


Kinetische Parameteridentifikation und Modelldiskriminierung am Beispiel der nassen Oxidation von Thiosulfat

Stephan Holz^{1,*}, Lennart Stewers¹, Holger Thielert², Zion Guetta² und Jens-Uwe Repke¹

DOI: 10.1002/cite.201900063

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In der Kokereitechnik fallen belastete Abwässer an, die effizient behandelt werden müssen, um die Umwelt nicht zu belasten und den gesetzlichen Verordnungen gerecht zu werden. Hierzu ist ein genaues Prozessverständnis notwendig. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Modifikationen nehmen Schwefelverbindungen eine Sonderstellung ein, weswegen die Kenntnis der verschiedenen Reaktionspfade und -kinetiken für die Auslegung der Apparate essenziell ist. Mittels Parameterschätzung und Modelldiskriminierung werden in diesem Beitrag Kinetiken anhand von Experimentaldaten ermittelt und Reaktionsschemata der Nassoxidation von Thiosulfat bewertet, um den Konzentrationsverlauf aller Spezies hinreichend genau beschreiben zu können.

Schlagwörter: Modelldiskriminierung, Nassoxidation, Parameterschätzung, Reaktionskinetik, Reaktionstechnik, Sulfat, Thiosulfat

Eingegangen: 30. März 2019; *revidiert:* 31. Oktober 2019; *akzeptiert:* 18. November 2019

Model Discrimination and Parameter Identification Using the Wet Oxidation of Thiosulfate as an Example

Coke technology involves polluted wastewater, which must be treated efficiently in order not to pollute the environment and to comply with legal regulations. This requires a thorough understanding of the process. Due to the large number of possible modifications, sulfur compounds occupy a special position and, thus, knowledge of the reaction pathways and kinetics is essential for the design of apparatuses. By means of parameter estimation and model discrimination, kinetics are determined on the basis of experimental data and reaction schemes of the wet oxidation of thiosulfate are evaluated in order to describe the concentration course of all species with sufficient accuracy.

Keywords: Model discrimination, Parameter estimation, Reaction kinetics, Reaction technology, Sulfate, Thiosulfate, Wet oxidation

1 Einleitung

Im Bereich der Kokereitechnik werden heutzutage großtechnisch grundsätzlich nur zwei Prozessarten zur Rauchgasentschwefelung angewendet. In Europa ist das häufig die Kombination der beiden Verfahren Ammoniak-Schwefel-Kreislaufwäsche (AS-Wäsche) mit dem Claus-Verfahren und außerhalb Europas finden vermehrt nassoxidative Verfahren wie das Takahax-, Stretford-, Hiperion-, LO-CAT-, oder SulFerox-Verfahren Anwendung [1]. Der prinzipielle Aufbau einer sogenannten Kohlenwertstoffanlage, die hauptsächlich die Konvertierung des bei der Produktion von Koks anfallenden gasförmigen Kuppelprodukts in einen umweltfreundlichen Brennstoff zum Ziel hat, ist exemplarisch in Abb. 1 dargestellt.

Gegenüber den Neutralisationsverfahren, die sich u. a. durch niedrige Betriebskosten und eine hohe Schwefelqualität auszeichnen, spricht für die nassoxidativen Verfahren der höhere mögliche Entschwefelungsgrad von über 99 %. Auch eine Kombination beider Verfahrensarten ist denkbar, um neben einer Entschwefelung mittels AS-Wäsche und

¹Stephan Holz, Lennart Stewers, Prof. Dr.-Ing. Jens-Uwe Repke
s.holz@tu-berlin.de

Technische Universität Berlin, Fachgebiet Dynamik und Betrieb technischer Anlagen, Sekr. KWT 9, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Deutschland.

²Dr.-Ing. Holger Thielert, Dr.-Ing. Zion Guetta
thyssenkrupp Industrial Solutions AG, Friedrich-Uhde-Straße 15, 44141 Dortmund, Deutschland.

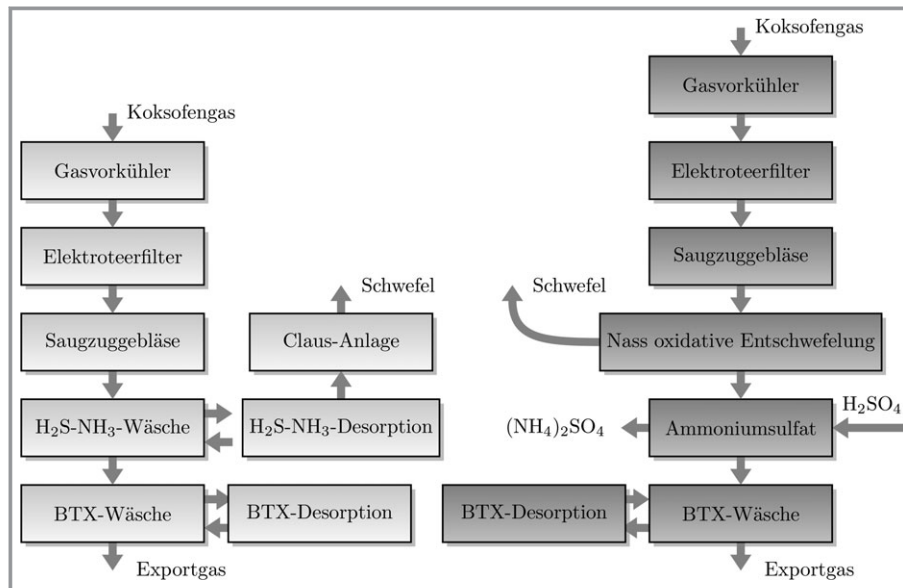


Abbildung 1. Hauptsächlich vorherrschender Aufbau von Kokerei-Kohlenwertstoffanlagen in Europa (links: Neutralisationsverfahren mit Claus-Anlage) und Asien (rechts: nass oxidative Entschwefelung).

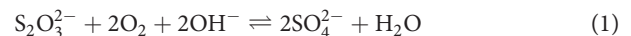
dem daraus resultierenden hochwertigen Schwefel aus der nachfolgenden Claus-Anlage auch eine Feinentschwefelung durch ein nachgeschaltetes nassoxidatives Verfahren zu erreichen. Es ist dann möglich, das gereinigte Koksofengas nicht nur zur Unterfeuerung der Koksöfen, sondern auch als Synthesegas für die Produktion von z. B. Methanol oder Ammoniak zu verwenden [2].

Innerhalb der nassoxidativen Entschwefelungsverfahren entstehen belastete Abwässer, die sich je nach verwendetem Verfahren deutlich in den Gehalten von oxidierbaren Schwefelverbindungen unterscheiden (vgl. Tab. 1). Im Gegensatz zu den Abwässern aus den Neutralisationsverfahren kann das Abwasser aus nassoxidativen Verfahren nicht direkt biologisch behandelt werden. Ein Beispiel für die chemische Abwasserbehandlung ist der sogenannte Hirohax-Prozess, der oftmals im Verbund mit Takahax-Anlagen betrieben wird und sämtliche Schwefelverbindungen, die zuvor nicht abgetrennt worden sind, durch eine Nassoxidation zu Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) umsetzt, das dann u. a. als Düngemittel vermarktet werden kann.

Der Oxidation von gelöstem Thiocyanat (SCN^-) und Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) kommt dabei eine besondere Bedeutung

zu, da diese Komponenten im Bereich der Kokereitechnik die Hauptnebenprodukte nassoxidativer Entschwefelungsverfahren und gleichzeitig die Edukte für eine nachfolgende Produktion von Ammoniumsulfat darstellen. Für die verfahrenstechnische Auslegung von Apparaten und Anlagen zur Produktion von Ammoniumsulfat ist demnach die Kenntnis der Reaktionskinetiken essenziell. Obwohl mit dem Hirohax-Prozess bereits ein Verfahren zur Produktion von Ammoniumsulfat aus schwefelhaltigem Abwasser in industrieller Anwendung ist, sind u. a. aufgrund der komplexen Schwefelchemie bisher keine kinetischen Parameter in der Fachliteratur publiziert.

Bei der in Gl. (1) dargestellten Reaktionsgleichung handelt es sich um eine Bruttogleichung, die oftmals für die Beschreibung der nassen Oxidation von Thiosulfat und die Auslegung von Apparaten herangezogen wird.



Eigene Untersuchungen zeigen jedoch, dass ein solcher Ansatz aufgrund der komplexen Reaktionsnetzwerke nicht ausreicht, weswegen eine Parameterschätzung und Modelldiskriminierung für verschiedene in der Literatur postulierte Reaktionsnetzwerke durchgeführt und deren Güte in diesem Beitrag bewertet wird.

Tabelle 1. Vergleich ausgewählter Abwasserparameter aus der AS-Wäsche und dem ausgeschleusten Strom von nass oxidativen Verfahren.

Verfahren	Neutralisationsverfahren	Stretford	Takahax
Quelle	[4]	[5]	[6]
$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg L^{-1}]	60	300	3000
SCN^- [mg L^{-1}]	300	380	60 000
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [mg L^{-1}]	-	50 000	65 000
$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ [mg L^{-1}]	9	-	-
S [mg L^{-1}]	-	-	4000

2 Stand des Wissens

Der folgende Literaturüberblick soll, wie die experimentellen Untersuchungen auch, auf die Nassoxidation von Thiosulfat beschränkt werden. Einen Überblick von Untersuchungen und zugehörigen Versuchsbedingungen, die zu den hier durchgeführten Arbeiten vergleichbar sind, zeigt Tab. 2. Mit Ausnahme der Untersuchung

Tabelle 2. Vergleichbare Untersuchungen aus der Fachliteratur.

Quelle	p_{O_2} [bar]	T [°C]	$c_{S_2O_3^{2-}}$ [mol m ⁻³]	$c_{OH^-}/c_{S_2O_3^{2-}}$ [-]
Jagushte und Mahajani [9]	6,9–15,2	110–130	9,0–50,0	4
Rolia und Chakrabarti [10]	3,5–10,3	100–138	6,0–18,0	2
Byerley et al. [7]	1,0	30	5,0–100,0	2–40
Gupta und Kumar [3]	1,0	90–100	24,0–44,0	17
diese Arbeit	4,0–6,0	85–130	10,0–60,0	6–40

von Byerley et al. [7], bei der ein kupferbasierter Katalysator eingesetzt wird, wurde in den anderen Arbeiten gezielt die unkatalysierte Nassoxydation von Thiosulfat untersucht. Im Gegensatz zu den bereits in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen sollen in diesem Beitrag jedoch unterschiedliche mögliche Reaktionsnetzwerke verwendet werden, um die Thiosulfatoxydation simulieren, anhand von experimentellen Daten validieren und mittels Modelldiskriminierung bewerten zu können. Die erhaltenen Kinetiken können dann zur Auslegung von Apparaten und Prozessen genutzt werden.

Jagushte und Mahajani [9] stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass die Nassoxydation von Thiosulfat zu Sulfat verzögert beginnt und eine Induktionsperiode aufweist. Diese ist den Autoren zufolge typisch für Reaktionen, die über Radikale verlaufen. Es erfolgt eine integrale Auswertung der kinetischen Messdaten nach der Induktionsperiode, wodurch ein Geschwindigkeitsgesetz für den Thiosulfatverbrauch hergeleitet werden kann, das erster Ordnung bzgl. Thiosulfat und Sauerstoff ist. Sie zeigen zudem in Experimenten, dass die Anwesenheit der organischen Komponente Phenol die Thiosulfatoxydation beschleunigt, da die Phenoloxoxidation selbst unter Bildung freier Radikale abläuft, wodurch letztlich niedermolekulare Säuren gebildet werden. Jagushte und Mahajani [9] vermuten deshalb, dass eine erhöhte Konzentration an freien Radikalen die Oxidation von Thiosulfat beschleunigt.

Rolia und Chakrabarti [10] zeigen, dass Thiosulfat unter den untersuchten Bedingungen stabil ist und erst bei Einwirkung von Sauerstoff zu Sulfat umgesetzt wird. Auch sie beobachten eine Induktionsperiode und werten ausschließlich den darauffolgenden Teil der Messdaten aus. Die Messkurven inklusive der Induktionsperiode werden als komplex und schwierig interpretierbar beschrieben. Es wird ebenfalls ein Geschwindigkeitsgesetz angegeben, das die Versuche mit einer relativen Abweichung von 19 % wiedergeben kann. Das unter schwach oxidativen Bedingungen häufig durch Dimerisierung entstehende Tetrathionat ($S_4O_6^{2-}$) konnte in keinem der Versuche nachgewiesen werden. Wie weitere Untersuchungen der Autoren zeigen, lässt sich das Tetrathionat in alkalischer Lösung bei hoher Temperatur zügig zu Thiosulfat und Trithionat ($S_3O_6^{2-}$) zersetzen.

Die katalysierte Nassoxydation von Thiosulfat bei milden Bedingungen (vgl. Tab. 2) haben Byerley et al. [7] unter-

sucht. Neben Sulfat identifizieren sie Trithionat als konkurrierendes Nebenprodukt. Es wird vermutet, dass die Nebenreaktion über Tetrathionat verläuft, das in einer Zerfallsreaktion Trithionat und erneut Thiosulfat bildet. Als Zwischenprodukt der Sulfatbildung wird Disulfit ($S_2O_5^{2-}$) postuliert, das über Sulfit (SO_3^{2-}) zu Sulfat reagieren könnte. Die Beteiligung von Radikalen wird nach Prüfung

mit Mannitol als Radikalfänger ausgeschlossen. Auch in dieser Arbeit zeigt der Sauerstoffverbrauch ein komplexes Verhalten mit der Zeit. Er weist die höchste Rate nicht zu Beginn auf, sondern zu einem Zeitpunkt, der mit der eingesetzten Thiosulfatmenge korreliert. Nach Angabe der Autoren ist es nicht möglich die Versuchsergebnisse mit einfachen grafischen Methoden auszuwerten. Neben dem komplexen zeitlichen Verlauf des Sauerstoffs ist dafür insbesondere die variierende Stöchiometrie bezüglich des Sauerstoffs ursächlich, weswegen sie für die Auswertung die Gesamtmenge an verbrauchten Sauerstoff als Summe der Produktion von $S_3O_6^{2-}$ und SO_4^{2-} annehmen.

Trithionat als Nebenprodukt wird von Gupta und Kumar [3] bei der Nassoxydation von Schwarzlauge, einer Ablauge aus der Papierverarbeitung, ebenfalls identifiziert. Sie geben jedoch an, dass eine sehr langsame Zersetzung stattfindet, in deren Folge Sulfat gebildet wird. Die Autoren postulieren ein Reaktionsnetzwerk, für das jedoch keine Parameter ermittelt werden und das auch nicht validiert wird. Es werden stattdessen zwei empirische Gleichungen zur Beschreibung der Konzentrationsverläufe von Thiosulfat und Sulfat angegeben. Dabei werden rationale Funktionen verwendet, um einen Wechsel der Reaktionsordnung im Verlauf der Reaktion abbilden zu können.

Zur Oxidation von Sulfiden (HS^- und S^{2-}) durch Sauerstoff in wässriger Lösung und bei niedriger Temperatur liegen eine Vielzahl von Untersuchungen vor. Dabei wird in der Regel Thiosulfat neben Sulfat und zum Teil auch Sulfit als stabiles Endprodukt identifiziert ([11, 12]). Einige Veröffentlichungen postulieren jedoch einen Zerfall des Thiosulfats zu Sulfit und elementarem Schwefel, welche in den Pfad der Umsetzung von Sulfid zu Sulfat zurückkoppeln ([13, 14]). Auch ein Zerfall zu Sulfit und Sulfid wird in der Literatur vorgeschlagen [15].

Die angeführten Untersuchungen zeigen zwar, dass wesentliche Phänomene der Nassoxydation von Thiosulfat beschrieben werden können, die dafür angegebenen Erklärungen und postulierten Reaktionen jedoch voneinander abweichen. Dies ist insbesondere in der komplexen Chemie der Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen begründet, die eine Vielzahl von Zwischen- und Nebenprodukten ermöglicht. Aufgrund der komplexen Kinetik konnte in keiner der vorgestellten Untersuchungen ein Modell formuliert werden, das den Verlauf der Nassoxydation von Thiosulfat zu Sulfat

und Nebenprodukten über den gesamten Reaktionsverlauf zufriedenstellend wiedergibt. Dies zu erreichen, ist Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen.

3 Material und Methoden

Um eine gezielte Untersuchung der Oxidationsreaktionen zu ermöglichen, wird im Rahmen dieser Arbeit die Bildung von Ammoniumsulfat mit angesetzten Maßlösungen aus Thiosulfat realisiert. Die Arbeiten werden dabei zunächst auf Thiosulfat beschränkt, um eine Methodik für die Versuchsauswertung zu entwickeln, die dann in künftigen Arbeiten auf weitere Bestandteile des Abwassers und schließlich auf reale Abwässer erweitert werden kann.

3.1 Versuchsaufbau und Materialien

Abb. 2 zeigt das Fließbild des Versuchsaufbaus. Kernstück des Versuchsaufbaus ist der als Zylinder ausgeführte Hochdruck-Rührautoklav von Parr® Instrument der Serie 4540 mit einem Nennvolumen von 1200 mL und magnetisch gekuppeltem Begasungsrührer, der mit einer maximalen Drehfrequenz von 2000 min^{-1} betrieben werden kann. Über einen Heizmantel kann mittels Parr®-Controller 4848 die Heizleistung geregelt und über eine interne Kühltrommel die Reaktionswärme abgeführt werden. Mittels einer Vakuumpumpe kann der Reaktor evakuiert und über eine Stickstoffleitung gespült und inertisiert werden. Druck- und Temperaturmessstellen sind direkt im Reaktor integriert,

wobei die maximale Messwertabweichung für den Drucksensor $0,024 \text{ bar}$ beträgt und die maximale Temperaturungsauflösung mit $1,3 \text{ K}$ angegeben ist.

3.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche zur nassen Oxidation von Thiosulfat werden in dem in Abb. 2 dargestellten Reaktor durchgeführt. Der Reaktor wird dazu in Batch-Fahrweise betrieben, wobei die Auswertung über den Reaktordruck erfolgt. Nach Versuchsende wird die Konzentration an Sulfat gemessen, um den durch die Modelle beschriebenen Konzentrationsverlauf an Sulfat zu plausibilisieren.

Die Modelldiskriminierung erfolgt auf Grundlage von acht Versuchspunkten, die jeweils mindestens zweimal reproduziert werden und für die zunächst eine einheitliche Thiosulfat-Stammlösung (Bernd Kraft, reinst) hergestellt wird, welche die Abtrennung schwerlöslichen Schwefels zum Ziel hat und zudem die Vergleichbarkeit der Messungen sicherstellen soll.

Das verwendete Thiosulfat wird zunächst in voll entsalztem Wasser gelöst und elementarer Schwefel aufgrund seiner schlechten Löslichkeit von $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ [8] abfiltriert und gravimetrisch bestimmt. Dadurch wird die tatsächliche Konzentration der Thiosulfatlösung errechnet, die zudem durch Bestimmung per Ionenchromatographie bestätigt wird.

Zu Beginn eines Versuchs wird voll entsalztes Wasser ($\leq 2 \mu\text{S cm}^{-1}$) sowie Thiosulfat-Stammlösung gemäß Versuchssplan (vgl. Tab. 3) im Reaktor vorgelegt. Für die nach-

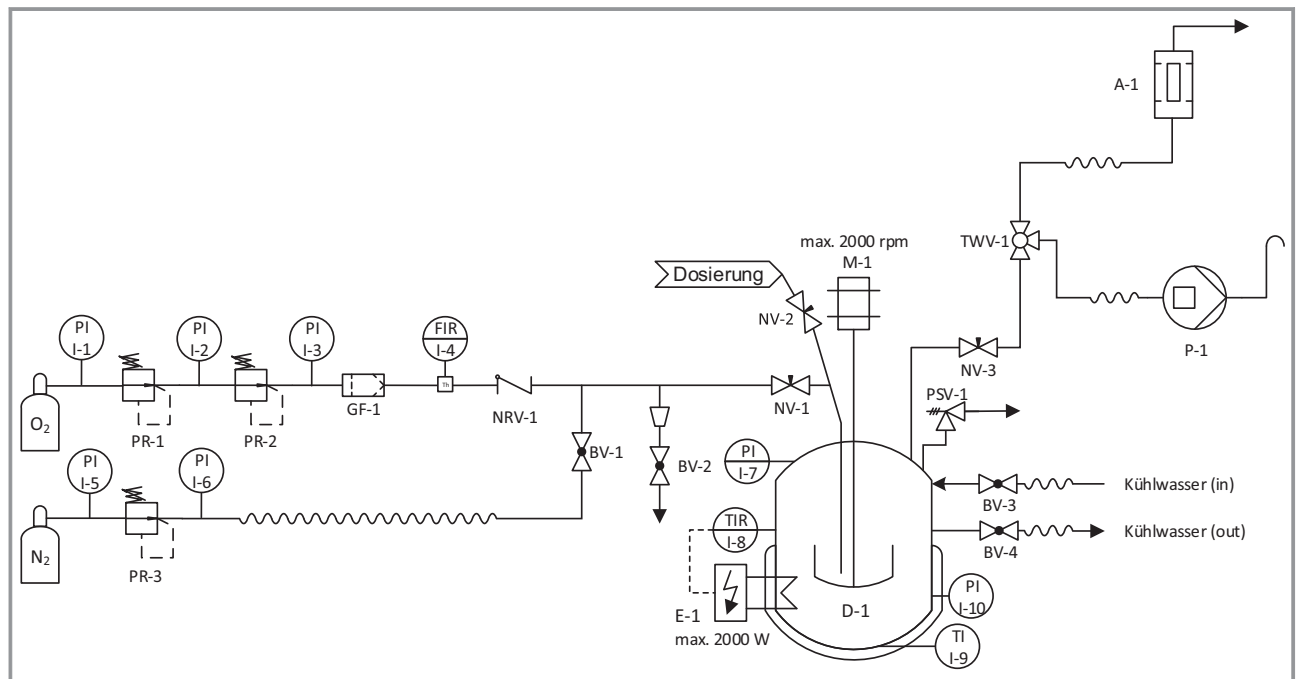


Abbildung 2. Versuchsaufbau Reaktor.

Tabelle 3. Versuchsplan zur Parameterschätzung.

Versuch	p_{O_2} [bar]	T [°C]	$c_{S_2O_3^{2-}}$ [mol m ⁻³]
A	4,0	115	40
B	6,0	115	40
C	6,0	115	20
D	6,0	115	60
E	6,0	115	10
F	5,0	130	40
G	5,0	85	40
H	5,0	115	40

folgend alphabetisch benannten Versuchspunkte wurden jeweils zwei bis maximal fünf Reproduktionen durchgeführt, die mit z. B. A1 bis A5 benannt werden. Der Reaktor wird mit Stickstoff (Linde $\geq 99,8\%$, verdichtet) inertisiert. Damit das Ausgasen von Ammoniak (Merck EMPLURA 32 Ma.-%) unterbunden werden kann, wird die vorportionierte Ammoniaklösung in den verschlossenen und inertisierten Reaktor injiziert. Daraufhin wird der Reaktor auf die Untersuchungstemperatur unter Rühren bei 200 min^{-1} aufgeheizt. Mit Erreichen der Versuchstemperatur wird Sauerstoff (Linde $\geq 99,8\%$, verdichtet) in den Reaktor geleitet, dann eine Drehfrequenz von 800 min^{-1} eingestellt, wodurch die Reaktion eingeleitet wird. Die Berechnung der initialen Sauerstoffmenge vor Versuchsbeginn erfolgt durch numerische Integration des kontinuierlich gemessenen Durchflusses an Sauerstoff, der im Reaktor vorgelegt wird (vgl. Abb. 2). Unter isothermen Bedingungen wird der reaktionsbedingte Druckabfall sekundlich erfasst. Nach Beendigung des Versuchs wird eine Flüssigkeitsprobe genommen und mittels Ionenchromatographie die Sulfat-Konzentration bestimmt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Modellvalidierung erfolgt anhand der Größe Druck, da Konzentrationen nur nach Versuchsende und nicht währenddessen bestimmt werden können. Da für die Auswertung der Reaktionsversuche ausschließlich der Sauerstoffpartialdruck von Interesse, jedoch mit dem verwendeten Aufbau nicht direkt bestimmbar ist, muss neben einer chemischen auch eine physikalische Modellbildung vorgenommen werden. Der Schwerpunkt liegt hierbei jedoch zunächst auf der rigorosen Modellierung des dynamischen Systems und weniger auf statistischen und empirischen Auswertungsmethoden der Parameterergebnisse sowie -sensitivitäten auf das Modellergebnis.

4.1 Modell und Modellannahmen

Die Modellgleichungen des rigorosen kinetischen Reaktormodells beinhalten neben Material- und Komponentenbilanzen, Gleichgewichtsbeziehungen sowie Gleichungen für den Stoffübergang und chemische Reaktionen auch zusätzliche Hilfsbeziehungen zur Berechnung von relevanten Stoff- und Mischungseigenschaften. Es ergibt sich somit ein Differential-Algebra-System mit einem differentiellen Index von 2. Für alle hier vorgestellten Modellpermutationen sind die allgemein für die Komponente i formulierten Gleichungen identisch.

Die Bilanzräume bestehend aus Gas- und Flüssigphase, die über den Stoffübergang gekoppelt sind, werden in Abb. 3 dargestellt. Anhand der Bilanzräume können die Gesamtbilanzen der Stoffmengen in Gas- und Flüssigphase nach Gl. (2) und (3) formuliert und dynamisch in das Modell implementiert werden.

$$\frac{dN^G}{dt} = \sum_{i=1}^{NC^G} F_i^{G,\text{ein}} - \sum_{i=1}^{NC^G} F_i^{GL} \quad (2)$$

$$\frac{dN^L}{dt} = \sum_{i=1}^{NC^G} F_i^{GL} + \sum_{i=1}^{NC^L} \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} R_j \quad (3)$$

Dabei werden von Gas- zu Flüssigphase übergehende Stoffströme mit einem positiven Vorzeichen versehen und umgekehrt übergehende Ströme, wie z. B. in Folge einer Temperaturerhöhung verdampfendes Wasser, mit negativem Vorzeichen.

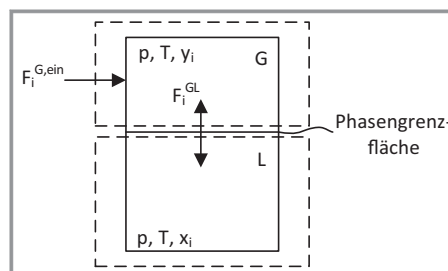


Abbildung 3. Bilanzraum des Stoffübergangsmodells.

Die zugehörigen Komponentenbilanzen für den gas- und flüssigseitigen Bilanzraum sind den Gln. (4) und (5) zu entnehmen, wobei angenommen wird, dass in der Gasphase keine Reaktion stattfindet.

$$\frac{dN_i^G}{dt} = F_i^{\text{ein}} - F_i^{GL} \quad (4)$$

$$\frac{dN_i^L}{dt} = F_i^{GL} + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} R_j \quad (5)$$

Die Verknüpfung der Gesamtbilanzen mit den Komponentenbilanzen erfolgt über die Definitionsgleichungen der Stoffmengenanteile y_i und x_i in der Gas- und Flüssigphase.

Die sich ergebenden Komponentenbilanzen in Gl. (6) und (7) werden dabei mithilfe der Definitionsgleichung für den Stoffmengenanteil und den Materialbilanzen formuliert und implementiert, um die Dimension zu reduzieren.

$$\frac{dy_i}{dt} = - \left(F_i^{\text{GL}} + y_i \frac{dN^{\text{G}}}{dt} \right) \frac{1}{N^{\text{G}}} \quad (6)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \left(F_i^{\text{GL}} + \sum_{j=1}^{\text{NR}} \nu_{i,j} R_j - x_i \frac{dN^{\text{L}}}{dt} \right) \frac{1}{N^{\text{L}}} \quad (7)$$

Als Schließbedingungen wird für beide Bilanzräume der Stoffmengenanteil nach Gl. (8) und (9) formuliert:

$$1 = \sum_{i=1}^{\text{NC}^{\text{L}}} x_i \quad (8)$$

$$1 = \sum_{i=1}^{\text{NC}^{\text{G}}} y_i \quad (9)$$

Neben dem thermischen und mechanischen Gleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit wird das stoffliche Gleichgewicht in Gl. (10) formuliert. Hierzu wird im Modell der Verteilungskoeffizient K_i für jede Komponente, die in beiden ideal durchmischten Phasen enthalten ist, verwendet.

$$y_i^* = K_i x_i^* \quad (10)$$

Das stoffliche Gleichgewicht kann je nach Anwendungsfall über verschiedene Ansätze beschrieben werden. Die Beschreibung des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts für Sauerstoff, Stickstoff und Ammoniak erfolgt mithilfe des Henry'schen Gesetzes (vgl. Gl. (12)) und die des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts für Wasser über das Raoult'sche Gesetz (vgl. Gl. (11)).

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{0,\text{H}_2\text{O}}^{\text{LV}}}{p} \quad (11)$$

$$K_i = \frac{H_{i,\text{H}_2\text{O}}}{p} \quad (12)$$

Für die Versuchsauswertung im untersuchten System ist lediglich die Geschwindigkeit des Stoffübergangs von Sauerstoff von Interesse, da nur Sauerstoff und Wasser in der Gasphase bei isothermen Bedingungen und somit konstanten Dampfdruck vorhanden sind. Deshalb wird lediglich der Stoffübergangskoeffizient von Sauerstoff betrachtet (vgl. Gl. (13)).

$$F_i^{\text{GL}} = k^{\text{L}} a N^{\text{L}} (x_i^* - x_i) \quad (13)$$

Der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient $k^{\text{L}} a$ wird in separaten Untersuchungen ohne Reaktion im Stoffsystem Sauerstoff und Wasser anhand einer Stoffübergangskorrelation für Hohlrührer nach Zieverink et al. [16] mit Gl. (14) ermittelt. In den Voruntersuchungen konnte ebenfalls kein Einfluss des Stofftransports identifiziert werden. Die Ergebnisse deuten auf eine sehr langsame Reaktion hindeuten, weswegen keine Beschleunigung des Stofftransports durch eine oder mehrere chemische Reaktionen berücksichtigt wird.

$$Sh = 10^a Re^b (Fr - Fr_{\text{cr}})^c Sc^d \quad (14)$$

Dabei kann unter Verwendung der dynamischen Viskosität nach [17] und des binären Fick'schen Diffusionskoeffizienten $D_{\text{O}_2,\text{H}_2\text{O}}$ von Sauerstoff in Wasser nach Wilke und Chang [18] dann der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient aus Gl. (15) berechnet werden.

$$Sh = \frac{k^{\text{L}} a d^2}{D_{\text{O}_2,\text{H}_2\text{O}}} \quad (15)$$

Für die verwendete Versuchsanordnung ergeben sich dabei die in Tab. 4 dargestellten Parameter für die Stoffübergangskorrelation aus Gl. (14).

Tabelle 4. Parameter der Stoffübergangskorrelation nach Zieverink [16] für die verwendete Versuchsanordnung.

Parameter	Wert
a	4,44
b	$2,09 \cdot 10^{-7}$
c	0,4
d	1,17
Fr_{cr}	0,17

Die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten (vgl. Gl. (16)) der irreversiblen Oxidationsreaktionen werden mithilfe von formalkinetischen Ansätzen beschrieben und im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt. Die Formulierung erfolgt dabei mithilfe der molaren Konzentration, so dass für die absolute Reaktionsgeschwindigkeit (mol s^{-1}) gilt:

$$R_j = V^{\text{L}} r_j \quad (16)$$

$$R_j = V^{\text{L}} k_j \left[\prod_{i=1}^{\text{NC}} \left(\frac{x_i N^{\text{L}}}{V^{\text{L}}} \right)^{\nu_{i,j}'} - \frac{1}{K_j^{\text{eq}}} \prod_{i=1}^{\text{NC}} \left(\frac{x_i N^{\text{L}}}{V^{\text{L}}} \right)^{\nu_{i,j}''} \right] \quad (17)$$

Für sämtliche beschriebenen kinetischen Ansätze wird die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten mithilfe des Arrhenius-Ansatzes beschrieben (Gl. (18)).

$$k_j = k_{0,j} \exp \left(- \frac{E_{a,j}}{RT} \right) \quad (18)$$

Neben den irreversiblen Oxidationsreaktionen finden unabhängig davon, welches Reaktionsnetzwerk postuliert wird, zwei Gleichgewichtsreaktionen statt, welche die Verteilung der ionischen Spezies im Lösungsmittel bestimmen (vgl. Gl. (17)). Diese sind die Autoprotolyse von Wasser und die Protolyse von gelöstem Ammoniak. Es wird angenommen, dass diese Reaktionen im Vergleich zu den Oxidationsreaktionen unendlich schnell sind. Da sich für das Lösen des Modells Vorteile ergeben, werden sie jedoch auch als Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen formuliert. Die Geschwindigkeitskonstanten sind keine zu schätzenden Parameter, sondern werden mit Werten spezifiziert, die gewährleisten, dass die Reaktionen, wie angenommen, instantan ablaufen.

Da das Gesamtvolumen des Reaktors beschränkt ist, sind die extensiven Stoffmengen der Phasen mit den intensiven Zustandsgrößen Druck und Temperatur gekoppelt. Beschrieben wird dieser Zusammenhang mit dem idealen Gasgesetz, das durch eine entsprechende Zustandsgleichung ersetzt werden muss, wenn die Phasengleichgewichte nicht als ideal angesehen werden können. Das spezifische Volumen der Flüssigkeit wird vereinfachend als reines Wasser angenommen, da dieses einen Stoffmengenanteil von mehr als 99 % ausmacht. Das Reaktionsvolumen ergibt sich dabei aus dem Gas- und Flüssigkeitsvolumen und wird durch die Gln. (19)–(21) beschrieben.

$$V = V^G + V^L \quad (19)$$

$$V^G = \frac{N^G RT}{p} \quad (20)$$

$$V^L \approx \frac{N^L \tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (21)$$

Im Folgenden werden drei Reaktionsnetzwerke vorgestellt, die als Grundlage für die Schätzung kinetischer Parameter dienen und zudem die Basis für die anschließende Modelldiskriminierung bilden.

4.2 Modell 1: Basismodell

Die in Gl. (1) dargestellte Bruttoreaktion wird in [3, 7, 9, 10] zur Nassoxidation von Thiosulfat angegeben. Sie wird daher – auch wenn sie, wie in der Literatur und bei eigenen Vorversuchen festgestellt, nicht geeignet ist, die komplexen Verläufe vollständig zu beschreiben – als Referenzmodell verwendet. Da durch eine simultane Schätzung der Teilordnungen für Thiosulfat und Sauerstoff keine Verbesserung der Zielfunktion erreicht werden konnte, werden die Ordnungen in Anlehnung an Jagushte und Mahajani [9] auf eins fixiert (Gl. (22)).

$$r = k' c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} c_{\text{O}_2} \quad (22)$$

Dabei ist k' eine effektive Geschwindigkeitskonstante. Sie gilt ausschließlich bei hohem Ammoniaküberschuss, da unter diesen Bedingungen der Einfluss der Konzentration der Hydroxid-Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann. Diese Annahme gilt für alle hier vorgestellten Ansätze, weshalb im Folgenden auf eine separate Kennzeichnung der Geschwindigkeitskonstante verzichtet wird (Gl. (23)).

$$k' = k c_{\text{OH}^-} \quad (23)$$

4.3 Modell 2: Oxidation über Zwischenprodukt Sulfit

Aus den Verläufen des Sauerstoffverbrauchs ist bei bestimmten Versuchsbedingungen eine deutliche Zweistufigkeit der Reaktion zu erkennen. Das äußert sich in Abb. 4 insbesondere durch zwei deutlich unterschiedliche Regime des zeitlichen Druckabfalls. Um ein möglichst einfaches und robustes Modell zu formulieren, das die Ergebnisse hinreichend gut beschreibt, wird daher ein Netzwerk aus zwei Reaktionen vorgeschlagen, die sich zu der Bruttoreaktion in Gl. (1) summieren (s. Gl. (24) und (25)). Dabei wird Sulfit als Zwischenprodukt angenommen. Es handelt sich jedoch bei beiden Reaktionen weiterhin um zusammengesetzte Reaktionen. Sulfit als Zwischenprodukt wird auch von Byerley et al. [7] diskutiert, wobei es dort jedoch aus dem zunächst vermuteten Disulfit entsteht.



Die kinetischen Ansätze werden innerhalb des jeweiligen Modells fortlaufend numerisch indiziert. Dabei wurden die Ordnungen, wie in Gl. (26) und (27) dargestellt, wiederum auf eins festgelegt.

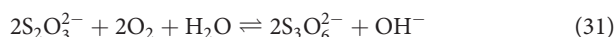
$$r_1 = k_1 c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} c_{\text{O}_2} \quad (26)$$

$$r_2 = k_2 c_{\text{SO}_3^{2-}} c_{\text{O}_2} \quad (27)$$

4.4 Modell 3: Berücksichtigung von Trithionat

In Modell 3 wird in einem ersten Schritt auf einen von Aylmore und Muir [15] formulierten Ansatz zurückgegriffen, der eine Zersetzung des Thiosulfats im basischem Milieu beschreibt. Die Zersetzung findet jedoch nur unter oxidierenden Bedingungen statt, wenn die Zersetzungsprodukte Sulfid und Sulfit aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Es wird angenommen, dass dies durch eine direkte Oxidation mit Sauerstoff geschieht. Eine Analyse des flüssigen Reaktionsprodukts auf Thiosulfat und Sulfat für ausgewählte Experimente zeigt, dass zwar eine vollständige Umset-

zung des Thiosulfats erfolgt, jedoch die Sulfatausbeute kleiner eins ist. Da ein Verlust von Schwefel ausgeschlossen werden kann, muss ein Nebenprodukt vorliegen. Gemäß der Literatur kommt dafür Trithionat in Frage. Mit Gl. (31) wird daher in Form einer Bruttogleichung, die auch von Byerley et al. [7] angegeben wird, die Bildung des Nebenprodukts berücksichtigt. Das zugehörige Reaktionsnetzwerk für Modell 3 ist den Gln. (28)–(31) dargestellt



Die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen können Gl. (32)–(35) entnommen werden:

$$r_1 = \frac{k_{11}c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{1 + k_{12}c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} \quad (32)$$

$$r_2 = k_2c_{\text{S}^{2-}}c_{\text{O}_2} \quad (33)$$

$$r_3 = k_3c_{\text{SO}_3^{2-}}c_{\text{O}_2} \quad (34)$$

$$r_4 = k_4c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}c_{\text{O}_2} \quad (35)$$

4.5 Parameterschätzung

Die Parameterschätzung erfolgt innerhalb von MATLAB[®], wobei zunächst das Messsignal für den Druck digital gefiltert wird, ohne die Charakteristik des Druckverlaufs zu verfälschen. Durch die Reduzierung der Datenpunkte konnte die benötigte Zeit für die sequenzielle Modellberechnung durch Anwendung des MATLAB[®]-Paketes *smooth* mit der Filtermethode *moving* drastisch reduziert werden. Für die Abbildung des Temperaturverlaufs kann zwischen drei Modi gewählt werden. In der einfachsten Variante wird die nur gering schwankende Temperatur als konstant angenommen und mit einem zeitlich gemittelten Wert gerechnet. Die maximalen Temperaturschwanken betragen für alle Experimente nicht mehr als 2,5 K. In der zweiten Variante kann eine Ausgleichsfunktion in Form einer abklingenden Schwingung verwendet werden, die mit der Curve-Fitting-Toolbox angenähert werden kann. Und in der dritten Variante kann der tatsächlich gemessene Temperaturverlauf berücksichtigt werden, wobei aufgrund des schrittweisen gesteuerten Solvers zwischen zwei Messpunkten interpoliert werden muss, um die Temperatur zur benötigten Modellzeit zu erhalten. Für die Güte der Parameterschätzung hat sich jedoch gezeigt, dass der Einfluss der drei Varianten insgesamt unerheblich ist, da ohnehin nur eine geringe Ver-

änderung der Temperatur über die Dauer der Reaktion vorliegt.

Innerhalb der Parameterschätzung wird die Abweichung – gegeben durch eine Zielfunktion (vgl. Gl. (36)) – zwischen experimentell ermittelten und der Modellantwort mit den Parametern als Optimierungsvariablen minimiert.

$$\Phi = \sum_{i=1}^{NE} \left[\frac{1}{NDP_j} \sum_{i=1}^{NDP_j} \left(\frac{p_i^{\text{mod}}(t) - p_i(t)}{\sigma_i(t)} \right)^2 \right] \frac{\sum NDP_j}{\sum NDP_j - NP} \quad (36)$$

Ausgehend von der Methode der kleinsten Quadrate wird eine Zielfunktion für die Optimierung formuliert, die einen skalaren Wert, der die gesamte Abweichung zwischen Modell und allen Experimenten charakterisiert, zurückgibt. Die Einzelabweichungen werden zwischen einem Messwert eines Experiments $p_i(t)$ und dem dazugehörigen Wert des Modells $p_i^{\text{mod}}(t)$ bei gleichen Anfangsbedingungen und zum gleichen Zeitpunkt gebildet. Die Abweichung wird mithilfe der Standardabweichung zwischen den reproduzierten Messreihen $\sigma_i(t)$ gewichtet, so dass gute Ergebnisse, die wenig streuen, die anzupassenden Parameter stärker beeinflussen.

Die Ergebnisse der Parameterschätzung für die drei untersuchten Modelle können Tab. 5 entnommen werden und gelten ausschließlich für die angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen und den untersuchten Konzentrations-, Druck- sowie Temperaturbereich.

Tabelle 5. Ergebnisse der Parameterschätzung, gültig im Bereich von 85 bis 130 °C, 4,0 bis 6,0 bar und für eine Thiosulfatkonzentration von 10 bis 60 mol m⁻³.

Modell	Parameter	Wert	Gleichung
Modell 1	k [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$1,0293 \cdot 10^{10}$	(22)
	Ea [kJ mol ⁻¹]	99,739	(22)
Modell 2	k_1 [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$8,8622 \cdot 10^2$	(26)
	k_2 [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$4,3031 \cdot 10^{11}$	(27)
	Ea_1 [kJ mol ⁻¹]	46,144	(26)
	Ea_2 [kJ mol ⁻¹]	106,38	(27)
Modell 3	k_{11} [s ⁻¹]	1,0303	(32)
	k_{12} [m ³ mol ⁻¹]	$1,3454 \cdot 10^1$	(32)
	k_2 [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$1,2316 \cdot 10^3$	(33)
	k_3 [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$1,2362 \cdot 10^8$	(34)
	k_4 [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$1,3653 \cdot 10^4$	(35)
	Ea_2 [kJ mol ⁻¹]	40,579	(33)
	Ea_3 [kJ mol ⁻¹]	83,144	(34)
	Ea_4 [kJ mol ⁻¹]	64,041	(35)

4.6 Modellvergleich

In den Abbn. 4 bis 7 ist exemplarisch der modellierte Sauerstoffverbrauch, der beiden besten und beiden schlechtesten (vgl. Abb. 8) dynamischen Simulationen zusammen mit den Messdaten der zugehörigen vier Experimente und deren Reproduzierungen aufgetragen, um so die minimalen und maximalen Modellabweichungen sowie die unterschiedlichen Druckverläufe diskutieren zu können.

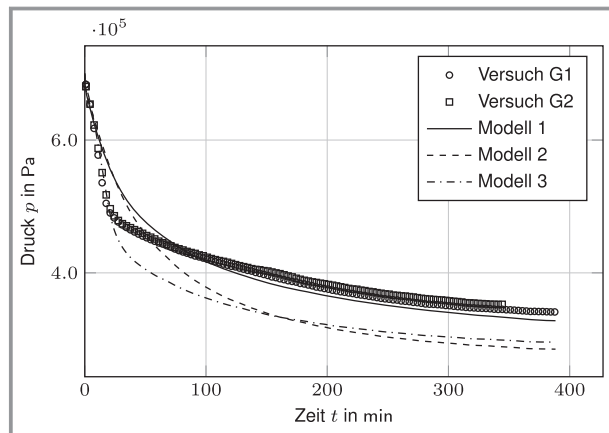


Abbildung 4. Vergleich der reproduzierten Experimente von Versuchspunkt G mit den untersuchten Modellen ($\Delta p^{\text{err}} = 0,015 \text{ bar}$).

Zunächst fällt der vergleichsweise unterschiedliche Verlauf des Sauerstoffverbrauchs für die drei Modelle auf. Er zeigt sich insbesondere bei der niedrigsten Temperatur von 85°C im Versuch G (vgl. Abb. 4) und lässt Rückschlüsse auf eine Mehrstufigkeit der Reaktion von Thiosulfat zu Sulfat über mindestens ein Zwischenprodukt zu. In diesem Versuch kann das Modell 1 aufgrund der Modellstruktur die Mehrstufigkeit des Reaktionsverlaufes zu Versuchsbeginn zwar nicht wirklich beschreiben, dafür liegt jedoch nur eine geringe Abweichung mit zunehmender Zeit und Reaktionsfortschritt vor. Die minimale Abweichung im stationären

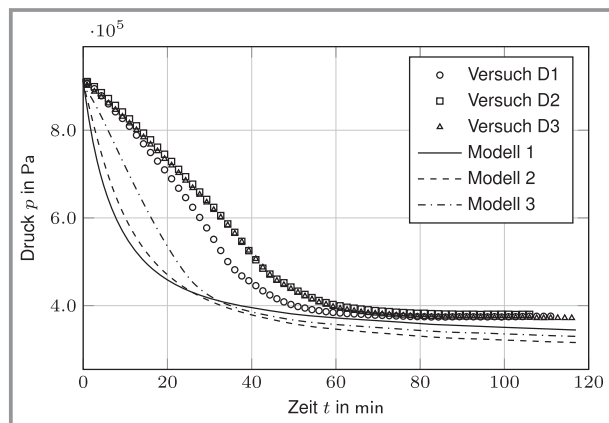


Abbildung 5. Vergleich der reproduzierten Experimente von Versuchspunkt D mit den untersuchten Modellen ($\Delta p^{\text{err}} = 0,015 \text{ bar}$).

Endwert deutet darauf hin, dass die Stöchiometrie der Bruttoreaktion durch das Modell 1 hinreichend genau wiedergegeben werden kann.

Die Charakteristik im Versuch D (vgl. Abb. 5) unterscheidet sich von den restlichen Verläufen und kann auf die Anfangskonzentration von Thiosulfat bei sonst gleichen Prozessparametern (Druck, Temperatur) zurückgeführt werden. Vergleicht man Abb. 5 mit Abb. 6 (Versuch E), wird deutlich, dass mit steigender Anfangskonzentration an Thiosulfat (vgl. Tab. 3) die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt und die Reaktionsdauer bis zum vollständigen Umsatz steigt, was auf das Verhältnis von Sauerstoff zu Thiosulfat zurückgeführt werden kann. Dies spricht für eine negative Teilordnung von Thiosulfat innerhalb der Bruttoreaktion, die das gesamte Reaktionsnetzwerk zusammenfasst. Da die Reaktionsordnung in Elementarreaktionen nicht negativ sein kann, deutet dieses Ergebnis auf ein komplexeres Reaktionsnetzwerk hin, das detaillierter beschrieben werden muss.

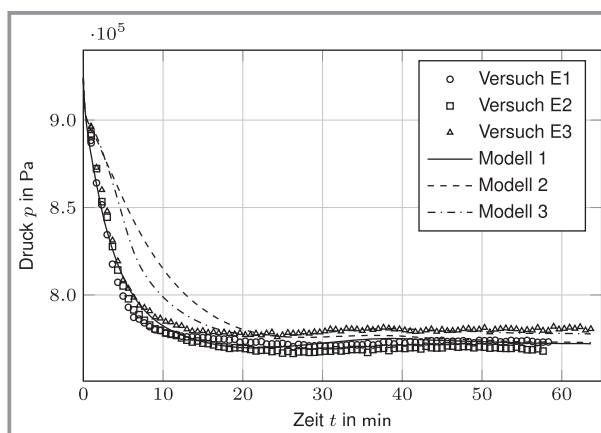


Abbildung 6. Vergleich der reproduzierten Experimente von Versuchspunkt E mit den untersuchten Modellen ($\Delta p^{\text{err}} = 0,015 \text{ bar}$).

Der Grund für die größere Modellabweichung in Abb. 5 kann insbesondere durch die Modellstruktur erklärt werden, da hier ein formalkinetischer Ansatz verfolgt wird, der dadurch gekennzeichnet ist, dass die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bereits zu Reaktionsbeginn vorliegt. Dementsprechend kann das zunehmend beschleunigte Verhalten, das eher dem der Autokatalyse entspricht, nicht gut wiedergegeben werden.

Ein Vergleich des Verlaufs aus Modell 1 mit Versuchspunkt E in Abb. 6 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Es handelt sich dabei um den Versuchspunkt mit der niedrigsten Anfangskonzentration von Thiosulfat bzw. dem höchsten Einsatzverhältnis von Sauerstoff zu Thiosulfat. Der Druckverlauf zeigt keinen deutlichen Wendepunkt und ist gut durch den stetigen Kurvenverlauf, den eine Formalkinetik mit einer einzigen Reaktionsgleichung erzeugen kann, beschreibbar.

Abb. 7 zeigt den Versuch H mit einer initialen Thiosulfatkonzentration von 40 mol m^{-3} . Die Modellabweichungen

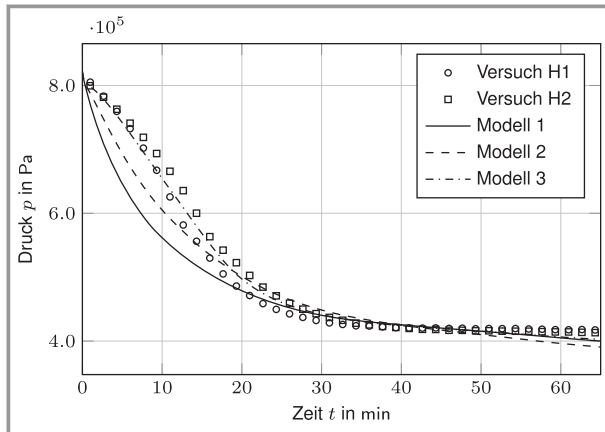


Abbildung 7. Vergleich der reproduzierten Experimente von Versuchspunkt H mit den untersuchten Modellen ($\Delta p^{\text{err}} = 0,015 \text{ bar}$).

können ähnlich wie in Abb. 5 durch die Modellstruktur erklärt werden. Auch hier ist ein beschleunigtes Verhalten zu erkennen, das durch Modell 1 und Modell 2 im Vergleich zu Modell 3 nicht gut beschrieben werden kann.

Einen quantitativen Vergleich der drei untersuchten Modelle und aller acht Versuchsreihen zeigt Abb. 8. Darin wird der Mittelwert des Betrags der mittleren Abweichung zwischen Modell und Messwert für acht Versuche dargestellt. Die jeweiligen Abweichungen werden mit Gl. (37) berechnet.

$$\overline{\Delta p} = \frac{1}{NE} \sum_{i=1}^{NE} \left[\frac{1}{NDP_j} \sum_{j=1}^{NDP} \left(\frac{p_j^{\text{mod}}(t) - p_j(t)}{p_j(t)} \cdot 100\% \right) \right] \quad (37)$$

Hierbei wird für jedes Experiment die über die Zeit gemittelte, relative Abweichung zwischen Modell und Messung gebildet. Aus den reproduzierten Messwerten wird wiederum der Mittelwert gebildet. Da die Messfrequenz und somit das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Datenpunkten für alle Experimente gleich sind, stellt die mittlere Abweichung eine integrierte Abweichung

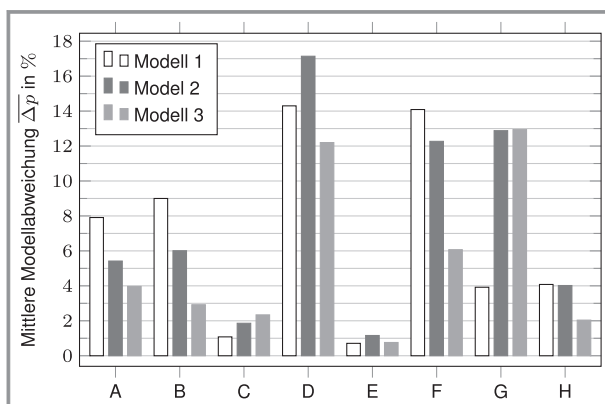


Abbildung 8. Vergleich der mittleren Abweichung zwischen Modell und Versuch A bis H für alle durchgeführten Experimente.

dar. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass eine gewisse Abweichung zwischen den reproduzierten Experimenten vorliegt, wodurch sich u. a. die Diskrepanz zwischen Modell und Messdaten erklären lässt.

Wie aus Abb. 8 zu erkennen ist, beschreibt das Modell 3 die experimentellen Daten mit wenigen Ausnahmen am besten. Der Wert der Zielfunktion, welche die Minimierung der Summe der kleinsten Quadrate zum Ziel hat, konnte so durch eine stetige Erweiterung der Reaktionsgleichungen und unter Berücksichtigung des erhöhten Freiheitsgrades der Optimierung in Folge der höheren Parameteranzahl deutlich reduziert werden.

Der in Abb. 9 dargestellte Konzentrationsverlauf zeigt exemplarisch für den Versuch B den durch die Modelle simulierten Konzentrationsverlauf der Komponenten Sulfat, Thiosulfat und die durch Ionenchromatographie ermittelte Sulfat-Konzentration, die nicht in der Zielfunktion der Parameterschätzung berücksichtigt wird und lediglich für die Plausibilisierung der durch die Modelle vorhergesagten Stoffmengen dient.

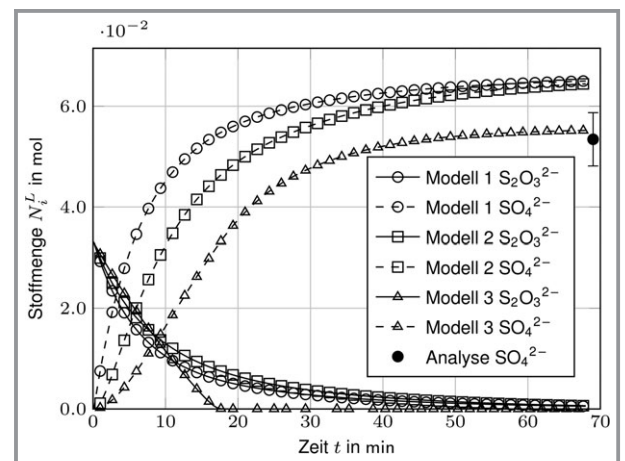


Abbildung 9. Vergleich der vorhergesagten Sulfatproduktion aller Modelle mit der Flüssigkeitsanalyse für Experiment B (Sulfatausbeute $Y_{\text{Sulfat}} = 80,7\%$).

Auch für andere Versuchspunkte beschreibt das Modell 3 die Konzentrationsverläufe für Sulfat mit ähnlich guter Genauigkeit, so dass die simulierten Sulfat-Endkonzentrationen immer innerhalb der Messwertabweichung des Ionenchromatographen von 9,9% vom Messwert liegen. Für drei der acht Versuchsreihen konnte die Sulfat-Endkonzentration gemessen werden. Die Abweichungen zwischen simulierten und gemessenen Werten können Tab. 6 entnommen werden.

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

In diesem Beitrag werden drei Ansätze für Reaktionsnetzwerke zur Beschreibung der komplexen Nassoxidation von Thiosulfat zu Sulfat in einer Lösung mit dem basischen Additiv Ammoniak untersucht, um durch eine Parameter-

Tabelle 6. Vergleich der simulierten Sulfatendkonzentration mit Analysewerten der Ionenchromatographie.

Versuch	Stoffmengenkonzentration $N_{\text{SO}_4}^{\text{L}}$ [mol]			
	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Messwert Analyse
B	$6,50 \cdot 10^{-2}$	$6,44 \cdot 10^{-2}$	$5,52 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-2}$
E	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$
F	$6,44 \cdot 10^{-2}$	$6,49 \cdot 10^{-2}$	$5,14 \cdot 10^{-2}$	$5,66 \cdot 10^{-2}$

schätzung kinetische Kennzahlen zu erhalten, die bisher in dieser Form in der Fachliteratur nicht publiziert worden sind. Mittels Modelldiskriminierung wurden die drei Reaktionsmodelle anschließend bewertet, wobei mit dem Modell 3 eine minimale Modellabweichung von 0,71 % und im Mittel über alle acht durchgeführten Versuchsreihen eine Abweichung von 5,41 % realisiert werden konnte. Verglichen mit Modell 1, das eine mittlere durchschnittlichen Abweichung von 6,89 % zeigt, und Modell 2, das eine mittlere durchschnittliche Abweichung von 7,6 % aufweist, beschreibt das Modell 3 die Nassoxidation von Thiosulfat im untersuchten Bereich am besten.

Aufgrund der systematischen Abweichungen von Modell und Messung mit steigender Thiosulfat-Konzentration ist jedoch zu vermuten, dass noch nicht alle auftretenden Reaktionen berücksichtigt sind bzw. wesentliche weitere Phänomene u. U. nicht abgebildet werden können. Deswegen sollten die Modelle durch eine umfassende kontinuierliche Flüssigkeitsanalytik sowie pH-Messung validiert werden, um auch so Intermediate im Versuchsverlauf zu detektieren, die durch Konzentrationsmessungen nach Versuchsende nicht bestimmt werden können. Dennoch liefern die Untersuchungen wie gefordert hinreichend genaue kinetische Parameter, die für die Auslegung von Apparaten herangezogen werden können.

Formelzeichen

a	[m^{-1}]	spezifische Stoffübertragungsfläche
c	[mol m^{-3}]	molare Konzentration
d	[m]	Rührerdurchmesser
$D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$	[$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	Diffusionskoeffizient Sauerstoff in Wasser
E_a	[J mol^{-1}]	Aktivierungsenergie
F	[mol s^{-1}]	Stoffstrom
Fr	[-]	Froude-Zahl
Fr_{cr}	[-]	kritische Froude-Zahl
H	[Pa]	Henry-Koeffizient
K	[-]	Verteilungskoeffizient
K_{eq}	[-]	Gleichgewichtskonstante
k	[s^{-1}]	Stoffübergangskoeffizient
k	[variabel]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_0	[variabel]	Stoßfaktor
\tilde{M}	[g mol^{-1}]	molare Masse

N	[mol]	Stoffmenge
NC	[-]	Anzahl der Komponenten
NDP	[-]	Anzahl der Datenpunkte
NE	[-]	Anzahl der Experimente
NR	[-]	Anzahl der Reaktionen
p	[Pa]	Druck
R	[mol s^{-1}]	absolute Reaktionsgeschwindigkeit
R	[$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]	molare Gaskonstante
r	[$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]	spezifische Reaktionsgeschwindigkeit
Re	[-]	Reynolds-Zahl
Sc	[-]	Schmidt-Zahl
Sh	[-]	Sherwood-Zahl
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
V	[m^3]	Volumen
x	[-]	Stoffmengenanteil in der Flüssigphase
Y	[-]	Ausbeute
y	[-]	Stoffmengenanteil in der Gasphase

Griechische Symbole

ν	[-]	stöchiometrischer Koeffizient
Φ	[-]	Zielfunktion der Optimierung
ρ	[kg m^{-3}]	Dichte
σ	[Pa]	Standardabweichung

Indizes

'	Hinreaktion
“	Rückreaktion
0	Reinstoff, Zeitpunkt $t = 0$ s
*	Phasengrenzfläche
ein	Eintritt
err	Messfehler
G	Gasphase
i	Komponente
j	Reaktion
L	Flüssigphase
mod	Modell
V	Dampfphase

Literatur

- [1] F. Sowa, B. Otten, J. Kamp, E. Proface, Advanced Technologies for Desulphurization of Coke Oven Gas, *Int. Conf. on Coking Coals and Coke Making 2009*, Ranchi, Januar 2009.
- [2] J. C. Schöneberger, H. Thielert, Koksofengas – Zu wertvoll zum Verheizen?, *Chem. Ing. Tech.* **2012**, 84 (8), 1235–1235. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201250292>
- [3] S. Kumar, S. Gupta, *Oxidation of Sodium Thiosulfate in Weak Kraft Black Liquor*, Magisterarbeit, McGill University, Department of Chemical Engineering, Montreal 1987.
- [4] *Stand der Abwassertechnik in verschiedenen Branchen: Abwasserbehandlung in der Kohleverarbeitung*, Umweltbundesamt, Berlin 1995.
- [5] *Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken in der Eisen- und Stahlerzeugung nach der Industrie-Emissionen-Richtlinie 2010/75/EU*, Umweltbundesamt, Dessau, März 2012.
- [6] B. L. Brandenburg, G. L. Bauer, Process for Treating Thiosulfate Containing Liquors, *US-Patent 4387084*, Juni 1983.
- [7] J. J. Byerley, S. A. Fouda, G. L. Rempel, Activation of Copper(II) Ammine Complexes by Molecular Oxygen for the Oxidation of Thiosulphate Ions, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 13, 1329. DOI: <https://doi.org/10.1039/dt9750001329>
- [8] V. K. LaMer, A. S. Kenyon, Kinetics of the formation of monodispersed sulfur sols from thiosulfate and acid, *J. Colloid Sci.* **1947**, 2 (2), 257–264. DOI: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(47\)90026-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(47)90026-3)
- [9] M. V. Jagushte, V. V. Mahajani, Insight into spent caustic treatment: on wet oxidation of thiosulfate to sulfate, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, 74 (5), 437–444. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4660\(199905\)74:5<437::aid-jctb63>3.0.co;2-1](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4660(199905)74:5<437::aid-jctb63>3.0.co;2-1)
- [10] E. Rolia, C. L. Chakrabarti, Kinetics of decomposition of tetrathionate, trithionate, and thiosulfate in alkaline media, *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16 (12), 852–857. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00106a006>
- [11] M. Avrahami, R. M. Golding, The oxidation of the sulphide ion at very low concentrations in aqueous solutions, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 647. DOI: <https://doi.org/10.1039/j19680000647>
- [12] D. J. O'Brien, F. B. Birkner, Kinetics of oxygenation of reduced sulfur species in aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.* **1977**, 11 (12), 1114–1120. DOI: <https://doi.org/10.1021/es60135a009>
- [13] H. Fischer, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, Oxidation of aqueous sulfide solutions by dioxygen Part I: Autoxidation reaction, *Chem. Eng. Technol.* **1997**, 20 (7), 462–468. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.270200705>
- [14] J. B. Lefers, W. T. Koetsier, W. P. M. Van Swaaij, The oxidation of sulphide in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* **1978**, 15 (2), 111–120. DOI: [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(78\)85003-5](https://doi.org/10.1016/0300-9467(78)85003-5)
- [15] M. G. Aylmore, D. M. Muir, Thiosulfate leaching of gold – A review, *Miner. Eng.* **2001**, 14 (2), 135–174. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/s0892-6875(00)00172-2)
- [16] M. M. P. Zieverink et al., Gas-Liquid Mass Transfer in Benchscale Stirred Tanks – Fluid Properties and Critical Impeller Speed for Gas Induction, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 4574–4581. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie060092m>
- [17] *VDI-Wärmeatlas*, 11. Aufl., Springer Vieweg, Berlin 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3>
- [18] C. R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.* **1955**, 1 (2), 264–270. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>