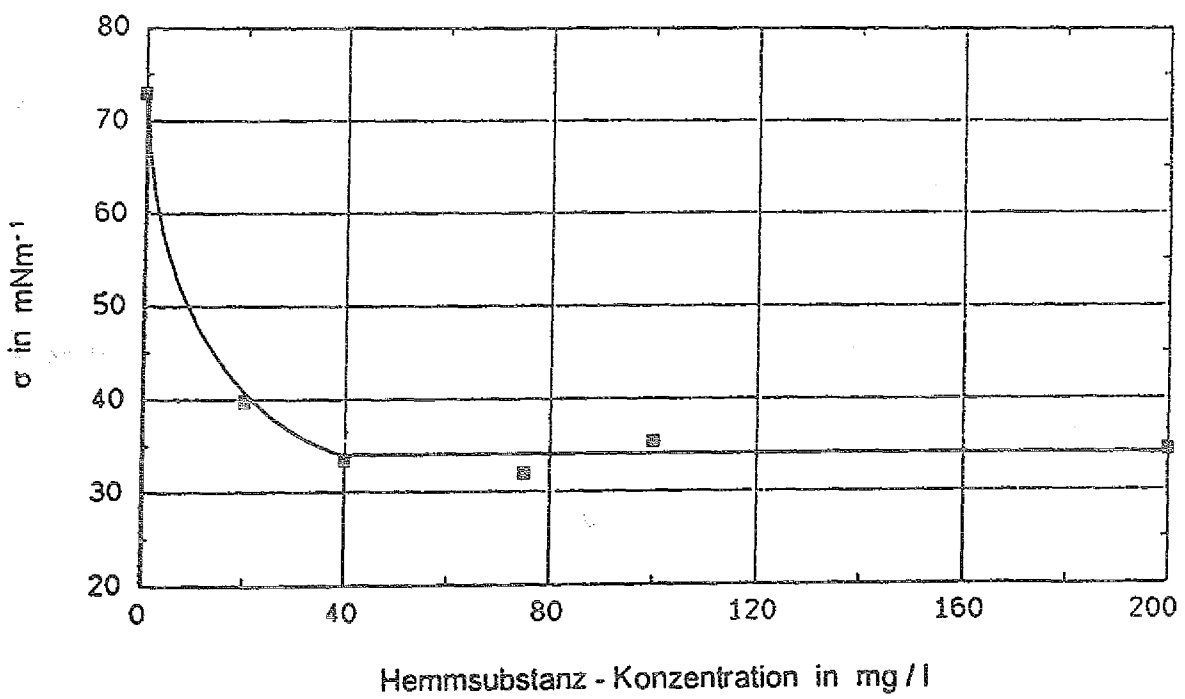


Abbildung 3.1: Oberflächenspannung σ der Iodlösung als Funktion der Hemmsubstanz-Konzentration

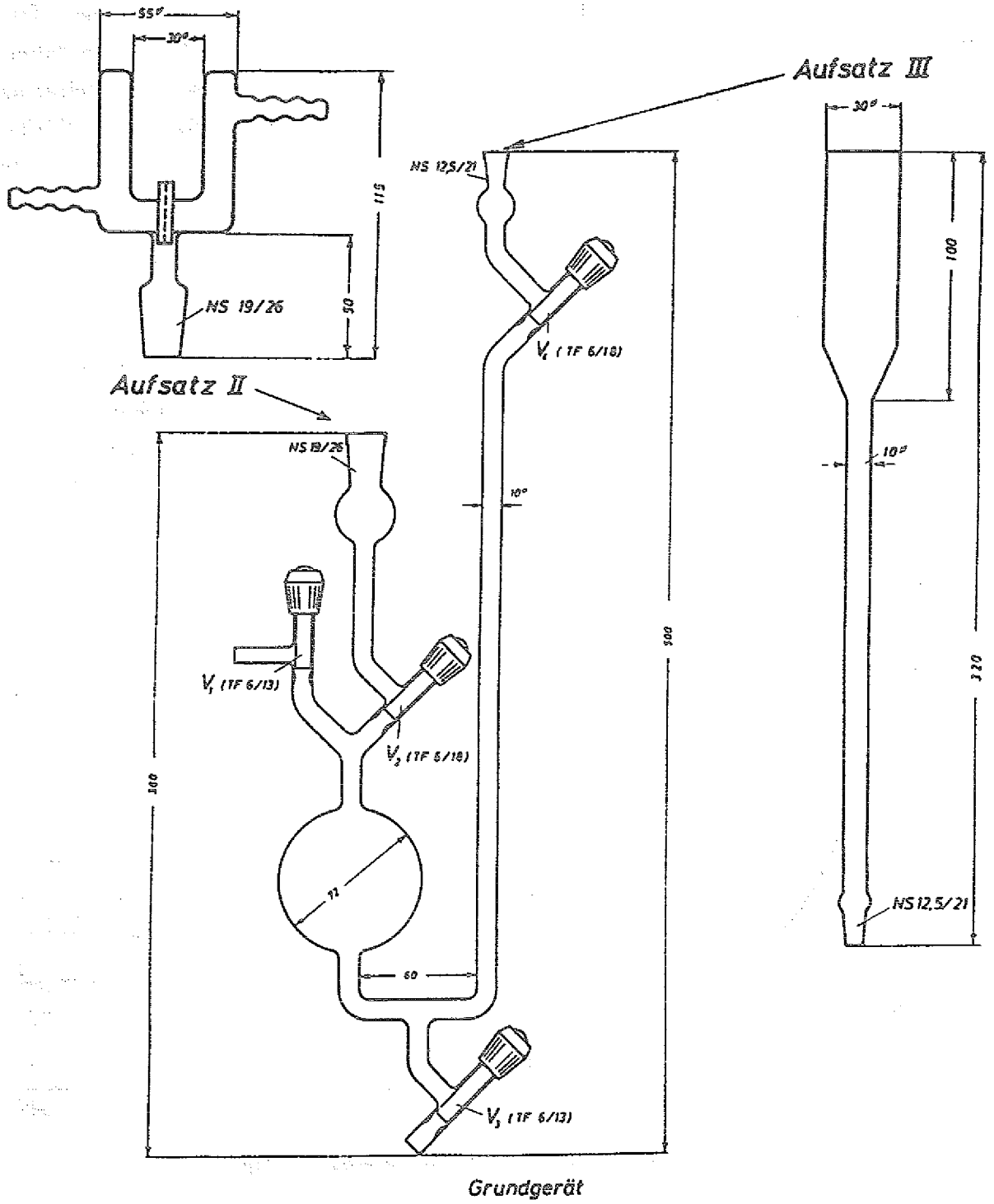


Abbildung 3.2: Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung σ der Versuchslösungen

Kapitel 4

Blasen-Volumina und -Steiggeschwindigkeiten

4.1 Wasserdampfaufnahme und Tröpfchenmitführung durch das Desorptionsgas

Als einer der Parameter, deren Einfluß auf den Übergang von molekularem Iod aus einer Iodlösung in Gasblasen hinein untersucht werden sollte, war die Verwendung von wasserdampfgesättigtem anstelle von wasserdampffreiem Stickstoff als Desorptionsgas genannt worden. Auch war zu prüfen, ob das Verhalten der Gasblasen während der k_v-Bestimmungsversuche durch diese beiden Desorptionsgas-Varianten eventuell unterschiedlich beeinflußt wurde. Deshalb wurden Untersuchungen über den Grad der Wasserdampfsättigung unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt, und zwar mit trockenem Stickstoff bei einer Temperatur von 293 K für Blasensteighöhen von 5, 10 und 60 mm sowie mit und ohne Zugabe von Hemmsubstanz. Zusätzlich wurde der Anteil des in Tröpfchenform mit dem Gasstrom übergehenden Wassers mit wasserdampffreiem bzw. wasserdampfgesättigtem Stickstoff ermittelt (vgl. dazu [10],[11],[12],[40],[43],[53].

Für diese Messungen wurde die weiter vorn beschriebene k_v-Bestimmungsapparatur (vgl. Abb. 2.2) in einer modifizierten Form benutzt. Das Hauptgefäß A wurde bis zu der bei den k_v-Versuchen üblichen Höhe mit entmineralisiertem Wasser gefüllt. Auf das leere Absorptionsgefäß wurde ein mit Siedeperlen, d.h. kleinen Glaskügelchen gefülltes Iodwächtergefäß E als Tröpfchenfang aufgesetzt, das ein weiteres, gleichartiges, jedoch mit Silikagel gefülltes Gefäß zur Absorption des Wasserdampfes trug. Die zur äußeren Atmosphäre führende Öffnung dieses Gefäßes wurde mit einem ebenfalls silikagelgefüllten Glasstopfen verschlossen, der mit Öffnungen sowohl zum Gefäßinneren als auch nach außen hin versehenen war und so zwar den entfeuchteten Stickstoff in die Atmosphäre austreten ließ, atmosphäri-

sche Feuchtigkeit jedoch vom Wasserdampf-Absorber fernhielt. Die Apparatur wurde in ein Thermostatbad gesetzt, nach erfolgtem Temperaturausgleich die Gaszufuhr geöffnet und die Gasdurchflußrate auf 5 Normliter je Stunde eingestellt. Die Massen der im Laufe eines Versuchs in den Aufsatzgefäßen zurückgehaltenen Tröpfchen bzw. des absorbierten Wasserdampfs wurden durch Differenzwägung der betreffenden Gefäße vor und nach dem Versuch ermittelt. Dabei ergaben sich für die einzelnen Bedingungen die in Tabelle 4.1 zusammengefaßten Werte.

Die Tröpfchenmitführung konnte wegen der großen iodadsorbierenden Oberfläche der Glasperlen nicht direkt während der Versuche zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten ermittelt werden. Statt dessen wurde die vorbeschriebene Methode gewählt, jedoch unter Verwendung reinen Wassers statt Iodlösung. Die in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführten Prozentzahlen beziehen sich auf die in Form von Tröpfchen im Vergleich zu der als Dampf mitgeführten Wassermenge, die in der vorletzten Spalte angegeben wird.

Steighöhe	Zusatz		Gas		Wasserdampf	Tröpfchen
mm	mit	ohne	naß	trocken	mg $H_2O/l\ N_2$	mg $H_2O/l\ N_2$
5		x		x	16,587	1,193
5		x	x		17,513	0,739
5	x			x	17,208	1,297
5	x		x		17,530	1,208
					ϕ 17,210	ϕ 1,109 $\widehat{=}$ 6,44 %
10		x		x	17,397	0,913
10		x	x		17,532	0,690
10	x			x	17,517	1,181
10	x		x		17,543	1,322
					ϕ 17,497	ϕ 1,027 $\widehat{=}$ 5,87 %
60		x		x	17,512	0,825
60		x	x		17,522	0,690
60	x			x	17,526	1,171
60	x		x		17,566	1,306
					ϕ 17,532	ϕ 0,999 $\widehat{=}$ 5,70 %

Tabelle 4.1: **Wasserdampfgehalt und Tröpfchenmitführung im Desorptionsgas bei 293 K**

Wird für die Wasserdampfsättigung des Gases der in der Literatur (vgl. z.B. [44]) tabellierte Wert von 1,3 mg/l zu Grunde gelegt, weichen die hier ermittelten Werte geringfügig davon ab. Diese Differenzen liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen, die sich durch die bei diesen Versuchen einstellbare Temperaturgenauigkeit von etwa 0,1 °C ergegeben.

4.2 Bestimmung der Blasen-Volumina und -Steiggeschwindigkeiten

Die Größe der bei den Versuchen zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten auftretenden Blasen wurde in der Apparatur nach Abb. 4.1 ermittelt. Hierzu wurde das Grundgerät mit dem Aufsatz I bestückt, in den das Düsenrohr G aus der k_v-Bestimmungsapparatur ein- und auf dessen äußeren U-Rohr-Schenkel Aufsatz III als Verlängerung aufgesetzt wurde. Durch das Auffüllen des so geschaffenen Steigrohrs bis zu der entsprechenden Höhe mit Wasser wurde in der Apparatur während der anstehenden Versuche der gleiche Gegendruck erzeugt, dem die Gasblasen bei der k_v-Bestimmung ausgesetzt gewesen waren.

Zur Bestimmung der Blasenvolumina wurde Stickstoff über die Ventile V_1 und V_2 (bei geschlossenen Ventilen V_3 und V_4) durch das Düsenrohr G geschickt und der Innenraum von Aufsatz I mit Wasser gefüllt, durch den die Stickstoffblasen hindurchperlten. Dabei unterbrachen sie den Lichtstrahl einer Lichtschranke. Die so erzeugten elektrischen Impulse wurden während einer vorgegebenen Zeitspanne von einem elektronischen Zählgerät erfaßt und digital angezeigt.

Die bei einem Gasdurchsatz von 5 Normlitern je Stunde, bei den drei Standard-Versuchstemperaturen sowie mit und ohne Hemmsubstanzzusatz ermittelten Blasenvolumina v_B sind den Anhängen F bzw. H zu entnehmen. Zusätzlich wurde auch noch das Durchschnittsvolumen der bei der Bestimmung der Oberflächenspannung auftretenden Blasen ermittelt. Dazu wurde wiederum die oben beschriebene Anordnung benutzt, doch wurde statt des Düsenrohres G hier der Aufsatz II aus der Oberflächenspannungs-Bestimmungsapparatur eingesetzt. Bei 293 K und ohne Tensidzusatz ergab sich im Mittel ein Blasenvolumen von 60 μl.

Unter Einsatz des oben erwähnten Düsenrohres G wurde weiterhin die Blasensteiggeschwindigkeit u_A ermittelt. Die Blasen konnten in einem wassergefüllten Glaszylinder von 150 mm Durchmesser 570 mm hoch aufsteigen. Beispielsweise ergab sich bei 293 K mit einer durchschnittlichen Steigzeit von 2,47 Sekunden eine Blasen-Steiggeschwindigkeit u_A von 24,6 $cm \cdot s^{-1}$.

Mit der Lichtschrankenmethode konnte infolge ihres Meßprinzips nur eine eingeschränkte Anzahl von Strahlunterbrechungen je Zeiteinheit registriert werden. Außerdem lieferte sie nur dann einigermaßen reproduzierbare Ergebnisse, wenn die Blasen vom Meßstrahl weitgehend zentral getroffen wurden. Eine Klärung der Frage, wie schnell sich die einzelnen

Blasen bildeten und ob etwa zwischen dem Abreißen der einzelnen Blasen und der Bildung der jeweils folgenden Blase Totzeiten auftraten, während denen die Grenzfläche auf den Kapillarenquerschnitt beschränkt blieb, ließ sich auf diese Weise nicht herbeiführen. Es wurden daher Blasenbildung, –wachstum und –aufstiegsverhalten mit zwei verschiedenen Bildaufnahme-Verfahren, nämlich sowohl mit einer Hochgeschwindigkeits-Filmkamera als auch mit Standard-Videotechnik registriert und im Hinblick auf die wesentlichen Blasenkenngrößen ausgewertet.

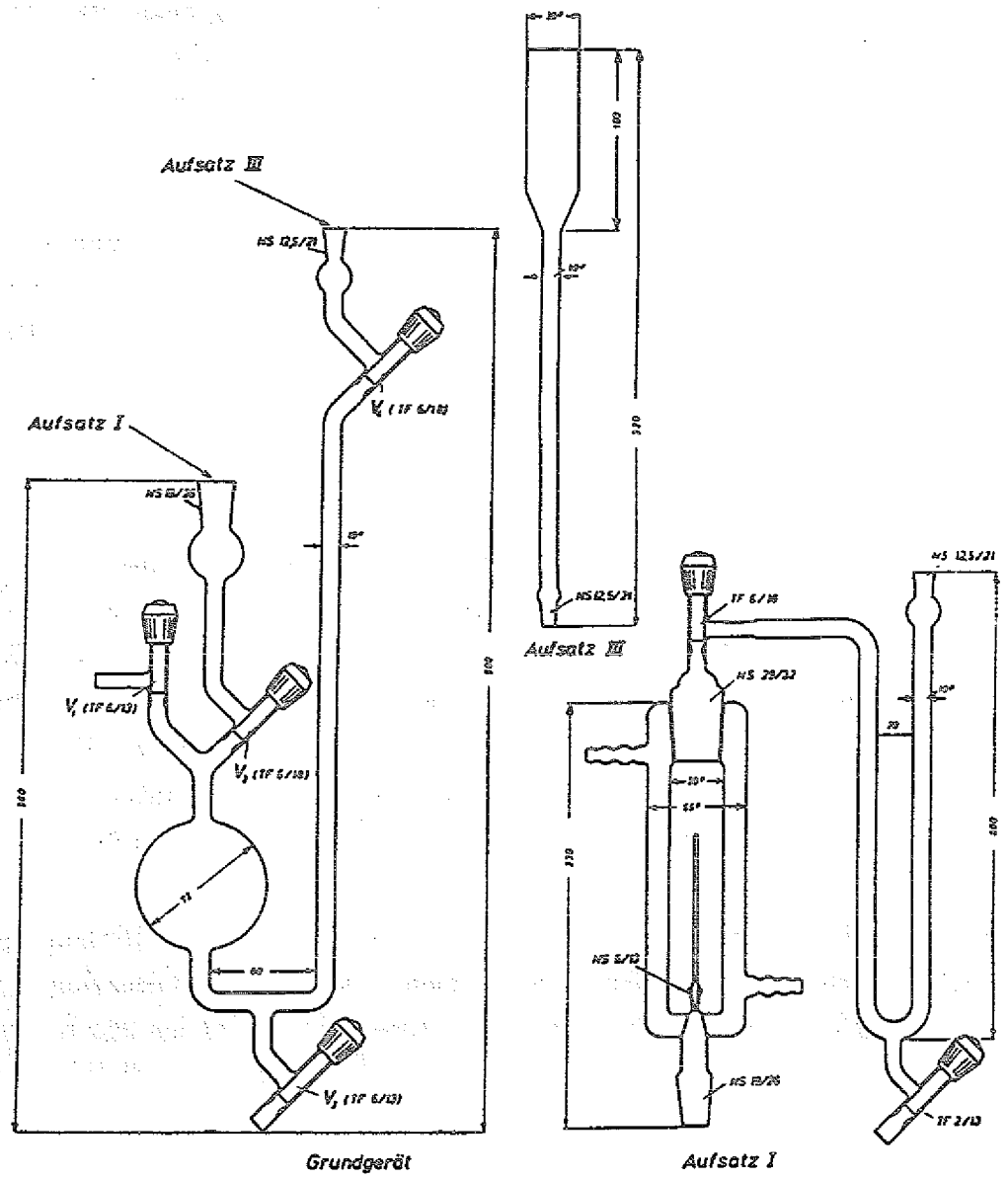


Abbildung 4.1: Apparatur zur Ermittlung der bei den k_v–Bestimmungs–Versuchen auftretenden Blasenvolumina

4.3 Beschreibung und Auswertung der Hochgeschwindigkeits-Filmaufnahmen

Für den Verteilungskoeffizienten von Iod zwischen seiner wässerigen Lösung und Stickstoffblasen, die durch diese Lösung hindurchperlten, waren unterschiedlich große Werte gefunden worden je nachdem, ob die Blasen aus wasserdampffreiem bzw. aus wasserdampfgesättigtem Stickstoff (im folgenden der Kürze wegen „trockene" bzw. „nasse" Blasen genannt) entstanden waren. Eine Erklärung dafür wurde durch das Beobachten des Verhaltens der Blasen während ihrer Bildungs- und Aufstiegsperiode zu finden versucht.

Zu diesem Zweck wurden Blasenbildung und -aufstieg außerhalb der k_v-Bestimmungsapparatur in einem wassergefüllten Glasrohr mit dem originären Düsenrohr G bei einem Gasdurchsatz von 5 l/h mit einer Hochgeschwindigkeits-Filmkamera aufgenommen. Es wurde der Typ HIMAC 16 HB des Herstellers HITACHI mit kontinuierlich einstellbaren Aufnahmegeschwindigkeiten zwischen 500 und 10000 Bildern in der Sekunde benutzt. Für die Blasenaufnahmen wurde die Filmgeschwindigkeit zu 2000 Bilder je Sekunde gewählt. Das Objekt wurde mit zwei Halogen-Filmleuchten zu je 1000 Watt ausgeleuchtet. Gefilmt wurden Blasen, die zum einen aus wasserdampffreiem, zum anderen aus wasserdampfgesättigtem Stickstoff entstanden, und zwar bei 293 K und Steighöhen von 5 und 60 mm. Bei der Steighöhe 5 mm wurden die Blasen einmal frei aufsteigend und ein anderes Mal beim Aufstieg in einen Dom aufgenommen, wie er in der k_v-Bestimmungsapparatur verwendet worden war. Damit sollte überprüft werden, ob im Dom Blasen in Form von Lamellen aus Iodlösung weiterbestehen konnten, um erst nach weiterem Aufsteigen im Dom zu zerplatzen und dabei Tröpfchen zu bilden, die durch das Desorptionsgas weitertransportiert werden und zur Verfälschung der Versuchsergebnisse führen konnten. Während dieser Versuche wurde in *keinem* Fall eine Lamellenbildung beobachtet.

Bei der Auswertung der Filme für die Steighöhe 60 mm bei 20 °C zeigten trockene und nasse Blasen ein ziemlich unterschiedliches Verhalten, das durch Nachzeichnen der auf ein Blatt Papier projizierten Blasenkonturen in den Abbildungen 4.2 und 4.3 bildlich darzustellen versucht wurde.

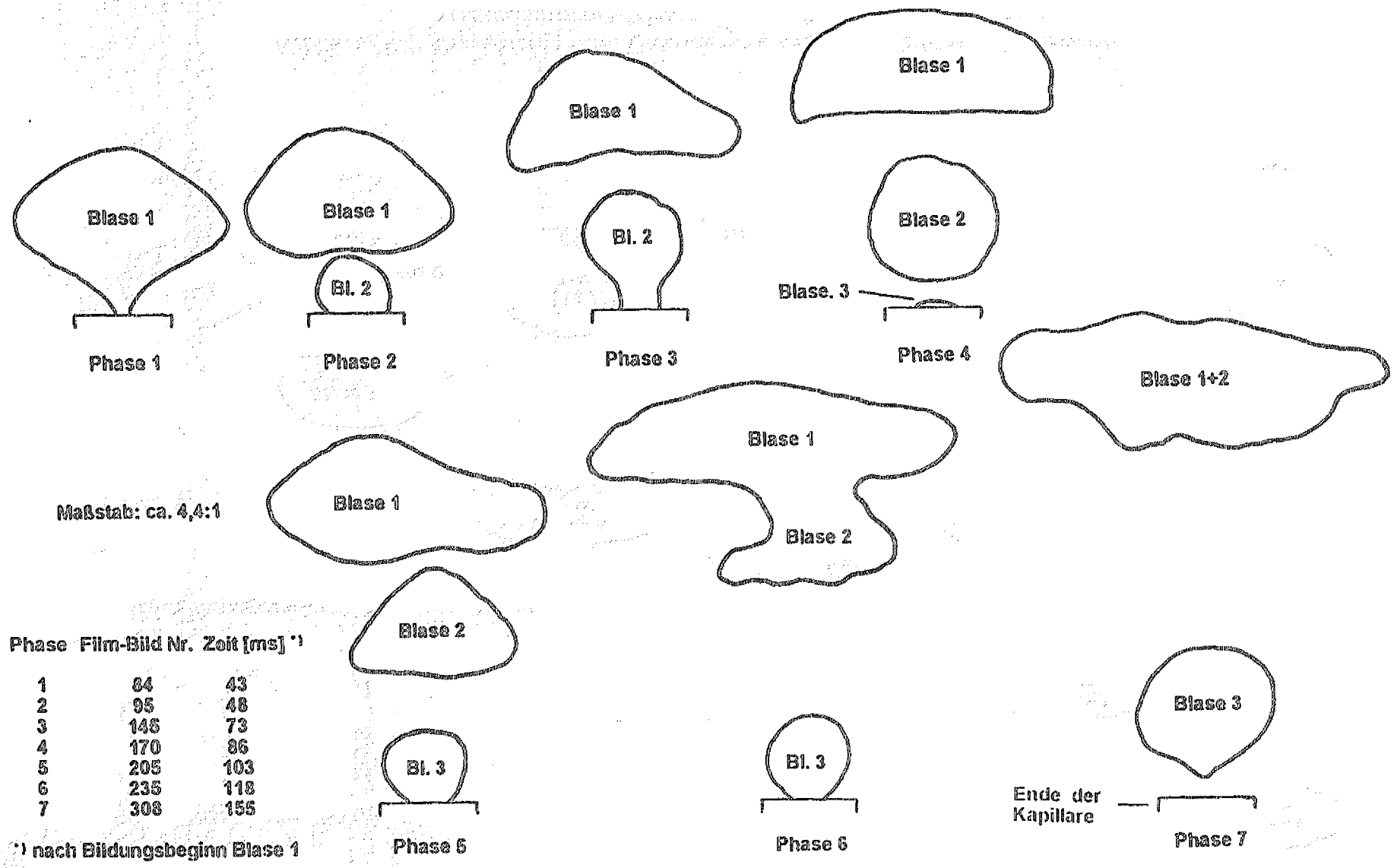
Bei den trockenen Blasen fiel vor allem auf, daß sie ausnahmslos in Dreiergruppen auftraten. Dabei entstand zuerst ein Blasenpaar, dessen erste Blase nach einer Bildungszeit t_B von 43 ms abriß und von dessen zweiter Blase die erste Spur bereits 0,5 ms danach zu sehen war (Abb. 4.2, Phasen 1 und 2). Das Abreißen der zweiten Blase erfolgte nach 84 ms (Phase 3). 87 ms danach hat sich (Phase 4) bei Blase 1 die typische Pilzhutform ausgebildet,

Blase 2 hat gerade vorübergehend Kugelform erreicht und von Blase 3 ist eine Andeutung zu sehen. Nach weiteren 17 ms ist unter Ausbildung der Pilzhutform eine Annäherung von Blase 2 an Blase 1 zu beobachten (Phase 5), während Blase 3 noch an der Kapillarenöffnung sitzt. 15 ms danach haben sich Blasen 1 und 2 vereinigt, Blase 3 hat sich kaum verändert (Phase 6). In Phase 7 zeigt sich die aus der Vereinigung der Blasen 1 und 2 entstandene neue Blase in Amöbenform, nachdem sich Blase 3 nach 145 ms gerade von der Kapillare losgerissen hat. Die erste Blase der nächsten Dreiergruppe begann sich 242 ms nach dem Abreißen der letzten Blase der vorherigen Dreiergruppe zu bilden. Die Totzeit betrug hier also 242 ms.

Für die nassen Blasen war typisch, daß anstelle von Dreiergruppen – wie bei den trockenen Blasen – nur Blasenpaare entstanden, deren Einzelblasen jedoch nach einer etwas längeren Zeitspanne aufeinanderfolgten als es bei den trockenen der Fall war. Das Abreißen der ersten Blase eines Blasenpaares erfolgte 43 ms nach Beginn der Blasenbildung (Abb. 4.3., Phasen 1 und 2). Die erste Spur der zweiten Blase war 27 ms später zu beobachten (Phase 2), ihr Abreißen (Phase 3) erfolgte nach insgesamt 85 ms. Mit Phase 4 sollte vor allem die Veränderung der Blasenform beim Aufsteigen demonstriert werden, während in Phase 5 der Bildungsbeginn von Blase 1 des zweiten Blasenpaares nach einer Totzeit von nur 180 ms zu sehen ist. Sie reißt dann nach insgesamt 214 ms, d.h. nach einer Blasenbildungszeit t_B von 34 ms, ab.

Die Form der Blasen war in beiden Fällen zunächst weitgehend ähnlich. Kurz vor dem Abreißen bildeten sie näherungsweise ein Rotations-Ellipsoid mit einem trichterartigen, immer dünner werdenden schlauchförmigen Anhang als Verbindung zur Kapillare. Beim Abreißen wurde der Großteil dieses Verbindungsschlauches von der Blase „eingezogen"; das dabei kurzzeitig entstehende frei aufsteigende Rotations-Ellipsoid plattete sich auf der Unterseite jedoch sofort ab oder wurde sogar eingedellt. Der Grund dafür ist in der Trägheit der Flüssigkeitsmenge zu suchen, die in den durch das Einziehen des Schlauches entstandenen Raum einströmte.

Weiteres Abplatten der Unterseite der Blase bei gleichzeitiger Vergrößerung ihres horizontalen Durchmessers bildete die bekannte Pilzhutform, bei der nassen Blase nach etwa 60, bei der trockenen nach ca. 86 ms. Die Pilzhutform war nur 10 bis 15 ms beständig. Die Blase flachte sich danach auch an der Oberseite immer stärker ab, wuchs weiter in die Breite und nahm eine völlig unregelmäßige, in ständiger Bewegung sich verändernde Form an, was den Eindruck eines amöboiden Verhaltens erweckte (vgl. Abb. 4.2, Phase 4).



Phase	Film-Bild Nr.	Zeit [ms] *)
1	84	43
2	95	48
3	145	73
4	170	86
5	205	103
6	235	118
7	308	155

*) nach Bildungsbeginn Blase 1

Abbildung 4.2: Typische Phasen von Blasenfolge und -form bei Verwendung wasserdampffreien Stickstoffs als Desorptionsgas

Phase	Film-Bild Nr.	Zeit [ms] *)
1	56	29
2	111	56
3	168	85
4	183	93
5	358	180
6	414	209

*) nach Bildungsbeginn Blase 1 des 1. Paares

Maßstab: ca.2,5:1

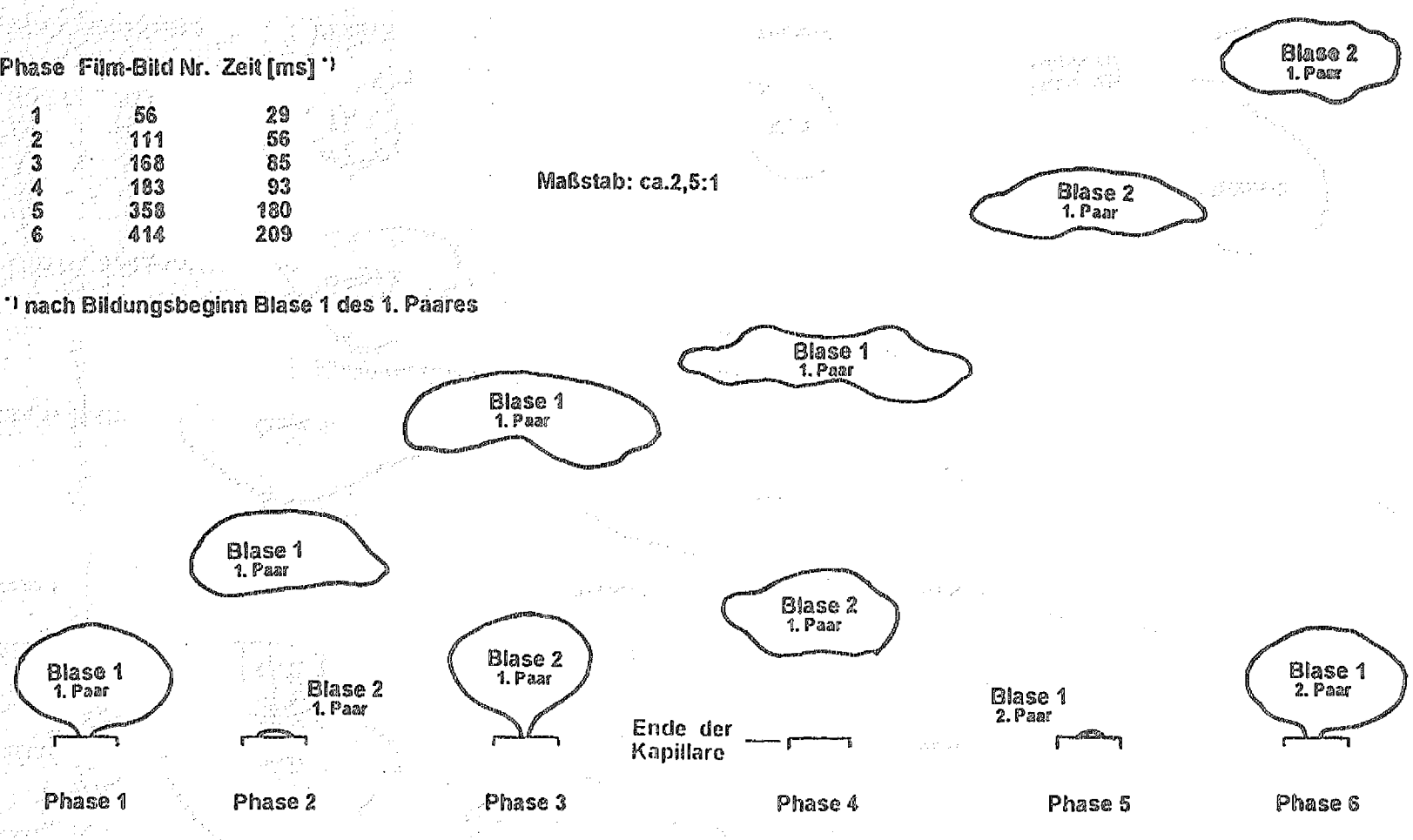


Abbildung 4.3: Blasenfolge und Veränderung des Blasenbildes bei Verwendung wasserdampfgesättigten Stickstoffs als Desorptionsgas

Während des Aufsteigens trat ein weiterer Unterschied zwischen trockenen und nassen Blasen zutage. Die nassen Blasen blieben in den meisten Fällen als Ganzes über die gesamte beobachtete Steighöhe erhalten. Nur etwa jede dritte oder vierte Blase teilte sich nach ca. 50 mm Steighöhe längs, d.h. in Bewegungsrichtung, in zwei Einzelblasen etwa gleicher Größe. Bei den trockenen Blasen trat dieser Teilungseffekt wesentlich häufiger, etwa bei zwei von drei Blasen, und zwar bereits nach 40 mm Steighöhe auf. Auch entstanden bei der Teilung nicht zwei etwa gleich große Teilblasen, sondern es wurde häufig nur ein kleiner Blasenteil abgesprengt. Bei den Dreiergruppen der trockenen Blasen fiel außerdem auf, daß sich die erste und die zweite Blase nach 20 bis 25 mm Steighöhe grundsätzlich vereinigten. Der erwähnte Teilungseffekt zeigte sich nicht nur bei dieser vereinigten, sondern auch bei der wesentlich kleineren dritten Blase.

Bei Steighöhe 5 mm ließ sich die Veränderung des Blasenbildes nicht verfolgen. Ein Unterschied zwischen nassen und trockenen Blasen war jedoch beim Vorgang des Zerplatzens zu beobachten. Einige Blasen platzten erst nach dem Abreißen von der Kapillare, andere bereits, als sie noch über den Schlauch mit der Kapillare in Verbindung standen. Während von neun beobachteten trockenen Blasen nur zwei nach dem Abreißen platzten, war bei den nassen die Anzahl für beide Fälle fast gleich; von elf Blasen platzten fünf vor und sechs nach dem Abreißen. Eine Teilerklärung liegt sicherlich in der engeren Blasenfolge bei den trockenen Blasen. Dabei drückte die zweite Blase auf die erste, während diese sich zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Kapillare hielt. Einzelblasen sind in dieser Lage beständiger. Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen den typischen Verlauf der Änderung von Oberfläche bzw. Volumen während der Lebensdauer der Blasen.

Die Verhältnisse, unter denen diese Versuche stattfanden, entsprachen *nicht* den Verhältnissen, die während der k_v-Bestimmungsversuche in der Glasapparatur herrschten, was z.B. am Vergleich der Blasenbildungszeiten zu erkennen ist. Ungeachtet dessen bestand die – sich dann jedoch nicht bewahrheitende – Möglichkeit, aus den Ergebnissen dieser Versuche grundsätzliche Erkenntnisse zu gewinnen, die eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von trockenen und nassen Blasen, insbesondere in Bezug auf die Iodaufnahmegeschwindigkeit, zu liefern imstande waren.

Die Meßpunkte für die einzelnen Kurven wurden durch Ausmessen der Konturen repräsentativer, aus den Hochgeschwindigkeitsfilmen auf eine Leinwand projizierter Blasen und Umrechnen der gewonnenen Maße auf das Volumen bzw. die Oberfläche der jeweiligen Blase ermittelt. Dabei wurden auch durch Nachzeichnen der Umrisse der Projektionen gewonnene Zeichnungen dieser Blasen zu Hilfe genommen. Nasse und trockene Blasen wurden in

ihren Veränderungen von einander möglichst entsprechenden Anfangszuständen ausgehend verfolgt. Der Kurvenscheitel stellt jeweils den Augenblick dar, an dem die Blase zu platzen begann. Die gestrichelten Kurvenäste geben die Restvolumina wieder, die nach dem Zerplatzen der Blasen noch – sozusagen als ihre Abdrücke – in der Flüssigkeit kurzzeitig zurückblieben.

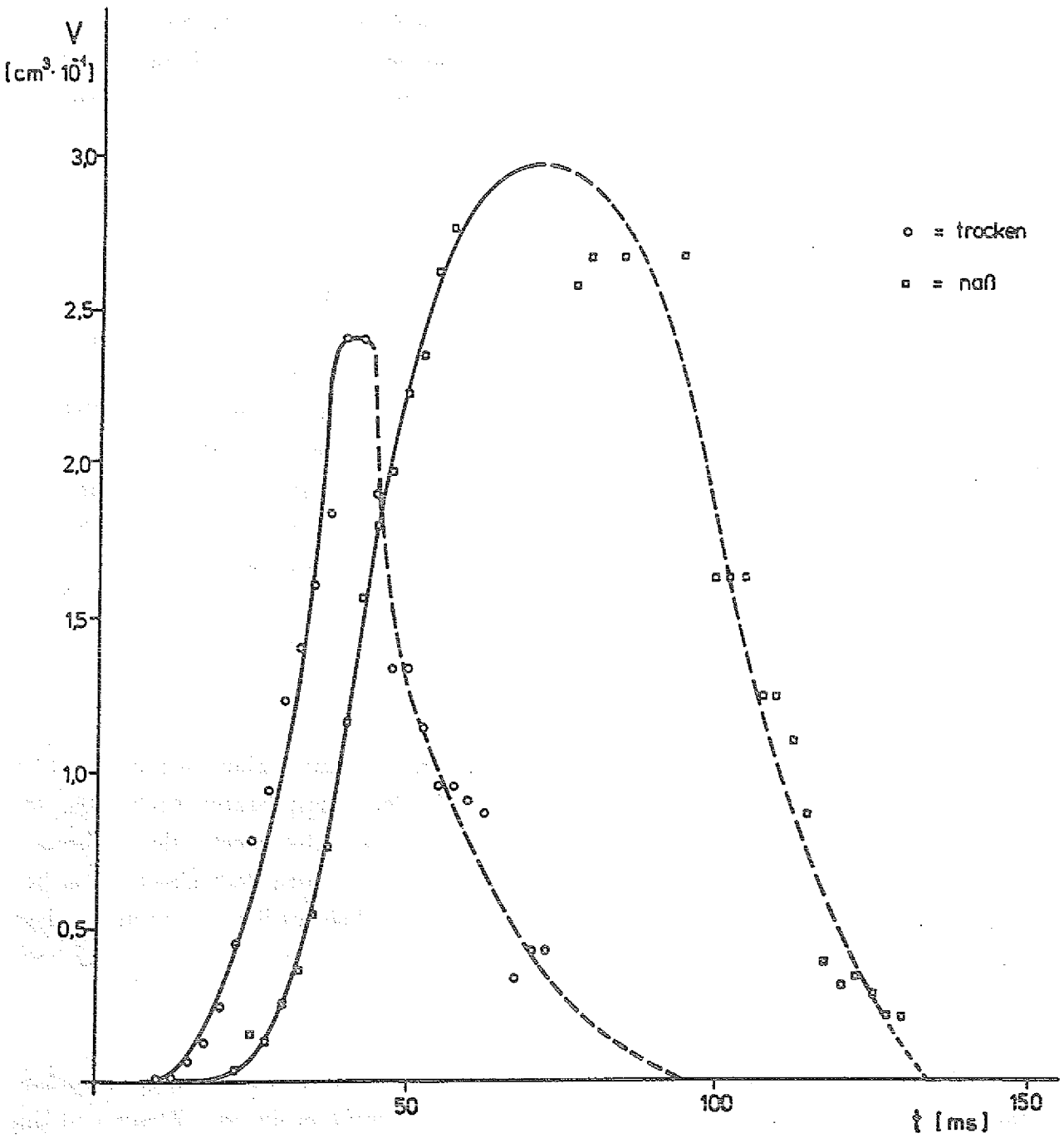


Abbildung 4.4: Verlauf der Volumenänderung einer typischen Gasblase in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Steighöhe von 5 mm

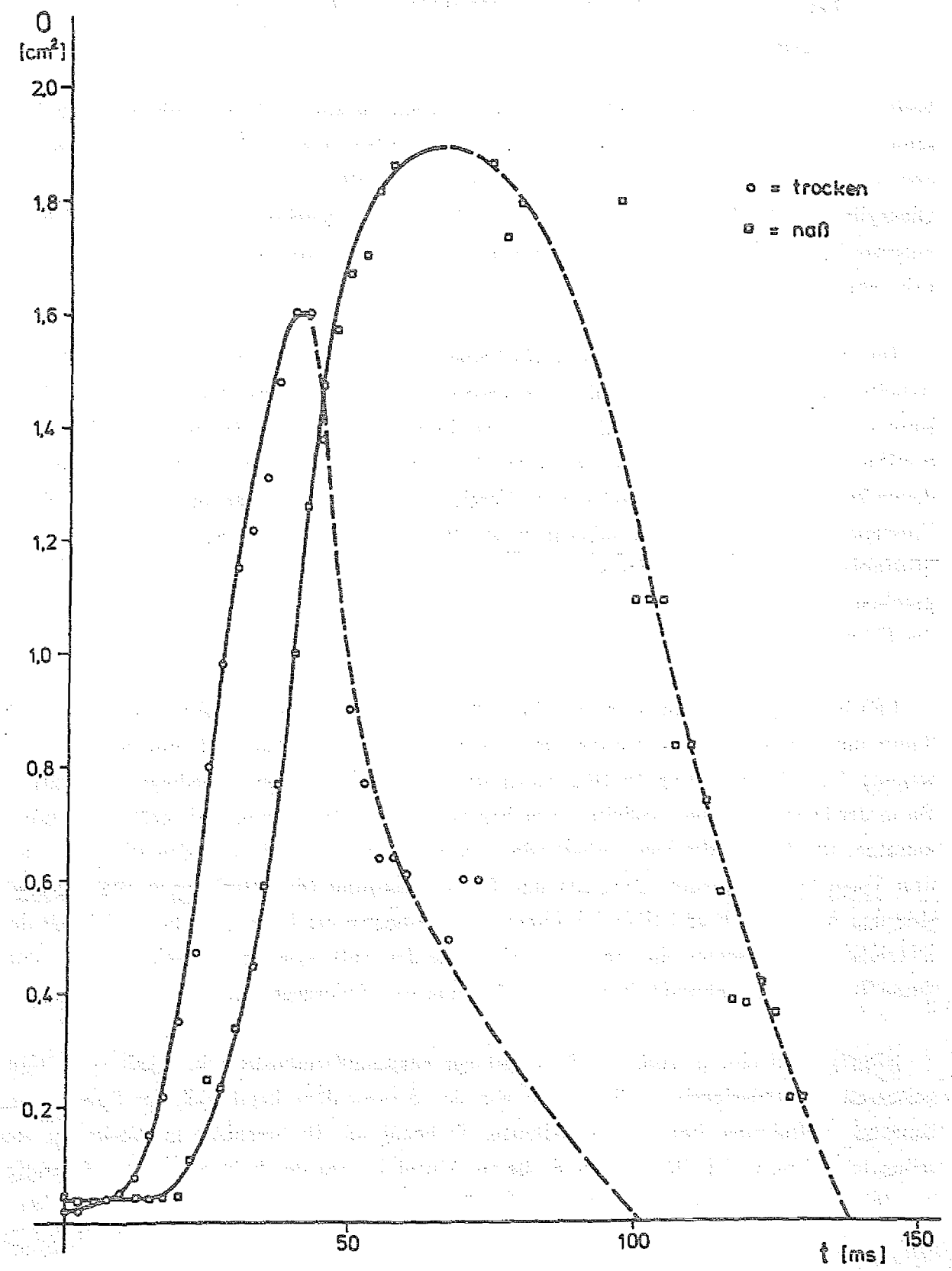


Abbildung 4.5: Verlauf der Oberflächenänderung einer typischen Gasblase in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Steighöhe von 5 mm

4.4 Beschreibung und Auswertung der Video-Aufnahmen

Weiter vorn wurde bereits erwähnt, daß aufsteigende Blasen nicht nur mit einer Hochgeschwindigkeits-Filmkamera, sondern auch mittels Standard-Videotechnik aufgenommen wurden. Dazu wurden die aus einem Düsenrohr G (vgl. Abschnitt 2.3) in einen wassergefüllten Glaszylinder aufsteigenden Gasblasen bei genügender Ausleuchtung mit einem Camcorder aufgezeichnet. Die Video-Bänder wurden auf einem Video-Recorder mit Einzelbildwiedergabe abgespielt und im Hinblick auf die gewünschten Daten ausgewertet.

Die Aufstiegsgeschwindigkeit von Gasblasen in Flüssigkeiten ist in einer Vielzahl von Arbeiten sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden. An dieser Stelle kann der Hinweis auf die ausführliche Behandlung bei LEVICH [32] genügen. Wie dort erwähnt, liegen bei sehr kleinen Gasblasen-Durchmessern ($\leq$0.1 mm) Bedingungen vor, bei denen keine merklichen Unterschiede im Vergleich mit dem Verhalten von festen Kugeln in Flüssigkeiten auftreten. Es ist daher in diesem Bereich damit zu rechnen, daß für die Temperaturabhängigkeit der Aufstiegsgeschwindigkeit die Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes gegeben ist und damit eine Zunahme der Aufstiegsgeschwindigkeit mit fallender Zähigkeit der Flüssigkeit bei steigender Temperatur zu erwarten ist.

LEVICH weist aber auch darauf hin, daß für Blasen mit Durchmessern von etwa 2 bis 3 mm, die in Wasser Reynoldszahlen um 700 entsprechen, eine starke Änderung der Blasenbewegung durch Veränderung der Blasenform wie auch der Umströmungsbedingungen eintritt. Da in der Literatur keine expliziten Angaben zur Temperaturabhängigkeit gefunden werden konnten, wurden für die hier vorliegenden Bedingungen die entsprechenden Werte bei den drei Versuchstemperaturen 278, 293 und 313 K bestimmt (die zugehörigen Blasengrößen sind den Anhängen F und H zu entnehmen) und entgegen der Erwartung bei Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes eine deutliche Abnahme der Aufstiegsgeschwindigkeit festgestellt. Diese Temperaturabhängigkeit wird in Abbildung 4.6 wiedergegeben.

Hinweise auf eine gewisse Abhängigkeit der Blasenaufstiegsgeschwindigkeit vom Reinheitsgrad der Flüssigkeit, insbesondere von der Anwesenheit kapillaraktiver Substanzen, konnten im Rahmen dieser Untersuchungen in bezug auf Unterschiede im Verhalten von reiner Iodlösung und Iodlösung, die Stoffe zur Verminderung der Iodübergangsgeschwindigkeit (hier den weiter vorn beschriebenen Polyglykolether) enthielt, nicht bestätigt werden.

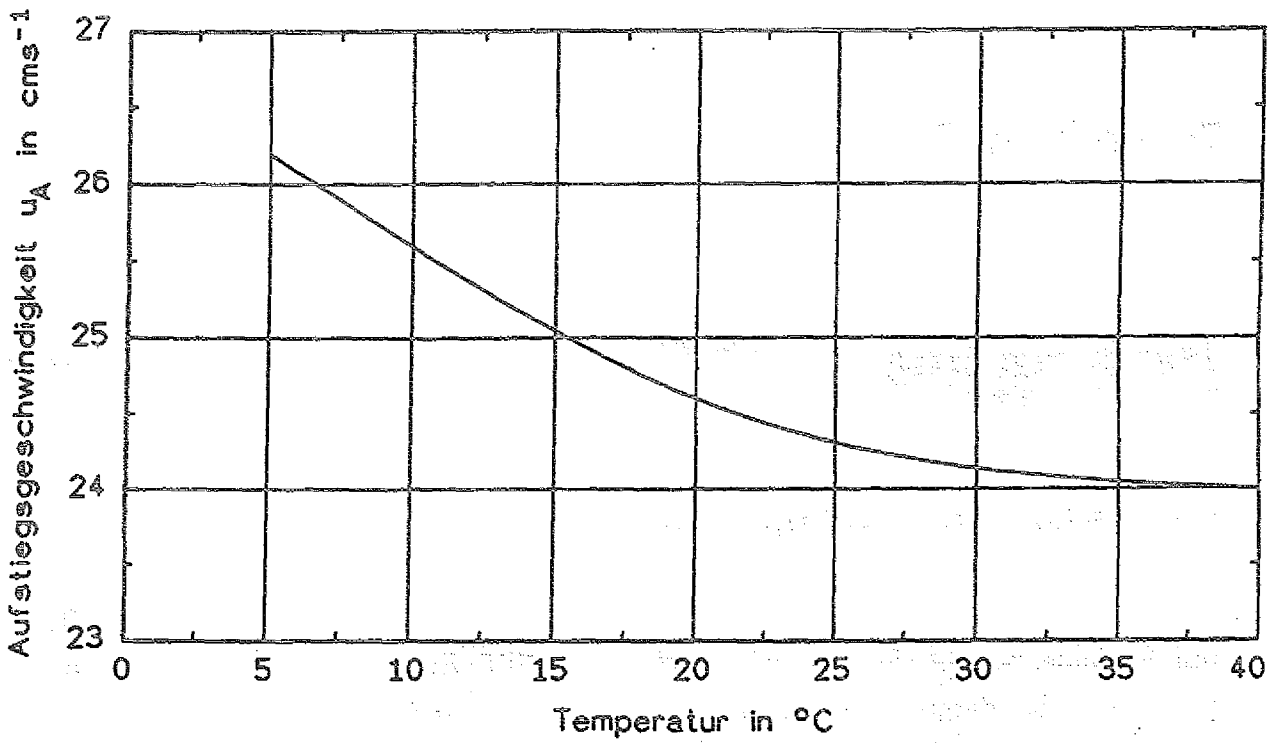


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Blasenaufstiegsgeschwindigkeit u_A in wässerigen Iodlösungen für Blasendurchmesser von ~ 6 mm

Bei 5 °C ist die Steiggeschwindigkeit am höchsten, d.h. die Kontaktzeit für den Iodübergang am kürzesten. Damit wären die bei den Blasensteighöhen von 5 bzw. 10 mm ermittelten Verteilungskoeffizienten etwas in Richtung Untersättigung verschoben. Bei 40 °C ist es genau umgekehrt, die k_v-Werte lägen also eigentlich etwas weiter von der Sättigungsgeraden entfernt. Diese Verschiebungen dürften die Erklärung dafür sein, daß die k_v-Geraden für 5 bzw. 10 mm Blasensteighöhe gegenüber der Sättigungsgeraden eine etwas größere Steilheit aufweisen (vgl. Abb. 2.5 bzw. 6.4). Beispielsweise würde sich diese Annahme auf die 10to-Gerade (d.h. 10 mm Steighöhe, wasserdampffreies Gas, ohne Zusatz von Hemmsubstanz) folgendermaßen auswirken: Wenn die Gerade um den 20 °C-Wert (der als von der Temperaturabhängigkeit der Blasenaufstiegsgeschwindigkeit nicht betroffen angenommen werden soll) als Achse bis zur Parallelität mit der Sättigungsgeraden gedreht wird, würde der k_v-Wert für 5 °C von 328 auf 306 fallen und der Wert für 40 °C von 50 auf 59 ansteigen. Da die genannten Zusammenhänge nur eine Annahme darstellen, werden auch für den weiteren Verlauf dieser Arbeit die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten verwendet.

Kapitel 5

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D von Iod in Wasser

5.1 Experimenteller Aufbau

Der Diffusionskoeffizient des molekularen Iods in Wasser wurde nach der Kapillar-Reservoir-Methode, ähnlichwie sie von BURKELL und SPINKS [4] beschrieben wurde, mittels der in Abb. 5.1 dargestellten Apparatur bestimmt. Das eigentliche Diffusionsteil bestand aus dem Kapillarenblock A, einem Quader mit der Grundfläche 35 mm x 35 mm und der Höhe 40 mm. Das Höhenmaß wurde über eine Länge von 5 mm in Form eines Normschliffs NS 34,5 abgedreht, so daß ein Würfel mit einer Kantenlänge von 35 mm mit einem aufgesetzten Normschliff der genannten Größe entstand. Dieses Werkstück wurde in Längsrichtung mit 150 durchgehenden, also 40 mm langen Bohrungen von je 1 mm Durchmesser versehen und bildete dann den vorgenannten Kapillarenblock A. Dieser Block wurde in zwei Exemplaren, jedoch aus unterschiedlichen Materialien hergestellt, und zwar je einmal aus Polytetrafluorethylen (*TEFLON*) und aus Acrylglas.

Die ersten Versuche wurden mit dem *TEFLON*-Block durchgeführt, weil dieses Material kein elementares Iod absorbiert, wie an den damit ummantelten Magnetrührstäben beobachtet wurde, die beim Herstellen der Iodlösungen für das Rühren der Lösung über dem Bodenkörper zur Lösungsbeschleunigung eingesetzt wurden. Leider zeigte sich, daß sich das Kapillarvolumen dieses Blocks unter Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar bestimmen ließ. Als Grund wurde angenommen, daß das doch recht weiche Material beim Aufpressen der Glasscheibe zum Zwecke des Abdichtens der Kapillaren nicht formstabil blieb und sich daher beim zwangsläufig ungleichmäßigen Einstellen des Preßdrucks von Hand bei den einzelnen Versuchen unterschiedliche Volumina ergaben. Daher wurden alle Diffusionsversuche mit dem Acrylglasblock vorgenommen, bei dem durch äußeren Anschein zwar ebenfalls keine Iodabsorption feststellbar war, der aber zur Sicherheit vor Beginn der eigentlichen Versuche

längere Zeit mit einer gesättigten Iodlösung gefüllt stehengelassen wurde. Nach Ausspülen der Iodlösung aus dem Block und anschließendem Füllen und Stehenlassen mit Wasser, das Na_2SO_3 enthielt, war die Analyse des Wassers auf I^- negativ, so daß gegen den Einsatz dieses Materials als Diffusionsblock für Iod keine Bedenken mehr bestanden.

Das Befüllen der Kapillaren mit der Iodlösung erfolgte mit der in Abbildung 5.1 als „Aufbau I" gekennzeichneten Anordnung. Das Gerät wurde in ein Becherglas gesetzt, das Iodlösung der vorgegebenen Temperatur enthielt. Durch mehrmaliges abwechselndes Einsaugen und Herausdrücken der Iodlösung mit dem Peleusball P wurde alle Luft aus den Kapillaren entfernt. Der mit Iodlösung gefüllte Kapillarenblock wurde dann in der Weise abgedichtet, wie es „Aufbau II" zeigt. Danach wurde er sorgfältig abgespült und in einen Glaszylinder gestellt, der sich in einem Thermostatbad befand und als Diffusionsgefäß diente. Er wurde so weit mit Wasser gefüllt, daß sich die Oberkante des Kapillarenblocks etwa 1 cm unter der Wasseroberfläche befand. Dann wurde die Abdicht-Glasplatte E vorsichtig entfernt, der Glaszylinder verschlossen und mit dem jetzt nach oben hin offenen Block über die für die Diffusionsmessung vorgegebene Zeit im Thermostaten belassen.

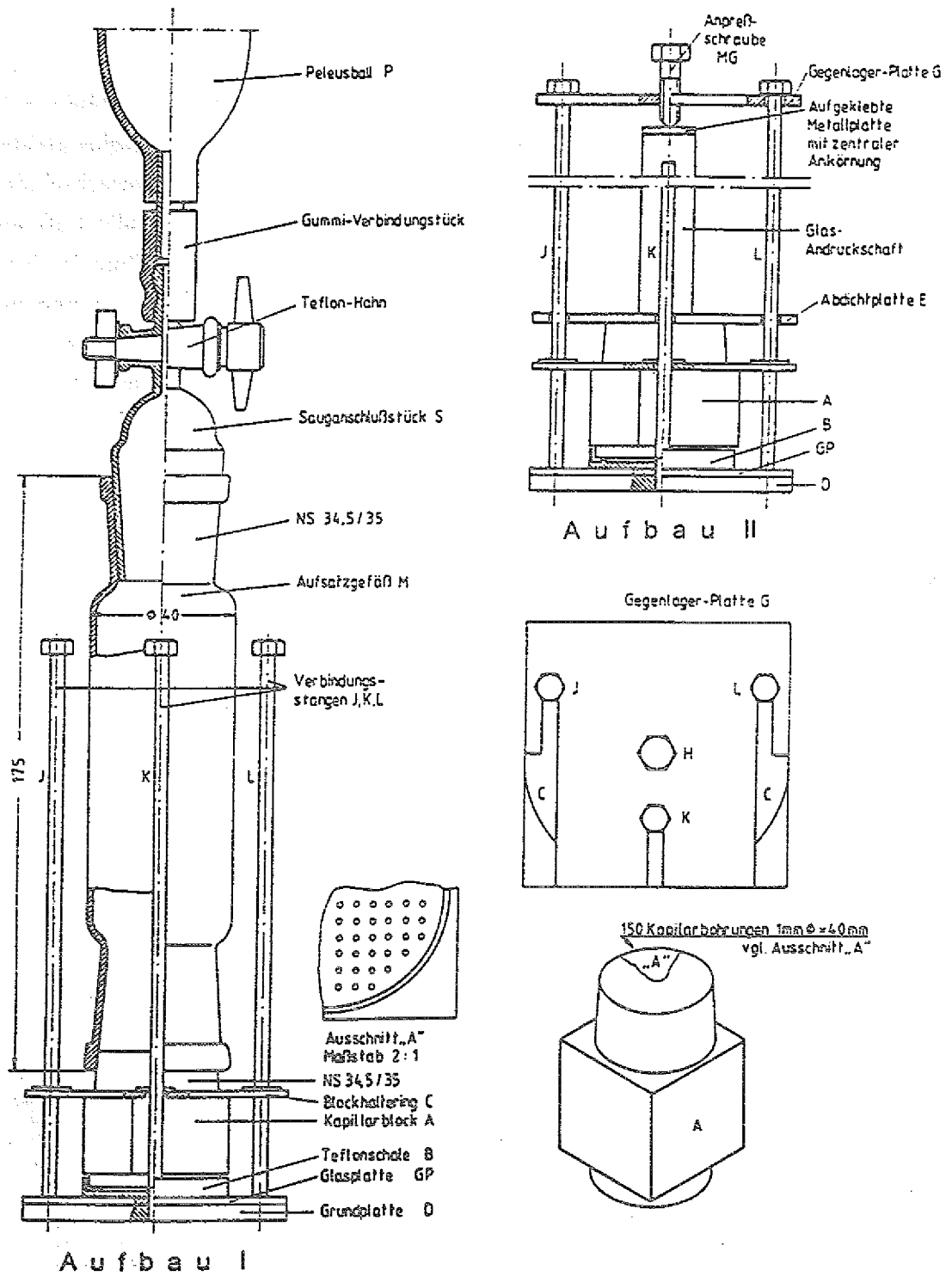


Abbildung 5.1: Apparatur zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D von molekularem Iod in Wasser

5.2 Ermittlung des Kapillar-Reservoir-Volumens

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten muß das Volumen des Kapillarenbündels möglichst genau bekannt sein. Dieses Volumen wurde daher auf zwei unterschiedlichen Wegen bestimmt, und zwar zum einen durch Berechnung aus den Abmessungen und zum anderen durch Titration einer Kaliumiodid-Lösung bekannter Konzentration, mit der das Kapillarenbündel gefüllt worden war. Die Berechnung des Kapillarvolumens aus Anzahl, Querschnitt und Länge der Kapillaren ergab einen Wert von 4,71 ml.

Zur Bestimmung des Kapillarvolumens durch Titration wurden die Kapillaren auf die in Abschnitt 5.1 geschilderte Weise (Aufbau I) blasenfrei mit einer 10^{-3}normalen Kaliumiodid-Lösung gefüllt. Der unten und oben abgedichtete Kapillarenblock (Aufbau II) wurde sorgfältig abgespült und in ein Becherglas eingebracht, das ca. 100 ml Wasser enthielt. Die obere Abdichtplatte wurde abgenommen, Aufbau I wieder aufgesetzt und das Wasser – wie oben für die Iodlösung geschildert – durch die Kapillaren einigemale hin- und hergepumpt. Danach wurde der Block aus der Flüssigkeit herausgehoben, nochmals frisches Wasser durch die Kapillaren hindurch in das Becherglas gedrückt und zum Schluß alles sorgfältig abgespült. Der Inhalt des Becherglases wurde dann in einen 250-ml-Meßkolben gespült und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden je Versuch dreimal 20 ml mit 10^{-4}normaler Quecksilber(II)-nitrat-Lösung potentiometrisch titriert. Der Faktor der Titrationslösung wurde gegen Kaliumiodid eingestellt. Die Auswertung der Titrationsergebnisse ergab das Volumen des Kapillarenbündels im Mittel zu 4,37 ml. Die Differenz zu dem aus den Maßen berechneten Wert von 4,71 ml dürfte auf beim Bohren erzeugte Toleranzen der Kapillardurchmesser zurückzuführen sein.

5.3 Ermittlung des Diffusionskoeffizienten

Beim Titrieren der Iodlösungen traten immer wieder Ausreißer auf, die vermuten ließen, daß zusätzliches Iod in fester Form in die zu titrierende Lösung gelangt war. Dieses Iod konnte entweder aus dem Bodenkörper stammen oder aus den Iodkriställchen, die sich an zeitweise nichtbenetzten Wandflächen des Vorratsgefäßes auf Grund von Sublimationsvorgängen abgesetzt hatten. Um diese Fehlerquellen auszuschalten, wurde für die Diffusionsversuche zum einen nur Iodlösung ohne Bodenkörper verwendet, die in ihrer Konzentration deutlich unter dem Sättigungswert für die tiefste benutzte Versuchstemperatur von 278 K lag, zum anderen wurde Sublimation dadurch vermieden, daß die Vorratsflasche für die Iodlösung nach jeder Entnahme von Lösung sofort wieder so weit aufgefüllt wurde, daß beim Einsetzen des Verschlußstopfens Iodlösung überlief und somit in der Flasche kein Gasraum verblieb. Zusätzlich wurde die Iodlösung aus der Vorratsflasche mit Stickstoff über eine Glas-Filterfritte G4 als Iodkristall-Filter in die Versuchsgefäße gedrückt.

Iodlösung und Versuchsapparatur wurden im Thermostatbad auf die gewählte Versuchstemperatur gebracht, ehe der Kapillarenblock auf die weiter oben geschilderte Weise mit der Iodlösung gefüllt wurde. Erst nach Beendigung des Befüllvorganges wurde aus der für das Befüllen verwendeten Iodlösung eine Probe für die analytische Bestimmung des Anfangs-Iodgehaltes gezogen.

Die Diffusionszeit wurde so gewählt, daß nach Beendigung des jeweiligen Versuchs etwa die Hälfte des Anfangs-Iodgehaltes in das den Kapillarenblock umgebende Wasser ausdiffundiert war.

Der Diffusionskoeffizient D berechnet sich nach der Formel

$$D = \frac{9,21 \cdot L^2}{\pi^2 \cdot t} \cdot \left(\lg \frac{8}{\pi^2} - \lg \mathcal{R} \right) \tag{5.1}$$

Darin ist

L	=	Länge der Kapillare in cm,
t	=	Diffusionszeit in Sekunden,
$\mathcal{R}$	=	Quotient aus den Iodgehalten in den Kapillaren nach und vor dem Versuch.

Nach Zusammenfassen der Konstanten sowie der lg-Werte wird

$$D = \frac{14,931}{t} \cdot \lg \frac{0,811}{\mathcal{R}} \quad \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1} \tag{5.2}$$

Die gefundenen Versuchsergebnisse und die daraus resultierenden Diffusionskoeffizienten D sind in der folgenden Tabelle 5.1 zusammengefaßt:

Diffusions-Temperatur °C	μg I_2 im Kapillarenblock vor	nach	$\mathcal{R}$	t s	D $10^{-5}cm^2s^{-1}$
5	1305	645	0,413	593400	0,74
	1203	594	0,611	435600	0,42
	1338	661	0,459	601200	0,62
					ϕ 0,59
20	1453	719	0,504	243600	1,27
	1802	890	0,503	238200	1,29
	1783	881	0,461	244800	1,50
					ϕ 1,35
40	596	352	0,591	7200	28,40
	626	409	0,654	7200	19,30
	633	392	0,619	7200	24,30
					ϕ 24,00

Tabelle 5.1: **Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D**

Die in Spalte D aufgeführten Werte geben tatsächlich Diffusionskoeffizienten wieder, da eine thermische Konvektion, die Diffusion vortäuschen könnte, aufgrund der vollständigen Immersion der Bestimmungsapparatur in ein Thermostatbad ausgeschlossen werden kann.

In der anschließenden Tabelle 5.2 wird zur Orientierung der experimentell gefundene Diffusionskoeffizient D des Iods den D-Werten von zweiatomigen Gasen aus der Literatur [6] gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß der Iod–Diffusionskoeffizient in dieser Reihe den kleinsten Wert aufweist.

Gas	Chem. Symbol	Temperatur [°C]	Diff.-Koeff. D [10^{-5}cm^{2}s^{-1}]
Wasserstoff	H_2	21	3,81
Sauerstoff	O_2	21	2,33
Stickstoff	N_2	25	2,34
Iod	I_2	20	1,35

Tabelle 5.2: Vergleich der Diffusionskoeffizienten D von Iod und zweiatomigen Gasen in Wasser

In der Literatur konnte für den Diffusionskoeffizienten von molekularem Iod in Wasser bei 20 °C nur ein Vergleichswert gefunden werden, und zwar hat MILLER [33] im Jahre 1924 den Koeffizienten zu $0{,}96 \cdot 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ bestimmt, was relativ gut mit dem hier ermittelten Wert übereinstimmt.

Kapitel 6

Diskussion der Versuchsergebnisse

6.1 Allgemeines

In den beschriebenen Experimenten wurde der Übergang molekular gelösten Iods aus der wässerigen Phase in die Gasphase einer aufsteigenden Gasblase erfaßt. Dabei wurde festgestellt, daß bereits bei relativ kleinen Kontaktzeiten von $< 0{,}1$ Sekunden zwischen Flüssigkeit und aufsteigender Gasblase eine weitgehende Sättigung der Gasphase erreicht wurde. Die Geschwindigkeit des Übergangs wurde durch kapillaraktive Zusätze zur flüssigen Phase merklich vermindert. Die dabei mit wasserdampffreiem Gas unter den unterschiedlichen Versuchsbedingungen ermittelten Verteilungskoeffizienten k_v sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Im folgenden wird versucht, unter Beschränkung auf möglichst wenig Annahmen eine konsistente Beschreibung des Gesamtvorgangs des Übertritts molekularen Iods aus der Lösungs- in die Gasphase zu geben.

Bei den Versuchen wurden Blasensteighöhen von 5, 10 und 60 mm vorgegeben. Die mittlere integrale Gasdurchsatzrate φ' wurde zwischen 0,6 und 5,0 $\mathrm{l \cdot h^{-1}}$ (bezogen auf Normalbedingungen) gewählt. Dabei wurde im Bereich der kleineren Strömungsgeschwindigkeiten beobachtet, daß die Blasenfolge nicht kontinuierlich war. Vielmehr wurde zwischen dem Ablösen der einen und der Neubildung der nächsten Blase eine ausgeprägte Totzeit t_{tot} festgestellt. Die quantitativen Beziehungen zwischen Blasenbildungs- und Totzeit wurden, wie unter 4.4 beschrieben, in gesonderten Versuchen in wässerigen Lösungen videotechnisch erfaßt. Hierbei zeigte sich, daß – je nach Gasdurchsatzrate – Totzeiten bis zum mehr als Vierfachen der eigentlichen Blasenbildungszeit t_B auftraten.

Der Stoffübergang aus der Flüssigkeit in die Gasblase findet sowohl während der Bildung der Blase an der Kapillarenöffnung als auch während der Aufstiegsphase der Blase nach Ablösen von der Kapillare statt. Während der gesamten Lebensdauer einer Blase erfolgt

der Durchtritt von Iod nach dem hier betrachteten Modell durch eine laminare Grenzschicht an der Phasengrenze Flüssigkeit/Gas. Sowohl während des Wachstums als auch während des Aufsteigens wird neue Grenzfläche am oberen Scheitelpunkt der Blase gebildet. Es wird angenommen, daß für diesen Vorgang die Voraussetzungen des Filmerneuerungsmechanismus' nach HIGBIE vorliegen [15]. Danach gilt für den mittleren Stoffübergangskoeffizienten β an einer relativ zu einer ruhenden Flüssigkeit bewegten Blase

$$\beta = \sqrt{\frac{2D\overline{u}}{\pi r}}, \tag{6.1}$$

wobei D der Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase, $\overline{u}$ die Relativgeschwindigkeit des Blasenscheitels gegenüber der ruhenden Flüssigkeit und r der Radius der Blase ist. Diese Beziehung gilt für die Fälle, in denen keine weiteren Reaktionshemmungen – z.B. an der Phasengrenze Flüssigkeit/Gas – den Durchtritt des gelösten Stoffes durch die Phasengrenze beeinflussen. Auf den Einfluß derartiger Reaktionshemmungen, z.B. durch grenzflächenaktive Zusätze, wird weiter unten eingegangen.

Steighöhe mm	Versuchs-temperatur K	Hemmzusatz mit	Hemmzusatz ohne	k_v-Werte tr *)
5	278	x		808,98
	293	x		355,65
	313	x		124,22
10	278	x		587,10
	293	x		252,79
	313	x		81,75
	278		x	328,06
	293		x	165,23
	313		x	50,39
60	278		x	226,71
	293		x	101,18
	313		x	41,88

*) tr = mit wasserdampffreiem Stickstoff ermittelte Werte

Tabelle 6.1: **Experimentell mit wasserdampffreiem Stickstoff ermittelte Verteilungskoeffizienten k_v**

6.2 Der Stoffübergang in die an der Kapillarenöffnung wachsende Blase

Für die mathematische Behandlung des Stoffübergangs des Iods in die wachsende Blase während des Zeitraums, in dem sie sich noch nicht von der Kapillarenöffnung gelöst hat, wurden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

- Das Blasenvolumen v nimmt während der Blasenbildungzeit t_B, d.h. der Zeit vom Beginn der Bildung der Blase bis zu ihrem Abreißen von der Kapillare, linear mit der Blasenwachstumsgeschwindigkeit φ zu:

$$\varphi = \frac{dv}{dt} = \text{const.} \tag{6.2}$$

  Treten nach dem Abreißen der Blasen von der Kapillarenöffnung und dem Bildungsbeginn der nachfolgenden Blase Totzeiten t_{tot} auf, liefert eine einfache Stoffbilanz folgende Beziehung zwischen der Blasenwachstumsgeschwindigkeit φ und der mittleren integralen Gasdurchsatzrate φ':

$$\varphi = \frac{t_B + t_{tot}}{t_B} \cdot \varphi' = \left(1 + \frac{t_{tot}}{t_B}\right) \cdot \varphi' \tag{6.3}$$

  Hierbei bleiben sekundäre Effekte, wie z.B. Blasenteilung oder Oszillation der Blasenform beim Aufstieg, unberücksichtigt.

- Während der Totzeiten t_{tot} erfolgt gemäß der Theorie nach HIGBIE [15] wegen des Fehlens einer Relativgeschwindigkeit der Phasengrenze *k e i n* Iodübergang in die Gasphase. Das berechtigt zu der Annahme, daß zu Beginn des Wachstums der Blase die Iodkonzentration in der Gasphase gleich Null gesetzt werden kann.

- Die Anfangsgrenzfläche Gas/Flüssigkeit wird durch den Kapillarenquerschnitt gebildet. Zur Vereinfachung der mathematischen Behandlung wird diesem Querschnitt eine flächengleiche Kugeloberfläche am Anfang des Wachstums gleichgesetzt. Das dadurch festgelegte Anfangsvolumen v_o der Blase ist

$$v_0 = \frac{\pi \cdot d_0^3}{48}, \tag{6.4}$$

  wobei d_o der Kapillarendurchmesser ist.

- Das Blasenwachstum an der Kapillarenöffnung dauert so lange, bis das Abreißvolumen v_B erreicht ist, bei dem sich die Blase von der Kapillarenöffnung löst und in die Iodlösung aufsteigt.

Mit diesen Voraussetzungen und der weiteren Annahme, daß der Konzentrationsausgleich im Blaseninneren so schnell verläuft, daß stets mit einer homogenen Iodverteilung in der Gasphase gerechnet werden kann, ergibt sich

$$\frac{dn}{dt} = F(t) \cdot \beta(t) \cdot \left[c_g^0 - c_g(t)\right] \cdot k_v^\infty \tag{6.5}$$

Hierbei ist

n	Zahl der Mole I_2 in der Gasphase [mol]
$F(t)$	Oberfläche der Blase zur Zeit t [cm^2]
$\beta(t)$	Stoffübergangskoeffizient des Iods zur Zeit t in der wässerigen Phase je Flächeneinheit [$cm \cdot s^{-1}$]
c_g^0	Konzentration des Iods in der Gasphase im Gleichgewichtszustand mit der gesättigten Iodlösung [$mol \cdot l^{-1}$]
$c_g(t)$	aktuelle Iodkonzentration in der Blase [$mol \cdot l^{-1}$]
k_v^∞	Verteilungskoeffizient des Iods zwischen flüssiger und gasförmiger Phase: $k_v^\infty = c_{fl}/c_g$ im Gleichgewicht, wobei c_{fl} die Iodkonzentration in der Lösung ist.

Da

$$n = c_g(t) \cdot v(t) \,, \tag{6.6}$$

wird aus (6.5) unter Weglassen der expliziten Angabe der Zeitabhängigkeit von c_g und v

$$c_g \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dc_g}{dt} = F(t) \cdot \beta(t) \cdot (c_g^0 - c_g) \cdot k_v^\infty \tag{6.7}$$

Wegen Gleichung (6.2) wird hieraus

$$c_g \cdot \varphi + v \cdot \frac{dc_g}{dt} = F(t) \cdot \beta(t) \cdot (c_g^0 - c_g) \cdot k_v^\infty \tag{6.8}$$

Da v und F als Funktionen der Zeit angebbar sind, ist es nur noch notwendig, die mit Gleichung (6.1) gegebene Beziehung für den Koeffizienten $\beta(t)$ einzuführen, um eine gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung für c_g zu erhalten.

Die Geschwindigkeit $\overline{u}$, mit der der Durchmesser der Blase, die noch an der Kapillarenöffnung sitzt, in Scheitelrichtung wächst, ist gegeben durch

$$\overline{u} = 2 \cdot \frac{dr}{dt} \,, \tag{6.9}$$

wobei r der Radius der wachsenden Blase ist.
Es gelten folgende einfache Beziehungen:

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3 \tag{6.10}$$

bzw.

$$r = \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3} \tag{6.11}$$

sowie

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{3}\cdot\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\cdot v^{-2/3}\cdot\frac{dv}{dt}\,. \tag{6.12}$$

Durch das Einsetzen von (6.9), (6.11) und (6.12) in (6.1) ergibt sich

$$\beta = \sqrt{\frac{4D}{\pi}\cdot\frac{1}{3}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\cdot v^{-2/3}\cdot\frac{dv}{dt}\cdot\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3}\cdot v^{-1/3}} \tag{6.13}$$

und daraus

$$\beta = \sqrt{\frac{4D}{3\pi}\cdot\frac{1}{v}\cdot\frac{dv}{dt}}\,. \tag{6.14}$$

Die Oberfläche $F(t)$ der Blase zur Zeit t ist mit Radius und Volumen verknüpft durch

$$F(t) = 4\,\pi\,r^2 = 4\,\pi\left(\frac{3}{4\,\pi}\right)^{2/3}\cdot v^{2/3} = (4\,\pi)^{1/3}\cdot 3^{2/3}\cdot v^{2/3}\,, \tag{6.15}$$

und man erhält durch Einsetzen von (6.2), (6.14) und (6.15) in (6.8)

$$c_g\cdot\varphi + v\cdot\frac{dc_g}{dt} = (4\,\pi)^{1/3}\cdot 3^{2/3}\cdot v^{2/3}\cdot\left(\frac{4\,D}{3\,\pi}\right)^{1/2}\cdot v^{-1/2}\cdot\varphi^{1/2}\cdot\left(c_g^0 - c_g\right)\cdot k_v^\infty \tag{6.16}$$

beziehungsweise

$$\frac{dc_g}{dt} = \frac{4^{5/6}\cdot\pi^{-1/6}\cdot 3^{1/6}\cdot D^{1/2}\cdot v^{1/6}\cdot\varphi^{1/2}\cdot\left(c_g^0 - c_g\right)\cdot k_v^\infty - c_g\cdot\varphi}{v}\,. \tag{6.17}$$

Mit (6.2) ergibt die Substitution

$$dt = \frac{1}{\varphi}\cdot dv \tag{6.18}$$

in (6.17)

$$\frac{dc_g}{dv} = \frac{4\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \cdot D^{1/2} \cdot \left(c_g^0 - c_g\right) \cdot k_v^\infty \cdot \varphi^{-1/2} \cdot v^{1/6} - c_g}{v} . \tag{6.19}$$

Führt man folgende Normierungen ein:

$$\frac{c_g}{c_g^0} = \zeta \qquad \text{den Sättigungsgrad der Blasen} \tag{6.20}$$

sowie

$$\frac{v}{v_B} = \psi \qquad \text{das relative Blasenvolumen, bezogen auf das Abreißvolumen } v_B \tag{6.21}$$

und die dimensionslose Konstante κ als Generalisierten Stoffübergangskoeffizienten, der ein Maß für den Anteil des Iods an der in die Blase übergegangenen Stoffmenge ist

$$\kappa = 4\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \cdot D^{1/2} \cdot \varphi^{-1/2} \cdot k_v^\infty \cdot v_B^{1/6} = 4\left(\frac{D \cdot r_B}{\varphi}\right)^{1/2} \cdot k_v^\infty , \tag{6.22}$$

so erhält man schließlich

$$\frac{d\zeta}{d\psi} = \frac{\kappa \cdot (1-\zeta) \cdot \psi^{1/6} - \zeta}{\psi} . \tag{6.23}$$

Lediglich zur Vereinfachung der Integration von (6.23) wird eingeführt

$$1 - \zeta = \eta \tag{6.24}$$

und damit wird

$$\boxed{\frac{d\eta}{d\psi} = \frac{1 - \eta - \kappa \cdot \eta \cdot \psi^{1/6}}{\psi} = \frac{1 - \eta \cdot \left(1 + \kappa \cdot \psi^{1/6}\right)}{\psi} .} \tag{6.25}$$

Für $t = 0$ ergibt sich mit der oben gemachten Annahme, daß in dem durch Gleichung (6.4) bestimmten „Anfangsvolumen" v_0 die Iodkonzentration $c_g = 0$ vorliegt, folgendes für $\psi_0 = \frac{v_0}{v_B}$:

$$\zeta_0 = 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \eta_0 = 1 . \tag{6.26}$$

Für

$$\psi = 1 \qquad \text{und} \qquad \zeta = \zeta_B = 1 - \eta_B \tag{6.27}$$

erhält man die Sättigung ζ_B bzw. die Restuntersättigung η_B der Blase im Momemt des Abreißens.

Gleichung (6.25) wurde mit den in den Gleichungen (6.26) sowie (6.27) aufgeführten Anfangs- und Randbedingungen numerisch gelöst. Den beim Abreißen der Blase, d.h. beim Erreichen von v_B resultierenden Sättigungsgrad ζ_B in Abhängigkeit von der mit Gleichung (6.22) definierten Konstanten κ zeigt die folgende Abb. 6.1.

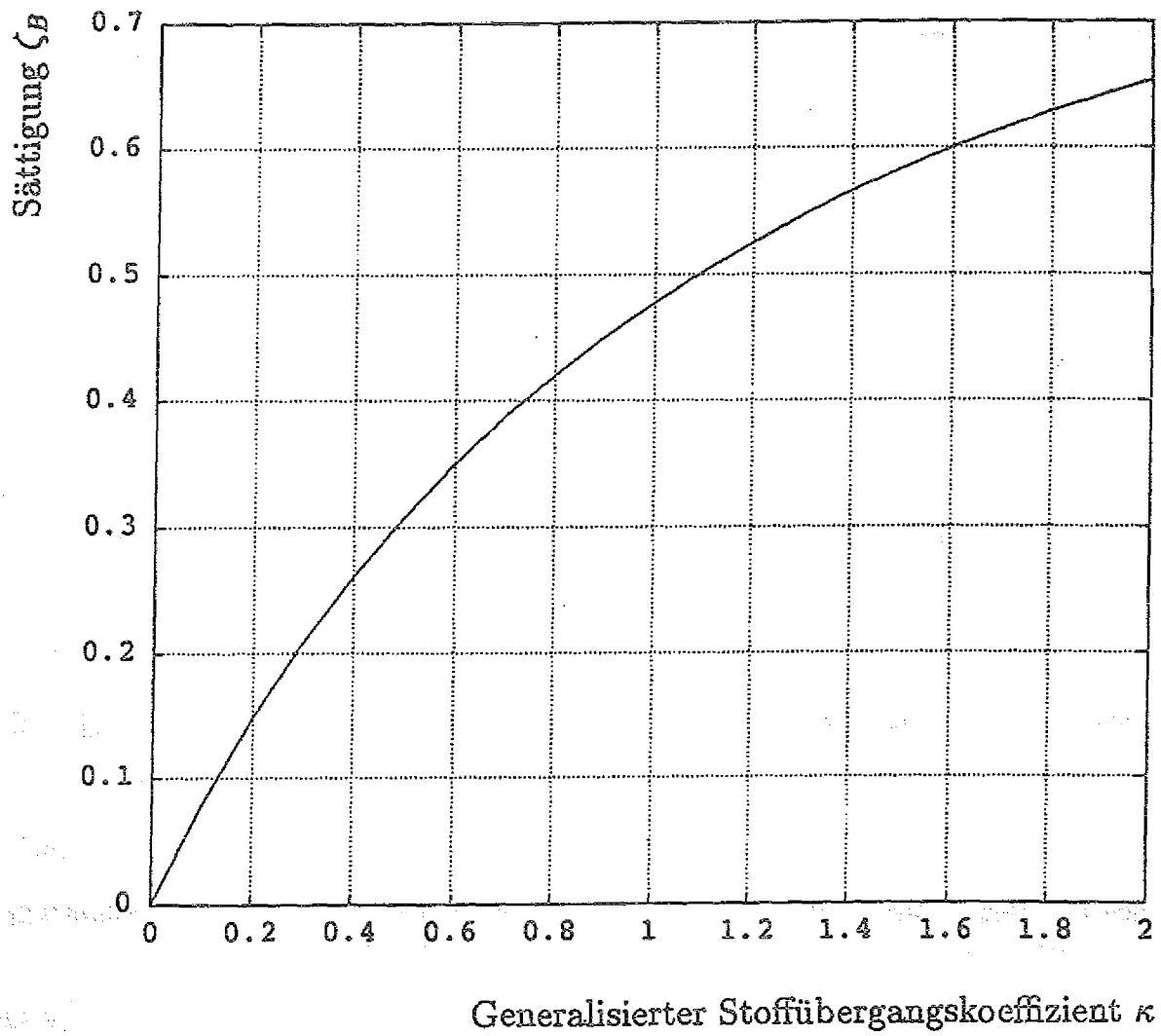


Abbildung 6.1: Sättigungsgrad ζ_B der Gasblasen an Iod beim Abreißen als Funktion des Generalisierten Stoffübergangskoeffizienten κ

6.3 Der Stoffübergang während der Aufstiegsphase der Blase

Die mathematische Behandlung des Iodübergangs während dieses Reaktionsabschnitts ist im Vergleich zu der im vorigen Abschnitt merklich einfacher, da zumindest im Bereich der hier experimentell erfaßten Steighöhen der Blasen das Blasenvolumen als konstant angesehen werden kann. Wegen der Behandlung der Fälle großer Blasensteighöhen bei hohen Dichten der umgebenden Flüssigkeit, wie sie z.B. beim Spülgasverfahren in der Stahlmetallurgie auftritt, vgl. z.B. [22], [26], [27], [28], [29], [37], [38], [41], [47], [54], [55], [56], [57], [58], [59].

Bei konstanter Blasengröße ist die Aufstiegsgeschwindigkeit u_A der Blasen praktisch ebenfalls konstant. In diesem Reaktionsabschnitt sind die Größen F und β in Gleichung (6.5) zeitunabhängig. Damit ist

$$n = c_g \cdot v_B \,, \tag{6.28}$$

und es folgt aus Gleichung (6.7) mit $\frac{dv}{dt} = 0$

$$\frac{dc_g}{dt} = \frac{F_B \cdot \beta_A}{v_B} \cdot \left(c_g^0 - c_g\right) \cdot k_v^\infty \tag{6.29}$$

bzw. mit (6.20)

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{F_B \cdot \beta_A \cdot k_v^\infty}{v_B} \cdot (1 - \zeta) \tag{6.30}$$

Hierbei ist β_A bestimmt durch Gleichung (6.1) mit $\overline{u} = u_A$, der Aufstiegsgeschwindigkeit der Blase. Die Integration von (6.30) liefert

$$\ln(1 - \zeta) = -\frac{F_B \cdot \beta_A \cdot k_v^\infty}{v_B} \cdot t + \text{const.} \tag{6.31}$$

Die Konstante wird dadurch festgelegt, daß zur Zeit t_B, also beim Abreißen der Blase, der durch die Integration von Gleichung (6.25) ermittelte Sättigungsgrad ζ_B erreicht ist:

$$\ln \frac{1 - \zeta}{1 - \zeta_B} = -\frac{F_B \cdot \beta_A \cdot k_v^\infty}{v_B} \cdot (t - t_B) \tag{6.32}$$

Wegen der weiter oben gemachten Annahme zeitlinearer Volumenzunahme der Blase während der Wachstumsphase erhält man unter Verwendung von (6.2)

$$\varphi = \frac{v_B}{t_B} \tag{6.33}$$

schließlich

$$\boxed{\ln \frac{1 - \zeta}{1 - \zeta_B} = -\frac{F_B \cdot \beta_A \cdot k_v^\infty}{\varphi} \cdot \left(\frac{t}{t_B} - 1\right)} \tag{6.34}$$

6.4 Der Stoffübergang bei Blasenwachstum und -aufstieg mit Reaktionshemmung des Übertritts des gelösten Stoffes in die Gasphase

In vielen Fällen wird beim Phasenübergang gelöster Stoffe neben den vorstehend behandelten Diffusionsvorgängen auch eine merkliche Hemmung der eigentlichen Durchtrittsreaktion durch die Phasengrenze beobachtet. Diese besonders bei elektrochemischen Reaktionen intensiv untersuchten Vorgänge werden auch beim Phasenübergang Flüssigkeit/Gas beobachtet. Für reine Phasen wird ihr Einfluß im sogenannten Kondensations– bzw. Verdampfungskoeffizienten α berücksichtigt. Übersichten hierzu, wie z.B. von HÖLZEL, KNACKE und PARTHEY [17] sowie von HIRTH und POUND [16], zeigen, daß ein völlig ungehemmter Phasenübergang, d.h. $\alpha = 1$, nur bei sehr reinen Stoffen erreicht wird. So vermögen z.B. bereits geringe Mengen kapillaraktiver Substanzen den Kondensationskoeffizienten oft um Größenordnungen zu erniedrigen. Technisch wird das etwa in der Weise genutzt, daß Verdunstungsverluste in Wasserreservoiren durch Einbringen verhältnismäßig geringer Mengen eines derartigen Stoffes erheblich herabgesetzt werden können [30], [45], [49]. Über ähnliche Einflüsse auf die Durchtrittsgeschwindigkeit gelöster Stoffe liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor (vgl. z.B. BLANK und ROUGHTON [3] für den Übergang von CO_2 aus wässerigen Lösungen in die Gasphase beim Aufbringen monomolekularer Schichten von Hexadekanol, Octadekanol und ähnlichen Stoffen).

Bei den hier durchgeführten Versuchen zum Iodübergang wurden ähnliche Zusätze zur Ausbildung kapillaraktiver Adsorptionsschichten benutzt, um ihren Einfluß auf die Geschwindigkeit des Phasenübergangs des molekularen Iods zu beobachten (vgl. Abschnitt 2.4). Im folgenden wird hierzu ein einfaches Modell entwickelt mit der Annahme einer Reaktion erster Ordnung für den gehemmten Phasenübertritt, gekoppelt mit dem in den Abschnitten 6.2 und 6.3 behandelten diffusionsbestimmten Übergang.

Hierzu wird Gleichung (6.5) in einen diffusions- und einen reaktionsbestimmten Teilschritt zerlegt entsprechend der allgemeinen Gleichung nach BERTHOUD:

$$\frac{dn}{dt} = F(t) \cdot \beta(t) \cdot (c_g^0 - c) \cdot k_v^\infty \quad \text{Diffusion} \tag{6.35}$$

und

$$\frac{dn}{dt} = F(t) \cdot \lambda \cdot (c - c_g) \cdot k_v^\infty \qquad \text{Reaktion,} \tag{6.36}$$

wobei λ die Geschwindigkeitskonstante des gehemmten Phasenübertritts ist.

Hieraus kann die unbekannte Konzentration c an der Flüssigkeitsgrenze durch Gleichsetzen beider Argumente von dn/dt eliminiert werden, und damit ergibt sich

$$c = \frac{\beta(t) \cdot c_g^0 + \lambda \cdot c_g}{\beta(t) + \lambda} \tag{6.37}$$

Mit dem zu Gleichung (6.7) analogen Ansatz wird

$$c_g \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dc_g}{dt} = F(t) \cdot \beta(t) \cdot \left[c_g^0 - \frac{\beta(t) \cdot c_g^0 + \lambda \cdot c_g}{\beta(t) + \lambda}\right] \cdot k_v^\infty \tag{6.38}$$

$$= \frac{F(t) \cdot \beta(t)}{1 + \frac{\beta(t)}{\lambda}} \cdot (c_g^0 - c_g) \cdot k_v^\infty \tag{6.39}$$

Mit (6.20) bis (6.22) erhält man schließlich

$$\frac{d\zeta}{d\psi} = \frac{\frac{\kappa}{1 + \frac{\beta}{\lambda}} \cdot \psi^{1/6} \cdot (1 - \zeta) - \zeta}{\psi} \tag{6.40}$$

Hierbei ist der Stoffübergangskoeffizient β nach Gleichung (6.14) vom erreichten Blasenvolumen abhängig. Führt man β_B als den Stoffübergangskoeffizienten ein, der zum Zeitpunkt des Abreißens der Blase vorliegt, so erhält man

$$\beta = \beta_B \cdot \psi^{-1/2} \tag{6.41}$$

Damit wird Gleichung (6.40) zu

$$\frac{d\zeta}{d\psi} = \frac{\frac{\kappa \cdot \psi^{1/6}}{1 + \frac{\beta_B}{\lambda} \cdot \psi^{-1/2}} \cdot (1 - \zeta) - \zeta}{\psi} \tag{6.42}$$

Für den Fall ungehemmten Phasenübergangs, d.h. $\lambda \Rightarrow \infty$, geht (6.42) in (6.23) über, d.h. die Iodübergangsgeschwindigkeit ist nur von den Diffusionsvorgängen in der flüssigen Randschicht bestimmt. Führt man als weitere Konstante ein

$$\mu \equiv \frac{\beta_B}{\lambda \cdot \kappa}, \tag{6.43}$$

so erhält man schließlich

$$\boxed{\frac{d\zeta}{d\psi} = \frac{\frac{\kappa \cdot \psi^{1/6}}{1 + \kappa \cdot \mu \cdot \psi^{-1/2}} \cdot (1 - \zeta) - \zeta}{\psi} = \frac{\frac{\kappa \cdot \psi^{2/3}}{\psi^{1/2} + \kappa \cdot \mu} \cdot (1 - \zeta) - \zeta}{\psi}} \tag{6.44}$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichung für verschiedene Werte von μ als Parameter wurden mit dem numerischen Verfahren nach RUNGE-KUTTA errechnet und sind in Bild 6.3 dargestellt. Hierbei entspricht $\mu = 0$ dem vorher behandelten Fall des ungehemmten Phasenübergangs.

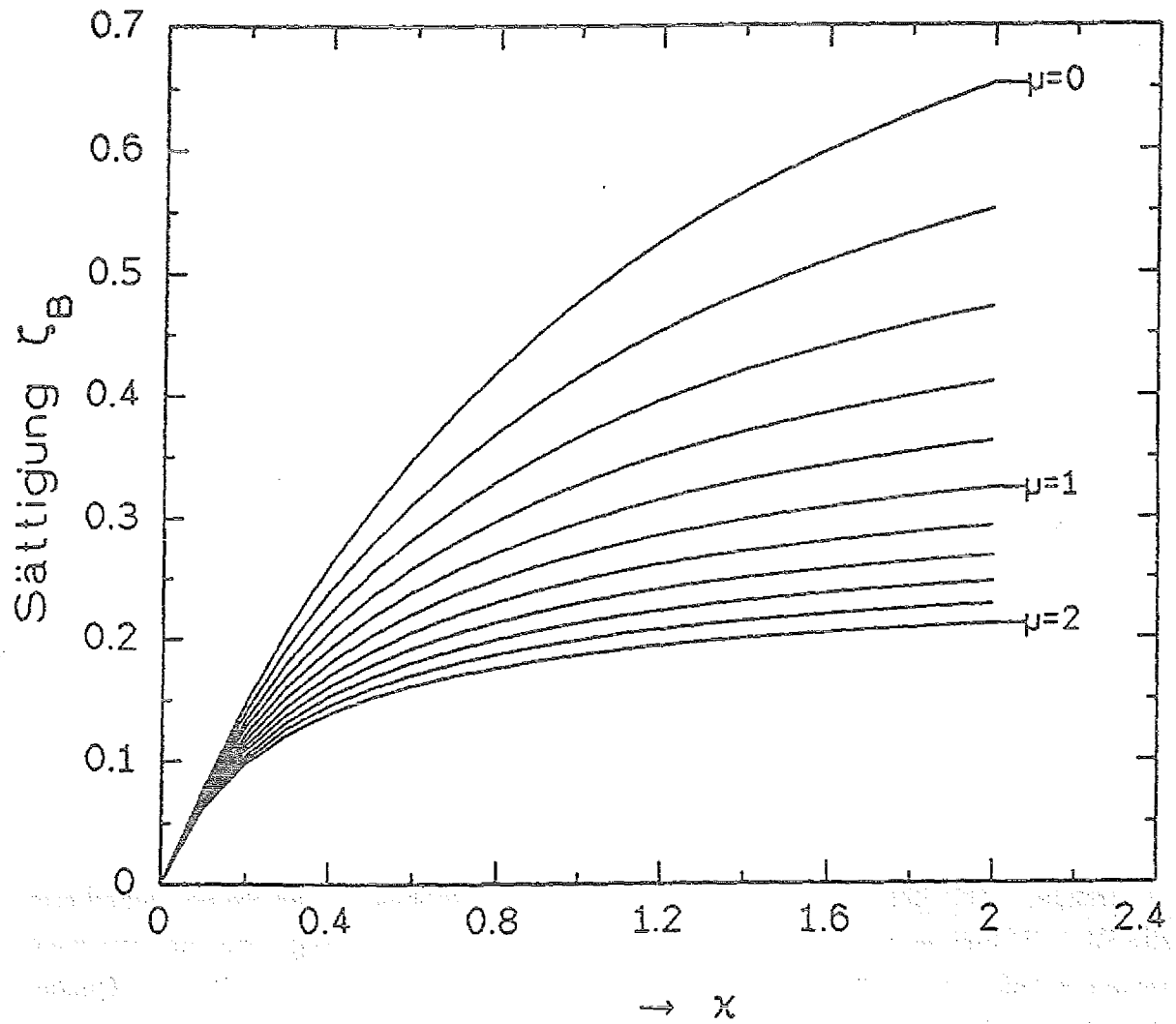


Abbildung 6.2: Sättigungsgrad der Gasblasen an I_2 als Funktion von κ und μ

Der verhältnismäßig komplizierte Ausdruck der Differentialgleichung (6.44), verglichen mit dem recht übersichtlichen Verlauf der Kurven für die Blasensättigung ζ_B am Ende des jeweiligen Blasenbildungsabschnitts für verschiedene Werte des Parameters μ und in Abhängigkeit vom Generalisierten Stoffübergangskoeffizienten κ legt es nahe, eine empirische Näherungslösung zu suchen. Hier soll zunächst der Fall des Iodübergangs ohne Hemmung, d.h. für $\mu = 0$, behandelt werden. Eine recht gute Übereinstimmung konnte mit einem einfachen

Ansatz analog einer LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme gefunden werden, nämlich

$$\zeta_B = \frac{a \cdot \kappa}{1 + b \cdot \kappa} \tag{6.45}$$

Dabei ergeben sich für die empirischen Konstanten a und b folgende Werte:

$$a = 0{,}89097$$
$$b = 0{,}86317$$

Es ist leicht zu erkennen, daß hierbei nur eine Anpassung in einem beschränkten Bereich der Variablen κ erreicht werden kann, da für $\kappa \Rightarrow \infty$ sich auf jeden Fall $\zeta_B = 1$ ergeben sollte, was aus (6.45) nur angenähert erfolgt.

Eine im Rahmen der erreichbaren Versuchsgenauigkeit ausreichende Erweiterung der Beziehung (6.45) für Werte $\mu > 0$ wird durch

$$\zeta_B(\kappa, \mu) = \frac{a \cdot \kappa}{1 + [c \cdot \mu \cdot (1 + d \cdot \mu) + b] \cdot \kappa} \tag{6.46}$$

geliefert. Eine Anpassung an die Werte, die sich direkt aus der Integration der Differentialgleichung (6.44) ergeben, liefert für die beiden weiteren Konstanten c und d

$$c = 1{,}640$$
$$d = -0{,}095$$

Zwischen den mit dieser Näherungsformel errechneten und den tatsächlichen Ergebnissen aus Gleichung (6.44) ergibt sich eine recht befriedigende Übereinstimmung.

Für β_B ergibt sich nach den Zahlenwerten von Anhang I für 20 °C ein Betrag von

$$6{,}52 \cdot 10^{-3} \text{ bzw. } 8{,}63 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

je nachdem, ob für den Diffusionskoeffizienten für molekulares Iod der experimentell ermittelte Wert D eingesetzt wurde oder der Wert $\overline{D}$, der durch lineare Regression der gemessenen Werte des Diffusionskoeffizienten (vgl. Tab. 5.1) nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurde unter Zugrundelegung einer exponentiellen Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur nach der Gleichung $lg\overline{D} = \mathcal{A} + \mathcal{B}(1/T)$. Die Anpassung liefert daraus folgende Werte für die Konstanten: $\mathcal{A}$ = 14,2411 und $\mathcal{B}$ = -4064.77. Die zugehörigen Zahlenwerte für $\overline{D}$ sind den Anhängen F bzw. H zu entnehmen.

Während der Aufstiegsphase bleiben β und λ konstant, so daß in diesem Teilabschnitt für den Gesamt-Stoffübergangskoeffizienten β_{total} gilt (vgl. [46])

$$\frac{1}{\beta_{total}} = \frac{1}{\beta_A} + \frac{1}{\lambda} \tag{6.47}$$

Hieraus ergibt sich mit den beiden Werten von β_A aus Anhang I und mit $\lambda = 1,2 \cdot 10^{-2}$ cm·s^{-1} für 20 °C

$$\beta_{total} = 8,04 \text{ bzw. } 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Der letztgenannte Wert entspricht Ergebnissen, die von BLANK und ROUGHTON [3] bei Hemmung des Durchtritts von CO_2 durch Hexa- bzw. Oktadekanol gefunden wurden. Diese Werte gestatten mit Gleichung (6.34), den Sättigungsgrad ζ_h am Ende der Aufstiegsphase zu ermitteln. Aus (6.34) wird mit

$$t = t_B + t_A \tag{6.48}$$

und Auflösen nach ζ_h

$$\boxed{\zeta_h = 1 - (1 - \zeta_B) \cdot e^{-\frac{F_B \cdot \beta_{total} \cdot k_v^{\infty}}{\varphi} \cdot \frac{t_A}{t_B}}} \tag{6.49}$$

Daraus ergibt sich der Sättigungsgrad einer Gasblase z.B. für Steighöhe h = 5 mm bei 20 °C mit den gemachten Annahmen zu

$$\zeta_5(20\ °\text{C}) = 0,300 \quad \text{bzw.} \quad 0,334 \quad .$$

6.5 Versuche mit wasserdampfgesättigtem Desorptionsgas

Bereits am Anfang dieser Arbeit war darauf hingewiesen worden, daß untersucht werden sollte, ob eine Beeinflussung des Iodübergangs aus der Lösung in die Gasphase durch den Wasserdampfgehalt des Desorptionsgases erfolgt. Nach den in Kapitel 2 beschriebenen Ergebnissen nahmen wasserdampfgesättigte Blasen Iod schneller auf als wasserdampffreie. Alle im Verlauf dieser Arbeit ermittelten Verteilungskoeffizienten, also auch die mit wasserdampfgesättigtem Stickstoff bestimmten k_v-Werte, wurden bereits in Tabelle 2.3 wiedergegeben.

Hier nun werden diese Werte zur besseren Übersicht in einer lg k_v-gegen-$1/T$-Grafik dargestellt (s. Abb. 6.4). Darin zeigt sich, daß die für die Steighöhe 60 mm erhaltenen Werte auf einer Geraden liegen, die sehr nahe und parallel zu der Geraden verläuft, die sich aus den thermodynamisch berechneten k_v-Werten für vollständige Sättigung an Iod ergibt (Näheres zu dieser Berechnung vgl. Abschnitt 2.6). Die k_v-Werte für die Blasensteighöhen 5 und 10 mm mit trockenem bzw. wasserdampfgesättigtem Stickstoff liegen erwartungsgemäß im Bereich der Iod–Untersättigung. Sie weisen eine geringfügig größere Steilheit in der Temperaturabhängigkeit auf als die Gleichgewichtsgerade. Die für trockenes Gas erhaltenen Geraden sind – bezogen auf dieselbe Steighöhe – im Verhältnis zu den Geraden für wasserdampfgesättigtes Gas zu größeren k_v-Werten hin verschoben, wobei diese Verschiebung bei den Versuchen mit Hemmsubstanz – wie angestrebt – wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei denen ohne diesen Zusatz. In der letzten Spalte der Tabelle 2.6 ist die Größe dieser Verschiebung in Prozenten angegeben. Bei den geringen – umgekehrt gerichteten – prozentualen Abweichungen unter 60 mm Steighöhe, die theoretisch nicht auftreten dürften, handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Ablese- bzw. Rundungsfehler. Nach den gefundenen Unterschieden in den k_v-Werten nimmt also – wie gesagt – wasserdampfgesättigtes Gas das Iod schneller auf als wasserdampffreies.

Die Erklärung für dieses Ergebnis ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Zum einen sind die Gasblasen bei den Steighöhen 5 und 10 mm nach den experimentell gefundenen Verteilungskoeffizienten generell an Iod untersättigt (s. Abb. 6.4). Zum anderen ergibt sich aus der Bestimmung der Blasenvolumina (vgl. Kapitel 4, Abb. 4.5), daß die nassen Blasen zum Stoffübergang eine größere Oberfläche zur Verfügung stellen, und das auch noch über eine längere Zeit, als es die trockenen Blasen tun. Unter diesen Umständen geht der Iodübergang in die nassen Blasen natürlich um einiges schneller vor sich.

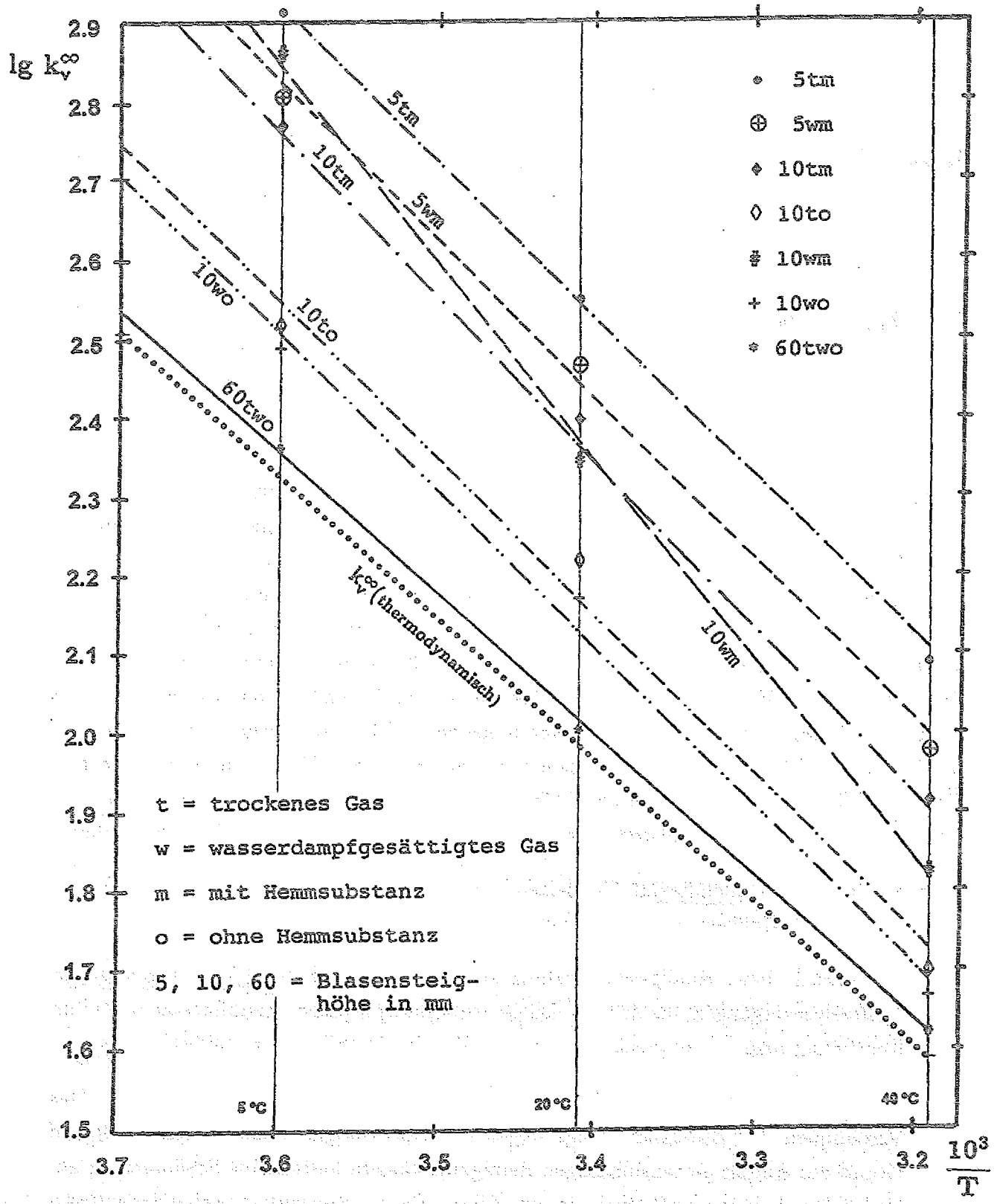


Abbildung 6.3: Grafische Darstellung aller im Rahmen dieser Arbeit unter den verschiedenen Versuchsbedingungen ermittelten Verteilungskoeffizienten

Kapitel 7

Technische Anwendung

7.1 Allgemeines

Wenn in Abfall-Lösungen oder in Abwässern aus dem Betrieb kerntechnischer Anlagen bzw. aus der nuklearmedizinischen Anwendung radioaktives Iod enthalten ist, so liegt es normalerweise als Iodid I^- gelöst vor. In dieser Form läßt es sich bei entsprechender Prozeßführung durch Abdestillieren des weitaus größten Teiles des als Lösemittel dienenden Wassers der betreffenden Lösungen in das Konzentrat des Verdampfungsprozesses überführen, das dann direkt durch Verrühren mit Zement verfestigt werden könnte. Diese Direktverfestigung wird jedoch wegen Unwirtschaftlichkeit, wegen der Gefahr der Korrosion des als dichte Umhüllung dienenden Stahlfasses von innen her und besonders wegen der schwer kontrollierbaren Gefahr gasbildender Reaktionen im Faß nach Möglichkeit vermieden. Ursachen dieser Gasbildung, die bis zu einem Aufblähen der betroffenen Abfallfässer führen kann, sind verschiedene Vorgänge, die entweder einzeln oder beliebig nebeneinander ablaufen können:

- methan- bzw. kohlendioxidbildende aerobe und/oder anaerobe bakteriologische Zersetzung der im Konzentrat vorhandenen organischen Stoffe,
- Wasserstoff- bzw. Knallgasentwicklung aus vorhandener Feuchtigkeit aufgrund von Elektrolysevorgängen, die durch Lokalelementbildung zwischen Metallbestandteilen im Konzentrat oder mit ungeschützten Stellen der Faß-Metallwand ausgelöst werden,
- Säurekorrosion ungeschützten Faßmetalls bei ungenügend vermischtem Faßinhalt. Das Verdampfen der Abwässer erfolgt wegen der Notwendigkeit, das üblicherweise auf Grund des Anteils an tensidhaltigen Reinigungswässern auftretende Schäumen zu unterdrücken, bei einem pH-Wert, der um 3 liegt. Der im Konzentrat vorhandene Säureanteil muß beim Verfestigen mit Zement durch dessen Alkalität neutralisiert werden, was nur bei sehr guter Durchmischung quantitativ geschehen kann. Bei ungenügender

Vermischung können Säurenester übrigbleiben, die bei ungünstiger Lokalisierung im Falle einer Beschädigung der Faßinnenbeschichtung den freiliegenden Stahl der Faßwandung chemisch korrodieren,

- Wasserstoff- oder Knallgasbildung bei sehr hohen Aktivitäten durch Radiolyse vorhandener Feuchtigkeit und anderer bei radiolytischer Zersetzung gasbildender Substanzen.

Die eleganteste Weise, Abwässer zu entsorgen, die radioaktive Iodisotope enthalten, ist zweifellos das Abklingenlassen, sofern es sich bei dem Iod um ^{123}I, ^{131}I oder allenfalls noch um ^{125}I handelt, den nuklearmedizinisch meistgenutzten und deshalb auch am häufigsten als radioaktiver Abfall außerhalb der Kerntechnik auftretenden Iodisotopen (auf Iodisotope, die im Bereich der Kernenergiegewinnung bzw. der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen auftreten, wird im nächsten Abschnitt eingegangen). Dieser Weg steht allerdings nur bei ausreichender Abkling–Lagerkapazität für die Abwässer entweder beim Verursacher oder beim Verarbeiter zur Verfügung, denn es muß mit Abklingzeiten gerechnet werden, die oft bis zum Zehnfachen der jeweiligen Halbwertszeit von 13 Stunden bei ^{123}I, von 8,05 Tagen bei ^{131}I und von 57,4 Tagen bei ^{125}I reichen.

Der moderne Weg, radioiod-freie radioaktive Abwässer aufzuarbeiten, führt in der Bundesrepublik zur Zeit deshalb vom Trocknen des Verdampferkonzentrats – z.B. auf einem Walzentrockner – über das Entfernen *aller* Feuchtigkeit und *aller* organischen Beimengungen aus dem Trockenrückstand durch Hochtemperaturbehandlung (etwa durch Beimischen zum Verbrennungsgut einer Anlage zum Veraschen brennbarer radioaktiver Abfälle) zur Hochdruckverpressung, um das endzulagernde Abfall-Volumen so gering wie möglich zu halten. Die dabei entstandenen Pellets werden in Endlager-Container verpackt, die zu dem Zeitpunkt, zu dem diese Arbeit beendet wurde (Mitte 1994), mangels eines allgemein verfügbaren zentralen Zwischenlagers, geschweige denn eines Endlagers, noch dezentral bei den Kernkraftwerken, den Konditionierern bzw. beschränkt im Lager Morsleben (Endlager für radioaktive Abfälle der ehemaligen DDR) oder im Bereich des als zukünftiges Endlager vorgesehenen Salzstocks Gorleben zur Zwischenlagerung gestapelt wurden.

Wie bereits in Kapitel 1 geschildert, wird im Forschungszentrum Jülich der Verdampfungsprozeß wegen des Tensidgehalts der radioaktiven Abwässer zum Unterdrücken der Schaumbildung bei niedrigen pH-Werten durchgeführt. Voraussetzung für das Destillieren radioiodhaltiger Abwässer und das Trocknen der daraus entstehenden Verdampfer-Konzentrate wäre jedoch das konsequente Einhalten eines alkalischen Betriebszustandes, da sich im sauren Bereich beim Vorhandensein von Luftsauerstoff aus dem Iodid elementares – und

damit flüchtiges – Iod bildet nach der Gleichung

$$2I^- + O_2 + 4H^+ = I_2 + 2H_2O \quad . \tag{7.1}$$

Selbst im neutralen Medium bildet sich die ebenfalls flüchtige unteriodige Säure auf Grund der Hydrolysereaktion

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HIO + I^- + H^+ \quad . \tag{7.2}$$

Beide Spezies würden mit dem Wasserdampf übergetrieben und fänden sich im Verdampferdestillat wieder. Sie müßten daraus wiederum durch Abklingenlassen bzw. durch Überführen in Iodid und erneutes Verdampfen (dann aber im alkalischen Bereich) entfernt werden.

Unter den genannten betriebstechnischen Bedingungen ist das Destillationsverfahren daher *nicht* die verfahrenstechnische Methode, mit der sich radioiod-haltige Abwässer mit befriedigender Effektivität aufarbeiten lassen. Erst zusammen mit dem im Verlauf dieser Arbeit entwickelten und eingesetzten Verfahren der Desorption molekular vorliegenden Iods durch Spülen der iodhaltigen Lösung mit einem Inertgas vor dem Destillieren wird das Verdampfungsverfahren universell einsetzbar.

7.2 Desorption als Dekontaminationsverfahren für radioiod-haltige Abwässer

Bei einer Gasspülung der aufzuarbeitenden iodhaltigen Lösungen kann nach den Ergebnissen dieser Arbeit davon ausgegangen werden, daß auch bei geringen Steighöhen der Gasblasen, die nur wenige Zentimeter zu betragen brauchen, das Verteilungsgleichgewicht vollständig erreicht wird, wobei für diese praktische Anwendung die in dieser Arbeit festgestellte unterschiedliche Iodaufnahmegeschwindigkeit von trockenem und wasserdampfgesättigtem Gas irrelevant ist. Damit wird eine einfache Bestimmung der notwendigen Spülzeiten, der vernünftigerweise zu wählenden Gasdurchsatzraten sowie der sich daraus ergebenden aufzuwendenden Spülgasmengen ermöglicht.

7.2.1 Geschwindigkeit der Iodabreicherung

Die je Volumeneinheit des Spülgases (hier als Beispiel Stickstoff N_2) mitgeführte Iodmenge ist gegeben durch die Iodkonzentration im Spülgas, d.h., die der Lösung entzogene Iodmenge ist in differentieller Schreibweise

$$dn_{I_2} = -c_g(I_2) \cdot dv_g(N_2) \tag{7.3}$$

Für die Iodkonzentration in der Gasphase, $c_g(I_2)$, kann wegen des sich einstellenden Verteilungsgleichgewichts die Iodkonzentration in der Lösung, $c_{fl}(I_2)$, eingeführt werden. Dann wird mit (2.1)

$$dn_{I_2} = -\frac{c_{fl}(I_2)}{k_v^\infty} \cdot dv_g(N_2) \tag{7.4}$$

Wird auch hier von der Annahme eines zeitlich konstanten Spülgasstromes ausgegangen, so liefert $\varphi' = \dfrac{dv_g(N_2)}{dt}$

$$dn_{I_2} = -\frac{c_{fl}(I_2)}{k_v^\infty} \cdot \varphi' dt \tag{7.5}$$

Der Gesamt-Iodgehalt der Lösung mit dem Volumen v_{li} ist

$$n_{I_2} = c_{fl}(I_2) \cdot v_{li} \qquad \text{bzw.} \qquad dn_{I_2} = v_{li} \cdot dc_{fl}(I_2) \tag{7.6}$$

Hierbei wird zunächst angenommen, daß sich das Lösungsvolumen während der Spülzeit, beispielsweise durch Verdampfen bzw. Mitaustragen des Lösemittels H_2O, nicht merklich ändert, d.h. v_{li} = const. (auf die realen Gegebenheiten wird weiter unten eingegangen). Damit ergibt sich nach Einsetzen von (7.6) in (7.3)

$$dc_{fl}(I_2) = -\frac{c_{fl}(I_2)}{v_{li} \cdot k_v^\infty} \cdot \varphi' dt \tag{7.7}$$

Die Integration dieser Gleichung liefert

$$\ln c_{fl}(\mathrm{I_2}) = -\frac{\varphi'}{v_{li} \cdot k_v^\infty} \cdot t + \text{const.} \tag{7.8}$$

Mit der Anfangskonzentration $c_{fl}^0(\mathrm{I_2})$ ergibt sich schließlich

$$\ln \frac{c_{fl}(\mathrm{I_2})}{c_{fl}^0(\mathrm{I_2})} = -\frac{\varphi'}{v_{li} \cdot k_v^\infty} \cdot t \tag{7.9}$$

Die Abnahme der Iodkonzentration folgt also erwartungsgemäß einer Reaktion erster Ordnung. Hieraus ergibt sich eine Halbwertszeit $t_{1/2}$, d.h. die Spülzeit, nach der die Ausgangs–Iodkonzentration auf die Hälfte zurückgegangen ist, von

$$t_{1/2} = \frac{v_{li} \cdot k_v^\infty}{\varphi'} \cdot \ln 2 \tag{7.10}$$

Diese Gleichung führt zu dem – erwarteten – Ergebnis, daß der erreichte Dekontaminationserfolg vom Verhältnis des vorliegenden Iodlösungsvolumens zur Spülgas-Durchsatzrate, aber auch vom Verteilungskoeffizienten k_v^∞ abhängt. Wie bereits im Abschnitt 2.6 ausgeführt wurde, weist k_v^∞ eine negative exponentielle Temperaturabhängigkeit auf. Es ist also zu erwarten, daß die aufzuwendende Spülzeit unter sonst konstant bleibenden Bedingungen mit steigender Temperatur zurückgeht. Es muß allerdings, wie im folgenden noch ausgeführt wird, bei höheren Temperaturen der Anteil des mitausgetragenen Lösemittels, hier also des Wassers, berücksichtigt werden.

Zur Orientierung soll daher der Fall einer Lösung mit einem Volumen von 10 Litern und einer Temperatur von 20 °C bei einer Spülgasrate von 5 Litern je Sekunde betrachtet werden. Mit $k_v^\infty(20\ ^\circ\mathrm{C}) = 101$ wird mit den vorgenannten Werten $t_{1/2} = \frac{10 \cdot 101 \cdot \ln 2}{5} = 140$ s, was bedeutet, daß in technisch vertretbaren Zeiten eine erhebliche Dekontaminationswirkung erzielt werden kann.

Abschließend soll noch die unter den angenommenen Bedingungen mitausgetragene Wassermenge abgeschätzt werden. Bei 20 °C beträgt der Wasserdampfgehalt gesättigter Luft $q_{H_2O}^{Luft}(20\ ^\circ\mathrm{C}) = 17{,}3\ \mathrm{mg} \cdot \mathrm{l}^{-1}$. Bei dem oben angenommenen Beispiel ist das während einer Halbwertszeit durchgetretene Spülgasvolumen 700 Liter und damit der Verlust der zu dekontaminierenden Lösung an Wasser etwas mehr als 12 Gramm oder, bezogen auf die vorgegebene Flüssigkeitsmenge von 10 kg, rund 1 ‰. Dieser geringe Verlust hat in bezug auf das Desorptionsergebnis keinerlei Relevanz. – Aus dem Spülgas muß das Iod von einer alkalischen Lösung geringen Volumens absorbiert werden, die dann bei ^{123}I, ^{125}I bzw. ^{131}I zum Abklingen eingelagert, bei ^{129}I wegen seiner langen Halbwertszeit von $1{,}6 \cdot 10^7$ Jahren endlagerfähig konditioniert werden muß.

7.2.2 Absorption und Desorption von Iod: Anwendung bei einem Reaktor-Kernschmelzunfall

Im letzten Absatz des vorigen Abschnitts wurde die Absorption von molekularem Iod aus einer Gas- in eine flüssige Phase angesprochen. Dieser Vorgang, der das Gegenstück zur Desorption darstellt, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden; er soll jedoch hier erwähnt werden, weil er, wie im Abschnitt 7.1 am Beispiel der Verdampfung radioaktiver Abwässer bereits dargelegt wurde, im Zusammenwirken mit der Desorption ein komplettes Dekontaminationsverfahren für mit radioaktivem Iod kontaminierte Flüssigkeiten bzw. Gase darstellt. Derartige Flüssigkeiten und Gase mit hoher Gesamt- *und* hoher Iodaktivität treten z.B. bei Reaktor-Kernschmelzunfällen auf. Im folgenden soll daher am Beispiel eines solchen Unfalls das Verhalten des Iods näher betrachtet und geprüft werden, ob, und wenn ja, wo die Kombination Desorption/Absorption für Dekontaminationszwecke auch in einem solchen Fall, der im Vergleich mit der Abwasserverdampfung viel größere Dimensionen aufweist, einsetzbar sein könnte.

In den hochentwickelten Industrieländern sind Kernreaktoren heutzutage mit einem Reaktorschutzsystem, d.h. einer Reihe moderner, hochzuverlässiger Sicherheitssysteme zur Beherrschung von Störfällen und damit zur Vermeidung von Reaktorunfällen ausgerüstet. Der Eintritt eines Kernschmelzunfalles ist daher nur bei einem – sehr unwahrscheinlichen – Zusammentreffen eines störfallauslösenden Ereignisses mit dem Ausfall von Sicherheitssystemen möglich. Wird eine solche Ereigniskette unterstellt, kann ein Kernschmelzunfall - stark vereinfacht - am Beispiel des leichtwassermoderierten Druckwasser-Reaktors folgendermaßen dargestellt werden:

Für einen Druckwasser-Reaktor stellt beispielsweise der Bruch einer Hauptkühlmittelleitung einen der denkbaren Kühlmittelverlust-Störfälle (abgekürzt LOCA für Loss Of Coolant Accident) dar. Bei dem hohen Druck von 155 bar und der eingestellten Wassertemperatur von 320 °C ist die im Primärkreis vorhandene Energie so hoch, daß sich aufgrund der Druckabsenkung durch das Leck im Kühlmitteleinschluß, das durch den Bruch der Leitung entstanden ist, die eine Hälfte des Corewassers, das sind rund 200 Mg, fast schlagartig in Dampf verwandelt. Der Dampf strömt durch das Leck aus, reißt dabei die andere Hälfte des Wassers mit und legt so das Core in einer Zeitspanne von nur etwa 13 Sekunden trocken, falls die erwähnten Sicherheitssysteme nicht wirksam werden! Damit kann die durch die Kettenreaktion in den Brennelementen erzeugte Zerfallswärme nicht mehr abgeführt werden, so daß sich die Temperatur des Reaktorkerns in relativ kurzer Zeit sehr stark erhöht.

Erreicht die Temperatur einen Wert von etwa 1200 °C, kommt es zum Bersten der Brennele-

menthüllen, wodurch Spaltgase und Iod freigesetzt werden. Bei 1280 °C beginnt Cäsiumiodid CsI zu sieden und gelangt als Dampf und schließlich als Aerosol mit den Spaltgasen und dem Iod durch das Leck in die Atmosphäre des Reaktor-Containments (= Sicherheitsbehälters). Erreicht die Temperatur ca. 2400 °C, schmelzen Hüllen und Kernbrennstoff der Brennelemente. Dieser Schmelzvorgang wird als „Kernschmelze" bezeichnet, in deren Verlauf die bei der herrschenden Temperatur flüchtigen Bestandteile des Core-Inhalts in den Luftraum des Reaktor-Containments gelangen. Falls ein solches entweder nicht vorhanden (wie z.B. beim Reaktortyp von TSCHERNOBYL) oder beschädigt ist, erfolgt ein Austreten dieser Stoffe in die freie Atmosphäre. Hier sollen nur der Fall eines intakten Containments und von den freigesetzten Radionukliden nur die Iodisotope und ihr mögliches Verhalten betrachtet werden.

In bestrahlten Brennelementen sind die Iodisotope ^{129}I bis ^{135}I als Spaltprodukte vorhanden. Dabei ist ^{131}I als Leitisotop anzusehen, da es gegenüber den bei Unfallbeginn in praktisch gleicher Aktivitätshöhe vorliegenden Isotopen ^{132}I bis ^{135}I wegen seiner mindestens zehnfach längeren Halbwertszeit entsprechend länger am Geschehen beteiligt ist. Das Isotop ^{129}I, das bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen infolge seiner immens langen Halbwertszeit von $1,57 \cdot 10^7$ Jahren als einziges Iodisotop noch vorhanden ist, macht zwar bei der Endlagerung der dabei entstandenen radioaktiven Abfälle erhebliche Schwierigkeiten [48], spielt jedoch beim Kernschmelzunfall gegenüber den vorgenannten Iodspezies wegen seines um acht Größenordnungen geringeren Aktivitätsanteils praktisch keine Rolle.

Der *Deutschen Risikostudie Kernkraftwerke, Phase B*, ist zu entnehmen, daß bei einer Kernschmelze für die unter den dabei herrschenden Bedingungen leicht flüchtigen Spaltprodukte Iod und Cäsium mit einer hohen Freisetzungsrate aus dem Kernbrennstoff zu rechnen ist [9]. Dabei sind Kenntnisse über die chemische Form des Iods unmittelbar nach der Freisetzung nur in relativ geringem Maße vorhanden. Vor allem lassen sich über den Anteil molekularen Iods I_2 bisher keine präzisen Aussagen machen. In dem oben erwähnten Teil der Risikostudie wird angesetzt, daß lediglich 1% des Reaktor-Iodinventars in elementarem Zustand in den Sicherheitsbehälter freigesetzt wird. Bei Freisetzungsexperimenten im Oak Ridge National Laboratory (ORNL) hat sich nun gezeigt, daß bei Temperaturen oberhalb von 1600 °C sogar weniger als 0,1% des freigesetzten Iods gasförmig vorliegt, wobei allerdings nicht klar ist, ob es sich dabei um I_2 oder HI handelt. Bestätigt wird eine geringe Iod-Freisetzungsrate auch durch Daten, die bei dem Zwischenfall am 28.03.1979 im Kernkraftwerk *Three Mile Island (TMI)* in Harrisburg, USA, gewonnen wurden. Sie besagen, daß molekulares Iod I_2 nur in begrenztem Umfang in der Atmosphäre des Sicherheitsbehälters vorhanden war, und zwar um etwa vier Größenordnungen geringer, als in den theoretischen Störfallbetrachtungen für das TMI vorausgesagt worden war [39].

Die Gründe für diese Mengen- und damit Aktivitätsdifferenz liegen in chemischen Reaktionen des Iods z.B. mit Silber, Cäsium und organischen Substanzen wie Anstrichen, Beschichtungen oder Bodenbelägen. Weiterhin spielen Adsorptionsvorgänge an Containment-Oberflächen sowie Ausspülvorgänge durch Kondensat aus dem verdampften Moderator- bzw. Kühlwasser in den Sumpf des Containments eine Rolle (vgl. Abb. 7.1)[1], wobei sich zwischen dem at-

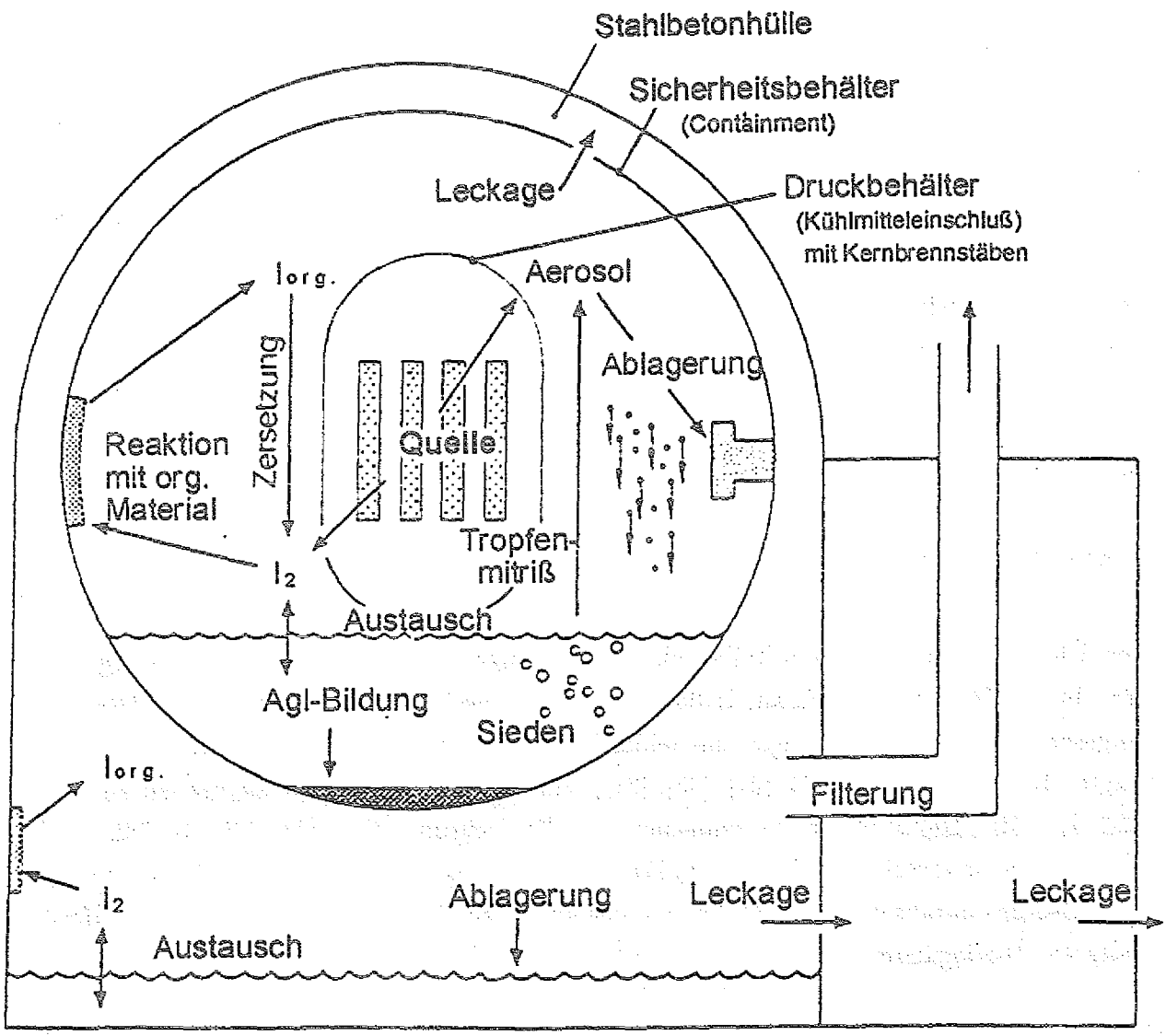


Abbildung 7.1: Verhalten des Iods bei einem Reaktor-Kernschmelzunfall

mosphärischen und dem gelösten Iod mit dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Verteilungskoeffizienten k_v ein Gleichgewichtszustand einstellt. So verbindet sich etwa ein Viertel des Iodinventars mit Silberatomen aus den Steuerstäben zu wasserunlöslichem Silber-

[1]Nach: Ergebnisse neuerer Sicherheitsanalysen, 10. GRS-Fachgespräch, Köln, 12.–13.11.86 (modifiziert)

iodid AgI. Flüchtige organische Iodverbindungen liegen zu etwa 10% der Iodmenge I_2 vor, die in der Atmoshäre des Sicherheitsbehälters in elementarer Form vorhanden ist, nachdem sich ein Gleichgewicht zwischen der Bildung derartiger Verbindungen und deren Zersetzung sowohl durch radiolytische als auch durch den vorhandenen Wasserdampf ausgelöste hydrolytische Vorgänge eingestellt hat. Der Rest des I_2 reagiert unter den bei der Kernschmelze im Sicherheitsbehälter herrschenden atmosphärischen Bedingungen zu Cäsiumiodid CsI, der dabei thermodynamisch stabilsten Iodverbindung. Dieses Salz bildet einen Anteil der in der Containment-Atmosphäre vorhandenen Aerosole und kann auf Flächen sedimentieren bzw. adsorbiert werden.

Als Bestandteil der Sicherheitseinrichtungen von Kernreaktoren werden insbesondere in den USA im Containment zum Zwecke der Notkühlung Sprühsysteme installiert. Das in Störfallsituationen aus deren Düsen versprühte Wasser soll den entstandenen Wasserdampf zum Zwecke der Druckentlastung des Containments kondensieren. Dabei werden auch andere Dämpfe und Aerosole, also auch Iod und Iodverbindungen, aus der Atmosphäre des Sicherheitsbehälters absorbiert bzw. von damit kontaminierten Oberflächen abgewaschen. Im folgenden soll betrachtet werden, welche Vorgänge dabei in Bezug auf die Chemie des Iods und seiner Verbindungen unter den jeweiligen Bedingungen zu erwarten sind.

a. Molekulares Iod I_2

Den Überlegungen zu diesem Teilaspekt soll diejenige Iodaktivität zu Grunde gelegt werden, die bei der Katastrophe am 26.04.1986 im ukrainischen Kernkraftwerk TSCHERNOBYL freigesetzt wurde und die wegen des fehlenden Containments in die freie Atmosphäre gelangte. In der Literatur (z.B. [24], [35], [61]) wurde diese Iodaktivität angegeben zu insgesamt $2,7 \cdot 10^{17}$ Bq. Wird zur Vereinfachung der Betrachtung diese Aktivität vollständig auf ^{131}I bezogen, so errechnet sich mit dem Wert $2,18 \cdot 10^{-16}$ g $\cdot$ Bq^{-1} für die spezifische Aktivität dieses Isotops daraus eine totale Iodmasse von knapp 60 Gramm. Diese Iodmasse soll für die weiteren Überlegungen als in Form von elementarem Iod vorliegend angenommen werden, da dies den ungünstigsten vorstellbaren Fall darstellt.

Bei den Experimenten zu dieser Arbeit wurde festgestellt, daß der Übergang von elementarem Iod aus der Lösung in die Gasphase sehr schnell erfolgt. Der umgekehrte Vorgang, also die Absorption von Iod aus der Gasphase in eine Flüssigkeit, geht hingegen langsamer vor sich. So liegt nach Angaben in der Literatur [18] die Zeit, in der die Hälfte des in der Containment-Atmosphäre vorhandenen Iods I_2 in die Sprühtropfen gelangt, im optimalen Fall bei knapp 40 Sekunden; realistischer muß diese Zeit für den Störfall mit 1,5 bis

5 Minuten angesetzt werden [18]. Die Zeit für den Übertritt von Iod aus der Atmosphäre in Kondensatfilme hinein dürfte ähnlich lang sein. Trotzdem wird, da das Sprühen über längere Zeit erfolgen muß und Kondensat zumindest über die gleiche Zeitdauer anfällt, im Endeffekt das Iod aus der Atmospäre in die Flüssigkeiten absorbiert werden. Wird als Sprühflüssigkeit normales Wasser benutzt und wird ferner angenommen, daß die eingesetzte Wassermenge nicht größer sein soll, als zur Absorption des Ioddampfes aus der - hier als chemisch neutral angenommenen – Containment-Atmosphäre zu einer gesättigten Iodlösung (Sättigungskonzentration z.B. bei 90 °C rund 3,27 g I_2 im Liter Wasser) notwendig ist, so läßt sich für diese Temperatur eine benötigte Wassermenge errechnen, die etwas über 18 Liter liegt. Dieses geringe Wasservolumen würde natürlich nur im Idealfall ausreichen. Real ist allein wegen der aus dem Primärkreislauf herausgeschleuderten Kühlwassermenge sowie wegen der Größe des Containments und der damit verbundenen Anzahl von Sprühdüsen wesentlich mehr Wasser vorhanden, so daß es auch noch für das Abwaschen von an Oberflächen adsorbiertem Iod bei weitem ausreicht. Alle diese Wässer laufen im Reaktorsumpf zusammen, dessen Inhalt unter den herrschenden Bedingungen ins Sieden gerät.

In der im Reaktorsumpf entstandenen Iodlösung wird, sofern sie neutral ist, teilweise die durch Gleichung 7.2 beschriebene Hydrolyse-Reaktion stattfinden [39], die negative Auswirkungen auf die Iodabsorption aus der Containment-Atmosphäre in das Sprühwasser hat, da die dabei gebildete unteriodige Säure HIO (vgl. [2],[5]) unter den herrschenden Störfallbedingungen flüchtig ist und somit zumindest teilweise wieder in die Containment-Atmosphäre zurückgelangt. Sie disproportioniert zwar ziemlich schnell nach der Gleichung

$$3\ \mathrm{HIO} \ = \ \mathrm{HIO_3} + 2\ \mathrm{HI} \tag{7.11}$$

zu Iodsäure und flüchtiger Iodwasserstoffsäure, die aber teilweise weiter zu Wasserstoff und molekularem Iod zerfällt in der Gleichgewichtsreaktion

$$2\ \mathrm{HI} \rightleftharpoons \mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} \quad , \tag{7.12}$$

wobei das Gleichgewicht stark zur rechten Seite der Gleichung, also zum I_2 hin verschoben ist. Dieser Iodanteil ist schließlich wieder im Sumpfinhalt gelöst und durchläuft erneut die in diesem Absatz beschriebenen Reaktionen, tritt also in einen Reaktionskreislauf ein.

Ein Ansäuern des Sprühwassers würde die Hydrolyse nach Gleichung 7.2 vollständig unterdrücken und eine Iod nur in molekularer Form enthaltende Lösung im Reaktorsumpf erzeugen. Unerwünschte Reaktionen, die eventuell durch die dabei zusätzlich eingebrachten H^+–Ionen ausgelöst werden könnten – z.B. das Entstehen von Wasserstoff H_2 durch Einwirkung auf Metalle – sollen und können hier außer Betracht bleiben. Aus dieser Lösung ließe

sich, sobald sie sich nicht mehr im Siedezustand befindet, das Iod vollständig mit einem Inertgas desorbieren und in ein alkalisches Medium, z.B. in eine Natriumhydroxidlösung, zur Chemisorption einleiten, die – quantitative Umsetzung vorausgesetzt – nicht mehr als 19 g NaOH benötigen würde und nach folgender Gleichung vor sich ginge:

$$I_2 + 2NaOH = NaI + NaIO + H_2O \tag{7.13}$$

Hier würde das Desorptions-/Absoptionsverfahren eine echte Möglichkeit für eine Vereinfachung der Entsorgung der Störfallflüssigkeiten darstellen, die, nun iodfrei, durch Verdampfen im sauren pH-Bereich optimal aufzuarbeiten wären (vgl. Abschnitt 7.1). Unter Berücksichtigung der weiter vorn in diesem Kapitel gemachten Aussagen über die chemische Form, in der Iod nach heutigem Wissensstand nach der Kernschmelze im Containment vorzuliegen scheint, und über den Temperaturzustand im Reaktorsumpf ist die vorstehende Betrachtung allerdings wohl nur von akademischem Interesse.

Silberiodid AgI

Silberiodid zeichnet sich durch eine äußerst geringe Wasserlöslichkeit aus, die z.B. bei 60 °C nur $3 \cdot 10^{-5}$ g AgI im Liter Wasser beträgt, und es ist auch in Säuren praktisch unlöslich, so daß es auch unter sauren Bedingungen im Pumpensumpf nicht in Lösung gehen würde. Es schmilzt bei 558 °C und siedet bei 1506 °C unter teilweiser Zersetzung (Dissoziation), wobei Rekombinationen bei unter dem Siedepunkt liegenden Temperaturen möglich und wahrscheinlich sind. Das Salz kann demzufolge aus dem Kernbrennstoff nur in Aerosolform in den Sicherheitsbehälter gelangen, wo es sich auf dort vorhandenen Oberflächen ablagert. Von diesen wird das AgI bei Einsatz des Sprühsystems bzw. durch Kondensat weitgehend in den Reaktorsumpf gespült, wo es sich als Schlamm absetzt. Ein geringer Teil davon wird beim Sieden des Sumpfes durch den Dampf mitgerissen und gelangt als Aerosol wieder in den Gasraum, wo es sich ablagert, wieder in den Sumpf gespült wird und so in einen Kreislauf eintritt. Die Bedeutung des Silbers als Iodadsorber läßt sich mit den bisherigen Erkenntnissen noch nicht quantitativ bewerten [1], dürfte jedoch bei dem im Core in den Regelstäben vorhandenen hohen Überschuß von etwa 2000 kg im Vergleich zu etwa 20 kg Iod als Kerninventar nicht zu unterschätzen sein. Jedenfalls scheidet an Silber gebundenes Iod als flüchtiger Iodanteil aus. Es ist daher auch im Verlauf der hier angestellten Betrachtungen nicht weiter zu berücksichtigen.

Cäsiumiodid CsI

Nach [1] werden nach heutiger Kenntnis Iod und Cäsium beim Kernschmelzunfall vollständig aus dem Kernbrennstoff freigesetzt. Dabei erfolgt zuerst die Freisetzung des vorhandenen elementaren Iods – mit großer Wahrscheinlichkeit in Form neutraler Atome I°, die dann zu I_2 kombinieren –, dessen Menge im Vergleich zu dem in den Brennelementen an Cäsium gebundenen Iod relativ gering zu sein scheint [39]. Das Cäsiumiodid CsI folgt erst nach Erreichen seiner Siedetemperatur (1280 °C) als Dampf bzw. Aerosol. CsI ist, wie fast alle Alkalisalze, in Wasser leicht löslich. Das CsI-Aerosol wird von der Sprühflüssigkeit und auftretendem Kondensat gelöst und gelangt so in den Reaktorsumpf. Für das Mitreißen von CsI-Aerosol beim Sieden des Sumpfes gilt das gleiche, wie es für AgI im vorigen Abschnitt gesagt wurde. Sein weiteres Verhalten wird im wesentlichen vom pH-Wert des Sumpfinhalts bestimmt. Ist die Lösung im Sumpf neutral, tritt die übliche Dissoziation in das Kation und das Anion ein, die im wesentlichen in dieser Form erhalten bleiben.

Bei sauren Verhältnissen im Sumpf würde sich aus dem CsI nach Gleichung 7.1 molekulares Iod bilden, das wieder in den umgebenden Raum entweichen und durch Sprühflüssigkeit oder Kondensat in den Sumpf zurückgespült würde. Dieser Kreislauf bliebe bestehen, da durch die H^+–Ionen die Hydrolyse des Iods verhindert wird, und zwar so lange, bis alles Iod aus dem Sumpf endgültig entfernt ist, etwa durch Reaktion mit nachgelieferten Silberatomen zu unlöslichem AgI. – Fände ein pH-Wechsel im Sumpf vom neutralen zum sauren Zustand statt, so würde das nach Gleichung 7.12 gebildete Iodat, da Iodid-Ionen vorhanden sind, sich nach der Gleichgewichtsreaktion

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \rightleftharpoons 3\ I_2\ +\ 3\ H_2O \tag{7.14}$$

umsetzen, wodurch auch entsprechende Iodanteile wieder in die flüchtige molekulare Form überführt würden.

Real liegt der pH-Wert im Reaktorsumpf im alkalischen Bereich. Hierzu trägt vor allem das Cäsium bei, das als Alkalimetall mit Wasser starke Laugen zu bilden vermag. Dazu kommt noch Kalziumoxid CaO, das durch Einwirkung der Schmelze auf den Beton des Containments entsteht und das Sumpfwasser durch die Bildung von $Ca(OH)_2$ ebenfalls alkalisiert. In diesem alkalischen Medium wird I_2 zu nichtflüchtigem I^- reduziert, das dann unter diesen Bedingungen stabil bleibt.

Grundsätzlich wäre es also möglich, unter Beachtung der nötigen Sicherheits- und Schutzmaßnahmen nach dem Ende der Kernschmelze und bei der für die hier angestellten Be-

trachtungen vorausgesetzten Integrität des Sicherheitsbehälters den Sumpfinhalt portioniert abzuziehen und anzusäuern. Daraufhin könnte das dabei aus ionogen vorliegenden Iodverbindungen entstandene molekulare Iod mit Inertgas aus der Lösung ausgetrieben und in eine kleine, alkalische Wassermenge als nichtflüchtiges Iodid absorbiert werden, die auf Grund ihrer geringen Menge vergleichsweise leicht zu handhaben wäre.

In praxi wird das Abklingen zumindest der kurzlebigen Spaltprodukte abgewartet werden, ehe in das Unfallsystem - zu welchen Zwecken auch immer - eingegriffen wird. Zu diesen kurzlebigen Spaltprodukten gehören nun aber auch die Radioiod-Isotope, die aktivitätsmäßig relevant wären, aber zu diesem Zeitpunkt nicht mehr vorhanden sind. Damit wäre im Rahmen des Kernschmelzunfalls für den Einsatz des Desorptions-/Absorptionsverfahrens letztendlich kein geeignetes Material mehr vorhanden.

Zusammenfassung

Wegen Schwierigkeiten, die im Forschungszentrum (KFA) Jülich beim destillativen Aufarbeiten radioaktiver Abwässern auftraten, die neben sonstigen Radionukliden radioaktive Iodisotope enthielten, war zu untersuchen, ob und wie sich radioiod-kontaminierte Abwässer bei ähnlichem Aufwand mit etwa gleichhohen Dekontaminationsfaktoren durch Destillation dekontaminieren lassen wie iodfreie Abwässer oder ob sich eine andere betriebs- und kostenmäßig zumindest gleichwertige verfahrenstechnische Methode dafür finden ließ.

Dazu wurden die Parameter untersucht, die den Übergang von Iod aus seiner wässerigen Lösung in eine Gasphase beeinflussen können: Der Verteilungskoeffizient k_v molekularen Iods zwischen beiden Phasen, die An- bzw. Abwesenheit einer zur Übergangshemmung eingesetzten kapillaraktiven Substanz, die Oberflächenspannung der diese Substanz enthaltenden Iodlösungen, die Geschwindigkeit der Wasserdampfaufnahme und -sättigung der Gasphase und der Diffusionskoeffizient molekularen Iods in Wasser. Als Gasphase dienten Stickstoffblasen, die bei jeweils drei unterschiedlichen Gasdurchflußraten, Blasen-Steighöhen und Versuchstemperaturen durch die Iodlösung perlten und dabei unterschiedliche Iodmengen aufnahmen. Mit den Analysenwerten wurde die Kinetik des Phasenübertritts des Iods mathematisch behandelt und für die auftretenden Übergangsphasen in Form von Gleichungen dargestellt.

Untersuchungen zum Chemismus des Iods ergaben, daß dieser unter den einzuhaltenden betriebstechnischen Gegebenheiten eine ähnlich effektive destillative Abtrennung des Iods vom Lösemittel Wasser wie bei den meisten anderen Radionukliden nicht zuläßt. Erst mit der im Verlauf dieser Arbeit entwickelten Methode der Desorption molekular vorliegenden Iods durch Spülen der iodhaltigen Lösung mit einem Inertgas als Vorstufe zur Destillation wird diese als Dekontaminationsverfahren für radioaktive Abwässer universell einsetzbar.

Als technische Anwendung der Iod–Desorptionsmethode wird ihr Einsatz für das Aufarbeiten radioiod–haltiger Abfallflüssigkeiten beschrieben und zum Abschluß als weiterer möglicher Anwendungsfall ihre Eignung zur Minderung der Iodgefährdung der Bevölkerung infolge eines Reaktor–Kernschmelzunfalls (LOCA) kritisch betrachtet.

Kapitel 8

Anhänge

Anhang A

Liste der verwendeten lateinischen Zeichen (Teil 1)

Zeichen	Bedeutung
c_{fl}	aktuelle Iodkonzentration in der flüssigen Phase [$\mathrm{mol \cdot l^{-1}}$]
c_g	aktuelle Iodkonzentration in der Gasphase [$\mathrm{mol \cdot l^{-1}}$]
c_g^0	Konzentration des Iods in der Gasphase im Gleichgewicht mit der gesättigten Iodlösung [$\mathrm{mol \cdot l^{-1}}$]
D	Diffusionskoeffizient des molekularen Iods in Wasser [$\mathrm{cm^2 \cdot s^{-1}}$]
$\overline{D}$	Diffusionskoeffizient [lineare Regression für $\lg D = \mathrm{f}(1/T)$] [$\mathrm{cm^2 \cdot s^{-1}}$]
d_o	Kapillarendurchmesser [cm]
$F(t)$	Oberfläche der Gasblase zur Zeit t [$\mathrm{cm^2}$]
F_B	Oberfläche der Gasblase beim Abreißen (mit $v = v_B$) [$\mathrm{cm^2}$]
k_v	Verteilungskoeffizient $\frac{c_{fl}}{c_g}$
k_v^∞	Verteilungskoeffizient $\frac{c_{fl}}{c_g}$ im Gleichgewicht
n	Anzahl der Mole in der Gasphase [mol]
r	Radius der Gasblase [cm]

Anhang B

Liste der verwendeten lateinischen Zeichen (Teil 2)

Zeichen	Bedeutung
r_B	Radius der Gasblase beim Abreißen von der Kapillare [cm]
t_B	Blasenbildungszeit [s]
t_{tot}	Totzeit (Zeit zwischen dem Abreißen einer Blase von der Kapillare und dem Bildungsbeginn der nächsten Blase) [s]
$\overline{u}$	Relativgeschwindigkeit der Phasengrenze am Blasenscheitel in Bezug auf die (ruhende) flüssige Phase [$cm \cdot s^{-1}$]
u_A	Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblase [$cm \cdot s^{-1}$]
$v(t)$	Blasenvolumen zur Zeit t [cm^3]
v_B	Volumen der Gasblase beim Abreißen [cm^3]
v_o	Volumen einer Kugel , deren Oberfläche gleich dem Kapillarenquerschnitt q ist: $v_o = \frac{\pi \cdot d_o^3}{48}$ [cm^3]

Anhang C

Liste der verwendeten griechischen Zeichen (Teil 1)

Zeichen	Bedeutung
β	Diffusionsbestimmter Stoffübergangskoeffizient nach HIGBIE; $\beta = \sqrt{\frac{2D \cdot \overline{u}}{\pi \cdot r}}$ $[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
$\beta(t)$	Stoffübergangskoeffizient des Iods in der wässerigen Phase je Flächeneinheit zur Zeit t $[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
β_A	Stoffübergangskoeffizient des Iods während des Blasenaufstiegs $[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
β_B	Stoffübergangskoeffizient des Iods zum Zeitpunkt des Abreißens der Blase von der Kapillare $[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
ζ	Blasensättigungsgrad [—]
ζ_B	Blasensättigungsgrad am Ende der Wachstumsphase [—]
ζ_h	Blasensättigungsgrad am Ende der Aufstiegsphase [—]
η	Untersättigung; $\eta = 1 - \zeta$ [—]
κ	Generalisierter Stoffübergangskoeffizient (Dimensionslose Kennzahl für das Verhältnis von eindiffundierender Iodmenge zu der aus der Kapillaren austretenden Gasmenge); $\kappa = 4k_v^{\infty} \cdot \left(\frac{D \cdot r_B}{\varphi'}\right)^{1/2}$ [—]

Anhang D

Liste der verwendeten griechischen Zeichen (Teil 2)

Zeichen	Bedeutung
λ	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Phasenübertritts des Iods aus der wässerigen Phase in die Blase $[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$ $\lambda = \infty$ entspricht rein diffusionskontrolliertem Übergang.
$\mu = \dfrac{\beta_B}{\lambda \cdot \kappa}$	dimensionslose Größe für den gesamten Reaktionswiderstand in der Phasengrenze, definiert durch $\dfrac{\beta}{\lambda} = \dfrac{\kappa \cdot \mu}{\psi^{1/2}}; \quad \mu = \left(\dfrac{2}{9 \cdot \pi}\right)^{1/3} \cdot \dfrac{\varphi}{2\lambda \cdot k_v^{\infty}} \cdot v_B^{-2/3} \quad [-]$, für $\lambda = \infty$ wird $\mu = 0$.
ν	Blasenfrequenz $\nu = \dfrac{\varphi}{v_B}$ $[\mathrm{s}^{-1}]$
φ	Blasenwachstumsgeschwindigkeit $[\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
φ'	mittlere integrale Gasdurchsatzrate $[\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}]$; während des Blasenwachstums ist $\varphi' = \dfrac{dv}{dt} = \mathrm{const.}$
ψ	dimensionsloses relatives Blasenvolumen; $\psi = \dfrac{v(t)}{v_B}$ $[-]$

Anhang E

Verwendete Größen, ihre Symbole und Dimensionen

Größe	Symbol	Dimension
Blasenaufstiegsgeschwindigkeit	u_A	$[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
Blasenscheitelgeschwindigkeit beim Abreißen	u_B	$[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
Blasenbildungszeit	t_B	[s]
Blasenfrequenz	ν	$[\mathrm{s}^{-1}]$
Blasenoberfläche beim Abreißen	F_B	$[\mathrm{cm}^2]$
Blasenradius beim Abreißen	r_B	[cm]
Blasensättigungsgrad beim Abreißen	ζ_B	[—]
Blasenuntersättigung	η	[—]
Blasenvolumen (temperaturkorrigiert) beim Abreißen	v_B	$[\mathrm{cm}^3]$
Blasenwachstumsgeschwindigkeit	φ	$[\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
Gasdurchsatzrate, Mittlere integrale	φ'	$[\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
Diffusionskoeffizient (experimentell)	D	$[\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
Diffusionskoeffizient [lineare Regression für $\lg D = \mathrm{f}(1/T)$]	$\overline{D}$	$[\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
Stoffübergangskoeffizient beim Blasenaufstieg	β_A	$[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
Stoffübergangskoeffizient beim Blasenabriß	β_B	$[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$
Generalisierter Stoffübergangskoeffizient	κ	[—]
Verteilungskoeffizient bei Gleichgewicht	k_v^∞	[—]

Anhang F

Experimentelle und berechnete Ergebnisse für das System Iod – Wasser ohne Hemmsubstanz (Teil 1)

Größe		$D_{experimentell}$			$\overline{D}$		
Symbol	Dimension	278 K	293 K	313 K	278 K	293 K	313 K
$D \cdot 10^{-5}$	$[cm^2 \cdot s^{-1}]$	0,58	1,35	24,1	0,4	2,4	18,3
F_B	$[cm^2]$	1,20	1,58	0,971	1,20	1,58	0,97
k_v^∞ *(thermodynamisch)*	[—]	215,8	98,3	39,35	215,8	98,3	39,35
k_v^∞	[—]	226,7	101,2	41,9	226,7	101,2	41,9
r_B	[cm]	0,309	0,355	0,278	0,309	0,355	0,278
$t_{A(5)} \cdot 10^{-3}$	[s]	7,29	5,89	9,25	7,29	5,89	9,25
$t_{A(10)} \cdot 10^{-3}$	[s]	26,4	26,2	30,1	26,4	26,2	30,1
$t_{A(60)}$	[s]	0,217	0,229	0,238	0,217	0,229	0,238
$\frac{t_{A(5)}}{t_B} \cdot 10^{-2}$	[—]	9,23	4,36	7,01	9,23	4,36	7,01
$\frac{t_{A(10)}}{t_B}$	[—]	0,334	0,194	0,228	0,334	0,194	0,228
$\frac{t_{A(60)}}{t_B}$	[—]	2,747	1,735	1,803	2,747	1,735	1,803
t_B	[s]	0,065	0,135	0,132	0,065	0,135	0,132
u_A	$[cm \cdot s^{-1}]$	26,2	24,6	24,0	26,2	24,6	24,0
v_B	$[cm^3]$	0,123	0,1875	0,090	0,123	0,1875	0,090

Anhang G

Experimentelle und berechnete Ergebnisse für das System Iod – Wasser ohne Hemmsubstanz (Teil 2)

Größe		$D_{experimentell}$			$\overline{D}$		
Symbol	Dimension	278 K	293 K	313 K	278 K	293 K	313 K
$\beta_A \cdot 10^{-2}$	$[cm \cdot s^{-1}]$	1,76	2,44	11,41	1,51	3,23	10,03
$\beta_B \cdot 10^{-3}$	$[cm \cdot s^{-1}]$	6,14	6,59	27,6	5,27	8,73	24,25
$\frac{\beta_A \cdot F_B \cdot k_v^{\infty}}{\varphi}$	[—]	2,534	1,600	6,810	2,174	3,630	5,983
ζ_B	[—]	0,446	0,402	0,607	0,4065	0,474	0,574
ζ_5	[—]	0,561	0,444	0,756	0,5135	0,5503	0,7187
ζ_{10}	[—]	0,762	0,565	0,917	0,7108	0,7381	0,8896
ζ_{60}	[—]	0,999	0,995	1,000	0,999	0,999	1,0000
$\zeta_{10}(exp, trocken)$	[—]	0,692	0,611	0,832	0,692	0,611	0,832
$\frac{\zeta_{10}(berechnet)}{\zeta_{10}(exp, trocken)}$	[—]	1,10	0,925	1,10	1,03	1,01	1,07
$\zeta_{10}(exp, naß)$	[—]	0,742	0,686	0,903	0,742	0,686	0,903
$\frac{\zeta_{10}(berechnet)}{\zeta_{10}(exp, naß)}$	[—]	1,03	0,824	1,02	0,96	0,885	0,99
κ	[—]	0,882	0,742	1,65	0,756	0,984	1,447
$\nu\ (= 1/t_{folge})$	$[s^{-1}]$	3,40	9,90	1,55	3,40	9,90	1,55
$\varphi\ (= v_B/t_B)$	$[cm^3 \cdot s^{-1}]$	1,892	1,420	0,682	1,892	1,420	0,682
φ'	$[cm^3 \cdot s^{-1}]$	0,364	1,390	0,167	0,364	1,390	0,167

Anhang H

Experimentelle und berechnete Ergebnisse für das System Iod – Wasser mit Hemmsubstanz (Teil 1)

Größe		$D_{experimentell}$			$\overline{D}$		
Symbol	Dimension	278 K	293 K	313 K	278 K	293 K	313 K
$D \cdot 10^{-5}$	$[cm^2 \cdot s^{-1}]$	0,58	1,35	24,1	0,4	2,4	18,3
F_B	$[cm^2]$	1,647	1,605	1,539	1,20	1,58	0,97
k_v^∞	[—]	226,7	101,2	41,9	226,7	101,2	41,9
r_B	[cm]	0,362	0,355	0,350	0,362	0,355	0,350
$t_{A(5)}/t_B$	[—]	0,04860	0,04363	0,07645	0,04860	0,04363	0,07645
$t_{A(10)}/t_B$	[—]	0,1760	0,1941	0,2488	0,1760	0,1941	0,2488
t_B	[s]	0,150	0,135	0,121	0,150	0,135	0,121
u_A	$[cm \cdot s^{-1}]$	26,2	24,6	24,0	26,2	24,6	24,0
v_B	$[cm^3]$	0,198	0,1875	0,179	0,198	0,1875	0,179

Anhang I

Experimentelle und berechnete Ergebnisse für das System Iod – Wasser mit Hemmsubstanz (Teil 2)

Größe		$D_{experimentell}$			$\overline{D}$		
Symbol	Dimension	278 K	293 K	313 K	278 K	293 K	313 K
$\beta_A \cdot 10^{-2}$	$[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$	1,63	2,44	10,17	1,40	3,23	8,94
$\beta_B \cdot 10^{-3}$	$[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$	4,04	6,51	28,88	3,47	8,64	25,37
$\beta_{total} \cdot 10^{-3}$	$[\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}]$	3,093	8,749	18,67	3,093	8,749	18,67
$\frac{\beta_{total} \cdot F_B \cdot k_v^{\infty}}{\varphi}$	[—]	0,8774	1,021	0,8113	0,8774	1,021	0,8113
ζ_B	[—]	0,2425	0,2711	0,3579	0,2293	0,3045	0,3446
ζ_5	[—]	0,2748	0,3001	0,3971	0,2611	0,3345	0,3837
ζ_{10}	[—]	0,3531	0,3914	0,4769	0,3385	0,4284	0,4633
κ	[—]	0,882	0,742	1,65	0,756	0,984	1,447
μ	[—]	1,1562	0,7317	0,7429	1,1562	0,7317	0,7429
$\varphi\left(=\frac{v_B}{t_B}\right)$	$[\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}]$	1,318	1,389	1,484	1,318	1,389	1,484
φ'	$[\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}]$	0,356	0,169	0,171	0,356	0,169	0,171

Literaturverzeichnis

[1] H.J. Ache und K.H. Neeb. Chemisches Reaktionsverhalten des Jods bei schweren Reaktorstörfällen. In *Projekt Nukleare Sicherheit – Jahreskolloquim 1981.* Kernforschungszentrum Karlsruhe – Institut für Radiochemie and Kraftwerk Union AG Erlangen, 1981.

[2] T.L. Allen et al. The Formation of Hypoiodous Acid and Hydrated Iodine Cation by the Hydrolysis of Iodine. *Journal of the American Chemical Society*, 77, June 1955.

[3] M. Blank und F.J.W. Roughton. The permeability of monolayers to carbon dioxide. *Trans. Far. Soc.*, 56:1832–1841, 1960.

[4] J.E. Burkell und J.W.T. Spinks. Measurement of Self-Diffusion in Aqueous Solutions of Sodium Dihydrogen Phosphate. *Canad. J. Chem.*, 30:311–319, 1951.

[5] F.O. Cartan et al. Evidence for the existence of hypoiodous acid as a volatile iodine species produced in water-air mixtures. *Proceedings of the 10th AEC Air Cleaning Conference (Conf–680821)*, Seiten 342–353, December 1968.

[6] D'Ans-Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd.1.* Springer-Verlag, Berlin, 1967.

[7] H.R. Diffey, C.H. Rumary, et al. Iodine Cleanup in a Steam Suppression System. Technical Report AERE-R-4882, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, United Kingdom, 1965.

[8] A.E.J. Eggleton. A Theoretical Examination of Iodine-Water Partition Coefficients. Technical Report AERE-R4887, AERE, 1967.

[9] Gesellschaft für Reaktorsicherheit. *Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke - Phase B.* Verlag TÜV Rheinland, Köln, 1990.

[10] F.H. Garner et al. The size distribution and entrainment of droplets. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 32:222–235, 1954.

[11] V. T. Gleim. Rational regime of the boiling of solutions and factors determining it. *J. Appl. Chem. USSR*, 26:1099–1106, 1953.

[12] V. T. Gleim. General theory of the carry-over of liquid from boiling solutions. *J. Appl. Chem. USSR*, 28:9–15, 1955.

[13] Gmelin. *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band Jod. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße - Berlin, achte Ausgabe, 1933.

[14] C. Harzdorf. Zur automatisch-potentiometrischen Titration von Halogeniden mit Quecksilber-II-nitrat. *Z.Analyt.Chem.*, 215(4):246–250, 1965.

[15] R. Higbie. The Rate of Absorbtion of Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure. *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 31:365–389, 1935.

[16] J.P. Hirth und G.M. Pound. *Condensation and Evaporation.* Pergamon Press, Oxford, 1963.

[17] I. Hölzel, O. Knacke, und H. Parthey. *Verdampfungs- und Kondensationskoeffizienten*, Kapitel 1, Seiten 123–456. Landolt-Börnstein, Fünfte Ausgabe, 1986.

[18] M.L. Hyder. Measurements of Iodine Uptake in Falling Water Droplets. *Nucl. Techn.*, 94:80–86, 1991.

[19] V.P. Ilinskii und A.N. Strelnikowa. (Übersetzung): Dampfdruck und Verteilungskoeffizient des Jods für wässerige Salzlösungen. *Trudy Leningr. Khim.-Farm.Inst.*, 5:32–46, 1958.

[20] O. Knacke, O. Kubaschewski, und K. Hesselmann. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Band I + II. Springer, Berlin, zweite Ausgabe, 1991.

[21] I.M. Kolthoff und J.J. Lingane. The potentiometric iodide-silver titration at extreme dilutions. *J.Amer.Chem.Soc.*, 58:1524–1527 and 2457–2459, 1936.

[22] Satish C. Koria und Klaus W. Lange. Mixing-time correlation in top gas stirred melts. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 3:97–100, 1984.

[23] S. Krawczinski. Die Verdampfung als Methode zur Entaktivierung von radioaktiven Abwässern. *Kerntechnik*, 1(5):145–149, 1959.

[24] W. Kröger und Chakraborty. *Tschernobyl - und weltweite Konsequenzen.* Technischer Überwachungsverein Rheinland, 1989.

[25] Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen.* Springer-Verlag, Berlin–Göttingen – Heidelberg, 1962.

[26] Klaus W. Lange. Stoffübergang zwischen Gasen und Flüssigkeiten mit natürlicher Konvektion I. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 3:279–284, 1970.

[27] Klaus W. Lange. Stoffübergang zwischen Gasen und Flüssigkeiten mit natürlicher Konvektion II. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 4:315–319, 1970.

[28] Klaus W. Lange et al. Untersuchung des Stoffaustauschs zwischen aufsteigenden kugelförmigen Blasen und flüssigen Metallschmelzen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 2:99–107, 1969.

[29] Klaus W. Lange et al. Spülentgasung von Stahlschmelzen mit Kohlenmonoxid oder Argon. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1:1–4, 1971.

[30] I. Langmuir und V.J. Schaefer. Rates of evaporation of water through compressed monolayers on water. *J. Franklin Inst.*, 235:119 – 162, 1943.

[31] H.W. Levi und E. Schiewer. Über die Flüchtigkeit von Jod bei der Destillation wäßriger Jodid-Lösungen geringer Konzentration. *Atomenergie*, 10(1/2):45–46, 1965.

[32] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*, Kapitel Motion of drops and bubbles in fluid media, Seiten 395–471. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.

[33] C.C. Miller. Proc. Roy. Soc. vol. 106, 1924.

[34] F. Moldenhawer und B. Uhlig. Aktivitätsverluste beim Umgang mit wäßrigen J-131-Lösungen. *Isotopenpraxis*, 2(2):333–338, 1966.

[35] W. Morell und K.H. Neeb. Behaviour of fission-product iodine under severe accident conditiones. *Kerntechnik*, 53:69–74, 1988.

[36] Yukinori Nishizawa. Vapor-water partition coefficient of iodine and organic iodides. *Nippon Genshiryoku Gakkaishi, übersetzt in ORNL-tr-2255*, 11:205–210, 1969.

[37] Mutsumi Ohji, Klaus W. Lange, et al. Stoffaustausch zwischen aufsteigenden kalottenförmigen Blasen und in Eisenschmelzen gelösten Elementen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 4:321–331, 1970.

[38] Kazuo Okohira, Klaus W. Lange, et al. Beitrag zur Simulierung der Spülgasbehandlung I. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 5:311–317, 1971.

[39] Donald A. Palmer et al. The hydrolisis of iodine: Equilibria at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 130:280–286, 1985.

[40] A. Papachristodoulou et al. Bubble characteristics and aerosol formation in electrowinning cells. *Journal of applied electrochemistry*, 15:581–590, 1985.

[41] Demetrios Papamantellos, Klaus W. Lange, et al. Beitrag zur Simulierung der Spülgasbehandlung II. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 5:319–323, 1971.

[42] L.F. Parsley. Design considerations of reactor containment spray systems - Part IV, calculations of iodine-water partition coefficients. Technical Report ORNL-TM-2412 Part IV, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), 1970.

[43] M.P. Paterson und K.T. Spillane. Surface films and the production of sea-salt aerosol. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 95:526–534, 1969.

[44] W.I. Perelman. *Taschenbuch der Chemie.* Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1956.

[45] Eric K. Rideal. On the influence of thin surface films on the evaporation of water. *J. Physic. Chem.*, 29:1585 – 1588, 1925.

[46] Eizo Sada und D.M. Himmelblau. Transport of Gases Through Insoluble Monolayers. *AIChE Journal*, 13(5):861–865, 1967.

[47] Hermann Schenck und Klaus W. Lange. Thermodynamik der idealen Absorption eines Gases in schwerflüchtigen Flüssigkeiten. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 8:633–637, 1966.

[48] Thomas Schon. *Chemisches Verhalten von Iod-129 bei der Abfallkonditiomierung.* PhD thesis, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen, 1993.

[49] F. Sebba und H. V. A. Briscoe. The Evaporation of Water through Unimolecular Films. *Journal of the Chemical Society*, Seiten 106 – 114, 1940.

[50] A. Seidell und William F. Linke. *Solubilities*, Band 1. American Chemical Society, Washington D.C., 4. Ausgabe, 1958.

[51] M.A. Styrikovich et al. Transfer of iodine from aqueous solutions to saturated vapor. *Atomnaya Energiya*, 17(1):45–49, 1964.

[52] R.F. Taylor. Absorption of iodine vapour by aqueous solutions. *Chem.Eng.Sci.*, 10:68–79, 1959.

[53] Yoshiaki Toba. Drop production by bursting of air bubbles on the sea surface (II) Theoretical study on the shape of floating bubbles. *The Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 15(3):1–10, 1959.

[54] Saffet Turkan und Klaus W. Lange. Entwicklung eines Simulationsmodells für Entstehung, Ablösung und Aufstieg von Einzelblasen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 55(11):507–513, 1984.

[55] Saffet Turkan und Klaus W. Lange. Untersuchung der wirkenden Kräfte beim Entstehen und Ablösen von Einzelblasen mit einem Simulationsmodell. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 55(12):567–572, 1984.

[56] Saffet Turkan und Klaus W. Lange. Digitale Simulation des Stofftransports in hintereinander aufsteigenden Gasblasen unter Berücksichtigung ihrer Entstehungsphase. *steel research*, 56(4):199–210, 1985.

[57] Saffet Turkan und Klaus W. Lange. Entgasung von Metallschmelzen mit Blasenschwärmen. *steel research*, 56(5):247–253, 1985.

[58] Saffet Turkan und Klaus W. Lange. Untersuchung der Abhängigkeiten des Ablösevolumens einzelner Gasblasen mit einem Simulationsmodell. *steel research*, 56(2):83–92, 1985.

[59] Saffet Turkan und Klaus W. Lange. Investigation of the kinetics of breakup of gas bubbles in liquid metals with digital simulation method. *steel research*, 9:414–420, 1987.

[60] L.C. Watson, A.R. Bancroft, und C.W. Hoelke. Iodine containment by dousing in NPD-II. *AECL-1130*, 1960.

[61] Rosalyn S. Yalow. Strahlung und Gesellschaft. *Naturwissenschaftliche Rundschau*, 6:219–224, 1988.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zentralabteilung Forschungsreaktoren und Kerntechnische Betriebe – Dekontamination des Forschungszentrums (KFA) Jülich angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt **Herrn Dr.-Ing. habil Wigbert Gans** für die intensive Betreuung dieser Arbeit bis zu seinem Tode (15.08.93), für wertvolle Hinweise, anregende, sehr ausführliche Diskussionen, vor allem aber auch für die Hilfe bei der Erstellung der Rechnerprogramme sowie für die Übernahme der numerischen Auswertungen.

Sehr herzlich möchte ich mich bei **Herrn Prof. Dr. Erich Merz** dafür bedanken, daß er selbstlos die Betreuung dieser Arbeit nach dem Tode von Dr. Gans bis zu ihrer Fertigstellung fortführte, ebenso bei **Herrn Prof. Dr. Neuschütz** dafür, daß er bereitwillig das Amt des Zweiten Berichters übernahm.

Sehr dankbar bin ich auch allen **Kollegen und Mitarbeitern**, die durch technische und und organisatorische Hilfen zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend gilt mein Dank der **KFA** dafür, daß ich für die Experimente zu dieser Arbeit einige ihrer Sach- und Personalmittel einsetzen durfte.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3045
März 1995
ISSN 0944-2952