

Über die Absorption von Gasblasen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Xaver Pfister

Dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Altishofen und Großwangen (Luz.)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Leer - Vide - Empty

**MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET**

Leer - Vide - Empty

H e r r n P r o f. D r. A. G u y e r,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, bin ich
für seine wertvollen Ratschläge und für das mir stets
entgegengebrachte wohlwollende Interesse zu bleibendem
Dank verpflichtet.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
Allgemeiner Teil	
I. Die Zweifilmtheorie	11
II. Die Absorption von Gasblasen	21
1. Theoretisches	21
2. Literatur	24
Praktischer Teil	
I. Einleitung	30
II. Apparatur und Versuchsdurchführung	31
III. Die Auswertung der Versuche	35
1. Die Aufteilung der pro Blase total absorbierten Gasmenge in Anteile der verschiedenen Absorptionsphasen	35
2. Die Absorption bei der Bildung der Blase	36
3. Die Absorption beim Übergang der Blase an der Oberfläche	38
a) Der Begriff der Blasenübergangsabsorption	38
b) Die Abhängigkeit der Blasenübergangsabsorption von der Blasenanzahl	40
c) Die Abhängigkeit der Blasenübergangsabsorption von der Höhe der Flüssigkeitssäule	41
4. Die eigentliche Blasenabsorption	42
a) Der Einfluß der Kolonnenhöhe	42
b) Der Einfluß der Rohrweite	43
c) Der Einfluß der Flüssigkeitsdurchmischung	44
5. Die Berechnung der Absorptionsgeschwindigkeit	45
IV. Die Absorption von reinem Kohlendioxyd	49
1. Die Absorption in Wasser	49
a) Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit	49
b) Der Einfluß der Blasengröße auf die Absorptionsgeschwindigkeit	53
c) Der Absorptionsgrad	54
aa) Der Einfluß der Blasengröße, der Blasen- und der Absorptionsgeschwindigkeit	55
bb) Die Berechnung des Absorptionsgrades für hohe Kolonnen	58
cc) Der totale Absorptionsgrad	62
2. Die Absorption in Neutralsalzlösungen	66
3. Die Absorption in Alkalicarbonatlösungen	69
a) Allgemeines	69
b) Der Einfluß der Konzentration und des Reaktionsvermögens	70
c) Der Einfluß des Bicarbonat-Umwandlungsgrades	74
d) Die Berechnung des Absorptionsgrades für hohe Kolonnen	77
4. Die Absorption in Triäthanolaminlösungen	81

5. Die Absorption in Natriumhydroxyd- und Natriumglykokollat- lösungen	83
<i>V. Die Absorption von Kohlendioxyd-Inertgasmischungen</i>	84
1. Der Einfluß des Inertgasgehaltes	85
a) Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit	85
b) Diskussion der Absorptionsgeschwindigkeit	88
2. Der Einfluß der Blasengröße	101
3. Die Berechnung des Absorptionsgrades für hohe Kolonnen	104
<i>VI. Vergleich der untersuchten Absorptionsmittel</i>	108
Zusammenfassung	112

Einleitung

Die Überführung eines Gases in eine Flüssigkeit ist eine Operation, die in der Technik häufig ausgeführt werden muß. Gelegentlich wird mit dieser Operation eine Reinigung eines Gases bezweckt (Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Koksofengasen nach dem Thylox- oder Alkacidverfahren). Es kann sich aber auch um die Gewinnung von Bestandteilen eines Gases handeln, die beispielsweise durch eine Reaktion in der Gasphase entstanden sind (Gewinnung der Stickoxyde bei der Salpetersäureherstellung, Gewinnung von Kohlendioxyd aus Rauchgasen). Oft muß ein Gas zwecks Vornahme einer Reaktion absorbiert werden (Chlorierungen). Die Grenze zwischen diesen Zweckbestimmungen ist nicht immer leicht zu finden, werden doch in einem Absorptionsprozeß manchmal mehrere Ziele gleichzeitig erstrebt.

Die Absorption kann eine rein physikalische sein, bei der das Gas nur gelöst wird, oder sie kann mit chemischer Reaktion verbunden sein, wobei das Gas nach seiner Auflösung mit der Flüssigkeit oder mit Bestandteilen derselben eine stabile oder instabile Verbindung eingeht.

Bei jeder Absorptionsanlage wird eine möglichst große Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit erstrebt. Dies kann durch Zerteilen des Gases in der Flüssigkeit oder umgekehrt der Flüssigkeit im Gas erreicht werden.

Im ersten Falle wird das Gas in Form von Blasen in der Flüssigkeit dispergiert, im zweiten Falle wird die Flüssigkeit innerhalb des Gases in einzelne Tröpfchen, feine Strahlen oder dünne Schichten zerlegt.

Eine Mittelstellung zwischen den beiden Absorptionsverfahren nimmt der Füllkörperturm ein. Gas und Flüssigkeit strömen bei ihm im Gegenstrom über eingebaute Füllkörper. Bei diesem Verfahren ist das Gegenstromprinzip weit wirksamer zu verwirklichen als bei irgend einer Anordnung, bei der die eine Phase in der andern mehr oder weniger kompakten Phase zerteilt ist.

Es kann aber auch das Blasenabsorptionsverfahren als Gegenstromverfahren ausgebildet werden. Es liegen dann die in der Rektifiziertchnik bekannten Siebboden- oder Glockenbodenkolonnen vor, die gegenüber Füllkörpertürmen neben gewissen Nachteilen auch bedeutende Vorteile aufweisen. In neuerer Zeit werden diese, wie auch kompakte, nach dem Blasenabsorptionsverfahren betriebene Kolonnen in der Absorptionstechnik in vermehrtem Maße eingeführt. Unsere Kenntnisse über die Blasenabsorption haben aber mit dieser Entwicklung bisher nicht Schritt gehalten, obwohl die Literatur über Absorption äußerst umfangreich ist.

Ein erster größerer historischer Überblick über die wissenschaftliche Absorptionsliteratur bis zum Jahre 1933 wurde von *Tobler* *) gegeben. Besonders wertvoll ist eine von *Sherwood* **) im Jahre 1937 herausgegebene Monographie. Diese befaßt sich mit allen wissenschaftlichen und technischen Problemen der Absorption und enthält ein sehr eingehendes Literaturverzeichnis. Auch aus dieser Publikation geht der mangelhafte Stand der Kenntnis der Blasenabsorption hervor. Beschränkt sie sich doch auf eine in der Rektifiziertchnik übliche Behandlung der Bodenkolonne, ohne auf den Mechanismus der Blasenabsorption einzugehen.

Die vorliegende Arbeit hat die Absorption von Gasblasen zum Gegenstand und wird sich wiederholt auf die Zweifilmtheorie stützen, deren gegenwärtiger Stand daher zunächst besprochen werden soll.

Allgemeiner Teil

I. Die Zweifilmtheorie

Der Grundgedanke der Zweifilmtheorie, nämlich die Annahme von stationären Filmen an der Phasengrenzfläche, wurde erstmals im fest-flüssigen Zweiphasensystem entwickelt. *Noyes* und *Whitney*¹⁾ zeigten, daß die Lösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers in Wasser proportional zur Differenz zwischen der Sättigungskonzentration und der im Wasser augenblicklich herrschenden Konzentration ist. Sie nahmen an, daß an der Grenzfläche der Kristalle die Lösung in jedem Momente gesättigt ist. Die Lösungsgeschwindigkeit ist dann allein von der Diffusionsgeschwindigkeit durch eine stationäre Schicht an der Phasengrenzfläche abhängig. Später wies *Nernst*²⁾ darauf hin, daß die Annahme von Filmen so allgemein ist, daß sie auf alle Reaktionen in heterogenen Systemen, also auf verschiedenartige Grenzflächen (flüssig-fest, flüssig-flüssig, gasförmig-flüssig) bezogen werden kann.

Aber erst im Jahre 1924 haben *Lewis* und *Whitman*³⁾ diesen Gedanken für die Grenzfläche gasförmig-flüssig ausgebaut, nachdem der erste Schritt in dieser Richtung von *Whitman* und *Keats*⁴⁾ getan worden war. Nach der Theorie von *Lewis* und *Whitman*, die zunächst nur auf physikalische Absorptionvorgänge angewandt wurde, existiert auf der Gasseite der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas ein Gasfilm, sobald ein zu absorbierendes Gas auch nur ganz geringe Beträge eines Inertgases enthält (was praktisch immer der Fall ist). Diese Annahme führt zur Folgerung, daß das Inertgas an der Flüssigkeitsoberfläche absorbiert wird und dort eine Molekelschicht bildet, in der die Konzentration des Inertgases größer ist als in der Gasphase selbst. *Lewis* und *Whitman* wie später auch *Hanks* und *Mc Adams*⁵⁾ postulieren eine mehrere tausend Molekeldurchmesser betragende Schicht, ein Postulat, das mit so vielen Überlegungen, die für die Grenzfläche fest-gasförmig nach *Langmuir* als gültig befunden wurden, unvereinbar erscheint. Die Be-

handlung des Problems nach *Langmuir* gestattet nämlich höchstens die Annahme von monomolekularen Schichten. Indessen besteht das Charakteristikum des Filmkonzeptes von *Lewis* und *Whitman* darin, daß in dieser Gasschicht die Bewegung verglichen mit der Durchmischung in der Gasphase äußerst gering ist, und daß daher das zu absorbierende Gas nur durch Diffusion und nicht durch Konvektion an die eigentliche Grenzfläche Gas-Flüssigkeit gelangen kann. Es handelt sich daher nicht um Schichten im Sinne von *Langmuir*, noch darf man sich diese als scharf begrenzte Filme vorstellen. Der Ausdruck «Film» wurde von *Lewis* und *Whitman* ausdrücklich nur seiner Einfachheit wegen eingeführt, und wenn von Filmdurchmessern gesprochen wird, so kann es sich nur um die Angabe eines mittleren Durchmessers handeln.

Im genau gleichen Sinne existiert nach der Zweifilmtheorie auf der Flüssigkeitsseite der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit ein Flüssigkeitsfilm. Die Realität des Flüssigkeitsfilmes ist im Gegensatz zum Gasfilm durch verschiedene Beobachtungen erwiesen. So bleiben des öftern Staubteilchen an der Oberfläche eines gut gerührten Thermostaten völlig ruhig. *Davis* und *Crandall* ⁶⁾ beobachteten frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes Bariumsulfat unter einem Mikroskop. Die festen Teilchen an der Oberfläche und in kurzer Entfernung unterhalb ihr schienen sich in einem besonderen Medium zu befinden, das wie eine dünne Haut über das Wasser glitt. Ein bißchen tiefer befanden sich die Partikel in steter Bewegung.

Über die Faktoren, die die Bildung des Flüssigkeitsfilmes verursachen, ist nur wenig bekannt. Sicher ist, daß in einer Flüssigkeitssäule aufsteigende Flüssigkeitsströmungen umkehren müssen, bevor sie die Oberfläche erreicht haben. Lokale Strömungen in der Oberfläche scheinen durch irgendwelche Kräfte, vermutlich durch die Oberflächenspannung, gehemmt zu sein.

Das zu absorbierende Gas muß nun nacheinander durch die beiden Filme diffundieren. Jeder Film setzt der Diffusion einen gewissen Widerstand entgegen, der durch das Konzentrationsgefälle im Filme überwunden wird. Der Widerstand kommt durch die Kollision der diffundierenden Molekeln mit den den Film bildenden Molekeln zustande. Da die Filme sehr dünn sind, kann man das von ihnen aufgenommene Gas gegenüber der Menge des hindurchdiffundierenden Gases vernachlässigen. Es muß dann die Gasmenge, die den einen Film passiert, auch den andern passieren.

Die in der Zeit $d\theta$ durch einen Film diffundierende Gasmenge dW ist direkt proportional zur Oberfläche A . Es ist deshalb zweckdienlich, die Diffusionsgeschwindigkeit pro Oberflächeneinheit, also $dW/Ad\theta$, zu betrachten. Diese ist gleich dem Diffusionskoeffizienten pro Oberflächeneinheit (k_g für den Gasfilm und k_L für den Flüssigkeitsfilm) multipliziert mit dem Konzentrationsgefälle und in beiden Filmen gleich groß. Es gilt also:

$$dW/Ad\theta = k_g(P_g - P_i) = k_L(C_i - C_L) \quad (1)$$

wo P die durch den Partialdruck ausgedrückte Gaskonzentration im Gasfilm und C die Konzentration des Gases im Flüssigkeitsfilm bedeutet. Die Indizes g , i und L beziehen sich entsprechend auf die Bedingungen an der Außenseite des Gasfilmes (g), an der wahren Grenzfläche (i) und an der Innenseite des Flüssigkeitsfilmes (L).

Der eigentliche Übergang des zu absorbierenden Gases aus der Gasphase in die Flüssigkeitsphase erfolgt an der wahren Grenzfläche (i). Die Zweifilmtheorie nimmt nun an, daß die Geschwindigkeit dieses Überganges verglichen mit den Diffusionsgeschwindigkeiten in den Filmen sehr groß ist und daß daher an der wahren Grenzfläche die Konzentration P_i in der Gasphase mit der Konzentration C_i in der Flüssigkeitsphase im Lösungsgleichgewichte ist:

$$C_i = f(P_i) \quad (2)$$

Für die meisten Gase ist das Lösungsgleichgewicht durch das *Henry'sche* Gesetz $C = H \cdot P$ gegeben, worin H die *Henry'sche* Konstante ist.

Durch Gleichung (1) und (2) ist der Vorgang der Absorption völlig festgelegt. Er stellt im wesentlichen einen Diffusionsprozeß dar. An der Außenseite des Gasfilmes herrscht die Gaskonzentration P_g , die, genügende Durchmischung vorausgesetzt, überall in der Gasphase vorhanden ist. Das Gas diffundiert durch den Gasfilm und erleidet hierbei einen Konzentrationsabfall. An der wahren Grenzfläche, wo die Konzentration auf den Wert P_i abgesunken ist, löst es sich sofort in der Flüssigkeit auf und bildet in ihr eine Konzentration aus, die durch Gleichung (2) festgelegt ist. In gelöstem Zustande diffundiert es hierauf durch den Flüssigkeitsfilm und erfährt einen Konzentrationsabfall auf die Konzentration C_L , die, wiederum genügende Durchmischung vorausgesetzt, überall in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Die allgemeine Absorptionsgleichung (1) kann unter gewissen Bedingungen vereinfacht werden. Leicht lösliche Gase werden an der wahren Grenzfläche sofort und praktisch vollständig von der Flüssigkeit aufgenommen. Es ist daher für die Absorption nur die Diffusion durch den Gasfilm ausschlaggebend. Gleichung (1) vereinfacht sich zu:

$$dW/Ad\theta = k_g(P_g - P_L) \quad (3)$$

wo P_L den Partialdruck des gelösten Gases bedeutet.

Bei schwer löslichen Gasen staut sich das Gas an der wahren Grenzfläche und übt daher in ihr praktisch denselben Druck aus wie im Innern der Gasphase. Gleichung (1) reduziert sich zu:

$$dW/Ad\theta = k_L(C_g - C_L) \quad (4)$$

worin C_g die durch Gleichung (2) bedingte Sättigungskonzentration des Gases in der Flüssigkeit ist, die mit dem in der Gasphase herrschenden Partialdrucke im Lösungsgleichgewichte ist.

Bei Gasen mittlerer Löslichkeit ist der Anteil der einzelnen Filmwiderstände unbekannt. Statt der individuellen Filmkoeffizienten muß in diesem Falle ein die beiden Koeffizienten kombinierender Koeffizient K eingeführt werden. Aus ihm können die individuellen Filmkoeffizienten berechnet werden, wenn innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereiches das *Henry'sche* Gesetz gültig ist.

Um die Gültigkeit der Zweifilmtheorie zu prüfen, werden im Folgenden die sich aus ihr ergebenden Folgerungen mit den Beobachtungen verschiedenster Autoren verglichen. In der von *Lewis* und *Whitman* gegebenen Gestalt beschränkt sich die Theorie auf physikalische Absorptionsvorgänge. Da sehr viele Untersuchungen mit Kohlendioxyd durchgeführt wurden, sei zunächst auf die Arbeiten von *Pusch* ⁷⁾, *Wilke* ⁸⁾, *Thiel* ⁹⁾, *Faurholt* ¹⁰⁾, *Saal* ¹¹⁾ und *Higbie* ¹²⁾ hingewiesen, die alle ergeben, daß Kohlendioxyd in Wasser praktisch physikalisch gelöst ist.

Zunächst erfolgt die Absorption innerhalb eines Versuches bis zur Sättigung der Lösung tatsächlich nach den durch die Zweifilmtheorie gegebenen Formeln. Dies geht aus Untersuchungen von *Meyer* ¹³⁾ und *Roth* ¹⁴⁾ bei der blasenförmigen Absorption von Kohlendioxyd in Wasser, von *Carlson* ¹⁵⁾ bei der Absorption von Kohlendioxyd und Sauerstoff in gerührtem Wasser, von *Adenay* und *Becker* ¹⁶⁾ bei der blasenförmigen Absorption von Luft in

destilliertem Wasser, Leitungswasser und Meerwasser, von *Haslam, Hershey* und *Keen* ¹⁷⁾ bei der Turmabsorption von Ammoniak in Wasser, von *Cantelo, Simmons, Giles* und *Brill* ¹⁸⁾ bei der Absorption von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd in Wasser in einem mit Glasringen gefüllten Turm und aus Arbeiten von vielen andern Autoren hervor.

Wenn die Zweifilmtheorie gültig ist, müssen irgendwelche Faktoren, die die Filmstärke herabsetzen, die Filmkoeffizienten und damit die Absorptionsgeschwindigkeit erhöhen. Eine Verminderung der Filmstärke wird durch Erhöhung der Phasendurchmischung oder bei strömenden Phasen durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit erreicht. Bei schwer löslichen Gasen erhöht nur Herabsetzung der Flüssigkeitsfilmstärke, nicht aber der Gasfilmstärke die Absorptionsgeschwindigkeit, da diese nur von der Flüssigkeitsfilmdiffusion abhängig ist. Nun hatte schon *Bohr* ¹⁹⁾ bei der Absorption von Kohlendioxyd in gerührtem Wasser festgestellt, daß die Absorptionsgeschwindigkeit mit wachsender Tourenzahl des Rührers einem Grenzwert zustrebte. Ebenfalls fanden *Davis* ²⁰⁾ bei der Absorption von Kohlendioxyd in gerührtem Wasser und *Hutchinson, Sherwood* ²¹⁾ bei der Absorption von Helium, Acetylen, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Chlor in gerührtem Wasser dieselbe Gesetzmäßigkeit. *Cantelo* und Mitarbeiter ¹⁸⁾, *Blair, Wheeler* und *Reilly* ²²⁾ und *Simmons* und *Osborne* ²³⁾ beobachteten bei der Turmabsorption von Kohlendioxyd in Wasser, daß der Absorptionskoeffizient entsprechend der Theorie durch Erhöhung der Flüssigkeitgeschwindigkeit, nicht aber durch Erhöhung der Gasgeschwindigkeit heraufgesetzt wurde. Entgegen diesen übereinstimmenden Beobachtungen fand *Drane* ²⁴⁾ bei der Turmabsorption von Kohlendioxyd in Wasser eine Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Gasgeschwindigkeit, eine Beobachtung, die von *Payne und Dodge* ²⁵⁾ auf eine durch das strömende Gas verursachte erhöhte Turbulenz zurückgeführt wurde.

Bei leicht löslichen Gasen resultiert entsprechend der Zweifilmtheorie Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Gasgeschwindigkeit, nicht aber von der Flüssigkeitgeschwindigkeit. Tatsächlich beobachteten *Haslam, Hershey* und *Keen* ¹⁷⁾ bei der Absorption von Schwefeldioxyd und Ammoniak in Wasser, daß die Gasgeschwindigkeit auf den Flüssigkeitsfilmkoeffizienten kei-

nen Einfluß hatte, während der Gasfilmkoeffizient der 0,8ten Potenz der Gasgeschwindigkeit proportional war. Im gleichen Sinne ergaben Untersuchungen von *Schabalin*²⁶⁾, daß bei der Absorption von Ammoniak in Wasser die Absorptionsgeschwindigkeit durch die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wesentlich stärker beeinflußt wurde als durch eine gleich große Änderung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Gegenüber älteren Arbeiten stellten *Dwyer* und *Dodge*²⁷⁾ fest, daß bei der Absorption von ammoniakhaltiger Luft in Wasser der Widerstand des Gasfilmes nicht nahe an 100 % lag, sondern 40—90 % des Gesamtwiderstandes ausmachte. Sowohl der Gas- wie der Flüssigkeitsdurchsatz bestimmten den Gasfilmwiderstand, der Flüssigkeitsfilmwiderstand war aber nur vom Flüssigkeitsdurchsatz und nicht vom Gasdurchsatz abhängig.

Will man mittels der Zweifilmtheorie den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsgeschwindigkeit voraussagen, so muß man deutlich unterscheiden zwischen ihrem Einfluß auf das Lösungsgleichgewicht und ihrem Einfluß auf die Filmkoeffizienten. Erhöhung der Temperatur setzt die Gaslöslichkeit herab und verursacht so eine Erniedrigung der Absorptionsgeschwindigkeit. Die Filmkoeffizienten werden je nach der Änderung der Filmstärke und der Diffundierbarkeit erhöht oder erniedrigt. Die Flüssigkeitsfilmkoeffizienten steigen mit der Temperatur an, weil gleichzeitig infolge geringerer Viskosität die Filmstärke herabgesetzt und die Diffundierbarkeit erhöht wird. Erhöhung des Flüssigkeitsfilmkoeffizienten wurde von *Haslam*, *Hershey* und *Keen*¹⁷⁾ bei der Absorption von Schwefeldioxyd und Ammoniak in Wasser und von *Schwab* und *Berninger*²⁸⁾ bei der blasenförmigen Absorption von Kohlendioxyd in Wasser beobachtet. Trotz der Zunahme der Flüssigkeitsfilmkoeffizienten nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit wegen der Herabsetzung der Gaslöslichkeit mit steigender Temperatur für Kohlendioxyd ab. Auch *Carlson*¹⁵⁾ stellte bei der Absorption von Kohlendioxyd und Sauerstoff in gerührtem Wasser fest, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten ungefähr die gleiche Temperaturabhängigkeit aufwiesen wie die Diffusionskoeffizienten.

Nach einer Mitteilung von *Haslam*, *Hershey* und *Keen*¹⁷⁾ nahm der Gasfilmkoeffizient von Ammoniak und Schwefeldioxyd mit der Temperatur etwas ab, weil das Verhältnis von Viskosität zur Dichte für diese Gase abnahm und der Gasfilm daher dicker wurde.

Die Betrachtung der Absorption als Diffusionsvorgang im Sinne der Zweifilmtheorie wird gestützt durch die Beobachtung von *Carlson*¹⁵⁾, wonach sich die Geschwindigkeitskonstanten der Absorption von Sauerstoff und Kohlendioxyd in Wasser zueinander verhielten wie die Diffusionskoeffizienten, ein Ergebnis, das von *Hutchinson* und *Sherwood*²¹⁾ für weitere acht schwer lösliche Gase annähernd gefunden wurde.

Eine wertvolle Bestätigung erfährt die Theorie durch den Umstand, daß es *Whitman* und *Davis*²⁰⁾ durch vergleichende Betrachtung der Absorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Ammoniak und Chlorwasserstoff in gerührtem Wasser auf Grund der Theorie gelang, die Absorptionsgeschwindigkeit von Schwefeldioxyd, Ammoniak und Chlorwasserstoff bis auf 15% vorauszusagen.

Umstrittener ist die Gültigkeit der Zweifilmtheorie bei der Absorption eines Gases durch fallende Tropfen. Zwar haben *Whitman*, *Long* und *Wang*³⁰⁾ ihre Absorptionsversuche mit in einer Kohlendioxyd- bzw. Ammoniakatmosphäre fallenden Wassertropfen auf Grund der Zweifilmtheorie ausgewertet. Die Zulässigkeit dieses Vorgehens ist aber von *Farmer*³¹⁾ angezweifelt worden, weil er über einen größeren Bereich der Fallgeschwindigkeit konstante Exsorptionsgeschwindigkeit gefunden hat. Mit zunehmender Fallgeschwindigkeit müßte die Filmdicke abnehmen und daher die Exsorptionsgeschwindigkeit (für die die gleichen Gesetze gelten wie für die Absorption) zunehmen. Untersuchungen über die Kohlendioxydabsorption durch Wasser von *Hatta* und *Baba*³²⁾ lassen Strömungen innerhalb des fallenden Tropfens als ausgeschlossen erscheinen und der Transport des Gases erfolge daher im ganzen Tropfen durch Diffusion. Im Gegensatz dazu fand *Schabalin*³³⁾ bei der Absorption von Ammoniak und Kohlendioxyd durch Wassertropfen bei leicht löslichen Gasen für alle Tropfengrößen das Vorhandensein eines Oberflächenfilmwiderstandes, bei schwer löslichen Gasen aber nur bei großen Tropfen. In kleinen Tropfen entsprach der Absorptionsprozeß schwer löslicher Gase der Diffusion in einem als unbeweglich angenommenen Medium des Tropfens.

In diesem Zusammenhang sei noch eine Untersuchung von *Becker*³⁴⁾ erwähnt, der verschiedene Gase in einer ruhenden Wasserschicht absorbierte, also unter Bedingungen, für die die Zwei-

filmtheorie nicht gültig ist. Er fand, daß Kohlendioxyd, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff die Oberflächenschicht sehr rasch sättigen. Die so gebildeten Schichten waren von beträchtlicher Permanenz, während Stickoxydul, Stickstoffmonoxyd und Chlor keine derartig gesättigten Oberflächenschichten bildeten und demnach rascher absorbiert wurden.

Die geschilderten und gemäß vorstehenden Ausführungen sehr weitgehend gültige Form der Zweifilmtheorie versagt, sobald die Absorption mit chemischer Reaktion verbunden ist. Sie bedarf einer Modifikation, die verschieden ausfällt, je nachdem die Reaktion zwischen gelöstem Gas und dem Absorptionsmittel rasch oder langsam erfolgt. Für den Fall einer raschen und irreversibel verlaufenden Reaktion wurde die Erweiterung der Zweifilmtheorie durch *Weber* und *Nilsson*³⁵⁾, *Davis* und *Crandall*⁶⁾ und insbesondere durch *Hatta*³⁶⁾ vorgenommen. Unter Vernachlässigung der zur Vervollständigung der Reaktion erfordernden Zeit, des Einflusses des Reaktionsproduktes auf die Gaslöslichkeit, auf dessen Diffundierbarkeit und die Filmdicke und unter Vernachlässigung der Reaktionswärme gelang es, eine Gleichung für die Absorptionsgeschwindigkeit abzuleiten, die eine große Reihe von Beobachtungen zu erklären vermag. Nach dieser Gleichung erfolgt die Reaktion in einer engen Zone innerhalb des Flüssigkeitsfilmes. Das zu absorbierende Gas diffundiert zunächst durch den Gasfilm, trifft auf die wahre Grenzfläche und löst sich dort in der Flüssigkeit. Innerhalb des Flüssigkeitsfilmes diffundiert es nun zur Reaktionszone, wo es mit der aus der entgegengesetzten Richtung von der Grenzfläche Flüssigkeitsfilm—Flüssigkeit her diffundierenden Substanz zusammentrifft. Die Lage der Zone ist abhängig vom Verhältnis dieser beiden Diffusionsgeschwindigkeiten. Das Reaktionsprodukt diffundiert von der Reaktionszone weg in das Innere der Flüssigkeit. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration des Absorptionsmittels, vom Partialdruck des zu absorbierenden Gases und von den individuellen Filmkoeffizienten k_g und k_l .

Daß dieser Theorie gemäß sowohl Gasfilm wie Flüssigkeitsfilm eine Rolle spielen, geht aus den Beobachtungen von *Hatta*³⁶⁾ bei der Absorption von Kohlendioxyd in gerührter Kalilauge hervor. Erhöhung der Gasdurchmischung, wie Erhöhung der Flüssigkeitsdurchmischung ließen die Absorptionsgeschwindigkeit anstei-

gen. Die Absorptionsgeschwindigkeit nahm mit zunehmender Temperatur zu, weil die Diffusionsgeschwindigkeit im Filme infolge größerer Diffundierbarkeit und kleinerer Filmdicke größer wurde.

Die Theorie fordert, daß bei geringen Kohlendioxidpartialdrücken die Absorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Lösung solange unabhängig ist, bis der Gehalt an freier Lauge unterhalb eines kritischen Wertes gefallen ist. Bei hohen Partialdrücken soll dagegen die Absorptionsgeschwindigkeit proportional zum vorhandenen freien Alkali sein. Diese Aussagen wurden durch die Untersuchungen von *Hatta* ³⁶⁾ und *Jenny* ³⁷⁾ bestätigt. Für ganz verdünnte Natriumhydroxydlösungen fand *Jenny* eine Unstimmigkeit mit der Theorie, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Theorie augenblickliche Reaktion voraussetzt.

Die Theorie gibt die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration des freien Alkalis im Laufe eines Absorptionsversuches wieder. Für verschiedene Anfangskonzentrationen verändern sich die Koeffizienten der Gleichung. Der Flüssigkeitsfilmkoeffizient wird mit zunehmender Konzentration kleiner, weil die Viskosität der Lösung zunimmt. *Hitchcock* ³⁸⁾ gelang es, für alle Anfangskonzentrationen und für verschiedene Hydroxyde gleichbleibende Konstanten zu finden, indem er als weitere Variable die Viskosität einführte. Die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit durchläuft nach seinen Untersuchungen als Funktion der Anfangskonzentration ein Maximum.

Daß auch die mit rascher Reaktion verbundene Absorption durch Diffusionsvorgänge bestimmt ist, geht aus Überlegungen von *Welge* ³⁹⁾ und aus Beobachtungen von *Williamson* und *Mathews* ⁴⁰⁾ hervor. Diese Autoren verwendeten statt wässrigem Kaliumhydroxyd alkoholische Kalilauge und fanden eine erhöhte Absorptionsgeschwindigkeit, die sie auf die doppelt so große Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlendioxides in Alkohol wie in Wasser zurückführten.

Wenn die mit der Absorption verbundene Reaktion rasch ist, so erfolgt sie in einer engen Zone des Flüssigkeitsfilmes. Ist jedoch die Reaktion langsam, so wird das diffundierende Gas nicht in einer engen Zone des Filmes verbraucht, sondern es reagiert auf seinem Diffusionswege zur Flüssigkeit. Wenn die Reaktion relativ rasch ist, so wird das diffundierende Gas vollständig im Filme um-

gesetzt, bevor es das Innere der Flüssigkeit erreicht hat. Ist jedoch die Reaktion sehr langsam, so ist der im Filme verbrauchte Anteil des diffundierenden Gases gering und die Hauptmenge gelangt, ohne in Reaktion getreten zu sein, in das Flüssigkeitsinnere. Von *Hatta*⁴¹⁾ wurde für die Absorption von Kohlendioxyd in Kaliumcarbonatlösungen eine Gleichung für die Absorptionsgeschwindigkeit abgeleitet, die von *Sherwood*⁴²⁾ allgemeiner gestaltet wurde. Zur Ableitung wurde der Verbrauch des diffundierenden Gases im Flüssigkeitsfilm nach einer Reaktion erster Ordnung angenommen. Die erhaltene Absorptionsgleichung ist von derselben Form wie für physikalische Absorption eines Gases mittlerer Löslichkeit und es ist nur der Flüssigkeitsfilmkoeffizient mit einer Größe multipliziert, in der nach einem komplizierten Zusammenhang die Reaktionsgeschwindigkeit enthalten ist.

Wiederum ist ersichtlich, daß der Diffusion in den Filmen größte Bedeutung zukommt. Bei der Absorption von Kohlendioxyd in Alkalicarbonatlösungen spielt der Gasfilm gegenüber dem Flüssigkeitsfilm eine untergeordnete Rolle, weil das Kohlendioxyd im Flüssigkeitsfilm weniger rasch verbraucht wird als in Hydroxylösungen und die Verhältnisse sich daher denjenigen nähern, die bei der Absorption eines schwer löslichen Gases vorliegen. Dementsprechend wurde von *Hatta*⁴¹⁾ bei der Absorption in gerührten Lösungen kein Einfluß der Gasdurchmischung, wohl aber der Flüssigkeitsdurchmischung beobachtet. In Turmabsorptionsversuchen fanden *Payne* und *Dodge*²⁵⁾ und *Comstock* und *Dodge*⁴³⁾ eine Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit mit der Flüssigkeitsgeschwindigkeit, jedoch nicht mit der Gasgeschwindigkeit. Nur *Williamson* und *Mathews*⁴⁰⁾ stellten eine geringe Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Gasgeschwindigkeit fest.

Die Theorie fordert, daß bei dünnen Filmen die Absorptionsgeschwindigkeit von Carbonatlösungen mit der Temperatur weniger zunimmt als der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht. Je dicker aber der Film ist, desto mehr macht sich der Einfluß der Reaktion geltend und desto größer ist die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur. So wurde von *Sieverts* und *Fritsche*⁴⁴⁾ bei der blasenförmigen Absorption, also bei sehr dünnen Filmen, nur äußerst geringe Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt. Bei der Absorption in gerührten Lösungen fand *Hatta*⁴¹⁾ einen etwas größeren Temperaturkoeffizienten der

Absorptionsgeschwindigkeit. Starke Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur aber ergab sich bei den Turmabsorptionsversuchen von *Williamson* und *Mathews*⁴⁰⁾, *Payne* und *Dodge*²⁵⁾, *Harte* und *Baker*⁴⁵⁾ und *Comstock* und *Dodge*⁴³⁾. Tatsächlich sind bei den über die Füllkörper strömenden Flüssigkeiten große Filmdicken sehr wahrscheinlich.

Erhöhung der Konzentration erhöht nach Beobachtungen von *Hatta*⁴¹⁾ in gerührten Lösungen übereinstimmend mit der Theorie die Absorptionsgeschwindigkeit nur wenig. Bei Turmabsorptionsversuchen fanden *Williamson* und *Mathews*⁴⁰⁾, *Payne* und *Dodge*²⁵⁾, *Harte* und *Baker*⁴⁵⁾ und *Comstock* und *Dodge*⁴³⁾ bis zu 2 n Lösungen praktisch Unabhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration. Nach Untersuchungen von *Hatta*⁴¹⁾, *Payne* und *Dodge*²⁵⁾, *Harte* und *Baker*⁴⁵⁾ und *Comstock* und *Dodge*⁴³⁾ nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Gehalt an Bicarbonat in Übereinstimmung mit der Theorie ab. Über einen größeren Konzentrationsbereich beobachteten *Hitchcock* und *Cadot*⁴⁶⁾ ein Maximum der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit.

In den vorstehenden Ausführungen wurden zahlreiche weitere Literaturzitate, die für die Zweifilmtheorie sprechen, nicht aufgeführt. Es wurden auch alle Untersuchungen, die nicht im direkten Zusammenhang mit der Theorie stehen wie z. B. über den Einfluß von Zusätzen zu Absorptionsmitteln, nicht berücksichtigt. Doch genügen die Darlegungen, um die Leistungsfähigkeit der Zweifilmtheorie sowie das Wesen eines Absorptionsvorganges zu erkennen.

II. Die Absorption von Gasblasen

1. Theoretisches

Wie bei den übrigen Absorptionsverfahren ist auch bei der Blasenabsorption an der Blase das Bestehen eines zweifachen Filmes anzunehmen. Da im Innern der Blase höchstens eine geringe oder keine Durchmischung vorhanden ist, so ist der Gasfilm sehr dick. Der Flüssigkeitsfilm ist dagegen infolge der Bewegung der Blase sehr dünn. Es folgt also, daß sich die Blasenabsorption vor

allem für die Absorption von schwer löslichen Gasen eignet, bei denen der Hauptwiderstand der Absorption durch den Flüssigkeitsfilm gebildet wird.

Die aus einer Blase absorbierte Gasmenge ist bei rein physikalischer Absorption entsprechend der Zweifilmtheorie proportional zur Oberfläche und zur Berührungszeit. Sie ist ferner durch die Filmkoeffizienten und durch die Größe des Konzentrationsgefälles in den Filmen bedingt.

Fast alle diese Variablen sind Funktionen der Blasengröße, wodurch diese die wichtigste bestimmende Variable bei der Absorption von Gasblasen wird.

So ist die Oberfläche direkt eine Funktion der Anfangsblasengröße.

Die Berührungszeit ist abhängig von der Steiggeschwindigkeit einer Blase und von der Höhe der Flüssigkeitssäule. Da verschieden große Blasen verschieden schnell aufsteigen, wird die Berührungszeit mittelbar ebenfalls eine Funktion der Blasengröße.

Die Filmkoeffizienten sind bedingt durch die Eigenschaften der Flüssigkeit und des Gases, insbesondere aber durch die Filmdicke. Diese ist aber vermutlich ebenfalls von der Blasengröße abhängig. Der Film ist durch die Strömungsverhältnisse um die Blase herum wesentlich beeinflusst. Diese sind nach der Strömungslehre abhängig von der Blasenform, die wiederum für verschiedene Blasengrößen verschieden ist. Auch die von der Blasengröße abhängende Steiggeschwindigkeit kann die Filmkoeffizienten beeinflussen.

Die Annahme eines sich gleichbleibenden Flüssigkeitsfilmes an einer Blase ist aber durchaus nicht selbstverständlich. Es ist möglich, daß dieser Flüssigkeitsfilm bei der Bewegung der Blase vollständig oder nur partiell abgestreift wird. Für den letzteren Fall wurde von *Davis* und *Crandvall*⁶⁾ der Ausdruck «Flüssigkeitsfilmerneuerung» geprägt, die erst recht von der Blasenform und damit von der Blasengröße abhängig sein müßte.

Die absorbierte Gasmenge ist endlich noch durch die Größe des Konzentrationsgefälles bestimmt, das in erster Linie vom Partialdruck des zu absorbierenden Gases in der Gasphase und von der Gaslöslichkeit abhängt. Da in der Blase praktisch keine Gasdurchmischung anzunehmen ist, so muß bei Inertgasmischungen der Diffusion innerhalb der Blase große Bedeutung zukommen,

die wiederum je nach Blasengröße die Absorption verschieden beeinflussen kann.

Alle diese Variablen (Oberfläche, Berührungszeit, Filmkoeffizienten und Konzentrationsgefälle) sind nicht nur von der Anfangsblasengröße abhängig, sondern sie sind auch während des Aufsteigens der Blase gewissen Veränderungen unterworfen, da ja das Blasenvolumen infolge Absorption fortwährend abnimmt.

Gemäß der erweiterten Zweifilmtheorie ist die absorbierte Gasmenge im Falle einer mit einer raschen Reaktion verbundenen Absorption neben den genannten Variablen noch von der Konzentration des Absorptionsmittels und bei mäßiger Reaktionsgeschwindigkeit auch vom Reaktionsmechanismus beeinflusst. Im letzteren Falle ist es möglich, daß fast alles Gas, ohne in Reaktion zu treten, durch den Flüssigkeitsfilm diffundiert, da derselbe sehr dünn ist. Es ist auch zu berücksichtigen, daß die Diffusion der reagierenden Substanz in den Filmen und der Reaktionsprodukte aus ihm heraus infolge der relativ kurzen Berührungszeit nur von untergeordneter Bedeutung sein kann.

Wie nun die absorbierte Gasmenge im einzelnen von den verschiedenen Variablen und letzten Endes von der Blasengröße abhängt, kann nur durch den Versuch entschieden werden. Die absorbierte Gasmenge ist aber eine zu spezielle Größe, als daß sie bei der Beurteilung der Blasenabsorption eine praktische Bedeutung haben kann. Diese erfolgt vielmehr mittels der Absorptionsgeschwindigkeit und des Absorptionsgrades.

Die Absorptionsgeschwindigkeit ist im Gegensatz zur absorbierten Gasmenge nur noch von den Filmkoeffizienten und dem Konzentrationsgefälle abhängig, da in ihr die absorbierte Gasmenge auf die Einheit der Oberfläche und der Zeit bezogen ist. Die Betrachtung der Absorptionsgeschwindigkeit gestattet daher wesentliche Aussagen über den Mechanismus der Blasenabsorption.

Hingegen geht aus der Betrachtung der Absorptionsgeschwindigkeit nicht die Wirksamkeit der Blasenabsorption als Funktion der Blasengröße hervor, da mit einer höheren Absorptionsgeschwindigkeit keineswegs auch ein höherer Absorptionsgrad verbunden zu sein braucht. Eine kleinere Blase kann trotz kleinerer Absorptionsgeschwindigkeit infolge höherer spezifischer Oberfläche einen größeren Absorptionsgrad ergeben. Die Wirksamkeit der

Blasenabsorption muß daher an Hand des Absorptionsgrades beurteilt werden.

2. Literatur

Die Beziehung zwischen Blasengröße, den Eigenschaften der Flüssigkeit und den Eigenschaften der die Blasen erzeugenden Düse wurden von *Peterhans*⁴⁷⁾ untersucht. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit werden Seite 36 mitgeteilt.

Über die Gestalt der Blasen geben Untersuchungen von *Luchsinger*⁴⁸⁾ Aufschluß. Darnach sind Blasen bis zu einem Durchmesser von 1,8 mm nahezu kugelförmig. Größere Blasen sind jedoch deformiert. Der Autor photographierte größere Blasen mit einem Zeitdehner (300 Bilder pro sec) und stellte fest, daß sich die Gestalt der Blase beim Aufsteigen fortwährend änderte.

In Übereinstimmung mit Versuchen von *Bryn*⁴⁹⁾, *O'Brien* und *Gosline*⁵⁰⁾ und *Luchsinger*⁴⁸⁾ weisen nach *Oyama* und *Iwase*⁵¹⁾ in Wasser oder verdünnten Salzlösungen aufsteigende Blasen von einem Durchmesser von kleiner als 1,5 mm praktisch Kugelgestalt auf und steigen ziemlich gleichmäßig in Spiralbahnen auf. Im Bereiche von 1,5 bis 14 mm Durchmesser zeigen die Blasen ellipsoide Gestalt, bewegen sich in Spiralen und führen gleichzeitig Schaukelbewegungen aus. Blasen mit einem Durchmesser von größer als 14 mm haben nach *Oyama* und *Iwase*⁵¹⁾ pilzförmige Form und bewegen sich geradlinig in die Höhe.

Die Steiggeschwindigkeiten von Blasen wurden von *Höfer*⁵²⁾, *Miyagi*⁵³⁾, *Bond*⁵⁴⁾, *Newton*⁵⁵⁾, *Pickert*⁵⁶⁾, *Rudolf*⁵⁷⁾, *Bryn*⁴⁹⁾, *O'Brien* und *Gosline*⁵⁰⁾, *Remy* und *Seemann*⁵⁸⁾, *Luchsinger*⁴⁸⁾ und *Oyama* und *Iwase*⁵¹⁾ gemessen. Für kleine Blasen bis zu einem Durchmesser von 1,2 mm konnten empirische Formeln abgeleitet werden. Auch oberhalb eines Durchmessers von 5 mm läßt sich die Steiggeschwindigkeit formelmäßig wiedergeben. Zwischen diesen Bereichen ist jedoch die Aufstellung einer Formel unmöglich und die Blasengeschwindigkeit muß von Fall zu Fall gemessen werden. Von ganz kleinen Blasen ausgehend nimmt die Steiggeschwindigkeit bis zu einem Durchmesser von 1,8 mm zu, sinkt dann wieder ab bis zu einem Durchmesser von 5 mm, um nun erneut nach der Formel

$$v = 2,4 + 3,8 V \text{ cm/sec}$$

anzusteigen, worin V das Volumen der Blase in cm³ bedeutet.

Die erste größere Arbeit auf dem Gebiete der Gasabsorption wurde im Jahre 1899 von *Bohr*¹⁹⁾ durchgeführt. Neben andern Absorptionsverfahren ließ er auch Kohlendioxyd durch Wasser perlen und fand, daß der Absorptionskoeffizient mit steigender Temperatur zunächst schwach anstieg und später abnahm.

Im Jahre 1909 wurde von *Meyer*¹³⁾ und *Roth*¹⁴⁾ Kohlendioxyd mit Hilfe feiner in Wasser aufsteigender Blasen absorbiert. Sie leiteten das Gas mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit bis zur Sättigung der Lösung ein und nahmen an, daß die in einem bestimmten Zeitpunkte vorhandene Summe der Blasenoberflächen während des ganzen Versuches konstant blieb. Unter dieser Annahme berechneten sie gemäß der Formel

$$dW/d\theta = K(C_g - C_l)$$

den Absorptionskoeffizienten K und fanden als Funktion der Zeit eine leichte Zunahme desselben. Dies ist ohne weiteres verständlich, da in der Konstante K die Summe der Oberflächen aller Blasen enthalten ist und diese mit zunehmender Sättigung der Lösung infolge geringerer Absorption zunehmen muß.

Adenay und *Becker*¹⁶⁾ absorbierten eine in einem engen Rohre aufsteigende Blase aus Luft, Sauerstoff oder Stickstoff in Wasser. Die Absorptionsgeschwindigkeit befolgte die von der Zweifilmtheorie für schwer lösliche Gase geforderte Absorptionsgleichung. Wurde die Oberfläche der Blase verändert, indem verschieden große Blasen zur Absorption gebracht wurden, so ergab sich, daß die Absorptionsgeschwindigkeit nicht direkt proportional zur Oberfläche war. Sie ließ sich in zwei Anteile aufteilen, wobei sich der eine auf den Kopf der Blase und der andere auf den Zylinderteil derselben bezog. Am Kopfe der Blase war die Absorptionsgeschwindigkeit 7,5 mal größer als auf deren Seite. Die Autoren führten die Erscheinung darauf zurück, daß am Kopfe der Blase die Strömungsgeschwindigkeit viel geringer war als an deren Zylinderteil. Der Absorptionskoeffizient nahm mit der Temperatur linear zu.

Im Jahre 1924 absorbierten *Ledig* und *Weaver*⁵⁰⁾ eine einzelne Kohlendioxydblase von 0,036 cm³ Volumen mittels einer speziellen Apparatur in Wasser, Natronlauge und Kalilauge verschiedener Konzentration. Sie fanden, daß in Alkalihydroxydlösungen die Absorption in drei Stufen erfolgte: In der ersten

Stufe sank die Absorptionsgeschwindigkeit rasch auf einen konstanten Wert ab, wobei sich ein Konzentrationsgradient im Filme ausbildete. In der zweiten Stufe blieb die Absorptionsgeschwindigkeit konstant, sank aber in der dritten Stufe wiederum ab, weil die Rührung an der Blase sich infolge ihrer Kleinheit veränderte und weil der geringere Inertgasgehalt allmählich die Absorptionsgeschwindigkeit herabsetzte. In ihrer konstanten Phase nahm die Absorptionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Lösung zunächst zu, um später wieder abzusinken. In Kalilauge war die Absorptionsgeschwindigkeit größer als in Natronlauge. In Wasser war die Absorptionsgeschwindigkeit größer als in Sodalösung. Dies war aber nicht eine bloße Folge der Viskosität, da in einer gleichviskosen Zuckerlösung die Absorptionsgeschwindigkeit gegenüber Wasser weniger herabgesetzt war als in Sodalösung.

Sieverts und *Fritsche*⁴³⁾ leiteten Kohlendioxyd-Luft-Mischungen durch stark gerührte Kaliumcarbonatlösungen. Die in der Zeiteinheit absorbierte Kohlendioxydmenge erwies sich als ungefähr proportional zum Kohlendioxydpartialdruck des Gases, als von der Temperatur nur wenig abhängig und als umso geringer, je höher die Konzentration der Lösung war. Die letztere Erscheinung war nicht eine Folge der bloßen Viskosität, wie aus vergleichenden Versuchen mit Glycerinzusatz hervorging. Die Ergebnisse lassen sich am besten deuten, wenn man annimmt, daß die Grenzschichten der Gasblasen immer mit Kohlendioxyd gesättigt sind und in der übrigen Flüssigkeit die Kohlendioxydkonzentration überall gleichmäßig ist.

Whitman und *Davis*⁶⁰⁾ absorbierten Rauchgas in einer Glockenbodenkolonne und stellten Zunahme der Absorptionskoeffizienten mit der Gasgeschwindigkeit fest. Der Koeffizient verdoppelte sich ferner bei Zunahme der Temperatur um 24 °.

In der Anordnung von *Ledig* und *Weaver* untersuchte im Jahre 1928 *Mitsukuri*⁶¹⁾ die Absorption von Kohlendioxydblasen in Natronlauge verschiedener Konzentration. Er stellte ebenfalls die drei Stadien der Absorption von *Ledig* und *Weaver* fest und beobachtete, daß die nach Ausbildung der Konzentrationsgradienten vorhandene Absorptionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Lösung ein Maximum durchlief.

Ähnlich wie *Adenay* und *Becker* absorbierten *Schwab* und *Berninger*²⁸⁾ große Blasen aus Kohlendioxyd, Sauerstoff, Wasser-

stoff, Stickoxydul, Äthylen und Acetylen in Wasser. Die Geschwindigkeitskonstanten der Absorption haben für alle Gase bei 20 ° C dieselbe Größenordnung. Unterschiede im Absolutwert führen die Verfasser auf verschiedenen Hydratationsgrad zurück. Sie weisen ferner besonders auf die geringe Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsfilmkoeffizienten hin, welche entsprechend der Zunahme der Diffusionskoeffizienten und der Abnahme der inneren Reibung des Wassers mit steigender Temperatur viel höher zu erwarten wäre und erklären diese geringe Temperaturabhängigkeit mit bei steigender Temperatur steigender Hydratation.

Im darauffolgenden Jahre untersuchte *Mache*⁶²⁾ die Absorption von unter Druck stehenden Luftbläschen in Wasser und fand, daß in gleichen Zeiten gleiche Volumenbeträge absorbiert wurden.

Davis und *Crandall*⁶⁾ diskutierten die Versuchsergebnisse von *Adenay* und *Becker* sowie von *Ledig* und *Weaver*. Sie halten die Annahme von *Adenay* und *Becker*, daß die verschiedene Absorptionsgeschwindigkeit am Kopfe und auf der Seite ihrer Blasen durch die verschiedene Strömungsgeschwindigkeit bedingt sei, für unhaltbar, da Erhöhung der Rührung an der Blasenoberfläche darnach die Absorptionsgeschwindigkeit herabsetzen müßte (kleinere Absorptionsgeschwindigkeit am Zylinderteil der Blase, trotz höherer Strömungsgeschwindigkeit). Nun hatte *Becker* gezeigt, daß gerade das Gegenteil wahr ist. Die Autoren glauben, daß die größere Absorptionskraft am Kopfe der Blase dadurch zustande kommt, daß daselbst kontinuierlich Flüssigkeit seitwärts abgedrängt wird und so immer frisches Wasser in den stationären Film gebracht wird. Andererseits ströme das Wasser auf der Seite der Blase, ohne etwas an der Blasenoberfläche zu verändern. Die von *Ledig* und *Weaver* in Wasser für Kohlendioxyd gemessene Absorptionsgeschwindigkeit, die auf die ganze Oberfläche der Blase bezogen ist, liegt zwischen jenen von *Adenay* und *Becker*, die einerseits für den Kopf und andererseits für den Zylinderteil gemessen wurden.

Miyamoto und *Kaya*⁶³⁾ und *Miyamoto*, *Kaya* und *Nakata*⁶⁴⁾ leiteten Sauerstoff durch Natriumsulfidlösungen und fanden, daß die Absorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration unabhängig und proportional zum Sauerstoffpartialdruck war. Sie entwickelten eine Formel für die Absorptionsgeschwindigkeit, die nur den

Radius der Gasblase und die Steigggeschwindigkeit als Variablen enthielt.

Ähnlich wie *Sieverts* und *Fritsche*, aber ohne die Lösung zu rühren, absorbierten *Hatta* und *Baba* ⁶⁵⁾ Kohlendioxyd in Kaliumcarbonatlösungen. Sie fanden, daß die in der Zeiteinheit absorbierte Gasmenge dem Kohlendioxydpartialdrucke der Gas-Luftmischung proportional war und mit der Konzentration der Lösung abnahm. In carbonatreichen Lösungen war die Absorptionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen größer als bei tiefen, in bicarbonatreichen Lösungen war sie jedoch bei tiefen Temperaturen größer als bei hohen. Im Gegensatz dazu war im statischen Versuch die Absorptionsgeschwindigkeit über den ganzen Bereich der Bicarbonatumwandlung bei hohen Temperaturen größer. Die Ursache dieser Erscheinung ist die geringe Filmdicke bei der Blasenabsorption.

Interessanter seien hier Untersuchungen über die blasenförmige Absorption von Nebeln durch *Remy* und *Seemann* ⁶⁶⁾ erwähnt. Die Absorption von Nebeln war umso besser, je kleiner die Blasen waren. Die Absorbierbarkeit nahm im allgemeinen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ab, weil die Blasengröße stark zunahm. Von wesentlichem Einfluß war die Blasenbildungsgeschwindigkeit. Diese näherte sich mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit einem von der Rohrweite unabhängigen Endwert. Die Abhängigkeit der Absorption von der Blasenbildungszeit zeigte ähnlichen, aber einfacheren Kurvenverlauf als die Abhängigkeit von der Blasengröße.

Schabalin, *Krylow* und *Oborin* ⁶⁷⁾ leiteten Ammoniak und Kohlendioxyd durch Wasser und variierten die Dimensionen der Blasen und die Temperatur. Die Absorptionsgeschwindigkeit von Ammoniak war 10 mal so groß wie im statischen Versuch. Die Absorptionskoeffizienten von Kohlendioxyd erwiesen sich als von den Dimensionen der Blase unabhängig.

Im Jahre 1939 absorbierten *Oyama* und *Iwase* ⁵¹⁾ große Kohlendioxyd-Luftblasen in verdünnten Lösungen von Natriumhydroxyd. Sie stellten innerhalb eines Blasengrößenbereiches von 0,3 bis 1,6 cm³ ein Minimum der Absorptionsgeschwindigkeit fest, das in den verschiedenen Lösungen bei verschiedener Blasengröße lag. Die Absorptionsgeschwindigkeit war zu Beginn des Aufsteigens einer Blase erheblich größer, sank dann aber zunächst stärker und

nach einiger Zeit linear ab. Die Absorptionsgeschwindigkeit mußte absinken, weil der Kohlendioxydgehalt der Blase abnahm. Daß sie aber zuerst viel stärker absank als später, führten die Autoren auf die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten im Flüssigkeitsfilm zurück. Die Absorptionsgeschwindigkeit erwies sich als 10—20 mal größer als im statischen Versuch.

Praktischer Teil

I. Einleitung

Die nachfolgenden Untersuchungen dienen der Aufklärung der Vorgänge bei der Absorption von Gasblasen und der Beschaffung von Unterlagen zur Beurteilung der Wirksamkeit der Blasenabsorption.

Die Untersuchungen beschränken sich auf Kohlendioxyd. Trotzdem lassen sich die hierbei gewonnenen Erkenntnisse auch auf andere Gase ausdehnen, da durch geeignete Wahl des Absorptionsmittels Abstufungen der Absorptionsgeschwindigkeit leicht durchführbar sind. Zudem besitzt dieses Gas bedeutende industrielle Wichtigkeit und es existiert über die Kohlendioxyd-Absorption die weitaus meiste Literatur. Die Zweifilmtheorie ergibt, daß bei schwer löslichen Gasen von allen Absorptionsverfahren das auf der Zerteilung des Gases in der Flüssigkeit beruhende das wirksamste ist. Es ist deshalb angebracht, zur Untersuchung der Blasenabsorption von vornherein ein schwer oder mäßig lösliches Gas wie Kohlendioxyd zu wählen.

Die Versuchsbedingungen wurden so festgelegt, daß einerseits reproduzierbare Resultate, die sich auf eine einzelne Blase zurückführen lassen, erhalten werden konnten, andererseits aber die Abweichungen von dem in der Technik üblichen Vorgehen nicht zu weit getrieben wurden. Deshalb wurde es der Blase gestattet, sich im Absorptionsmittel selber zu bilden, dann frei emporzusteigen und, soweit es die Ausführung der Messungen gestattete, die Flüssigkeit auch frei zu verlassen. Es wurden also an einer Einzeldüse Blasen mit einer Frequenz von 40—120 Blasen pro Minute erzeugt. Es wurde die Strömungsgeschwindigkeit und die Absorptionsgeschwindigkeit des Gases gemessen und aus diesen beiden Größen wurde durch Division der in der Zeiteinheit erzeugten Anzahl Blasen das Blasenvolumen und die pro Blase absorbierte Gasmenge erhalten.

II. Apparatur und Versuchsdurchführung

Die Apparatur bestand aus drei Teilen:

- einer Vorrichtung zur Erzeugung konstanten Gasdruckes und zur Messung der eingeführten Gasmenge,
- dem eigentlichen Absorptionsgefäß und
- einer Vorrichtung zur Aufnahme und Messung des nicht absorbierten Gases.

Aus dem Überlauf U_e (Fig. Nr. 1) strömte über ein elektromagnetisches Ventil V_1 Sperrflüssigkeit (Kochsalzlösung) in die Bürette I, wo sich das zu absorbierende Gas befand. Dessen Menge konnte an der Bürettenskala abgelesen werden. Infolge der zufließenden Sperrflüssigkeit stieg der Druck im Rohr I an, die Quecksilbersäule des Manometers M_1 wurde gehoben und schloß in bestimmter, einzustellender Höhe einen Kontakt, durch den das Ventil V_1 geschlossen und der weitere Nachlauf von Sperrflüssigkeit verhindert wurde. Sank hierauf der Druck durch Abströmen des Gases über den Regulierhahn 4 ab, so wurde der Kontakt am

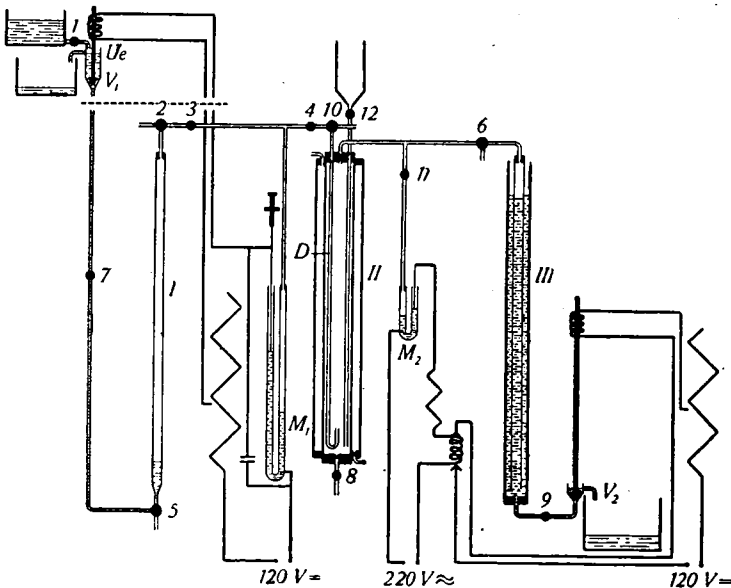


Fig. 1

Absorptionsapparatur

Manometer M_1 unterbrochen, das Ventil V_1 öffnete sich und es floß erneut Flüssigkeit nach, bis wieder der eingestellte Gasdruck erreicht war. Die Druckschwankungen betragen 2—3 mm Quecksilbersäule, verursachten aber keine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, da der Druckunterschied zwischen Rohr I und dem Absorptionsgefäß genügend groß war. Die Ablesung des Gasvolumens erfolgte immer unter demselben Druck, nämlich dann, wenn das Ventil V_1 eben geschlossen worden war.

Das Absorptionsgefäß II war ein 500 mm langes Rohr mit einem Innendurchmesser von 32 mm, das von einem Mantel umgeben war, durch den zwecks Einhaltung konstanter Temperatur (20°C) Wasser aus einem Thermostaten floß. In ihm befand sich eine unten umgebogene Düse D. Es wurde ein Satz von 10 mit den Nummern 1—10 bezeichneten Düsen hergestellt, die Blasen im Bereiche von $0,003$ — $0,135 \text{ cm}^3$ erzeugten. (Die Durchmesser der Düsen sowie die Größe der von ihnen sich in Wasser loslösenden Blasen gehen im einzelnen aus Tabelle Nr. 6 hervor.) Zum Einfüllen des Absorptionsmittels diente ein Tropftrichter, dessen Rohr bis auf den Boden reichte, um Auffüllen der Flüssigkeit von unten zu erreichen und damit eine Benetzung der freien Rohrwandung zu vermeiden. Es war sehr wichtig, daß das Einfüllen der Flüssigkeit stets in gleicher Weise erfolgte, da auch die Absorption an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule mehr oder weniger bedeutend war. Die Menge V der eingefüllten Flüssigkeit betrug, wenn H die Höhe der Flüssigkeitssäule in cm angibt:

$$V = 55 + 6,6 \cdot H \text{ cm}^3.$$

Die Flüssigkeit konnte durch Hahn 8 aus dem Absorptionsgefäß abgelassen werden.

Die Gasauffangvorrichtung III war eine pneumatische Wanne. Ein inneres, mit einer Skala versehenes Rohr tauchte in die Flüssigkeit, die sich in einem zweiten Rohr mit gegen die Atmosphäre freier Oberfläche befand. Die Differenz zwischen äußerem und innerem Flüssigkeitsspiegel wurde immer gleich gehalten, indem am Boden des äußeren Rohres durch ein zweites elektromagnetisches Ventil V_2 Flüssigkeit abgelassen wurde, sobald sich diese Differenz veränderte. Der Höhenunterschied der beiden Flüssigkeitsspiegel betrug ca. $0,5 \text{ cm}$, sodaß einerseits die Ablesung am innern Rohre gut erfolgen konnte, anderseits aber doch praktisch

Atmosphärendruck herrschte. Die Sperrflüssigkeit war wiederum gesättigte Kochsalzlösung. Die Regulierung der Differenz der beiden Flüssigkeitsspiegel erfolgte automatisch durch das Kontaktmanometer M_2 . Damit dieses Manometer schon auf geringe Druckschwankungen ansprach, wurde es mit verdünnter Kochsalzlösung beschickt und infolge der dadurch heruntersetzten Leitfähigkeit wurde das Ventil V_2 vom Manometer über ein mit Wechselstrom betriebenes Relais gesteuert. Auf diese Art konnten die Gasvolumina im Rohre II zu jeder Zeit abgelesen werden, während im Rohre I die Ablesungen der viel größeren Druckschwankungen wegen nur im Moment des Schließens von Ventil V_1 vorgenommen werden durften.

Zur Ausführung eines Versuches wurde das Rohr I mit Gas, das Rohr III mit Sperrflüssigkeit und das Absorptionsgefäß durch den bis auf dessen Boden reichenden Tropftrichter mit dem Absorptionsmittel gefüllt, nachdem zuvor in letzterem durch Ausblasen eine Luftatmosphäre hergestellt worden war. Wenn nach halbstündigem Stehen gleichmäßige Temperatur erreicht war, wurden die elektromagnetischen Ventile in Funktion gesetzt, das Gas jedoch zunächst durch den nach dem Drosselventil 4 eingeschalteten Dreiweghahn 10 ins Freie austreten gelassen. Mit den Messungen wurde begonnen, wenn das Gas nach Drehen des Hahnes 10 durch die Düse in das Absorptionsmittel strömte. Es wurde im Moment des Schließungsfunkens zuerst die Zeit, dann unmittelbar der Stand der Flüssigkeitssäulen in Rohr I und Rohr III abgelesen. Von Zeit zu Zeit wurde außerdem die Blasenanzahl bestimmt, indem die während eines Zeitraumes von 20—30 Sekunden erzeugten Blasen gezählt wurden. Die Regulierung der Blasenanzahl erfolgte in einem Vorversuch durch das Regulierventil 4. Eine Feinregulierung konnte durch Einstellen des Druckes am Manometer M_1 erreicht werden. Sollte z. B. in zwei Versuchen mit verschiedener Flüssigkeitshöhe dieselbe Blasenanzahl eingestellt werden, so war am Manometer der Druck um den Betrag zu erhöhen, der durch die Differenz der Flüssigkeitssäulen hervorgerufen wurde.

Ein Beispiel eines Versuches ist in Tabelle Nr. 1 wiedergegeben.

Die in der zweiten Kolonne der Tabelle Nr. 1 aufgeführten Gasmengen standen unter einem Überdrucke. Sie wurden daher auf Atmosphärendruck umgerechnet und aus ihnen und den er-

Tabelle 1
Beispiel eines Versuches

Absorptionsmittel: 180 cm ³ H ₂ O Schichthöhe: 18,1 cm Gas: 100 % CO ₂ Düse Nr.: 6			Gasdruck in Rohr I: 61 mm Hg Barometerstand: 726 mm Hg		
Zeit	Eingeführte Gasmenge in cm ³ bei		Erhaltene Gasmenge cm ³	Absorbierte Gasmenge cm ³	Blasenzahl pro Min.
	789 mm	726 mm			
0'00"	0	0	0	0	69,8
1'10"	1,3	1,4	0,75	0,65	
2'05"	2,4	2,6	1,4	1,2	69,8
3'15"	3,8	4,1	2,3	1,8	
4'00"	4,8	5,2	2,8	2,4	70,3
5'00"	5,95	6,45	3,5	2,95	
5'55"	7,1	7,7	4,2	3,5	69,8
6'50"	8,1	8,8	4,8	4,0	
7'45"	9,2	10,0	5,4	4,6	69,8
8'55"	10,6	11,5	6,2	5,3	
10'00"	12,0	13,0	7,0	6,0	
Absorptionsgeschwindigkeit: 0,604 cm ³ /Min. Blasenzahl: 69,8 Blasen/Min. Pro Blase absorbierte Gasmenge: 0,00865 cm ³ bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck.					
Strömungsgeschwindigkeit: 1,293 cm ³ /Min. Blasenzahl: 69,8 Blasen/Min. Blasenvolumen: 0,01852 cm ³ bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck.					

haltenen Gasmengen ergaben sich durch Subtraktion die bis zu dem in der ersten Kolonne angegebenen Zeitpunkte absorbierten Gasmengen.

Die Messungen wurden in ein Koordinatensystem mit der Zeit als Abszisse eingetragen und aus den erhaltenen Kurven wurde die Absorptionsgeschwindigkeit bzw. die Strömungsgeschwindigkeit in cm³/Minute bestimmt. Schwankungen in den Ablesungen glichen sich auf diese Weise aus. Bei einigen Absorptionsmitteln wurden für die absorbierten Gasmengen statt Geraden leicht gebogene Kurven erhalten. In diesen Fällen wurde eine Tangente zur Zeit Null an die Kurve gelegt und die ersten Messungen nach Versuchsbeginn wurden in möglichst kurzen Intervallen vorgenommen.

Wird ein nicht absorbierbares Gas durch die Apparatur geleitet, so muß sich in der Kolonne der absorbierten Gasmengen

der Wert Null ergeben. Derart ausgeführte Versuche ergaben immer etwas größere «erhaltene Gasmengen». Die Abweichung betrug jedoch maximal + 2 % und wurde nicht berücksichtigt, da durch das unten beschriebene Auswertverfahren dieser Fehler für die wichtigste Größe, nämlich für die während des Aufsteigens der Blase absorbierte Gasmenge, eliminiert wurde.

III. Die Auswertung der Versuche

1. Die Aufteilung der pro Blase total absorbierten Gasmenge in Anteile der verschiedenen Absorptionsphasen

Betrachtet man eine im Absorptionsgefäß aufsteigende Gasblase, so lassen sich drei Phasen der Absorption unterscheiden, die durch die Art der Berührung zwischen Gasphase und Flüssigkeit gekennzeichnet sind. Die erste Phase umfaßt die bei der Bildung der Blase absorbierte Gasmenge. Die zweite Phase stellt die eigentliche Blasenabsorption dar und umfaßt die beim Aufsteigen der Blase durch die Flüssigkeit aufgenommene Gasmenge. Die dritte Phase endlich ist durch die beim Übergang der Blase an der Flüssigkeitsoberfläche stattfindende Absorption gegeben. Die Anteile der drei Absorptionsphasen summieren sich. Ihre Summe stellt das primäre Versuchsergebnis, nämlich die pro Blase total absorbierte Gasmenge, dar.

Indem nun unter sonst gleichen Bedingungen die Höhe der Flüssigkeitssäule variiert wurde, resultierten Absorptionsergebnisse, die sich voneinander nur durch einen während des Aufsteigens der Blase erfahrenen Absorptionserhöhungswert unterscheiden unter der Voraussetzung, daß die Absorption bei der Blasenbildung und beim Blasenübergang auch bei verschiedenen Höhen der Flüssigkeitssäule dieselbe war. Diese Voraussetzung war nun vorhanden (wie weiter unten ausgeführt werden wird) und es konnte daher durch Extrapolation der pro Blase total absorbierten Gasmenge nach der Flüssigkeitshöhe Null auf der einen Seite der auf das Aufsteigen der Blase entfallende Absorptionsanteil und auf der andern Seite der Absorptionsanteil bei der Bildung und beim Übergang der Blase an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule erhalten werden.

2. Die Absorption bei der Bildung der Blase

Die Vorgänge bei der Bildung von Gasblasen an Einzeldüsen wurden von *Peterhans*⁴⁷⁾ untersucht, dessen Ausführungen das Folgende entnommen ist. Wenn sich eine Blase von einer Düse ablöst, so schiebt sich hierbei die Flüssigkeit von der Düsenberandung aus unter die eben gebildete Blase und schnürt sie so ab. Je nach den relativen Größen des an der Düse vorhandenen Flüssigkeitsdruckes und der Oberflächenspannung verschließt eine Flüssigkeitshaut die Düse oder es dringt die Flüssigkeit wulstförmig mehr oder weniger tief in diese ein. Gleichzeitig strömt bei der Anordnung, wie sie in der hier beschriebenen Apparatur gegeben ist, das Gas mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit in die Düse. Es steigt also der Gasdruck in der Düse an und wenn er sich auf den Wert der Oberflächenspannung erhöht hat, so wird der Flüssigkeitspfropfen herausgestoßen. Der Druck ist so groß, daß sofort eine Blase gebildet wird, sobald das untere Ende des Flüssigkeitswulstes die Düsenmündung erreicht hat. Die Blase wächst nun zuerst äußerst rasch, da im Moment der Bildung die Auftriebskraft wirksam wird und deshalb der Druck in der Düse sich verringert. Nachdem der Druck so rasch abgesunken ist, daß er der Auftriebskraft entspricht, wächst die Blase nur noch nach Maßgabe der Geschwindigkeit, mit der das Gas durch das Drosselventil strömt. Mit zunehmendem Blasenvolumen wird die Auftriebskraft immer größer, anderseits wird die Blase durch die Oberflächenspannung festgehalten. Wenn die Auftriebskraft so groß geworden ist, daß sie die Oberflächenspannung zu überwinden vermag, so schiebt sich die Flüssigkeit unter die Blase und das beschriebene Spiel kann von neuem beginnen.

Voraussetzung für diese Art der Blasenbildung ist die, daß erstens das Gas mit konstanter Geschwindigkeit in die Düse strömt und zweitens der Raum zwischen Drosselventil und Düsenmündung möglichst gering ist, damit der beim Loslösen der Blase daselbst abgesunkene Gasdruck rasch wieder aufgeholt werden kann. Ist dieser Raum dagegen groß, so muß zunächst der Druck stark ansteigen, bis die erste Blase gebildet wird. Der beim Loslösen der ersten Blase noch vorhandene Druck genügt dann, um weitere Blasen zu bilden und es entsteht ein unterbrochener Blasenstrom.

Die gebildete Blase ist umso größer, je größer die Oberflächenspannung und die Viskosität der Flüssigkeit und je größer der Düsendurchmesser ist. Die Blasengröße ist mit Ausnahme hochviskoser Flüssigkeiten bis zu einer Frequenz von 12 Blasen/Sekunde von der Frequenz unabhängig.

Über den Einfluß der Höhe der Flüssigkeitssäule auf die Blasengröße gibt *Peterhans* keinen Aufschluß. Es wurde daher nach der oben beschriebenen Methode die Größe von Luftblasen bei verschiedenen Wassersäulen gemessen, wobei sich ihr Volumen unter Atmosphärendruck ergab. Es wurde eine Zunahme des Volumens mit der Höhe der Flüssigkeitssäule festgestellt. Wurde jedoch das Volumen auf den Flüssigkeitsdruck an der Düsenmündung umgerechnet, so ergab sich für alle Flüssigkeitshöhen praktisch dieselbe Blasengröße.

Aus der Beschreibung der Blasenbildung folgt, daß die Berührungszeit der sich bildenden Blase mit der Flüssigkeit geringer ist, als dem reziproken Werte der Blasenzahl entspricht.

Es ist zu erwarten, daß an der neu gebildeten Blasenoberfläche das Gas bei rein physikalischer Absorption im ersten Moment rasch aufgenommen wird, die Aufnahmegeschwindigkeit dann aber infolge Sättigung der Oberflächenschicht sofort beträchtlich absinkt. Die bei der Blasenbildung absorbierte Gasmenge wird daher in diesem Falle von einer bestimmten Blasenzahl an über einen größeren Bereich praktisch unabhängig von derselben sein.

In dem nach der oben beschriebenen Methode bestimmten Blasenvolumen ist bei absorbierbaren Gasen das beim Loslösen von der Düse vorhandene Volumen und zusätzlich der bei der Blasenbildung absorbierte Betrag enthalten. Wenn daher die Blasenbildungsabsorption von der Blasenfrequenz unabhängig ist, so muß auch das gemessene Blasenvolumen von der Frequenz unabhängig sein. Dies wurde für Wasser gefunden, wie aus Tabelle Nr. 4 und auch aus Tabelle Nr. 7 hervorgeht.

Über die Größe der bei der Blasenbildung absorbierten Gasmenge kann ein Anhaltspunkt erhalten werden, indem das Volumen von Luftblasen mit dem von Kohlendioxydblaseu verglichen wird. Solche Messungen sind in Tabelle Nr. 2 aufgeführt.

Wird die Blase in einem Absorptionsmittel erzeugt, das mit dem zu absorbierenden Gas in Reaktion zu treten vermag, so sinkt die Aufnahmegeschwindigkeit weniger ab als es bei rein physikali-

Tabelle 2
Blasenbildungsabsorption in Wasser und Sodalösung

Absorptionsmittel	Düse Nr.	Blasenvolumina mit		Blasenbildungsabsorption cm ³
		Luft cm ³	CO ₂ cm ³	
Wasser	4	0,0116	0,0121	0,0005
	5	0,0155	0,0161	0,0006
	6	0,0180	0,0185	0,0005
	7	0,0257	0,0266	0,0009
	8	0,0363	0,0390	0,0027
Sodalösung 1,51 n	5	0,0150	0,0150	0,0
	6	0,0173	0,0180	0,0007
	7	0,0256	0,0266	0,0010

scher Lösung der Fall ist. Es wird nämlich ein mehr oder weniger großer Teil des anfänglich gelösten Gases durch Reaktion verbraucht und so die Möglichkeit zu neuer Gasabsorption geschaffen. Dieser Effekt ist umso bedeutender, je höher die Reaktionsgeschwindigkeit ist und äußert sich darin, daß das gemessene Blasenvolumen auch in dem Bereiche nicht mehr von der Frequenz unabhängig ist, in dem bei rein physikalischer Lösung noch Frequenzunabhängigkeit zu beobachten ist.

Bei Carbonatlösungen wurde, wie aus der später mitgeteilten Tabelle Nr. 14 hervorgeht, noch praktisch Frequenzunabhängigkeit des Blasenvolumens festgestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit war also noch zu gering, als daß der beschriebene Effekt in dem angewandten Frequenzbereiche in Erscheinung treten konnte.

Hingegen waren in Natronlauge, Natriumglykokollat- und Triäthanolaminlösungen die gemessenen Kohlendioxyd-Blasenvolumina umso größer, je kleiner die Blasenanzahl war und sie nahmen mit der Konzentration der Lösung zu, obwohl sich das beim Loslösen der Blase vorhandene Volumen gleich blieb oder sogar abnahm.

3. Die Absorption beim Übergang der Blase an der Oberfläche

a) Der Begriff der Blasenübergangsabsorption

Gemäß der beschriebenen Versuchsdurchführung bestand zu Versuchsbeginn immer eine Luftatmosphäre oberhalb der Flüssig-

keitsoberfläche. Durch die platzenden Blasen wurde aber daselbst im Laufe des Versuches eine Kohlendioxydatmosphäre ausgebildet, aus der durch die Flüssigkeitsoberfläche Gas absorbiert werden konnte.

Die Aufnahme von Kohlendioxyd durch die undurchbrochene Oberfläche soll *Schichtabsorption* genannt werden. In der dünnen, undurchbrochenen Oberflächenschicht bildet sich nun alsbald ein Konzentrationsgradient aus und die anfänglich hohe Absorptionsgeschwindigkeit sinkt auf einen mehr oder weniger konstanten Wert. An den Orten jedoch, wo die Blasen durch die Oberfläche stoßen, muß sich diese nach jedem Platzen neu bilden und die Absorptionsgeschwindigkeit muß dort kurze Zeit höher sein. Die gesamte Oberflächenabsorption muß daher größer ausfallen als der reinen Schichtabsorption entsprechen würde. Dazu kommt die Beobachtung, daß einige Blasen (ungefähr jede vierte Blase) die Oberfläche nicht mit derselben Geschwindigkeit durchbrachen, mit der sie im Flüssigkeitsinnern aufstiegen, sondern unterhalb der Oberfläche stehen blieben und erst nach ein bis zwei Sekunden platzten. Die Flüssigkeitsoberfläche ist daher noch um die Oberfläche dieser kurzzeitig ruhenden Blasen vermehrt und die gesamte Oberflächenabsorption muß nochmals um einen geringen Betrag höher ausfallen. Um den Unterschied zwischen reiner Schichtabsorption und den hier vorliegenden Bedingungen augenscheinlich zu gestalten, wurde der Begriff der *Blasenübergangsabsorption* geschaffen, die also den gesamten an der Oberfläche absorbierten Betrag umfaßt.

Daß die Blasenübergangsabsorption größer als die Schichtabsorption ist, geht aus Tabelle Nr. 3 hervor.

Tabelle 3

Vergleich der Schicht- und Blasenübergangsabsorption

Absorptionsmittel	Schichtabsorption cm ³	Blasenübergangs- absorption cm ³
2 n Pottaschelösung	0,0034	0,0069
10 % Triäthanolamin- lösung	0,0099	0,0150

Um die in der Tabelle Nr. 3 angegebenen Werte zu finden, wurde in der beschriebenen Apparatur mit einer Düse Kohlendi-

oxyd direkt über die ruhende Oberfläche geleitet und die Absorptionsgeschwindigkeit gemessen. Aus der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, der Absorptionsgeschwindigkeit und dem aus andern Versuchen bekannten, beim Loslösen vorhandenen Blasen volumen wurde der Betrag der auf eine Blase entfallenden Schichtabsorption (Kolonne 2) berechnet. Die Blasenübergangsabsorption wurde aus dem Seite 35 beschriebenen Extrapolationswert und der Blasenbildungsabsorption durch Subtraktion erhalten.

b) Die Abhängigkeit der Blasenübergangsabsorption von der Blasen zahl

Der Blasenübergangsabsorptionsanteil ist neben dem der Blasenbildung und der eigentlichen Blasenabsorption in der pro Blase total absorbierten Gasmenge enthalten. Wenn nun die total absorbierte Gasmenge von der Blasen zahl unabhängig ist, so ist es auch der Blasenübergangsabsorptionsanteil. Dies wurde, wie Tabelle Nr. 4 zeigt, für Wasser tatsächlich festgestellt.

Tabelle 4

Einfluß der Blasen zahl auf das Blasen volumen und die pro Blase total absorbierte Gasmenge

Düse Nr.: 4 Absorptionsmittel: H ₂ O Schichthöhe: 18 cm		
Blasen zahl pro Min.	Pro Blase total absorbierte Gasmenge cm ³	Blasen volumen cm ³
46,1	0,0064	0,0124
50,0	0,0062	0,0126
67,4	0,0062	0,0124
68,1	0,0062	0,0125
75,5	0,0064	0,0124
77,0	0,0060	0,0124
79,2	0,0060	0,0124
80,4	0,0060	0,0124
94,5	0,0064	0,0125
100,0	0,0063	0,0125
101,8	0,0060	0,0126
102,0	0,0064	0,0124

Die Unabhängigkeit der pro Blase total absorbierten Gasmenge wurde auch für andere Blasen größen und für Carbonatlösungen beobachtet.

Es ist auf Grund dieser Feststellung bei Wasser und Carbonatlösungen also ohne weiteres möglich, auch Versuche mit verschiedener Blasenzahl für die Extrapolation nach der Flüssigkeitshöhe Null (vgl. Seite 35) miteinander zu vergleichen.

Für stärker absorbierende Flüssigkeiten wie Natriumhydroxyd-, Natriumglykokollat- und Triäthanolaminlösungen wurde eine merkliche Abhängigkeit der pro Blase total absorbierten Gasmenge von der Blasenzahl beobachtet, wenn die Versuche in der beschriebenen Art ausgeführt wurden. Es durften daher nur Versuche mit gleicher Blasenzahl zur Extrapolation miteinander verglichen werden oder es mußte die eigentliche Schichtabsorption irgendwie ausgeschaltet werden.

Dieser letztere Weg wurde ebenfalls beschritten, indem oberhalb der Flüssigkeit eine Paraffinölschicht von 1 cm Dicke ausgebreitet wurde. Es ergaben sich indessen nach beiden Methoden für den wichtigsten durch Extrapolation abgeleiteten Wert, nämlich für die beim Aufsteigen der Blase absorbierte Gasmenge, identische Resultate. Die aus Versuchen mit Ölschicht berechnete Blasenübergangsabsorption war jedoch tiefer und von der Blasenzahl unabhängig, da die pro Blase total absorbierte Gasmenge nur mehr insofern sich als von der Blasenzahl abhängig erwies, als die Blasenbildungsabsorption davon abhängig war.

c) Die Abhängigkeit der Blasenübergangsabsorption von der Höhe der Flüssigkeitssäule

Die Unabhängigkeit der Blasenübergangsabsorption von der Höhe der Flüssigkeitssäule bildet die Voraussetzung dafür, daß aus der pro Blase total absorbierten Gasmenge nach dem auf Seite 35 beschriebenen Extrapolationsverfahren einerseits die beim Aufsteigen der Blase und andererseits die bei der Bildung und beim Übergang der Blase an der Oberfläche absorbierte Gasmenge abgeleitet werden kann.

Die Blasenübergangsabsorption wird beeinflußt von der Größe der platzenden Gasblasen, von deren Anzahl und von der Geschwindigkeit, mit der sich die Kohlendioxydatmosphäre oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche aufbaut. Nun wurde vorher festgestellt, daß sich unabhängig von der Blasenzahl und daher auch unabhängig von der Geschwindigkeit des Aufbaus der Kohlendioxydatmosphäre bei Wasser und Carbonatlösungen dieselbe Blasenüber-

gangsabsorption ergibt. Bei stärker absorbierenden Flüssigkeiten wurde dieser Einfluß umgangen, indem nur Versuche mit gleicher Blasenanzahl zur Extrapolation herangezogen wurden.

Der Einfluß der Größe der platzenden Blasen auf die Blasenübergangsabsorption konnte nicht direkt nachgewiesen werden. Es konnte nur gezeigt werden, daß der bei der Flüssigkeitshöhe Null sich ergebende Ordinatenabschnitt, der die Blasenbildungs- und Übergangsabsorption darstellt, für kleinere Blasen kleiner ist. Es muß also auch mit zunehmender Höhe der Flüssigkeitssäule die Blasenübergangsabsorption absinken, da die Blasen mit umso kleinerem Volumen an die Oberfläche gelangen, je höher die Säule ist.

Die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Blasenübergangsabsorption von der Höhe der Flüssigkeitsoberfläche ist demnach umso eher erfüllt, je geringer die Differenz der zu vergleichenden Flüssigkeitssäulen und je geringer die Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit ist. Es wurden daher zur Ableitung der Anteile der verschiedenen Absorptionsphasen Versuche mit umso geringerer Differenz der Flüssigkeitssäulen herangezogen, je stärker das Absorptionsmittel war.

4. Die eigentliche Blasenabsorption

Der beim Aufsteigen der Gasblase absorbierte Betrag stellt die Blasenabsorption im eigentlichen Sinne und daher die wichtigste zu erörternde Größe dar. Mit ihr werden sich die nachfolgenden Untersuchungen hauptsächlich befassen. An dieser Stelle steht nur die Frage zur Diskussion, ob die Versuchsbedingungen so beschaffen sind, daß die gewonnenen Ergebnisse möglichst allgemeinen Charakter aufweisen. Die gewählte Absorptionskolonne ist sehr niedrig und sehr eng. Gelten die damit erhaltenen Erkenntnisse auch für hohe und weite Kolonnen?

a) Der Einfluß der Kolonnenhöhe

Die geringe Kolonnenhöhe ist durch die eingeschlagene Meßmethode vorgeschrieben. Andernfalls ist nämlich, wie eben ausgeführt wurde, das Extrapolationsverfahren zur Bestimmung der reinen Blasenabsorption nicht zulässig. Indessen ist der Übergang von kleinen zu hohen Kolonnen rechnerisch durchführbar und liefert, wie Seite 58 ff. gezeigt werden wird, Ergebnisse, die mit Versuchen an hohen Kolonnen übereinstimmen.

b) Einfluß der Rohrweite

In engen Rohren ist die Steigggeschwindigkeit der Blasen herabgesetzt. Dieser Effekt wurde von *O'Brien* und *Gosline*⁵⁰⁾ untersucht. Nach diesen Autoren wird die Blasengeschwindigkeit in 3 cm weiten Rohren (dies ist die Rohrweite, die hier vorliegt) erst herabgesetzt, wenn der Blasendurchmesser über 6 mm beträgt. Der untersuchte Blasenbereich befand sich aber unterhalb dieses Grenzwertes.

In engen Rohren wird des weiteren die Form der Blasenbahn verändert. Es wurden zwei verschieden große, mit den Düsen Nr. 3 und 9 erzeugte Blasen nacheinander in einem 3 cm und einem 16 cm weiten Rohr aufsteigen gelassen und deren Bahn photographiert. Die Spiralbahnen wiesen in beiden Rohren dieselbe Periode auf.

Schließlich wurde die pro Blase total absorbierte Gasmenge für verschiedene Blasengrößen in einem Rohre von 16 cm Durchmesser gemessen und mit den in der beschriebenen Apparatur erhaltenen Werten verglichen. Damit in beiden Fällen dieselben Bedingungen an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule vorhanden waren, wurden die Blasen, nachdem sie den größten Teil des Weges im weiten Rohr zurückgelegt hatten, in einem Rohr mit 3 cm Innendurchmesser aufgefangen. Sie platzen also an einer Oberfläche, die dieselben Ausmaße wie in der vorliegenden Apparatur aufwies. Es ergab sich im engen und im weiten Rohr die gleiche pro Blase total absorbierte Gasmenge, wie Tabelle Nr. 5 zeigt.

Tabelle 5

Einfluß der Rohrweite auf die reine Blasenabsorption

Düse Nr.	Schichthöhe cm	Pro Blase total absorbierte Gasmenge	
		$\phi = 16$ cm cm ³	$\phi = 3$ cm cm ³
3	21,5	0,0043	0,0046
7	21,5	0,0130	0,0126
7	22,6	0,0130	0,0130
9	21,5	0,0238	0,0237

Die vorstehenden Ausführungen ergeben, daß das gewählte Absorptionsrohr genügend weit ist, um den Resultaten in bezug auf die Rohrweite einen allgemeinen Charakter zu verleihen.

c) Der Einfluß der Flüssigkeitsdurchmischung

Wenn viele Blasen in einer Kolonne emporsteigen, so kommt den dadurch hervorgerufenen Wirbeln einige Bedeutung zu. Gewiß ist der Einfluß solcher Wirbel auf die Absorption nicht so groß, wie es auf den ersten Blick erscheinen mag. Denn die Absorption ist durch die Zustände an der Blasengrenzfläche bestimmt, diese aber sind durch die relative Strömungsgeschwindigkeit zwischen der Blase und der angrenzenden Flüssigkeit und letzten Endes allein durch die Form und durch die aus der Blasengröße resultierende Auftriebskraft gegeben. Wenn daher die Blase in einen absteigenden Flüssigkeitsstrom gerät, so werden die Zustände an der Blasengrenzfläche im wesentlichen nicht verändert, es wird nur die Dauer der Berührungszeit, bezogen auf die ganze Kolonne, erhöht. Bei vielen Blasen wird der dadurch hervorgerufene Absorptionsmehrwert im Mittel wieder kompensiert durch andere Blasen, die im entgegengesetzten Sinne in einen nach oben gerichteten Flüssigkeitsstrom geraten.

Das Gesagte gilt nur, wenn die Rührung durch die Blasen selber hervorgerufen wird, nicht aber, wenn die Flüssigkeit mittels eines rasch laufenden Rührers durchmischt wird. In diesem Falle, wird der Zustand an der Blasengrenzfläche weitgehend verändert und unübersichtlich, besonders wenn die Blasen in die Nähe des Rührers geraten.

Um ein möglichst allgemein gültiges Resultat für die reine Blasenabsorption zu erhalten, empfiehlt es sich daher, die Blasen unter idealen Bedingungen aufsteigen zu lassen. Dies war in den vorliegenden Versuchen gewährleistet. Denn die Blasen stiegen in einem Raume auf, der verglichen mit ihren Dimensionen sehr groß war. Bei der gewählten Blasenfrequenz von 40—100 Blasen pro Minute kamen die durch eine aufsteigende Blase hervorgerufenen Wirbel in der Hauptsache zur Ruhe, bevor die nächste Blase aufstieg. Das Vorhandensein des idealen Aufsteigens der Blasen konnte direkt durch die photographische Aufnahme der Blasenbahn nachgewiesen werden. Alle Blasen bis zu einer Größe von $0,03 \text{ cm}^3$ ergaben auf der photographischen Platte vollständig regelmäßige Sinuskurven, bewegten sich also in vollständig regelmäßigen Spiralbahnen. Erst Blasen oberhalb dieser Größe, die von den Düsen Nr. 8—10 erzeugt wurden, ergaben unregelmäßige Bahnformen.

5. Die Berechnung der Absorptionsgeschwindigkeit

Bei der Behandlung von Absorptionsproblemen wird unter Absorptionsgeschwindigkeit gewöhnlich die pro Zeit- und Oberflächeneinheit absorbierte Gasmenge verstanden. Damit die Absorptionsgeschwindigkeit längs eines bestimmten Blasenweges berechnet werden kann, muß für diesen Weg konstante Absorptionsgeschwindigkeit vorausgesetzt werden. Um die Voraussetzung der Konstanz zum Ausdruck zu bringen, wird in den nachfolgenden Gleichungen für die Absorptionsgeschwindigkeit die Bezeichnung K eingeführt. Bei der Blasenabsorption werden die Rechnungen zweckmäßig auf Volumenbasis ausgeführt. K bezeichnet dann die pro Sekunde und cm^2 Oberfläche absorbierte Gasmenge in cm^3 .

Bezeichnet ferner W das während der Zeit θ aus einer Blase absorbierte Volumen und A die Oberfläche der Blase, so gilt:

$$dW/d\theta = A \cdot K \quad (1)$$

Bedeutet M das Volumen einer Blase zur Zeit θ und M_0 das Anfangsblasenvolumen zur Zeit $\theta = 0$, so gilt:

$$W = M_0 - M \quad (2)$$

Der Zusammenhang zwischen Oberfläche und Volumen der Blase ist je nach deren Form ein verschiedener. Für Kugel- und Rotationsellipsoidformen gilt:

$$A = c \cdot M^{2/3} \quad (3)$$

wobei c eine durch die Blasenform gegebene Konstante ist.

Aus (1) und (3) wird:

$$dW/d\theta = c \cdot K \cdot M^{2/3} \quad (4)$$

Aus (2) und (4) wird:

$$dW/d\theta = -dM/d\theta = c \cdot K \cdot M^{2/3} \quad (5)$$

Gleichung (5) stellt eine Differentialgleichung dar, für die sich folgende Grenzbedingungen aufstellen lassen: Für $\theta = 0$ wird $M = M_0$ und für $\theta = \bar{\theta}$ wird $M = M$. Die Lösung der Differentialgleichung ergibt:

$$M = ({}^3\sqrt{M_0} - \frac{c}{3} \cdot K \cdot \theta)^3 \quad (6)$$

Aus (2) und (6) wird:

$$W = M_0 - ({}^3\sqrt{M_0} - \frac{c}{3} \cdot K \cdot \theta)^3 \quad (7)$$

Zu den einzelnen Größen der Gleichung (7) ist folgendes zu bemerken:

a) *Das Anfangsblasenvolumen M_0*

Das in den vorliegenden Untersuchungen beim Durchleiten von Kohlendioxyd gemessene Blasenvolumen ist um den Betrag der Blasenbildungsabsorption vermehrt (vgl. Seite 37). Für Wasser und Carbonatlösungen ist die Differenz nur gering. Für die Berechnung der Absorptionsgeschwindigkeit ist nicht das Blasenvolumen, sondern die Größe der Blasenoberfläche von Belang. Für diese ist aber die Differenz noch geringer. Da außerdem bei der Bestimmung der Blasen volumina sich Schwankungen ergeben und die Identität des beim Durchleiten von Luft gemessenen Blasen volumens mit dem beim Loslösen von Kohlendioxydblasen vorhandenen Volumen umstritten ist, wurde zur Berechnung der Absorptionsgeschwindigkeit in Wasser und Alkalicarbonatlösungen das beim Durchleiten von Kohlendioxyd gemessene Blasenvolumen benützt.

b) *Die Konstante c*

Die Konstante c ist durch Gleichung (3) gegeben und hängt mit der Blasenform zusammen:

c_{Kugel}	\equiv	4,836
$c_{\text{Rotationsellipsoid 1:1,4}}$	\equiv	4,912
$c_{\text{Rotationsellipsoid 1:1,3}}$	\equiv	4,893
$c_{\text{Rotationsellipsoid 1:1,2}}$	\equiv	4,855

Je nachdem, ob bei der Berechnung Rotationsellipsoid- oder Kugelform der Blase vorausgesetzt wird, erhält die Absorptionsgeschwindigkeit K einen andern Wert. Indessen ist der Unterschied nur gering. Die Absorptionsgeschwindigkeit wird um etwa 1,5 % kleiner, wenn für die Berechnung statt Kugelform Rotationsellipsoidform mit dem Achsenverhältnis 1 : 1,4 angenommen wird. Es wurde daher bei der Berechnung von Absorptionsgeschwindigkeiten stets Kugelgestalt der Blase angenommen.

c) *Die Berührungszeit θ*

Die Berührungszeit ist durch die Höhe der Flüssigkeitssäule H und die Blasengeschwindigkeit v bestimmt.

Die Blasengeschwindigkeit wurde für den untersuchten Bla-

Tabelle 6

*Düsendurchmesser, Blasenvolumina, Blasendurchmesser
und Blasengeschwindigkeiten*

Düse Nr.	Düsen- durch- messer mm	Absorptionsmittel	M_0 cm^3	$2 r_A$ mm	v cm/sec
1	0,12	Wasser	0,0030	1,79	36,6
2	0,27	"	0,0047	2,08	33,7
3	0,51	"	0,0087	2,55	32,5
4	0,70	"	0,0121	2,84	27,0
5	0,88	"	0,0161	3,14	27,9
6	1,06	"	0,0185	3,29	28,9
7	1,7	"	0,0266	3,70	28,3
8	2,7	"	0,0390	4,21	25,7
9	—	"	0,0572	4,78	24,7
10	4,0	"	0,1350	6,36	24,2
7	1,7	1,34 n KCl	0,0266	3,70	24
7	1,7	2 n K_2CO_3	0,0266	3,70	25
7	1,7	1,51 n Na_2CO_3	0,0266	3,70	25
7	1,7	5 0/0 Triäthanolaminlösung	0,0266	3,70	21

sengrößenbereich mit einer photographischen Methode gemessen. Zwischen das Objektiv einer Kamera und der Absorptionskolonne wurde eine rotierende Scheibe mit einem halbkreisförmigen Ausschnitt gebracht, sodaß während einer halben Umdrehung das Ob-

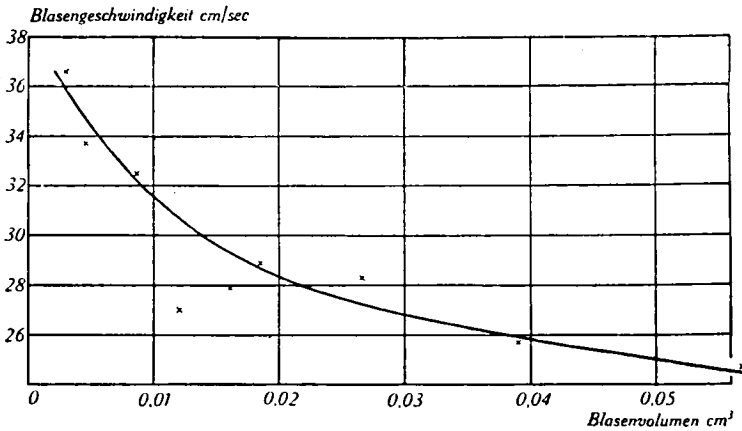


Fig. 2

Blasengeschwindigkeit als Funktion der Blasengröße

ektiv geöffnet und während der folgenden halben Umdrehung geschlossen war. Auf der Platte entstand ein unterbrochener Blasenweg. Es wurde die Distanz zweier Punkte des Blasenweges ausgemessen und durch Division dieser Strecke durch die Anzahl der Bahnteilstücke der Blasenweg pro Belichtungsintervall erhalten. Die von einem Synchronmotor angetriebene Scheibe führte in der Sekunde $16\frac{3}{4}$ Umdrehungen aus, was einem Belichtungsintervall von 0,0300 sec entsprach. Die Berechnungen ergaben die vertikale Blasengeschwindigkeit. Die Dimensionen der in Wasser erzeugten Blasen sowie die gemessenen Blasengeschwindigkeiten gehen aus Tabelle Nr. 6 hervor. Die Werte der Tabelle sind in Figur Nr. 2 dargestellt. Die Größe $2 r_A$ bezeichnet den äquivalenten Durchmesser, der aus dem Blasenvolumen unter Annahme der Kugelgestalt berechnet wurde. Außerdem ist der Durchmesser der Düse angegeben, der auf Grund der Untersuchungen von *Peterhans*⁴⁷⁾ aus der Größe des Blasenvolumens bestimmt wurde.

d) Die Absorptionsgeschwindigkeit K

Da in den vorliegenden Untersuchungen stets Absorptionsmittel verwendet wurden, die noch kein Gas aufgenommen hatten und da die Menge desselben verglichen mit der absorbierten Gasmenge stets sehr groß war, bezeichnet K die sogenannte Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit.

S y m b o l e

- K = Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit in $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$
W = Beim Blasenauftreten absorbierte Gasmenge in cm^3
W_s = Bei der Blasenbildung und beim Blasenübergange absorbierte Gasmenge in cm^3 (= «extrapolierter Ordinatenabschnitt»)
W_t = Total absorbierte Gasmenge in cm^3
M_o = Anfangsblasenvolumen in cm^3
M = Blasenvolumen in cm^3
θ = Berührungszeit in sec
H = Höhe der Flüssigkeitssäule in cm
v = Blasengeschwindigkeit in cm/sec
BZ = Blasenanzahl pro Minute

IV. Die Absorption von reinem Kohlendioxyd

Es wurde zunächst die Absorption von Kohlendioxyd in Wasser untersucht, weil Wasser als Lösungsmittel für die gebräuchlichen Kohlendioxyd-Absorptionsmittel angewandt wird und weil hierbei der einfachste Fall der Absorption, nämlich praktisch die physikalische Absorption vorliegt. An diese Untersuchungen schlossen sich die Versuche mit Lösungen solcher Salze an, die mit Kohlendioxyd nicht reagieren, um Einblick über den Einfluß der Salzzugabe auf die Absorption zu erhalten. Die Rolle des Reaktionsvermögens bei Blasenabsorptionsvorgängen wurde an Lösungen von Alkalicarbonaten, Natriumhydroxyd, Natriumglykokollat und Triäthanolamin erforscht.

1. Die Absorption in Wasser

a) Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit

Die Absorptionsversuche gehen aus Tabelle Nr. 7 hervor. Bei allen Düsen mit Ausnahme der Nummern 8, 9 und 10 war die Blasenbildung völlig regelmäßig. Bei großen Düsendurchmessern drang bei jedem Loslösen der Blase seitlich etwas Flüssigkeit in die Düse ein. Sie bildete im umgebogenen Rohrstück eine Ansammlung, die nach einiger Zeit als Flüssigkeitspfropfen hinausgestoßen wurde. Die vor dem in der Düse aufsteigenden Flüssigkeitspfropfen vorhandene Gasmenge genügte nach dem Ablösen der letzten noch regelmäßigen Blase oft nicht mehr, eine gleich große Blase zu bilden. So entstanden bei der Düse Nr. 10 immer vier große regelmäßige Blasen und eine Blase wechselnder kleinerer Größe. Die beschriebene Erscheinung verunmöglichte bei diesen Düsen die Bestimmung der Blasenzahl mit der sonst üblichen Genauigkeit.

Die pro Blase total absorbierten Gasmengen W_t wurden als Funktion der Schichthöhe H und der Blasengröße als Parameter in Figur Nr. 3 eingezeichnet. Die zu einer Blasengröße gehörigen Punkte wurden mit einer Kurve verbunden, um den Ordinatenabschnitt W_s , der die Summe der Blasenbildungs- und Blasenübergangsabsorptionsanteile darstellt, zu bestimmen. Es waren zufolge der Schwankungen der gemessenen Werte für eine bestimmte Blasengröße etwas verschiedene Kurvenlagen möglich. Wurde aber die mit den beobachteten Punkten am besten übereinstimmende

Tabelle 7
Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeiten in Wasser

	H cm	BZ	W _t cm ³	M _o cm ³	K cm ³ /sec.cm ²
<i>Düse Nr. 1</i> v = 36,0 cm/sec W _s = 0,0004 cm ³	10,7	126,5	0,0010	0,0027	0,0216
	15,1	111,0	0,0014	0,0029	0,0270
	20,3	109,0	0,0019	0,0030	0,0327
	25,9	96,0	0,0021	0,0030	0,0303
	31,4	114,2	0,0020	0,0030	0,0230
				0,0030	0,0269
<i>Düse Nr. 2</i> v = 34,7 cm/sec W _s = 0,0006 cm ³	9,4	116,0	0,0010	0,0047	—
	15,1	101,4	0,0016	0,0049	—
	18,1	99,6	0,0020	0,0045	0,0222
	18,2	98,4	0,0022	0,0046	0,0257
	23,4	84,2	0,0025	0,0048	0,0245
	28,8	73,6	0,0028	0,0047	0,0238
	34,3	105,0	0,0032	0,0048	0,0247
	34,3	80,0	0,0034	0,0048	0,0274
				0,0047	0,0247
<i>Düse Nr. 3</i> v = 32,3 cm/sec W _s = 0,0015 cm ³	9,7	76,0	0,0033	0,0092	0,0316
	15,4	67,1	0,0040	0,0086	0,0286
	18,2	62,1	0,0043	0,0087	0,0276
	18,0	72,7	0,0040	0,0088	0,0245
	23,5	60,0	0,0047	0,0085	0,0250
	28,8	53,1	0,0061	0,0088	0,0318
	34,5	45,3	0,0065	0,0083	0,0296
	34,4	96,0	0,0063	0,0092	0,0282
				0,0087	0,0286
<i>Düse Nr. 4</i> v = 30,5 cm/sec W _s = 0,0017 cm ³	3,1	87,6	0,0023	0,0120	—
	10,3	101,0	0,0039	0,0120	0,0274
	10,0	81,1	0,0038	0,0119	0,0273
	16,3	91,0	0,0052	0,0120	0,0286
	18,9	84,5	0,0060	0,0122	0,0327
	24,7	78,5	0,0072	0,0119	0,0322
	30,3	84,2	0,0082	0,0123	0,0327
				0,0121	0,0301
<i>Düse Nr. 5</i> v = 29,2 cm/sec W _s = 0,0023 cm ³	9,4	105,2	0,0053	0,0160	0,0325
	15,0	96,7	0,0073	0,0160	0,0354
	17,8	91,0	0,0079	0,0161	0,0345
	23,0	81,6	0,0088	0,0161	0,0313
	28,0	73,7	0,0100	0,0163	0,0319
	33,8	66,6	0,0115	0,0162	0,0335
				0,0161	0,0332

Tabelle 7 (Fortsetzung)

	H cm	BZ	W_t cm ³	M_o cm ³	K cm ³ /sec.cm ²
<i>Düse Nr. 6</i> $v = 28,7$ cm/sec $W_s = 0,0026$ cm ³	9,6	87,9	0,0054	0,0184	—
	15,3	73,6	0,0076	0,0185	0,0310
	18,1	69,8	0,0086	0,0185	0,0322
	23,9	63,8	0,0101	0,0184	0,0316
	28,8	57,9	0,0115	0,0186	0,0323
	34,8	51,2	0,0131	0,0185	0,0331
				0,0185	0,0320
<i>Düse Nr. 7</i> $v = 27,2$ cm/sec $W_s = 0,0031$ cm ³	3,5	58,3	0,0043	0,0262	—
	9,9	58,6	0,0074	0,0266	0,0301
	9,7	54,5	0,0074	0,0266	0,0301
	17,8	56,6	0,0111	0,0266	0,0321
	18,0	52,4	0,0112	0,0264	0,0320
	20,8	82,0	0,0117	0,0262	0,0288
	23,7	40,1	0,0136	0,0266	0,0328
	27,8	95,3	0,0147	0,0266	0,0315
	28,6	63,1	0,0155	0,0265	0,0328
	29,0	65,2	0,0151	0,0270	0,0325
	34,3	51,2	0,0172	0,0266	0,0330
	34,3	92,0	0,0172	0,0266	0,0330
				0,0266	0,0319
<i>Düse Nr. 8</i> $v = 25,9$ cm/sec $W_s = 0,0055$ cm ³	10,0	79,3	0,0099	0,0352	—
	15,0	80,3	0,0136	0,0370	0,0270
	20,3	80,0	0,0164	0,0388	0,0277
	25,5	67,7	0,0183	0,0387	0,0266
	33,4	65,2	0,0228	0,0401	0,0290
	33,3	42,2	0,0241	0,0405	0,0316
				0,0390	0,0284
<i>Düse Nr. 9</i> $v = 24,7$ cm/sec $W_s = 0,0070$ cm ³	9,6	47,8	0,0125	0,0460	—
	15,1	44,0	0,0180	0,0566	0,0270
	17,7	36,8	0,0188	0,0555	0,0248
	23,0	35,3	0,0221	0,0584	0,0250
	28,6	32,4	0,0276	0,0574	0,0286
	33,5	29,9	0,0304	0,0573	0,0285
	34,3	50,4	0,0298	0,0548	0,0270
				0,0572	0,0266
<i>Düse Nr. 10</i> $v = 24,2$ cm/sec $W_s = 0,0170$ cm ³	15,6	43,1	0,0401	0,1410	0,0303
	18,1	21,0	0,0419	0,1330	0,0280
	18,5	20,6	0,0420	0,1350	0,0276
	23,9	19,1	0,0526	0,1300	0,0313
	31,1	17,4	0,0595	0,1305	0,0293
	35,2	16,2	0,0679	0,1370	0,0320
				0,1350	0,0297

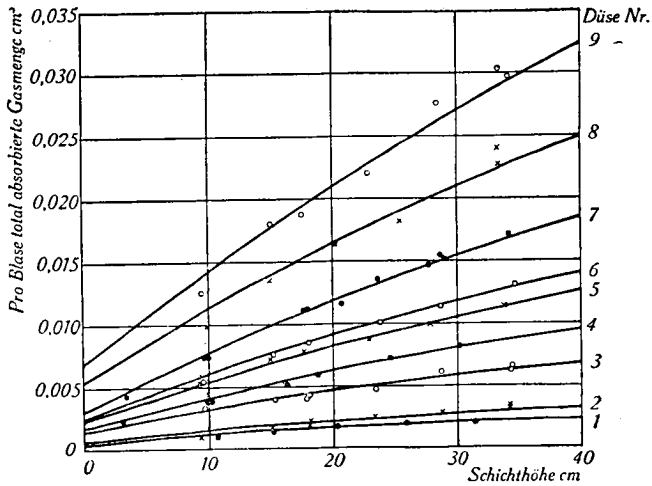


Fig. 3
Absorption von Kohlendioxyd in Wasser

Kurve gezogen und die so erhaltenen Ordinatenabschnitte mit der Oberfläche bzw. mit dem Volumen der Blasen verglichen, so konnte sofort eine Proportionalität zum Blasenvolumen erkannt werden. Es wurden daher die noch vorhandenen Schwankungen der Ordinatenabschnitte auf diese Proportionalität ausgeglichen.

Aus den pro Blase total absorbierten Gasmengen W_t und den so bestimmten Ordinatenabschnitten W_s wurden durch Subtraktion die Anteile W der eigentlichen Blasen-Absorption erhalten. Mit diesen Werten für W , den Mitteln der Anfangsblasenvolumina M_0 und den Kurvenwerten der in Figur Nr. 2 dargestellten Blasen-geschwindigkeiten v wurde nun mit Hilfe der Gleichung (7) die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit K berechnet. Punkte, die von

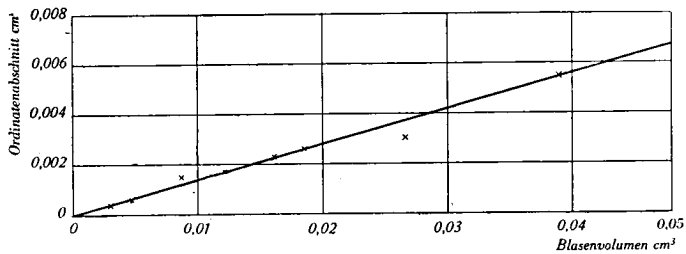


Fig. 4
Ordinatenabschnitt W_s für Wasser als Funktion der Blasengröße

den Kurven der Figur Nr. 3 zu stark abwichen, wurden zu dieser Berechnung nicht herangezogen. Die in Tabelle Nr. 7 aufgeführten Werte der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeiten K weisen relativ große Schwankungen auf. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, wie viele verschiedenartige Messungen zur Bestimmung der Größe K notwendig waren, und wenn man berücksichtigt, daß die Absorptionsgeschwindigkeit auf eine größere Oberfläche (1 cm^2) bezogen ist, als sie bei den Blasen effektiv vorlag ($0,101$ bis $0,71 \text{ cm}^2$ für die Blasen der Düsen Nr. 1—9).

Mit den Mitteln der Absorptionsgeschwindigkeiten K wurden die pro Blase total absorbierten Gasmengen W_t zurückberechnet und die erhaltenen Werte wurden als ausgezogene Kurven in der Figur Nr. 3 dargestellt. Es ergab sich gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten.

*b) Der Einfluß
der Blasengröße auf die Absorptionsgeschwindigkeit*

Figur Nr. 5 enthält die Mittel der Absorptionsgeschwindigkeiten K als Funktion der Blasengröße. Die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt von kleinen Blasen ausgehend zu und weist bei $0,02 \text{ cm}^3$ Anfangsblasenvolumen ein Maximum auf.

Es scheint, als ob der Kurvenverlauf durch die Blasenform bedingt ist. Es wurde nämlich beobachtet, daß Blasen bis zu einem Volumen von $0,012 \text{ cm}^3$ Kugelgestalt aufwiesen. Von da an wurden die Blasen immer flacher, bis bei einem Volumen von $0,027 \text{ cm}^3$ ein flaches Rotationsellipsoid vorlag. Die größeren noch unter-

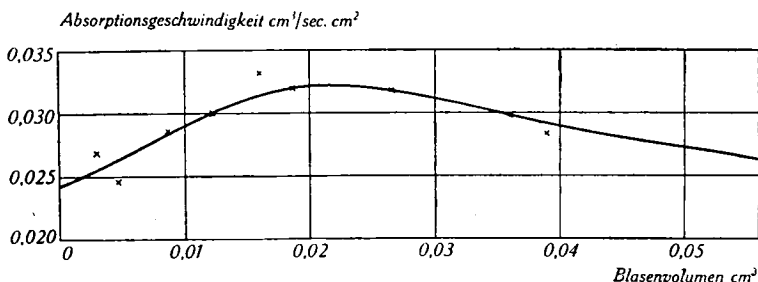


Fig. 5
Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd in Wasser
als Funktion der Blasengröße

suchten Blasen wiesen unregelmäßige, rascher Formänderung unterworfenen Gestalt auf.

Darf der parallele Verlauf der Blasenform und der Absorptionsgeschwindigkeit keineswegs als Beweis für einen kausalen Zusammenhang angesehen werden, so erscheint dieser doch möglich. Auf der einen Seite beobachteten nämlich *Adenay* und *Becker*¹⁶⁾ am Kopfe einer in einem engen Rohre aufsteigenden Sauerstoffblase eine 7,5 mal größere Absorptionsgeschwindigkeit als auf deren Seite. Als Ursache dieser Erscheinung sahen die Autoren die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit an, die auf der Oberseite der Blase viel kleiner war als auf deren Seite. Nach *Davis* und *Crandall*⁹⁾ soll dieser Effekt durch die Flüssigkeitsfilmerneuerung am Kopfe der Blase bedingt sein. Wie dem auch sei, scheint eine örtliche Differenzierung der Absorptionsgeschwindigkeit an ein und derselben Blase nicht unwahrscheinlich. Auf der andern Seite muß das Strömungsbild um die Blase bei Kugel- und Rotationsellipsoidformen nach der Strömungslehre ein verschiedenes sein. Schon geringe Veränderungen des Strömungsbildes müßten nun bei dem großen lokalen Unterschied der Absorptionsgeschwindigkeit die auf die ganze Blase bezogene Absorptionsgeschwindigkeit stark beeinflussen, womit die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen dieser Größe und der Blasenform dargetan ist.

Die Blasengeschwindigkeit allein scheint nicht die Ursache für das Verhalten der Absorptionsgeschwindigkeit zu sein, da trotz der Zunahme der ersteren die Absorptionsgeschwindigkeit absinkt. Auch der Umstand, daß sich die Blasengeschwindigkeit mit dem Volumen ändert, also sich auch während des Aufsteigens einer einzelnen Blase ändert, kann nicht als Grund für das Verhalten der Absorptionsgeschwindigkeit angesehen werden. Dieser Effekt ist nämlich der Hauptsache nach schon dadurch berücksichtigt worden, daß die Geschwindigkeit von Kohlendioxydblase über eine größere Strecke gemessen wurde. Aber auch dann, wenn statt der dem Anfangsblasenvolumen entsprechenden Blasengeschwindigkeit die einem späteren Volumen entsprechende eingesetzt wird, ändert sich der Verlauf der Absorptionsgeschwindigkeit nicht.

c) Der Absorptionsgrad

Der Absorptionsgrad ist eine Funktion der aus einer Blase absorbierten Gasmenge. Diese ist abhängig von der Größe der Be-

rührungsfläche, von der Berührungszeit und der Absorptionsgeschwindigkeit, von Größen also, die selber wiederum verschiedenartige Funktionen der Blasengröße sind. Die augenblickliche Blasengröße ist gegeben durch das Anfangsblasenvolumen und durch die bis zur Zeit θ absorbierte Gasmenge. Es besteht also zwischen allen angegebenen Variablen ein sehr verwickeltes wechselseitiges Abhängigkeitsverhältnis.

Wie die einzelnen Variablen anteilmäßig den Absorptionsgrad beeinflussen, läßt sich auf direktem experimentellem Wege nur teilweise beurteilen. Die bisherigen Untersuchungen liefern aber die notwendigen Unterlagen, um die Aufgabe auf rechnerischem Wege zu lösen.

Die vorstehenden Versuche wurden aus mannigfachen Gründen mit kleinen Flüssigkeitssäulen ausgeführt. Dennoch bieten sie die Möglichkeit, den Absorptionsgrad auch für hohe Kolonnen zu berechnen.

aa) Der Einfluß der Blasengröße, der Blasengeschwindigkeit und der Absorptionsgeschwindigkeit

Im Folgenden wird rechnerisch untersucht, wie sich der Absorptionsgrad ändert, wenn von den drei Variablen Blasengröße, Blasengeschwindigkeit und Absorptionsgeschwindigkeit successive die einen konstant gehalten und die andern variiert werden.

Berechnet man den Absorptionsgrad als Funktion der Blasengröße mit konstanter Absorptionsgeschwindigkeit und Blasengeschwindigkeit, so resultieren Kurven nach Art der Kurve I der Figur Nr. 6. Der Absorptionsgrad nimmt also als Folge des alleinigen Einflusses der spezifischen Oberfläche mit abnehmender Blasengröße zuerst allmählich und zuletzt stärker zu.

Um den Einfluß der Blasengeschwindigkeit und der Absorptionsgeschwindigkeit auf den Absorptionsgrad zu erörtern, wurde die Kurve I der Figur Nr. 6 mit den Werten $H = 20$ cm, $K = 0,0280$ cm³/sec. cm² und $v = 25$ cm/sec als Vergleichskurve gewählt, da die ihr entsprechende Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit in einem sehr ausgedehnten Bereich nach großen Blasen hin beobachtet worden war. Es wurden drei weitere Kurven mit den folgenden Werten berechnet, die ebenfalls in Figur Nr. 6 eingezeichnet sind:

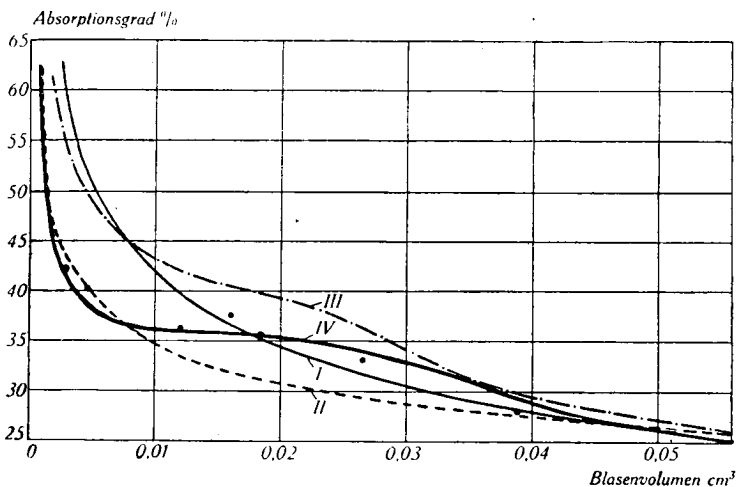


Fig. 6

Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser

H = 20 cm

Kurve I: K = 0,0280 v = 25

Kurve II: K = 0,0280 v = variabel

Kurve III: K = variabel v = 25

Kurve IV: K = variabel v = variabel

● exp. Absorptionsgrad in H = 20 cm

Kurve II: K = 0,0280 v = gemäß Fig. Nr. 2

III: K = gemäß Fig. Nr. 5 v = 25

IV: K = gemäß Fig. Nr. 5 v = gemäß Fig. Nr. 2

Wird neben der Änderung der spezifischen Oberfläche auch der funktionelle Zusammenhang der Blasengeschwindigkeit mit der Blasengröße berücksichtigt, so resultiert gemäß Kurve II ein kleinerer Absorptionsgrad, da die Blasengeschwindigkeit von großen nach kleinen Blasen hin zunimmt.

Wenn man aber die Blasengeschwindigkeit konstant hält und dafür die Absorptionsgeschwindigkeit verändert, so weicht der Absorptionsgrad von großen Blasen ausgehend gemäß Kurve III immer mehr von der Vergleichskurve aus nach oben ab, um sich ihr wieder zu nähern, sie zu schneiden und schließlich unterhalb ihr zu verlaufen, nachdem die Absorptionsgeschwindigkeit das Maximum erreicht hat.

Der tatsächliche Absorptionsgrad, der durch die Kurve IV der Figur Nr. 6 gegeben ist, weist bis zu ziemlich kleinen Blasen

hinab mit der Vergleichskurve praktisch übereinstimmende Werte auf. Zwar nimmt die Blasengeschwindigkeit schon früher zu, aber die dadurch bewirkte Verminderung des Absorptionsgrades wird durch die Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit gerade kompensiert. Für noch kleinere Blasen, für die der Absorptionsgrad an und für sich als Folge des Einflusses der spezifischen Oberfläche beträchtlich zunehmen sollte, bleibt der tatsächliche Absorptionsgrad längere Zeit konstant. In diesem Bereich wird die Wirkung der spezifischen Oberfläche sowohl durch die Zunahme der Blasengeschwindigkeit als auch durch die Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit paralyisiert. Erst bei sehr kleinen Blasen steigt der Absorptionsgrad auf einmal stark an, der Einfluß der spezifischen Oberfläche hat den übrigen Variablen den Vorrang abgelaufen. Für die Blasen unterhalb $0,003 \text{ cm}^3$ scheint die Zunahme des Absorptionsgrades noch beträchtlicher zu sein, als es hier angedeutet ist. Bei der genannten Blasengröße ändert sich nämlich nach den Untersuchungen von *Luchsinger*⁴⁸⁾ der Charakter der Blasenbewegung sprunghaft und die Blasengeschwindigkeit sinkt nach kleinen Blasen hin sehr rasch auf 10 cm/sec und weniger ab.

In der Figur Nr. 6 sind die in einer Wassersäule von 20 cm beobachteten reinen Blasenabsorptionsgrade für Kohlendioxyd als Punkte eingezeichnet und es ergibt sich zwischen der berechneten Kurve IV und den beobachteten Werten befriedigende Übereinstimmung.

Gemäß vorstehenden Ausführungen wäre an sich für Blasen mit einem Volumen unterhalb $0,015 \text{ cm}^3$ ein bedeutender Anstieg des Absorptionsgrades zu erwarten. In Wirklichkeit wurde er erst

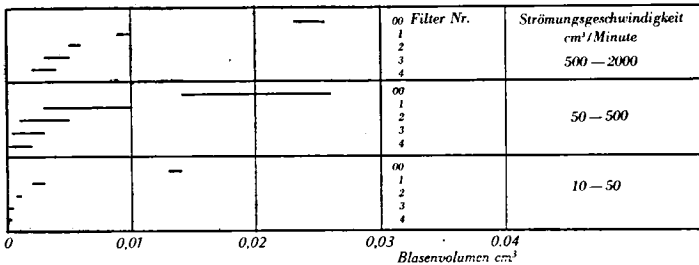


Fig. 7

Blasengrößensbereich der Jenaer Glasfilter 33 c G

für Blasen, die kleiner als $0,004 \text{ cm}^3$ sind, beobachtet. Zur Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten werden häufig die Jenaer Glasfilter mit der Bezeichnung 33c G 00, 1, 2, 3 und 4 verwendet. Die mittlere Blasengröße dieser Filter wurde von *Peterhans*⁴⁷⁾ als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit gemessen. In Figur Nr. 7 sind die Bereiche der Blasen volumina, die von den Filtern in Wasser innerhalb der angegebenen Grenzen der Strömungsgeschwindigkeit erzeugt werden, als Querstriche eingezeichnet. Darnach ist bei mittleren Strömungsgeschwindigkeiten erst bei den Filtern Nr. 2, 3 und 4 ein wesentlich größerer Absorptionsgrad zu erwarten, ein Ergebnis, das durch Absorptionsversuche desselben Autors bestätigt wird. Seine Vermutung, daß die Abweichung zwischen Blasendurchmesser und Absorptionsgrad «wohl im Zusammenhang mit der verschiedenen langen Einwirkungs dauer der Gasblasen auf die Absorptionsflüssigkeit steht», wird durch die vorliegenden Untersuchungen bewiesen.

bb) Berechnung des Absorptionsgrades für hohe Kolonnen

Im Folgenden soll der Absorptionsgrad von reinem Kohlendioxyd in Wasser auf Grund der Messungen an kleinen Flüssigkeitssäulen für große Kolonnen berechnet werden.

Der Absorptionsgrad erwies sich als abhängig von der Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit, von Größen also, die selber Funktionen des Blasen volumens sind. Beim Aufsteigen einer absorbierbaren Blase nimmt das Blasen volumen ab und es verändert sich daher ihre Geschwindigkeit sowie die Absorptionsgeschwindigkeit an ihrer Oberfläche fortwährend. Um also den Absorptionsgrad für große Kolonnen zu berechnen, muß der Blasenweg in lauter kleine Stücke eingeteilt werden und es muß innerhalb dieser Stücke mit konstanten Werten der Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit gerechnet werden. Je kleiner diese Stufen gewählt werden, desto genauer wird das Resultat der Rechnung sein. Nachdem nun aber die einzusetzenden Werte für die Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit aus Messungen an bis zu 30 cm hohen Wassersäulen gewonnen worden sind und innerhalb dieses Höhenbereiches die Änderungen dieser Größen in Form eines Mittelwertes berücksichtigt sind, ist es zweckmäßig, keine kleineren Stufen als solche von 20 cm zu wählen.

Die Berechnung des Absorptionsgrades gestaltete sich auf

Grund des geschilderten Prinzipes wie folgt: Mit der Anfangsblasengröße und der entsprechenden Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit wurde die in den ersten 20 cm des Blasenweges absorbierte Gasmenge mit Hilfe der Gleichung (7) ermittelt. Aus der Anfangsblasengröße und der absorbierten Gasmenge ergab sich durch Subtraktion das Blasen­volumen am Ende der Stufe. Mit diesem Volumen als Anfangsblasengröße und der entsprechenden Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit wurde in derselben Weise für die folgende Stufe von 20 cm vorgegangen, an die sich ebenso die weiteren Stufen anschlossen. Um die durch Gleichung (7) gegebenen Rechenoperationen zu umgehen, wurde die in 20 cm absorbierte Gasmenge als Funktion der Anfangsblasengröße in ein Koordinatensystem eingetragen. Es konnte so für jede Stufe aus der zu Beginn derselben vorhandenen Blasen­größe die absorbierte Gasmenge direkt abgelesen werden. Durch Summierung der in den einzelnen Stufen durch reine Blasenabsorption aufgenommenen Beträge wurde die bis zu einer beliebigen Kolonnenhöhe absorbierte Gasmenge gefunden, aus der der entsprechende Absorptionsgrad leicht erhalten werden konnte.

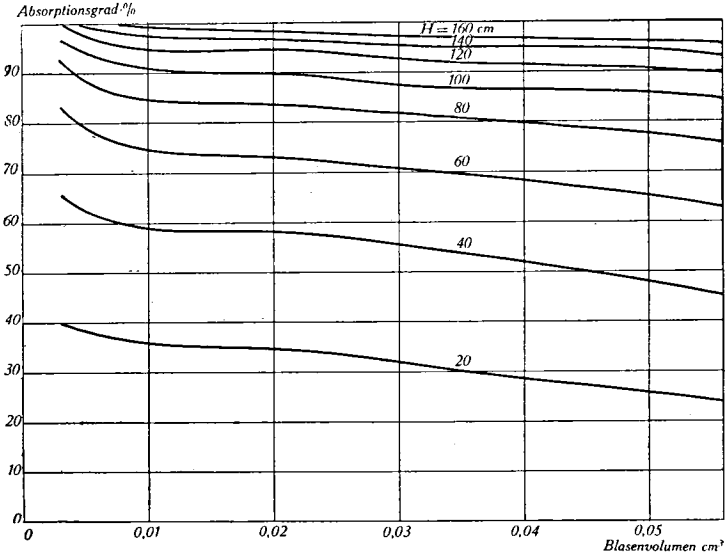


Fig. 8
Reiner Blasenabsorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser

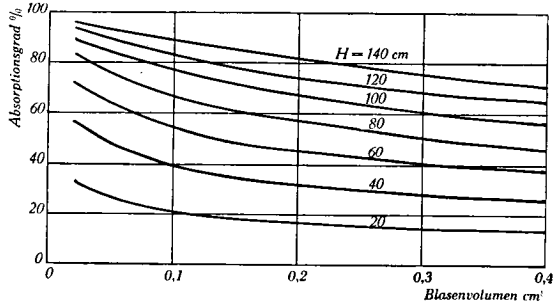


Fig. 8 a

Reiner Blasenabsorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser

Für Blasen $> 0,06 \text{ cm}^3$: $K = 0,0270$ $v = 24,2$

Die so ermittelten Absorptionsgrade sind in Figur Nr. 8 als Funktion der Anfangsblasengröße und mit der Kolonnenhöhe als Parameter dargestellt. Mit zunehmender Kolonnenhöhe rücken die Absorptionsgradkurven zusammen. Dies rührt davon her, daß der Absolutwert der absorbierten Gasmenge mit der beim Aufsteigen immer kleiner werdenden Blasengröße abnimmt. In hohen Kolonnen nimmt der Absorptionsgrad mit zunehmender Blasengröße weniger ab als in kleinen. Da die Absorptionsfähigkeit kleiner Blasen größer ist, wächst der Anteil der beim Aufsteigen sukzessive kleiner werdenden Blasen am Absorptionsgrad relativ an und holt so die Verminderung des Absorptionsgrades der anfänglich großen Blasen wieder auf.

Wird der Umstand, daß die Absorptionsgeschwindigkeit und die Blasengeschwindigkeit einer Blase sich beim Aufsteigen ändern, nicht berücksichtigt und die Berechnung mit den dem Anfangsblasenvolumen entsprechenden Werten für die ganze Kolonnenhöhe durchgeführt, so werden die gestrichelten Kurven der Figur Nr. 9 erhalten. Die Berechnung wurde für eine Blasengröße von $0,01$ und $0,05 \text{ cm}^3$ ausgeführt. Bei großen Blasen ist die durch die einfachere Berechnung bedingte Abweichung des Absorptionsgrades von dem stufenweise berechneten Absorptionsgrad nur gering. Solange die Blase groß ist, ändern sich Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit nur wenig. Ist sie schließlich klein geworden, so ist der Unterschied der gemäß den beiden Berechnungsarten erhaltenen Gasmengen gegenüber dem großen Anfangsblasenvolumen so klein, daß der Absorptionsgrad fast derselbe bleibt. Bei

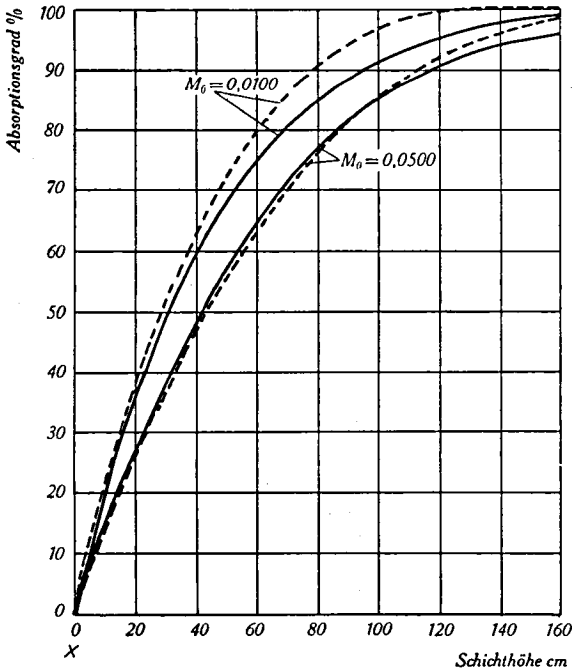


Fig. 9

Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser

---- mit konstantem K und v
 — mit variablem K und v

kleinen Blasen ist aber dieser Unterschied bezogen auf das Anfangsvolumen bedeutend und der Absorptionsgrad fällt daher bei der einfachen Berechnungsweise größer aus.

Es wurde ferner der Absorptionsgrad stufenweise berechnet und dabei der Umstand mit in Betracht gezogen, daß die Blasen unter dem Drucke der Flüssigkeitssäule stehen. Das Blasenvolumen wird durch das vom Gas unter Atmosphärendruck eingenommene Volumen angegeben. Bei größeren Flüssigkeitssäulen bleibt das effektiv beim Loslösen der Blase vorhandene Volumen gleich und für die Berechnung der absorbierten Gasmenge muß daher auch in diesem Falle der gleiche Wert M_0 verwendet werden. In der Blase ist aber infolge Kompression mehr Gas enthalten und der Absorptionsgrad muß auf diese größere Gasmenge bezogen werden. In Figur Nr. 10 sind für eine Schichthöhe von 80 und 140

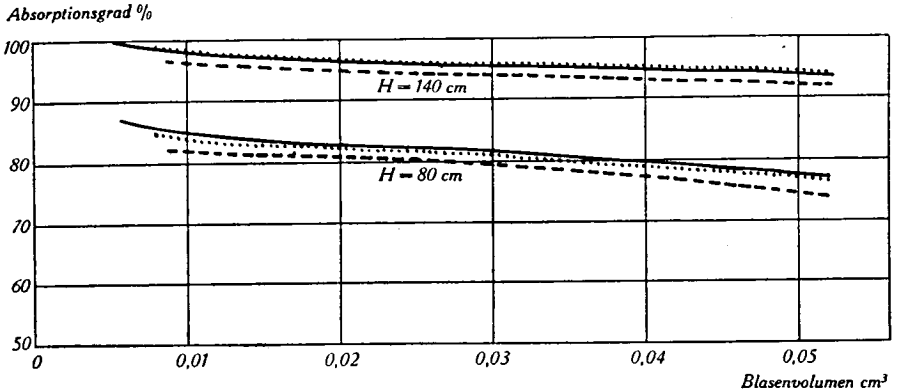


Fig. 10
Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser

- ohne Berücksichtigung der Kompression und des Partialdruckes
- - - mit Berücksichtigung der Kompression
- mit Berücksichtigung der Kompression und des Partialdruckes

cm die unter Berücksichtigung der Kompression erhaltenen Kurven gestrichelt eingezeichnet. Es ergibt sich gegenüber der bisherigen stufenweisen Berechnung (ausgezogene Kurve) ein etwas kleinerer Absorptionsgrad.

Wenn die Blase unter dem Drucke der Flüssigkeitssäule steht, so ist aber auch der Kohlendioxydpartialdruck entsprechend erhöht. Unter der Annahme, daß die Absorptionsgeschwindigkeit proportional zum Partialdruck ist, wurde wiederum in Stufen unter Berücksichtigung der Kompression und des erhöhten Partialdruckes der Absorptionsgrad berechnet, wobei sich die punktierten Kurven der Figur Nr. 10 ergaben. Der so erhaltene Absorptionsgrad ist mit dem früher berechneten fast identisch, sodaß die auf Seite 59 beschriebene Berechnungsweise des Absorptionsgrades vollauf genügt. Es wurde auch der Absorptionsgrad unter der Annahme berechnet, daß eine Kolonne unter einer Atmosphäre Überdruck betrieben werde. Der ermittelte Absorptionsgrad war für alle Blasenrößen und Schichthöhen nur um 3—6 % tiefer.

cc) Der totale Absorptionsgrad

In den bisherigen Ausführungen handelte es sich stets um den durch reine Blasenabsorption bedingten Absorptionsgrad. Nun findet an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule ebenfalls Absorp-

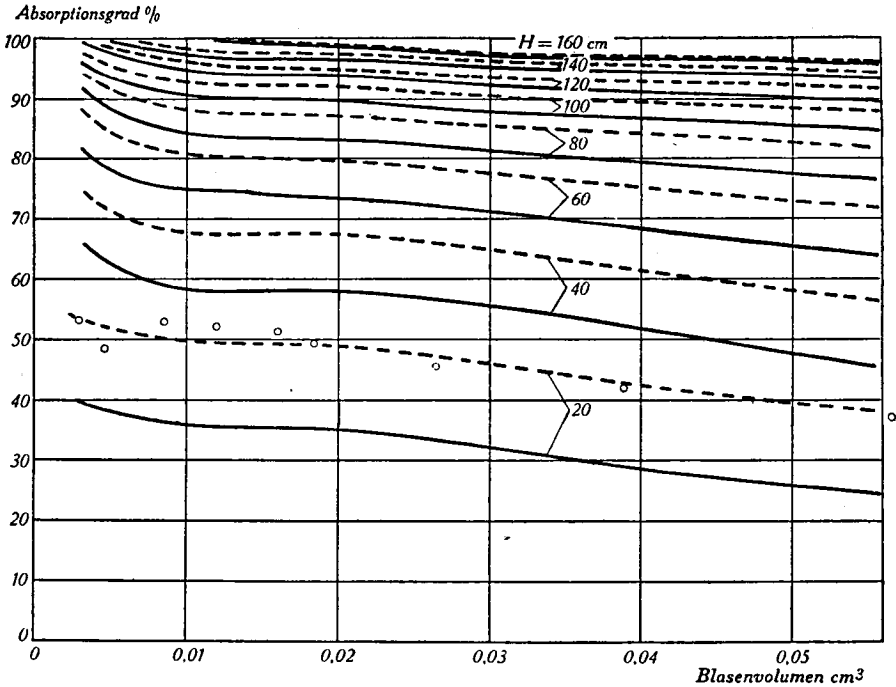


Fig. 11
Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser

- Reiner Blasenabsorptionsgrad
- - - - - Totaler Blasenabsorptionsgrad
- Exp. Punkte für $H = 20$ cm

tion statt, die als Blasenübergangsabsorption bezeichnet wurde. Die an der Oberfläche einer durchschnittlich 20 cm hohen Wassersäule ermittelte Blasenübergangsabsorption wurde in Figur Nr. 4 auf das am Fuße dieser 3 cm weiten Säule vorhandene Anfangsblasenvolumen bezogen. Um nun den Blasenübergangsabsorptionsanteil auch bei höheren (3 cm weiten) Flüssigkeitssäulen zu ermitteln, muß der Figur Nr. 4 derjenige Wert entnommen werden, der dem Blasenvolumen entspricht, das eine aufsteigende Blase 20 cm unterhalb der Oberfläche besitzt. Der prozentuale Anteil der Blasenübergangsabsorption wird nun zum reinen Blasenabsorptionsgrad addiert und so der totale Absorptionsgrad erhalten.

Auf die beschriebene Art wurden die Kurven der Figur Nr. 11 ermittelt. Hierin bezeichnen die ausgezogenen Kurven den reinen

und die gestrichelten Kurven den totalen Absorptionsgrad. Die Differenz zwischen reinem und totalem Blasenabsorptionsgrad nimmt mit zunehmender Schichthöhe ab, weil die Blasenübergangsabsorption immer geringer wird.

Wenn in einer Kolonne nur wenige Blasen emporsteigen, so liegen Bedingungen vor, wie sie bei der Ermittlung der Blasenübergangsabsorption vorhanden waren. Steigen aber viele Blasen auf, so verdrängen sich die Blasen gegenseitig an der Oberfläche und die Blasenübergangsabsorption wird kleiner. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird sich daher der tatsächlich vorhandene Absorptionsgrad immer mehr dem reinen Blasenabsorptionsgrad nähern und denselben schließlich erreichen. Wird die Strömungsgeschwindigkeit weiter gesteigert, so werden die erzeugten Blasen größer und der Absorptionsgrad muß längs der Kurve des reinen Absorptionsgrades nach großen Blasen hin abnehmen.

Der totale Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser wurde für eine Kolonne von 3 cm Durchmesser berechnet. Da in Wasser die Übergangsabsorption proportional zur Anzahl der erzeugten Blasen ist (vgl. Seite 40 f.), so ist die reine Schichtabsorption geringfügig. Nur diese, nicht aber die durch das Platzen der Blasen bedingte Absorption und auch nicht die reine Blasenabsorption sind von der Rohrweite abhängig. Es folgt also, daß für Wasser der totale Absorptionsgrad einer weiteren Kolonne nicht viel verschieden ist von dem hier berechneten Absorptionsgrad.

Es wurde nun in einer 3 cm weiten Kolonne der Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde ein ca. 100 cm³ betragendes Kohlendioxydvolumen in einer ähnlichen Anordnung, wie sie durch Figur Nr. 1 gegeben ist, durch eine Düse in die Kolonne gepreßt und das aufgefangene Gasvolumen gemessen. Die Düse erzeugte bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten Blasen volumina von 0,030 cm³. Die erhaltenen Resultate, die auf $\pm 0,5\%$ genau sind, sind in Tabelle Nr. 8 dargestellt.

Die beobachteten Werte liegen sehr befriedigend zwischen den oben (mit W) berechneten reinen und (mit W_t berechneten) totalen Absorptionsgraden. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten wurde entsprechend den größeren Blasen ein erheblich geringerer Absorptionsgrad beobachtet. Der bei einer Kolonnenhöhe von 80 cm und einer Strömungsgeschwindigkeit von 400 cm³/Min. beobachtete Absorptionsgrad von 64 % entspricht einer Blasengröße

Tabelle 8

*Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in Wasser
in einer hohen Kolonne von 3 cm Durchmesser*

H cm	Strömungs- geschwindig- keit cm ³ /Min.	Absorptionsgrad		
		berechnet mit		beobachtet ‰
		W _t ‰	W ‰	
20	9	46	32	37,0
	9			38,0
	23			36,0
40	10	65	56	60,0
	10			61,0
	10			58,9
	28			59,1
	73			53,6
200	45,0			
60	9	78	71	79,0
	9			76,0
	14			77,0
	23			77,0
80	12	86	82	87,0
	12			88,5
	20			88,2
	42			81,0
	400			64,0
100	10	91	88	93,5
	15			93,5
	22			92,0
	45			91,5
120	12	94	93	95,2
	25			95,4
	37			95,2
	43			94,2
	135			92
140	33	97	96	96,0
	37			96,0
	260			90,8
	330			91,1

von 0,12 cm³. Tatsächlich war bei dieser Strömungsgeschwindigkeit das Auftreten von wesentlich größeren Blasen festzustellen.

Entsprechend den höheren Strömungsgeschwindigkeiten war die Durchmischung der Flüssigkeit in der Kolonne erhöht. Obwohl die Blasen regelmäßig erzeugt wurden, kamen sie bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 cm³/Min. schubweise an der Oberfläche an. Es wurde also ein Teil der Blasen durch Wirbel beschleunigt, ein anderer verzögert. Trotzdem ist, wie die Werte der Tabelle Nr. 8 für eine Flüssigkeitssäule von 120 cm zeigen, der beobachtete nicht wesentlich von dem berechneten Absorptionsgrad verschieden. Diese Feststellung bestätigt die Auffassung, daß der Zustand an der Blaugrenzfläche unabhängig ist von der durch die Blasen selber in einer Kolonne hervorgerufenen Flüssigkeitsdurchmischung (vgl. Seite 44).

Die Berechnung des Absorptionsgrades ergab, daß dieser in hohen Kolonnen mit zunehmender Blaugröße weniger absinkt als in kleinen. Auch diese Aussage wurde durch die Versuche bestätigt. Während in 40 cm bei hoher Strömungsgeschwindigkeit der Absorptionsgrad von 60 % auf 45 % absank, betrug die Abnahme in 140 cm nur 5 %. Die Tatsache, daß in 40 cm der Absorptionsgrad wegen Verschwindens der Blaugübergangsabsorption stärker absinken kann, vermag nämlich das Verhalten der beiden Schichthöhen nicht vollständig zu erklären.

2. Die Absorption in Neutralsalzlösungen

Da es sich bei vielen Kohlendioxyd-Absorptionsmitteln um Salzlösungen handelt, war es von Interesse zu erfahren, wie sich die Absorption in Wasser durch die Salzzugabe veränderte. Es wurde daher die Absorption in Lösungen solcher Salze untersucht, die mit Kohlendioxyd keine Reaktion eingehen und für die die Kohlendioxyd-Löslichkeitsdaten in der Literatur zugänglich waren. Alle Versuche wurden bei 20 ° C unter genau denselben Bedingungen mit Düse Nr. 7 ausgeführt. Sie sind in Tabelle Nr. 9 zusammengestellt.

Die Zweifilmtheorie liefert für schwer lösliche Gase die folgende Absorptionsgleichung:

$$dW/Ad\theta = k_L (C_g - C_L) \quad (8)$$

worin

k_L = Flüssigkeitsfilm-Absorptionskoeffizient

C_L = Konzentration des gelösten Gases in der Flüssigkeit

C_g = diejenige Gaskonzentration in der Flüssigkeit, die mit dem in der Gasphase herrschenden Partialdruck im Löslichkeitsgleichgewicht ist.

Tabelle 9

Absorption von Kohlendioxyd in Neutralsalzlösungen

Düse Nr. 7	H cm	BZ	W_t cm ³	M_o cm ³
H ₂ O $W_s = 0,0027 \text{ cm}^3$	1,9	59,1	0,0035	
	1,9	59,1	0,0037	
	15,5	56,1	0,0103	
	15,5	56,1	0,0106	
0,67 n KCl $W_s = 0,0023 \text{ cm}^3$	2,0	78,5	0,0030	0,0258
	1,7	78,5	0,0031	0,0261
	15,5	65,1	0,0100	0,0274
	15,4	64,9	0,0100	0,0270
	15,6	77,5	0,0103	0,0274
	15,8	77,5	0,0103	0,0274
1,34 n KCl $W_s = 0,0019 \text{ cm}^3$	2,0	82,1	0,0028	0,0252
	2,0	82,1	0,0028	0,0253
	15,8	68,2	0,0085	0,0256
	15,5	69,0	0,0082	0,0254
0,5 n KNO ₃ $W_s = 0,0015 \text{ cm}^3$	1,9	67,8	0,0025	0,0267
	1,9	68,1	0,0024	0,0266
	15,6	71,9	0,0099	0,0271
	15,6	70,6	0,0099	0,0272
1,0 n KNO ₃ $W_s = 0,0014 \text{ cm}^3$	1,8	69,8	0,0024	0,0264
	1,8	69,0	0,0025	0,0263
	15,6	72,3	0,0093	0,0259
	15,5	71,4	0,0094	0,0262
0,5 n HNO ₃ $W_s = 0,0026$	1,9	67,5	0,0027	0,0270
	1,9	68,2	0,0025	0,0268
	15,5	69,8	0,0100	0,0274
	15,5	69,4	0,0102	0,0271
1,0 n HNO ₃ $W_s = 0,0026$	1,8	68,2	0,0028	0,0264
	1,9	69,8	0,0026	0,0260
	15,5	71,4	0,0101	0,0266
	15,5	71,4	0,0100	0,0269

In den vorliegenden Untersuchungen war, da die Versuche mit praktisch gasfreien Flüssigkeiten ausgeführt wurden und da während eines Versuches die aufgenommene Gasmenge im Verhältnis zur Flüssigkeit sehr gering war, $C_L = 0$. Gleichung (8) reduziert sich daher zu:

$$(dW/Ad\theta)_{\text{Anf.}} = K = k_L \cdot C_g \quad (9)$$

$(dW/Ad\theta)_{\text{Anf.}}$ bedeutet die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit und ist identisch mit der früher beschriebenen Größe K .

Die bei einer Temperatur von 15 und 25° und einem Partialdruck von 1 atm von *Geffcken*⁶⁸⁾ gemessenen Löslichkeiten von Kohlendioxyd wurden auf eine Temperatur von 20° interpoliert. Da für Kohlendioxyd das *Henry'sche* Gesetz gültig ist, konnte aus diesen Löslichkeitsangaben die Größe C_g für einen Partialdruck von 720 mm Hg-Säule in cm^3 gelöstes Kohlendioxyd pro cm^3 Flüssigkeit ermittelt werden. Die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit K wurde möglichst genau berechnet. Zu diesem Zwecke wurde die beim Blasen aufsteigen absorbierte Gasmenge W aus den Messungen der Tabelle Nr. 9 für eine Schichthöhe von 15,4 cm bestimmt. Auf Seite 37 wurde festgestellt, daß die beim Loslösen einer Kohlendioxydblase effektiv vorhandenen Volumina geringer sind als jene, die beim Durchleiten von Kohlendioxyd gemessen werden. Vergleicht man die dort angegebene Differenz der beiden Blasen volumina mit dem Ordinatenabschnitt W_s , so beträgt sie ungefähr einen Drittel desselben. Es wurden daher zur Berechnung der Größe K die um einen Drittel des entsprechenden Ordinatenabschnittes W_s verminderten und bei einer Schichthöhe von 15,4 cm gemessenen

Tabelle 10

Berechnung des Flüssigkeitsfilmkoeffizienten von Salzlösungen

	H ₂ O	KCl	KCl	KNO ₃	KNO ₃	HNO ₃	HNO ₃
Salz-Konz. in n		0,67	1,34	0,5	1,0	0,5	1,0
H cm	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
v cm/sec	27,2	25,5	24,0	25,5	24,0	27,2	27,2
M ₀ kor. cm ³	0,0257	0,0264	0,0249	0,0266	0,0256	0,0264	0,0259
W cm ³	0,0078	0,0077	0,0064	0,0083	0,0079	0,0075	0,0075
K cm ³ /sec/cm ²	0,0368	0,0332	0,0266	0,0360	0,0330	0,0344	0,0350
C _g cm ³ Gas/cm ³ Fl.	0,90	0,81	0,71	0,847	0,801	0,907	0,915
kL	0,0410	0,0410	0,0374	0,0425	0,0411	0,0380	0,0382
W _{ber.} cm ³	0,0075	0,0074	0,0067	0,0079	0,0078	0,0078	0,0077

Blasenvolumen der Tabelle Nr. 9 benützt. Die Blasengeschwindigkeit ist in Salzlösungen, wie die Tabelle Nr. 6 zeigte, etwas herabgesetzt, und es wurden daher die korrespondierenden, teilweise interpolierten Werte für die Ermittlung der Absorptionsgeschwindigkeit K herangezogen. Alle zur Berechnung der Flüssigkeitsfilmkoeffizienten notwendigen Größen, sowie diese selber, sind in Tabelle Nr. 10 enthalten. Um zu prüfen, ob die Schwankungen der Werte k_L innerhalb der Meßgenauigkeit liegen, wurde mit dem Mittel $k_L = 0,0400$ die pro Blase absorbierte Gasmenge ($= W_{\text{ber.}}$) zurückberechnet. Die berechneten Werte von W stimmen mit den experimentellen befriedigend überein.

Die Versuche sagen aus, daß durch Zugabe von Salzen zu Wasser die reine Blasenabsorption im untersuchten Konzentrationsbereich nur nach Maßgabe der Verminderung der Gaslöslichkeit herabgesetzt ist und daß kein besonderer «Salzeffekt» beobachtet werden kann.

3. Die Absorption in Alkalicarbonatlösungen

a) Allgemeines

Es wurde der Einfluß der Konzentration der Lösung, des Reaktionsvermögens und des Bicarbonatumwandlungsgrades auf die Absorption in Soda- und Pottaschelösungen an Hand einer Blasengröße untersucht. Die Versuche wurden nur mit zwei Flüssigkeitssäulen, jedoch zu wiederholten Malen und mit gleichbleibender Blasenanzahl ausgeführt, ein Verfahren, das beispielsweise im Falle der Salpetersäure in Tabelle Nr. 9 angewendet worden war. Aus den Mitteln der pro Blase total absorbierten Gasmengen wurde der Ordinatenabschnitt W_s in üblicher Weise bestimmt. Es wurden keine Absorptionsgeschwindigkeiten berechnet, sondern es wurden die beim Aufsteigen der Blase absorbierten Gasmengen W und die bei der Blasenbildung und beim Blasenübergang aufgenommene Gasmenge W_s direkt miteinander verglichen. In der Tat stellen die durch reine Blasenabsorption aufgenommenen Kohlendioxidvolumina W ein direktes Maß der Absorptionsgeschwindigkeit dar, wenn, wie dies hier der Fall war, das Anfangsblasenvolumen, die Blasengeschwindigkeit und die Flüssigkeitshöhe stets praktisch denselben Wert aufweisen. Ist außerdem wie hier die Blasenanzahl in allen Versuchen gleich und die beim Aufsteigen der Blase absor-

bierte Gasmenge nicht allzu stark verschieden, so ist es zulässig, auch die Ordinatenabschnitte W_s miteinander in Beziehung zu setzen.

*b) Der Einfluß
der Konzentration und des Reaktionsvermögens*

Es wurde die Kohlendioxydabsorption in Sodalösungen verschiedener Konzentration gemessen. Die Resultate sind durch Tabelle Nr. 11 und Figur Nr. 12 wiedergegeben, wobei jeder Punkt das Ergebnis mehrerer Messungen ist. In der Figur Nr. 12 sind außerdem die durch reine Blasenabsorption aufgenommenen Kohlendioxydmengen W von Natriumsulfat- und Natriumbicarbonatlösungen als Funktion der Konzentration eingezeichnet.

Tabelle 11

Die Absorption von Kohlendioxyd in Sodalösungen

Konz. in n	0,1	0,19	0,38	0,76	1,13	1,51
M_0 cm ³	0,0281	0,0282	0,0279	0,0278	0,0270	0,0266
BZ	63	62	63	64	64	56
W_t "	0,0132	0,0130	0,0127	0,0120	0,0096	0,0065
W_s "	0,0055	0,0060	0,0068	0,0066	0,0052	0,0031
$W_{H=15,4}$ "	0,0077	0,0070	0,0059	0,0054	0,0044	0,0034

Es soll zunächst der wichtigste Wert, nämlich die beim Aufsteigen der Blase absorbierte Gasmenge W erörtert werden.

Bei einer aufsteigenden Gasblase diffundiert das Gas durch einen stationären Flüssigkeitsfilm in die angrenzenden Schichten;

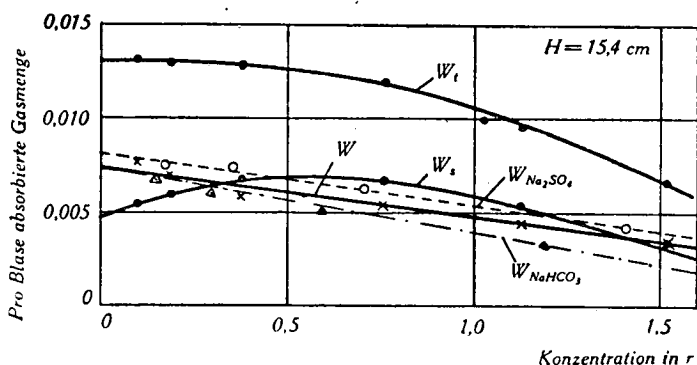


Fig. 12

Absorption von Kohlendioxyd in Sodalösung

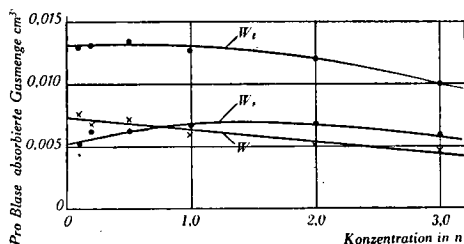


Fig. 13

Absorption von Kohlendioxyd in Pottaschelösung

die bei ihrer Bewegung rasch vorbeigleiten. Im Filme muß, sofern die Flüssigkeit noch kein Gas aufgenommen hat (Anfangsabsorption) sich eine Konzentrationsdifferenz zwischen der durch das Lösungsgleichgewicht gegebenen Konzentration auf der Gasseite des Filmes und der Konzentration Null an der Grenze Flüssigkeitsfilm-Flüssigkeit ausbilden. Im Falle der Sodalösung enthält der Film selber Carbonat. Da er beim Aufsteigen der Blase erhalten bleibt, ist genügend Zeit vorhanden, daß dieses Carbonat auch bei mäßiger Reaktionsgeschwindigkeit durch das gelöste und diffundierende Kohlendioxyd in Bicarbonat übergeführt wird. Dieser Prozeß findet bei kleiner Blasenanzahl sogar während der Blasenbildung statt. Es diffundiert daher in der Folge das Kohlendioxyd nicht mehr durch einen Carbonat-, sondern durch einen Bicarbonatfilm in die angrenzenden Carbonatschichten. Da diese Schichten sehr rasch längs der aufsteigenden Blase vorbeigleiten, reicht bei der mäßigen Reaktionsgeschwindigkeit die Berührungsdauer nicht aus, um die Reaktion in diesen Schichten in der Zeit sich vollziehen zu lassen, in der sie sich am Filme befinden. Diese vollzieht sich erst später, nachdem sich die Schichten von der Blase losgelöst haben, im Flüssigkeitsinnern. An der reinen Blasenabsorption sind daher nur Lösungsvorgänge und keine Reaktionen beteiligt. In Carbonatlösungen mit ihrer geringen Reaktionsgeschwindigkeit müssen sich also die beim Aufsteigen der Blase absorbierten Kohlendioxydmengen W gleich verhalten wie in Neutralsalzlösungen.

Tatsächlich nahmen diese in beiden Fällen, wie die Figur Nr. 12 zeigt, linear mit der Konzentration ab. Daß in Carbonatlösungen keine Reaktionsvorgänge beteiligt waren, könnte durch Ermittlung der Flüssigkeitsfilmkoeffizienten direkt nachgewiesen werden. Das setzt aber Löslichkeitsdaten für Kohlendioxyd in Car-

bonatlösungen voraus, deren Messung unmöglich ist. Indessen ergaben Untersuchungen von *Setschenow* ⁶⁹⁾ über die Löslichkeit von Kohlendioxyd in Salzlösungen, daß eine gewisse Additivität der Ionen bezüglich der Wirkung auf die Gaslöslichkeit vorhanden ist. Beispielsweise lösen äquivalente Lösungen von Zink- und Magnesiumsulfat oder von Natrium- und Kupfersulfat gleich viel Kohlendioxyd. Es darf daher auch eine ungefähr gleich große Kohlendioxydlöslichkeit in Natriumsulfat- und Natriumcarbonatlösungen angenommen werden, und es müssen dann in äquivalenten Lösungen die durch reine Blasenabsorption aufgenommenen Kohlendioxydvolumina ungefähr gleich sein, wenn nur Lösungsvorgänge und keine Reaktionsvorgänge beteiligt sind. Zusätzliche Absorption durch Reaktion müßte in Carbonatlösungen höhere Werte ergeben. Daß nun gemäß Figur Nr. 12 die in Sodalösung absorbierten Gasvolumina sogar niedriger waren als in Natriumsulfatlösungen, beweist, daß zusätzliche Absorption durch Reaktion zum mindesten nur sehr gering war.

In Bicarbonatlösungen herrscht an der Grenze Flüssigkeitsfilm-Flüssigkeit nicht die Kohlendioxydkonzentration Null wie in Carbonatlösungen. Vielmehr üben Bicarbonatlösungen selber zufolge Dissoziation einen Kohlendioxydpartialdruck aus, der umso höher ist, je konzentrierter die Lösung ist. Die Konzentrationsdifferenz im Filme wird daher umso kleiner, je größer die Konzentration ist. Die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt in Carbonat wie in Bicarbonatlösungen mit der Konzentration ab, weil die Gaslöslichkeit abnimmt. In Bicarbonatlösungen kommt nun zusätzlich der Einfluß des Kohlendioxydpartialdruckes der Lösung hinzu und die Absorptionsgeschwindigkeit muß tiefer werden und zwar umso tiefer, je größer die Konzentration ist. Mit zunehmender Konzentration divergieren daher die Kurven der absorbierten Gas-mengen immer mehr, wie dies durch Figur Nr. 12 gezeigt wird.

Waren die Kontaktzeiten zwischen Gasblase und den an ihr vorbeigleitenden Schichten sehr klein, so war auf der andern Seite die Berührungszeit zwischen Gas und Flüssigkeit an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule sehr groß. Dies hatte einen völlig andern Charakter der durch die Ordinatenabschnitte W_s gebildeten Kurve zur Folge, wie aus der Figur Nr. 12 sofort erkannt werden kann.

Auch an der Oberfläche muß das Gas zuerst gelöst werden.

Zufolge der langen Berührungszeit ist aber auch bei mäßiger Reaktionsgeschwindigkeit die Möglichkeit geboten, daß ein Teil des gelösten Kohlendioxydes durch Reaktion verbraucht wird. Dadurch wird die Voraussetzung zu neuer Gasaufnahme geschaffen, sodaß die total absorbierte Gasmenge größer wird. Der Ordinatenabschnitt W_s enthält seiner Ableitung nach die Absorptionsanteile bei der Blasenbildung und beim Blasenübergang. Die Blasenbildungsabsorptionsanteile sind gemäß den auf Seite 38, Tabelle Nr. 2 mitgeteilten Werten in Sodalösung gering und es darf daher der Ordinatenabschnitt W_s als charakteristische Größe für die Absorption beim Übergang der Blasen an der Oberfläche angenommen werden. Tatsächlich wurden nun in Sodalösung erheblich größere Ordinatenabschnitte als in Wasser festgestellt, womit der bedeutende Anteil der Reaktion an dieser Absorptionsphase bewiesen ist.

Sieht man vom Vorhandensein der Reaktion ab, so muß das Kohlendioxyd mit einer Geschwindigkeit, die durch die Löslichkeit gegeben ist, aufgenommen werden. Es muß also kurz nach Beginn der Absorption in verdünnten Lösungen mehr Kohlendioxyd gelöst sein wie in konzentrierteren Lösungen. Andererseits ist in jenen Lösungen die Konzentration des Carbonates und deshalb auch das Reaktionsvermögen geringer wie in diesen. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Sodalösungen kleiner, als daß in einer bestimmten Zeit alles gelöste Kohlendioxyd umgesetzt werden kann, so muß der durch Reaktion absorbierte, zusätzliche Anteil mit der Konzentration solange zunehmen, bis die Reaktionsgeschwindigkeit so groß geworden ist, daß alles gelöste Kohlendioxyd verbraucht wird. Von dieser Konzentration an müßte das absorbierte Kohlendioxydvolumen konstant bleiben, wenn nicht seine Löslichkeit herabgesetzt würde. In verdünnten Lösungen ist also die Carbonatkonzentration für die Geschwindigkeit des Kohlendioxydverbrauches ausschlaggebend — die Absorption nimmt mit der Konzentration zu. Bei größeren Carbonatkonzentrationen hingegen und den damit verbundenen kleineren Konzentrationen an physikalisch gelöstem Kohlendioxyd ist die Kohlendioxydkonzentration ausschlaggebend — die Absorption nimmt mit weiterer Carbonatkonzentration ab. Zwischen den beiden Bereichen befindet sich eine Zone, in der sich beide Einflüsse die Waage halten. Der Verlauf der durch die Ordinatenabschnitte W_s gebildeten

Kurve entsprach nun genau diesen Überlegungen. Bis etwa 0,6 n stieg die Kurve an, um hierauf wieder abzusinken (Figur Nr. 12).

In Kaliumcarbonatlösungen lagen, wie Figur Nr. 13 zeigt, analoge Verhältnisse vor. Die beim Aufsteigen absorbierte Gasmenge nahm mit der Konzentration der Lösung weniger ab als in Soda-lösungen, was auf eine größere Löslichkeit oder auf ein größeres Diffusionsvermögen des Kohlendioxydes in Pottaschelösungen schließen läßt.

c) Der Einfluß des Bicarbonatumwandlungsgrades

Der Einfluß des Bicarbonatumwandlungsgrades wurde an Pottaschelösungen untersucht. Es wurde indessen nicht Kohlendioxyd bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet, sondern es wurde frisch hergestellte 2 n Kaliumbicarbonatlösung so mit 2 n Kaliumcarbonatlösung vermischt, daß Flüssigkeiten mit 20, 40, 60 und 80 % Bicarbonatgehalt entstanden. Mit diesen Lösungen wurden wie üblich Versuche unternommen und die Ergebnisse in Tabelle Nr. 12

Tabelle 12

Absorption von Kohlendioxyd in 2 n Kaliumcarbonat-Bicarbonat-Mischungen

% HCO ₃ '	0	20	40	60	80	100
M _o cm ³	0,0281	0,0276	0,0273	0,0271	0,0272	0,0268
BZ	51	49	51	49	49	49
W _t "	0,0121	0,0095	0,0089	0,0083	0,0072	0,0018
W _s "	0,0069	0,0046	0,0045	0,0037	0,0026	0
WH=15,4 "	0,0052	0,0049	0,0044	0,0046	0,0046	0,0018

und Figur Nr. 14 dargestellt. Hierbei war es notwendig, daß mit einer bicarbonatreichen Lösung alle Versuche hintereinander ausgeführt wurden, weil sich sonst die Zusammensetzung der Lösung veränderte und die Versuchsergebnisse verfälscht wurden.

Gemäß Figur Nr. 14 wurde bis zu hohen Bicarbonatumwandlungsgraden konstante reine Blasenabsorption festgestellt, die erst in sehr bicarbonatreichen Lösungen abnahm. Dieses Verhalten kann nicht überraschen. Es wurde Seite 71 ausgeführt, daß in Carbonatlösungen das Kohlendioxyd durch einen Bicarbonatfilm in die an der Blase vorbeifließenden Carbonatschichten diffundiert. Nimmt nun der Bicarbonatgehalt der Lösung zu, so ändert sich an

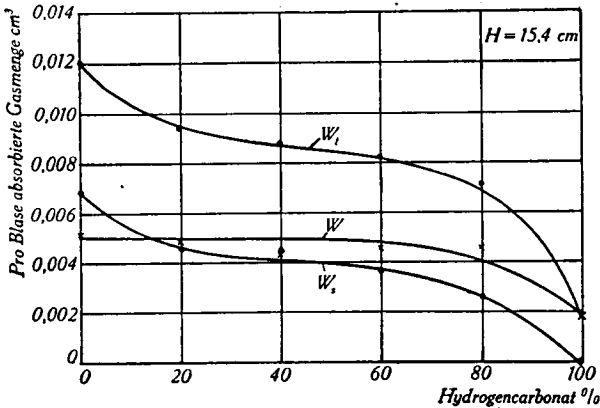


Fig. 14

Absorption von Kohlendioxyd in 2 n K_2CO_3 - $KHCO_3$ -Lösungen

diesem Vorgange solange nichts, als der Kohlendioxydpartialdruck der Lösung noch nicht wirksam ist. Sobald dieser in Erscheinung tritt, wird die Konzentrationsdifferenz im Filme geringer und die absorbierte Gasmenge muß absinken. Die Größe des Kohlendioxydpartialdruckes von 2 n Kaliumcarbonat-Bicarbonat-Lösungen bei 20° ist in Tabelle Nr. 13 enthalten. Die Werte wurden von Sieverts und Fritsche⁷⁰⁾ mitgeteilt.

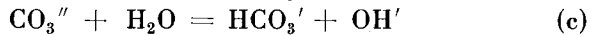
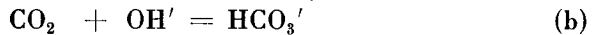
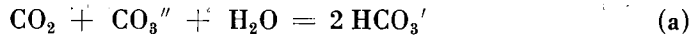
Tabelle 13

Kohlendioxydpartialdruck
einer 2 n Kaliumcarbonat-Bicarbonat-Lösung in atm

% $KHCO_3$	40	60	70	80	90
P in atm.	0,002	0,008	0,015	0,028	0,071

An der Oberfläche nahm die Absorption gemäß der durch die Ordinatenabschnitte W₂ gebildeten Kurve (Fig. Nr. 14) mit zunehmendem Bicarbonatumwandlungsgrad zuerst stärker ab, um dann einige Zeit fast konstant zu bleiben und zuletzt wieder stark abzusinken. Das erste Teilstück ist durch die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Im letzten Teilstück nimmt wegen gleichzeitiger Zunahme des Kohlendioxydpartialdruckes und Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die Kurve der Ordinatenab-

schnitte stärker ab als im ersten Teilstück, aber auch stärker als die Kurve der reinen Blasenabsorption W , bei der keine Reaktion vorliegt. Das Mittelstück ist durch die besondere Art des Reaktionsmechanismus zwischen Kohlendioxyd und Kaliumcarbonat verursacht. *Hatta* ⁴¹⁾ erhielt im Falle der reinen Schichtabsorption für Kaliumcarbonatlösungen ganz analoge Kurven. Er berechnete die Absorptionsgeschwindigkeit auf Grundlage der erweiterten Zweifilmtheorie und unter Annahme verschiedener möglicher Reaktionsmechanismen. Er erhielt für den folgenden Mechanismus die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch:



Kohlendioxyd wird durch (b) verbraucht und der damit zusammenhängende Hydroxyl-Ionen-Verlust wird durch (c) rasch nachgeliefert. Parallel zu dieser Reaktion verläuft auch die Endreaktion (a).

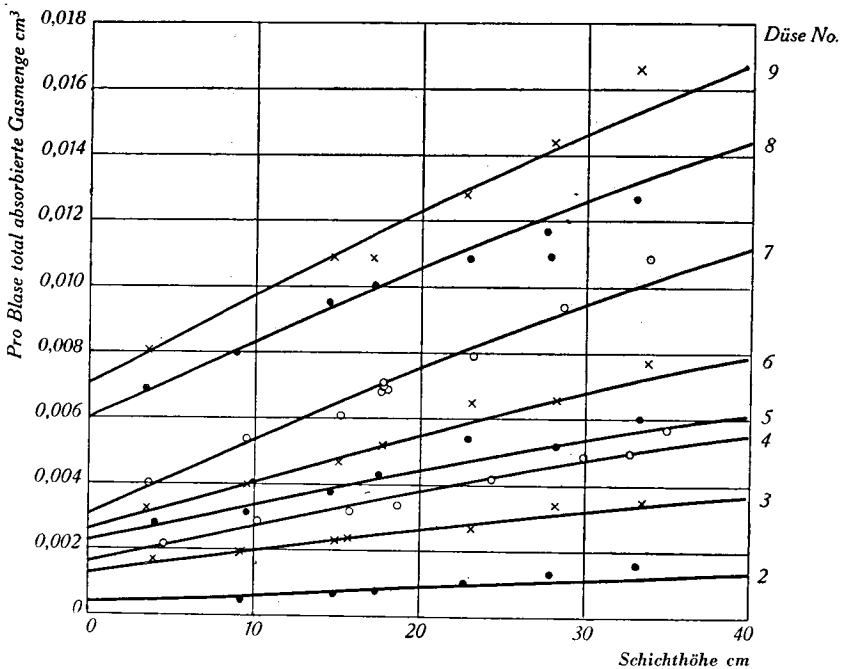


Fig. 15
Absorption von Kohlendioxyd in 8 %iger Sodalösung

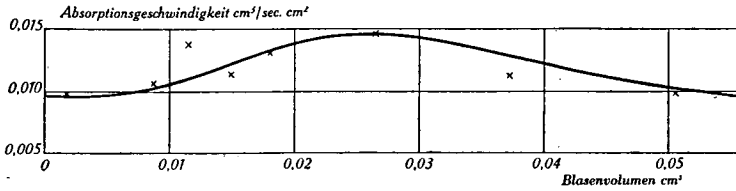


Fig. 16

Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd in 8 0/0-iger Sodalösung als Funktion der Blasengröße

d) Die Berechnung des Absorptionsgrades für hohe Kolonnen

Analog zu dem Vorgehen bei Wasser wurde die Absorptionsgeschwindigkeit für 8 0/0 ige Sodalösung als Funktion der Blasengröße bestimmt. Die dazu ausgeführten Versuche sind in Tabelle Nr. 14 und Figur Nr. 15 dargestellt. Für die Blasesgeschwindigkeiten wurden direkt die in Wasser gemessenen Geschwindigkeiten benützt, da diese in Sodalösung nur wenig geringer sind und zudem die Absorptionsgeschwindigkeit K bei der Berechnung des Absorp-

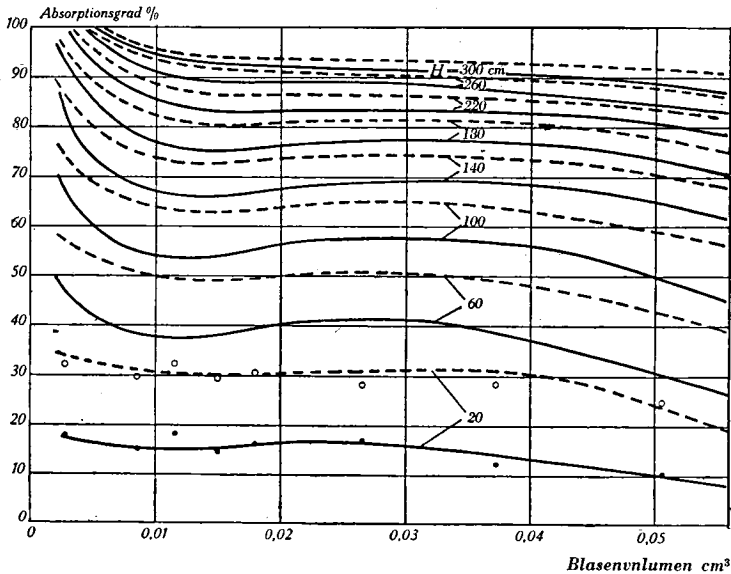


Fig. 17

Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in 8 0/0-iger Sodalösung

- Reiner Blasenabsorptionsgrad
- - - - Totaler Blasenabsorptionsgrad
- ● Experimentelle Absorptionsgrade für H = 20 cm

tionsgrades nur eine intermediäre Rolle spielt, deren tatsächlicher Absolutwert daher nicht unbedingt festgestellt werden muß. Die erhaltenen Absorptionsgeschwindigkeiten der Tabelle Nr. 14, die in Figur Nr. 16 dargestellt sind, verlaufen als Funktion der Blasen-

Tabelle 14

Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeiten von Kohlendioxyd in 8 0/0-iger (1,51 n) Sodalösung

	H cm	BZ	W_t cm ³	M_o cm ³	K cm ³ /sec.cm ²
Düse Nr. 2 $v = 36,0$ cm/sec $W_s = 0,0004$ cm ³	9,2	123,7	0,0006	0,0028	0,0087
	14,9	111,6	0,0007	0,0028	0,0078
	17,4	105,2	0,0008	0,0027	0,0078
	22,8	92,3	0,0010	0,0028	0,0115
	28,0	116,0	0,0013	0,0027	0,0137
	33,2	97,5	0,0016	0,0029	—
				0,0028	0,0099
Düse Nr. 3 $v = 32,6$ cm/sec $W_s = 0,0013$ cm ³	3,9	127,8	0,0017	0,0086	—
	9,2	118,7	0,0019	0,0085	0,0105
	15,0	107,1	0,0023	0,0085	0,0111
	17,7	102,1	0,0024	0,0086	0,0103
	23,2	96,8	0,0027	0,0081	0,0102
	28,3	81,8	0,0034	0,0087	—
	33,5	70,6	0,0035	0,0086	0,0115
			0,0086	0,0107	
Düse Nr. 4 $v = 30,8$ cm/sec $W_s = 0,0017$ cm ³	4,6	113,8	0,0022	0,0112	0,0137
	10,3	107,8	0,0029	0,0117	0,0148
	15,9	96,8	0,0032	0,0115	0,0122
	18,8	90,2	0,0034	0,0115	0,0119
	24,5	79,3	0,0042	0,0114	0,0138
	30,0	69,1	0,0049	0,0118	0,0145
	32,8	65,9	0,0050	0,0114	0,0139
	35,7	60,0	0,0056	0,0118	0,0154
				0,0116	0,0138
Düse Nr. 5 $v = 29,6$ cm/sec $W_s = 0,0023$ cm ³	4,0	77,0	0,0028	0,0148	0,0129
	9,6	70,9	0,0032	0,0147	0,0096
	14,7	65,1	0,0038	0,0147	0,0105
	17,6	61,9	0,0043	0,0150	0,0120
	23,0	71,4	0,0054	0,0150	—
	28,3	63,1	0,0052	0,0151	0,0110
	33,4	56,0	0,0060	0,0154	0,0122
				0,0150	0,0114

Tabelle 14 (Fortsetzung)

	H cm	BZ	W_t cm ³	M_o cm ³	K cm ³ /sec.cm ²
<i>Düse Nr. 6</i> $v = 28,7$ cm/sec $W_s = 0,0026$ cm ³	3,6	104,2	0,0033	0,0177	—
	9,7	95,2	0,0040	0,0179	0,0129
	15,1	87,9	0,0047	0,0178	0,0123
	17,8	83,3	0,0052	0,0179	0,0133
	23,2	75,0	0,0065	0,0185	—
	28,4	67,0	0,0066	0,0178	0,0133
	33,9	58,8	0,0077	0,0181	0,0145
			0,0180	0,0132	
<i>Düse Nr. 7</i> $v = 27,2$ cm/sec $W_s = 0,0031$ cm ³	3,7	68,5	0,0040	0,0264	0,0164
	9,6	67,0	0,0054	0,0250	0,0153
	15,3	56,1	0,0061	0,0262	0,0130
	17,9	52,1	0,0068	0,0268	
	17,9	53,5	0,0071	0,0266	
	17,9	53,6	0,0070	0,0262	0,0143
	18,2	53,8	0,0069	0,0269	0,0140
	23,3	49,1	0,0079	0,0269	0,0140
	28,6	43,6	0,0094	0,0272	0,0151
	34,0	38,2	0,0109	0,0275	0,0162
			0,0266	0,0147	
<i>Düse Nr. 8</i> $v = 26,0$ cm/sec $W_s = 0,0060$ cm ³	3,5	59,4	0,0069	0,0367	0,0125
	9,0	55,5	0,0080	0,0370	0,0111
	14,7	50,4	0,0095	0,0374	0,0120
	17,4	48,0	0,0101	0,0376	0,0118
	23,1	43,3	0,0109	0,0378	0,0108
	27,8	39,0	0,0117	0,0377	0,0105
	28,0	38,4	0,0109	0,0370	—
	33,1	34,3	0,0127	0,0370	0,0104
			0,0373	0,0113	
<i>Düse Nr. 9</i> $v = 25,0$ cm/sec $W_s = 0,0071$ cm ³	3,6	45,2	0,0081	0,0451	0,0108
	14,9	39,4	0,0109	0,0479	0,0099
	17,3	33,8	0,0109	0,0519	0,0086
	22,9	30,9	0,0128	0,0520	0,0098
	28,2	28,0	0,0144	0,0530	0,0103
	33,3	30,0	0,0166	0,0541	—
			0,0506	0,0099	

größe analog zu den in Wasser gemessenen, was bei dem vorliegenden Absorptionsmechanismus auch zu erwarten ist.

Wie bei Wasser wurde auch hier der Absorptionsgrad für hohe Flüssigkeitssäulen in Stufen zu 20 cm berechnet und in derselben

Weise aus den Ordinatenabschnitten W_s der totale Absorptionsgrad ermittelt. Das Ergebnis der Rechnungen wird durch Figur Nr. 17 wiedergegeben.

Entsprechend der geringeren Absorptionsgeschwindigkeit ist der Absorptionsgrad für Sodalösungen in einer bestimmten Kolonnenhöhe wesentlich kleiner als in Wasser. Beispielsweise werden aus $0,030 \text{ cm}^3$ großen Blasen durch eine 120 cm hohe Säule aus frischem Wasser 93% des Kohlendioxydes absorbiert. Derselbe Absorptionsgrad wird in 8% iger Sodalösung erst in 300 cm erreicht.

Der Anteil der reinen Blasenabsorption am totalen Absorptionsgrad beträgt bei niedrigen Kolonnen (20 cm) nur etwa die Hälfte. In gewissen Bereichen der Strömungsgeschwindigkeit müßte daher eine nach Art einer Bodenkolonne in kleine Stufen unterteilte Kolonne einen wesentlich größeren Absorptionsgrad ergeben, wie eine Kolonne mit kompakter Flüssigkeitssäule gleicher effektiver Höhe.

In der Figur Nr. 17 sind außerdem die reinen und totalen Absorptionsgrade, die sich aus den in Tabelle Nr. 14 mitgeteilten Versuchen für eine Schichthöhe von 20 cm ergeben, eingetragen.

Ebenso wie bei Wasser wurde auch hier der Absorptionsgrad

Tabelle 15

*Absorptionsgrad von Kohlendioxyd in 8 % iger Sodalösung
in einer hohen Kolonne von 3 cm Durchmesser*

H cm	Strömungs- geschwindig- keit cm ³ /Min.	Absorptionsgrad		
		berechnet mit		beobachtet %
		W_t %	W %	
20	15	31	16	30
40	25	39	27	39
60	34	51	41	46
80	25	59	51	53
100	37	65	58	59
120	29	70	64	64
140	26	74	69	66
	200			38
	240			35
280	22	91	89	77

in hohen Kolonnen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle Nr. 15 eingetragen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten nimmt mit zunehmender Kolonnenhöhe etwas ab.

4. Die Absorption in Triäthanolaminlösungen

Bei der Untersuchung von Triäthanolaminlösungen mußte im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen den Versuchsbedingungen vermehrte Beachtung geschenkt werden. Zwar genügte zur Ermittlung der reinen Blasenabsorption die Ausführung von Versuchen in nur zwei Schichthöhen, wenn diese innerhalb eines Bereiches von 15,5 cm lagen. Die Absorptionsgeschwindigkeit von Triäthanolaminlösungen war nämlich ungefähr gleich groß wie in Wasser. Deshalb war die Zunahme der absorbierten Gasmenge, wie aus der Figur Nr. 3 hervorgeht, auch in Triäthanolaminlösungen bis zu 15,5 cm mit der Schichthöhe praktisch linear. Die Versuche wurden nun zu wiederholten Malen in den beiden Schichthöhen von 2 und 15,5 cm ausgeführt.

Die Absorption an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule war gegenüber Wasser besonders in konzentrierten Lösungen viel größer. Die Messungen wurden aus diesem Grunde in den beiden Schichthöhen unter genau derselben Blasenanzahl ausgeführt, damit der Ordinatenabschnitt W_s bestimmt werden konnte. Es wurden auch Versuche mit einer Paraffinölschicht oberhalb der Oberfläche vorgenommen, wobei sich für die reine Blasenabsorption in beiden Fällen identische Werte ergaben. Der Ordinatenabschnitt war gegenüber den Versuchen mit freier Oberfläche kleiner. In der Tabelle Nr. 16 wurden die bei den Versuchen mit Ölschicht erhaltenen Ordinatenabschnitte nicht aufgeführt, da nur der bei freier Oberfläche bestimmten Blasenübergangsabsorption einige Bedeutung zukommt.

Die beim Durchleiten von Kohlendioxyd bestimmten Blasen volumina erwiesen sich als viel größer und als von der Blasenanzahl abhängig. Es ergab sich die Notwendigkeit, auch die effektiven Blasen volumina durch Durchleiten von Luft zu bestimmen. Die so erhaltenen in der Tabelle Nr. 16 mitgeteilten Blasen volumina nahmen mit der Konzentration ab, eine Erscheinung, die durch die Abnahme der Oberflächenspannung mit der Konzentration bedingt war.

Tabelle 16

Die Absorption von Kohlendioxyd in Triäthanolaminlösungen

Konz. in ‰		0,47	0,94	1,87	2,5	3,75
M _o effektiv	cm ³	0,0265	0,0261	0,0257	0,0257	0,0253
M _o CO ₂	cm ³	0,0302	0,0301	0,0308	0,0328	0,0320
BZ		57	58	55	36	55
W _s	cm ³	0,0110	0,0132	0,0162	—	0,0188
WH=15,4	cm ³	0,0056	0,0056	0,0062	0,0069	0,0074
Konz. in ‰		5,0	7,5	10	30	50
M _o effektiv	cm ³	0,0252	0,0246	0,0241	0,0192	0,0182
M _o CO ₂	cm ³	0,0336	0,0353	0,0384	0,0316	0,0309
BZ		36	49	31	80	81
W _s	cm ³	—	0,0222	—	—	—
WH=15,4	cm ³	0,0070	0,0089	0,0094	0,0105	0,0097

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Figur Nr. 18 eingezeichnet. Im Gegensatz zu den Alkalicarbonatlösungen nahm die beim Aufsteigen der Blase absorbierte Gasmenge zuerst zu, um dann praktisch konstant zu bleiben. Die Zunahme ist auf zusätzliche Absorption durch Reaktion zurückzuführen. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Triäthanolaminlösungen ist demnach so groß, daß schon in der Zeit, während der eine Schicht an der Blase vor-

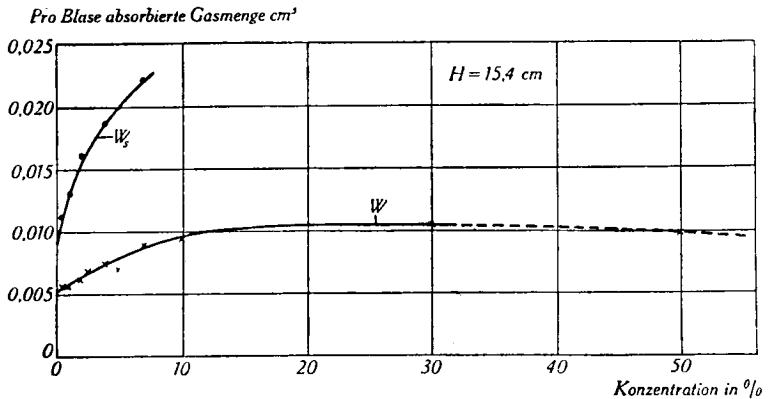


Fig. 18
Absorption von Kohlendioxyd in Triäthanolaminlösungen

— Reines Triäthanolamin

beigleitet, Reaktion erfolgt und so die Möglichkeit zur Auflösung von weiteren Mengen Kohlendioxyd geschaffen wird. Dieser Umstand wurde dadurch begünstigt, daß die Blasengeschwindigkeit in Triäthanolaminlösungen geringer ist, wie eine an 5 % iger Lösung ausgeführte Messung in Tabelle Nr. 6 zeigt. Lägen keine Reaktionsvorgänge beim Aufsteigen der Blase vor, so müßten die aufgenommenen Kohlendioxydmengen mit der Konzentration der Lösung abnehmen oder doch zum mindesten konstant bleiben. Lösungen von Glycerin, die bis zu einer Konzentration von 30 Gewichtsprozent untersucht wurden, ergaben nämlich eine lineare Abnahme dieses Wertes mit der Konzentration, ein Verhalten, das auch in Neutralsalzlösungen festgestellt worden war.

Extrapolierte man die durch eine Blasenabsorption aufgenommenen Gasmengen W nach der Konzentration Null, so ergab sich, wie Figur Nr. 18 zeigt, ein Ordinatenabschnitt, der im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Lösungen kleiner als der Wert des Lösungsmittels Wasser war. Schon durch Zugabe geringer Mengen Triäthanolamin muß also die Löslichkeit sprunghaft herabgesetzt werden. Diese Beobachtung scheint eine Folge der Oberflächenspannung zu sein. Bei oberflächenaktiven Stoffen ist die Konzentration in der Grenzfläche gegenüber dem Flüssigkeitsinnern erhöht. Es bildet sich daher auch in Triäthanolaminlösungen bei der Blasenbildung in der Blasengrenzfläche eine gegenüber der Flüssigkeit erhöhte Konzentration aus. Die Löslichkeit des Kohlendioxydes in dieser Grenzfläche, die für die Absorption allein ausschlaggebend ist, wird also unverhältnismäßig herabgesetzt und entsprechend wird die Absorption geringer als der Konzentration im Innern der Flüssigkeit entspricht.

5. Die Absorption in Natriumhydroxyd und Natriumglykokollatlösungen

Die Absorptionsgeschwindigkeit ist in Natriumhydroxyd- und Natriumglykokollatlösungen gegenüber den bisher untersuchten Lösungen weiterhin erhöht. In konzentrierteren Lösungen nahmen auch innerhalb eines Bereiches von 15,5 cm Flüssigkeitshöhe die beim Aufsteigen der Blase absorbierten Gasmengen nicht mehr linear zu. Die Oberflächenabsorption war so stark, daß nur Versuche mit Paraffinölschicht oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche

auswertbare Resultate ergaben. Alle Versuche wurden mit Paraffinölschicht und innerhalb einer Serie mit konstanter Blasenzahl und mit Schichthöhen von 2, 7,2, 12,4 und 17,6 cm ausgeführt. Der Ordinatenabschnitt W_0 wurde auf Grund der an den untersten beiden Flüssigkeitshöhen vorgenommenen Messungen ermittelt. Die mit Natriumhydroxyd- und Natriumglykokollatlösungen erhaltenen, beim Aufsteigen der Blase absorbierten Kohlendioxidvolumina W sind als Funktion der Konzentration für eine Flüssigkeitshöhe von 7,2 cm in Figur Nr. 19 dargestellt. Höhere als die angegebenen Konzentrationen konnten nicht untersucht werden, da die Blasen- zahl zufolge unregelmäßiger Absorption bei der Blasenbildung nicht konstant zu halten war. In allen diesen Fällen betrug das beim Loslösen der Blase vorhandene Volumen im Durchschnitt $0,0275 \text{ cm}^3$.

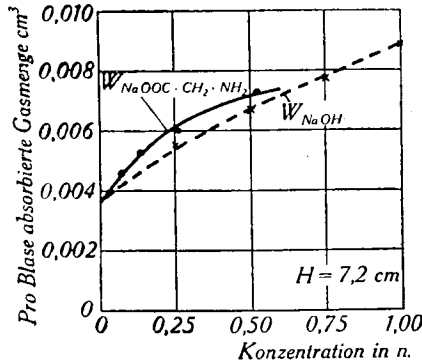


Fig. 19

Absorption von Kohlendioxid in Natriumhydroxyd- und Natriumglykokollatlösungen

In beiden Absorptionsmitteln war bei der reinen Blasenabsorption zusätzliche Absorption durch Reaktion festzustellen, da die aufgenommenen Kohlendioxidvolumina mit der Konzentration gemäß Figur Nr. 19 zunahm.

V. Die Absorption von Kohlendioxid-Inertgasmischungen

Die Untersuchung der Absorption von Kohlendioxid-Inertgasmischungen wurde auf Wasser als Absorptionsmittel beschränkt, da, wie die vorstehenden Ausführungen ergeben haben, der Mecha-

nismus der Blasenabsorption im wesentlichen aus Versuchen mit Wasser erkannt werden kann.

Zur Herstellung der Gasmischungen wurden die beiden zu mischenden Gase in zwei Gasbehälter von fast demselben Querschnitt eingefüllt. Nachdem die beiden Gefäße unter gleichem Druck gesetzt worden waren, wurde ihr Gasinhalt über ein Gabelrohr in einen Gasometer entleert. Es entstanden völlig homogene Mischungen; ihr Mischungsverhältnis war infolge des etwas verschiedenen Querschnittes nicht genau 1:1. Aus Luft und Kohlendioxyd wurde so eine 50 % ige Kohlendioxydmischung, aus 50 % iger Kohlendioxydmischung und Luft ein Gas mit 25 % Kohlendioxyd erhalten usw.

Die Versuchsdurchführung war genau dieselbe wie bei der Absorption von reinem Kohlendioxyd in Wasser.

1. Der Einfluß des Inertgasgehaltes

a) Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit

Um den Einfluß des Inertgases auf die Absorption von Gasblasen zu erforschen, wurden Kohlendioxyd-Luft-Mischungen ver-

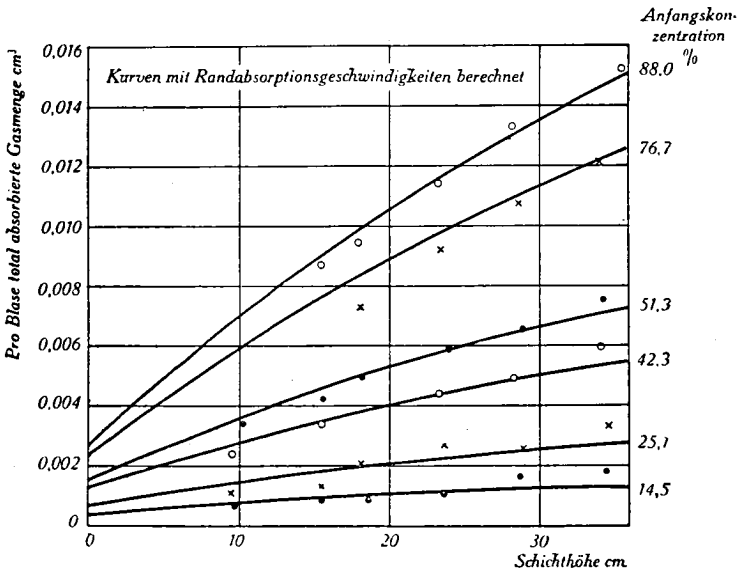


Fig. 20

Absorption von Kohlendioxyd aus Kohlendioxyd-Luft-Mischungen in Wasser

Tabelle 17

Absorption von Kohlendioxyd-Luft-Mischungen in Wasser

Düse Nr. 7

 $M_o = 0,0266 \text{ cm}^3$ $v = 27,2 \text{ cm/sec}$

	H cm	BZ	W_t cm^3	M_o cm^3	K $\text{cm}^3/\text{sec.cm}^2$
88,0 % CO_2 $W_s = 0,00272 \text{ cm}^3$	15,6	57,1	0,00870	0,0268	0,0263
	18,1	58,2	0,00945	—	—
	23,5	56,9	0,01145	0,0266	0,0266
	28,4	54,5	0,01335	—	0,0278
	35,7	55,0	0,01525	—	0,0271
					0,0269
76,7 % CO_2 $W_s = 0,00238 \text{ cm}^3$	18,2	53,1	0,00730	0,0259	—
	23,6	50,0	0,00927	0,0262	0,0203
	28,8	58,8	0,01080	—	0,0208
	34,2	44,1	0,01215	—	0,0202
					0,0205
51,3 % CO_2 $W_s = 0,00159$	10,4	65,2	0,00344	—	0,0115
	15,7	64,0	0,00424	0,0262	—
	18,3	62,8	0,00497	0,0266	0,0122
	24,1	57,7	0,00590	0,0266	0,0120
	29,0	54,2	0,00653	—	—
	34,4	49,3	0,00754	—	0,0118
					0,0119
42,3 % CO_2 $W_s = 0,00131$	9,6	57,4	0,00240	—	0,0073
	15,6	57,1	0,00341	0,0257	0,0087
	23,5	52,8	0,00441	0,0260	0,0087
	28,4	47,0	0,00490	—	—
	34,3	51,3	0,00595	0,0268	0,0091
					0,0087
25,1 % CO_2 $W_s = 0,00078$	9,5	40,0	0,00115	—	—
	15,6	56,0	0,00136	—	—
	18,3	50,8	0,00211	0,0258	0,0047
	23,8	43,3	0,00276	—	0,0054
	29,0	49,1	0,00258	0,0262	0,0040
	34,8	42,2	0,00330	—	0,0047
					0,0047
14,6 % CO_2 $W_s = 0,00045$	9,8	49,2	0,00071	—	0,0017
	15,6	57,1	0,00083	0,0259	0,0015
	18,7	55,0	0,00087	—	—
	23,8	65,2	0,00112	—	0,0018
	28,9	61,8	0,00168	0,0260	—
	34,6	56,8	0,00181	—	0,0025
					0,0019

schiedener Konzentration durch Düse Nr. 7 in Wasser austreten gelassen und das dabei absorbierte Kohlendioxyd gemessen. Die Versuche sind in Tabelle Nr. 17 und Figur Nr. 20 zusammengestellt. Aus den angegebenen Werten wurde in üblicher Weise die Absorptionsgeschwindigkeit berechnet. Hierbei wurde für alle Mischungen in Gleichung (7) ein einheitliches Anfangsblasenvolumen von $0,0266 \text{ cm}^3$ eingesetzt. Zwar nahmen die gemessenen Blasen volumina mit abnehmendem Kohlendioxydgehalt wegen der kleiner werdenden Blasenbildungsabsorption ab. Doch ist anzunehmen, daß die beim Loslösen der Blase vorhandenen effektiven Volumina sich gleich blieben. Aus diesem Grunde und wegen der Schwankungen, der die gemessenen Blasen volumina ohnehin unterworfen sind, erschien es gerechtfertigt, zur Berechnung ein gleichbleibendes Blasen volumen und zwar das für reines Kohlendioxyd bereits verwendete zu benutzen.

Die Ordinatenabschnitte W_s wurden aus dem für reines Kohlendioxyd ermittelten Ordinatenabschnitt und der Anfangskohlendioxydkonzentration der Gasmischung unter der Annahme der Proportionalität zum Partialdrucke berechnet. Die so ermittelten Ordinatenabschnitte fügten sich zwanglos in die Kurvenscharen der total absorbierten Gasmengen W_t ein, wie die Fig. Nr. 20 zeigt. Allerdings ist die Blasenübergangsabsorption an den Oberflächen der höheren Flüssigkeitssäulen geringer, da bis dahin die Kohlendioxydkonzentration in der Blase abgenommen hat. Die Berücksichtigung dieses Umstandes erfordert indessen ein kompliziertes Rechenverfahren, indem durch Probieren Korrespondenz der an der Oberfläche erreichten Blasenkonzentration, des Ordinatenabschnittes W_s und der total absorbierten Gasmenge W_t erreicht werden mußte. Eine derartige Rechnung wurde für eine Anfangskohlendioxydkonzentration von 88,0 % und 42,3 % durchgeführt und ergab für die erstere Mischung eine um 0,0007 und für die letztere eine um $0,0004 \text{ cm}^3/\text{sec.cm}^2$ höhere mittlere Absorptionsgeschwindigkeit als in der Tabelle Nr. 17 angegeben ist. Da nun die Schwankung der aus den einzelnen Punkten ermittelten Absorptionsgeschwindigkeit viel größer ist und zudem sich der Fehler mit abnehmender Konzentration der Gasmischung verringert, wurde die einfachere Berechnung mit den der Anfangskonzentration entsprechenden Ordinatenabschnitten vorgezogen.

b) Diskussion der Absorptionsgeschwindigkeit

Die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit K ist gemäß der früher erwähnten Gleichung (9):

$$(dW/Ad\theta)_{\text{Anf.}} = K = k_L \cdot C_g \quad (9)$$

das Produkt aus dem Flüssigkeitsfilmkoeffizienten k_L und der Gleichgewichtskonzentration C_g , d. h. jener Konzentration an in der Flüssigkeit gelöstem Kohlendioxyd, die mit dem in der Gasphase vorhandenen Partialdrucke im Gleichgewichte ist.

Aus Gleichung (9) und dem für Kohlendioxyd gültigen *Henry'schen* Gesetz $C_g = H \cdot p$ folgt:

$$K = k_L \cdot H \cdot p \quad (10)$$

wobei p = Partialdruck in atm und H = *Henry'sche* Konstante ist.

Da nun sowohl in den Versuchen mit reinem Kohlendioxyd als auch in jenen mit Kohlendioxydmischungen an der Blasengrenzfläche genau dieselben Bedingungen vorlagen (gleiche Blasengröße, gleiches Absorptionsmittel, gleiche Blasengeschwindigkeit), war der Flüssigkeitsfilmkoeffizient in beiden Fällen gleich. Wenn aber der Flüssigkeitsfilmkoeffizient gleich war, bestand zwischen der mit reinem Kohlendioxyd erhaltenen Absorptionsgeschwindigkeit $K_{p=1}$ und der bei einem Kohlendioxydpartialdruck p erhaltenen Absorptionsgeschwindigkeit $K_{p=p}$ gemäß Gleichung (10) die Beziehung:

$$K_{p=p} = p \cdot K_{p=1} \quad (11)$$

In den vorliegenden Versuchen war es also prinzipiell möglich, mit Hilfe der Gleichung (11) aus einer bei der Absorption von Inertgasmischungen gemessenen Absorptionsgeschwindigkeit den Partialdruck der Mischung zu berechnen. Umgekehrt bestand prinzipiell die Möglichkeit, bei bekanntem Kohlendioxydpartialdruck der Inertgasmischung deren Absorptionsgeschwindigkeit vorauszusagen.

Zwischen den in Tabelle Nr. 17 angegebenen experimentellen Absorptionsgeschwindigkeiten und den entsprechenden Partialdrücken bestand indessen nicht unmittelbar die durch Gleichung (11) geforderte Beziehung. Um die Ursache dieser Erscheinung aufzuklären, wurde deduktiv vorgegangen. Es wurde ein bestimmter Absorptionsmechanismus angenommen, auf Grund desselben

und der Gleichung (11) die absorbierte Gasmenge berechnet. Daraus wurden wiederum die Absorptionsgeschwindigkeiten berechnet und die so erhaltenen wurden mit den gemessenen verglichen.

Im einzelnen ergab sich folgendes Vorgehen:

Zunächst wurde mit Gleichung (7) in Stufen von 5 cm bis zu einer totalen Flüssigkeitshöhe von 35 cm die durch reine Blasenabsorption aufgenommene Gasmenge W als Funktion der Schichthöhe berechnet. Die Berechnung wurde bis zu einer Schichthöhe von 35 cm durchgeführt, weil dies die obere Grenze für die in den Versuchen zur Anwendung gelangten Flüssigkeitshöhen darstellte.

Um die Berechnung durchführen zu können, mußte für jede Stufe eine Absorptionsgeschwindigkeit bekannt sein. Um diese zu erhalten, wurde folgender Absorptionsmechanismus angenommen: Innerhalb der Blase erfolge die Diffusion so rasch, daß in ihr stets gleichmäßige Konzentration herrscht. Die Absorptionsgeschwindigkeit sei durch die Konzentration der Blase und durch die für reines Kohlendioxyd gemessene Absorptionsgeschwindigkeit gemäß Gleichung (11) festgelegt. Für die erste Stufe von 0—5 cm war nun die Konzentration der Blase durch die Anfangskonzentration der Inertgasmischung gegeben. Die Absorptionsgeschwindigkeit dieser Stufe ließ sich also sofort erhalten. Aus der mit ihr mittels Gleichung (7) berechneten absorbierten Gasmenge W und der zu Beginn der Stufe in der Blase vorhandenen Kohlendioxydmenge konnte die Konzentration am Ende der Stufe ermittelt werden. Die neue Konzentration diente wieder als Ausgangspunkt für eine gleichartige Berechnung der folgenden Stufe (5—10 cm) usw. Alle diese mit zunehmender Schichthöhe kleiner werdenden Absorptionsgeschwindigkeiten K wurden mit K_1 bezeichnet.

Die in den einzelnen Stufen durch Berechnung erhaltenen, absorbierten Kohlendioxydbeträge wurden nun addiert und es wurde die absorbierte Gasmenge als Funktion der Schichthöhe dargestellt, womit völlig zu den in Figur Nr. 20 wiedergegebenen analoge Kurven erhalten wurden. Die Berechnung wurde für alle Anfangskonzentrationen durchgeführt, die in den Versuchen selber vorgelegen hatten.

Aus diesen theoretisch erhaltenen Kurven wurde nun die Absorptionsgeschwindigkeit auf übliche Weise (wie in Tabelle Nr. 17) zurückberechnet, indem ein Punkt der Kurve herausgegriffen

wurde und mit der entsprechenden Schichthöhe, dem Anfangsblasenvolumen und der Blasengeschwindigkeit die Absorptionsgeschwindigkeit ermittelt wurde. Diese Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit wurde für Schichthöhen von 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 cm durchgeführt. Die diesen Schichthöhen entsprechenden Absorptionsgeschwindigkeiten, die mit K_2 bezeichnet wurden, waren voneinander selbst verschieden, sie waren aber auch von den in den entsprechenden Schichthöhen vorhandenen Absorptionsgeschwindigkeiten K_1 verschieden, die zur Berechnung der absorbierten Menge verwendet worden waren. Der Grund dafür war der, daß ein Punkt der Kurve der absorbierten Gasmengen, für den die Absorptionsgeschwindigkeit K_2 auf übliche Weise berechnet worden war, unter der Wirkung der immer kleiner werdenden Absorptionsgeschwindigkeiten K_1 zustande gekommen war. Die für ihn berechnete Absorptionsgeschwindigkeit K_2 mußte sich daher irgendwo zwischen der größten und der kleinsten betreffenden Absorptionsgeschwindigkeit K_1 befinden. Somit konnte die ermittelte Absorptionsgeschwindigkeit K_2 nicht identisch sein mit der in diesem Punkte augenblicklich vorhanden gewesenen Absorptionsgeschwindigkeit K_1 , noch konnte sie mit den für andere Punkte ermittelten Absorptionsgeschwindigkeiten K_2 identisch sein.

Aus den Absorptionsgeschwindigkeiten K_2 (die also der Berechnung nach völlig den in der Tabelle Nr. 17 für die einzelnen experimentellen Punkte wiedergegebenen Absorptionsgeschwindigkeiten entsprachen) wurde das arithmetische Mittel bestimmt. Die so erhaltene mittlere theoretische Absorptionsgeschwindigkeit, die mit K_3 bezeichnet wurde, war das Analogon zu der mittleren experimentellen in Tabelle Nr. 17 für eine zugehörige Anfangskonzentration angegebenen Absorptionsgeschwindigkeit.

Die mittlere experimentelle und die mittlere theoretische Absorptionsgeschwindigkeit (K_3) sind in Figur Nr. 21 eingezeichnet. Ferner ist eine Gerade eingezeichnet, die die zur Anfangskonzentration gemäß Gleichung (11) proportionale Absorptionsgeschwindigkeit wiedergibt. Die Figur zeigt, daß für eine bestimmte Anfangskonzentration die drei erwähnten Absorptionsgeschwindigkeiten verschieden sind. Die mittlere theoretische Absorptionsgeschwindigkeit K_3 ist von der zur Anfangskonzentration proportionalen Absorptionsgeschwindigkeit verschieden, weil bei einer aufsteigenden Blase der Partialdruck abnimmt. Sie muß sich daher

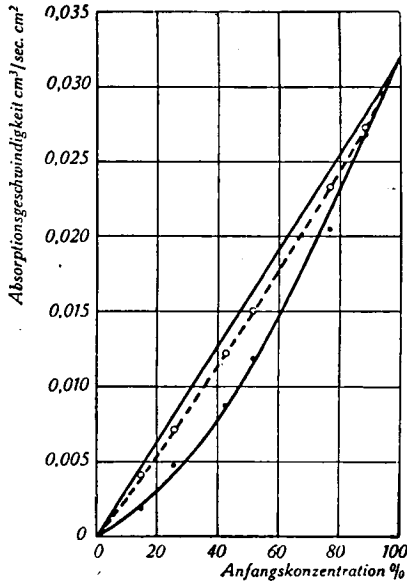


Fig. 21

Mittlere Absorptionsgeschwindigkeiten von Kohlendioxyd aus Kohlendioxyd-Luft-Mischungen in Wasser

- mittlere exp. Absorptionsgeschwindigkeit
- mittlere theor. Absorptionsgeschwindigkeit K_3

auf einen mittleren Partialdruck beziehen, der irgendwo zwischen jenen Partialdrücken liegt, die die Blase von Beginn bis zum Ende ihres 35 cm langen Weges aufweist.

Die mittlere theoretische Absorptionsgeschwindigkeit K_3 ist aber auch von der mittleren experimentellen Absorptionsgeschwindigkeit verschieden. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn eine der Voraussetzungen, auf Grund der die theoretische mittlere Absorptionsgeschwindigkeit K_3 berechnet wurde, im Versuch nicht zutreffend ist. Von den beiden Voraussetzungen der raschesten Diffusion und der Proportionalität der Absorptionsgeschwindigkeit zum Partialdrucke ist offenbar diejenige der raschesten Diffusion nicht zulässig. Dann ist aber die Konzentration in der Blase nur noch zu Beginn des Aufsteigens gleichmäßig. In höheren Schichthöhen ist sie innerhalb der Blase verschieden. Da das Kohlendioxyd durch die Blasengrenzfläche abgegeben wird, wird sich dort eine kleinere Konzentration ausbilden. Aus der absorbierten Gasmenge

und der Anfangskonzentration kann aber nur die mittlere Blasenkonzentration berechnet werden, die also höher ist als der am Rande vorliegenden Konzentration entspricht. Entsprechend muß die Absorptionsgeschwindigkeit kleiner sein als der mittleren Blasenkonzentration zukommt. Gemäß Gleichung (10) muß sie proportional zu der am Rande vorliegenden Konzentration sein, die mit «Randkonzentration» bezeichnet werden soll. Für die zur Randkonzentration proportionale Absorptionsgeschwindigkeit ergibt sich die Bezeichnung «Randabsorptionsgeschwindigkeit».

Von den Randabsorptionsgeschwindigkeiten wurde nun angenommen, daß sie in ähnlicher Weise bei einer aufsteigenden Blase abnehmen, wie die ihnen entsprechenden theoretischen Absorptionsgeschwindigkeiten K_1 und daß sich aus ihnen die mittlere experimentelle Absorptionsgeschwindigkeit (der Tabelle Nr. 17) ebenso aufbaut, wie sich aus den theoretischen Absorptionsgeschwindigkeiten K_1 die mittlere theoretische Absorptionsgeschwindigkeit K_3 aufbaut.

Während nun in der theoretischen Berechnung die Absorptionsgeschwindigkeiten K_1 vor der mittleren Absorptionsgeschwindigkeit K_3 bekannt waren, ist im Versuch die mittlere experimentelle Absorptionsgeschwindigkeit bekannt und es müssen aus ihr die Randabsorptionsgeschwindigkeiten berechnet werden.

Es wurde nun nach einem Vorgehen gesucht, mit dessen Hilfe aus den mittleren theoretischen Absorptionsgeschwindigkeiten K_3 die Absorptionsgeschwindigkeiten K_1 erhalten werden konnten und es wurde dieses Verfahren in der Folge auch auf die experimentellen Absorptionsgeschwindigkeiten angewandt.

Das Vorgehen fußte darauf, daß die theoretischen Absorptionsgeschwindigkeiten K_1 als Funktion der Schichthöhe eine Gerade bildeten. Von dieser Geraden konnte ein Punkt und die Steigung mit der mittleren Absorptionsgeschwindigkeit K_3 in Beziehung gebracht werden, wodurch sie festgelegt war. Für alle Anfangskonzentrationen ergab sich nämlich zwischen K_3 und K_1 in einer Schichthöhe von 9 cm Übereinstimmung. Die Steigung ließ sich als eine völlig regelmäßige Funktion der Absorptionsgeschwindigkeit K_3 in einem Diagramm darstellen.

Gemäß der erwähnten Annahme mußten nun die Randabsorptionsgeschwindigkeiten als Funktion der Schichthöhe ebenfalls Gerade darstellen. Die Eigenschaften dieser Geraden waren aber statt

durch die theoretischen mittleren Absorptionsgeschwindigkeiten K_3 durch die experimentellen mittleren Absorptionsgeschwindigkeiten bedingt. Es war also ein Punkt der Geraden mit der Abszisse 9 cm und der Ordinate von der Größe der mittleren experimentellen Absorptionsgeschwindigkeit festgelegt. Die Steigung konnte für die mittlere experimentelle Absorptionsgeschwindigkeit aus dem erwähnten Diagramm abgelesen werden.

Für alle untersuchten Anfangskonzentrationen wurden nun aus den mittleren experimentell gemessenen Absorptionsgeschwindigkeiten die Randabsorptionsgeschwindigkeiten als Funktion der Schichthöhe bestimmt. Für die 76,7 und 25,1 % ige Mischung wurden statt der gemessenen die durch die Kurve der Figur Nr. 21 gegebenen Werte, nämlich 0,0223 bzw. 0,0041, benützt.

Mit den Randabsorptionsgeschwindigkeiten wurde nun die pro Blase absorbierte Gasmenge berechnet und auf ihre Übereinstimmung mit den gemessenen geprüft. Die Berechnung gestaltete sich wie folgt: Der Blasenweg wurde in Stufen von 5 cm eingeteilt und innerhalb jeder Stufe wurde mit konstanter Absorptionsgeschwindigkeit gerechnet. Für die Stufe von 0—5 cm wurde die für 0 cm erhaltene Randabsorptionsgeschwindigkeit, für die Stufe von 5—10 cm die in 5 cm erhaltene eingesetzt usw.

Zwischen den beobachteten und den stufenweise mit den Randabsorptionsgeschwindigkeiten berechneten total pro Blase absorbierten Gasmengen W_t ergab sich, wie Figur Nr. 20 zeigt, befriedigende Übereinstimmung. Die Kurven bezeichnen die berechneten, die Punkte die beobachteten Werte.

Für jede Schichthöhe wurde aus der Anfangskonzentration der Blase und der absorbierten Kohlendioxydmenge die mittlere Blasenkonzentration berechnet. Für jede Schichthöhe war aber auch die Randabsorptionsgeschwindigkeit bekannt und es konnte aus ihr mittels Gleichung (11) die zu jeder Schichthöhe gehörige Randkonzentration berechnet werden. In Tabelle Nr. 18 sind nun neben den mittleren Blasenkonzentrationen die Randkonzentrationen als Funktion der Schichthöhe enthalten. Diese Konzentrationen stellen sich dann ein, wenn eine Blase von 0,0266 cm³ Volumen und der in der Tabelle angegebenen Anfangskonzentration in Wasser absorbiert wird.

Aus der Tabelle geht schon in der Schichthöhe Null eine Differenz zwischen Blasenkonzentration und Randkonzentration her-

Tabelle 18
*Mittlere Blasen- und Randkonzentrationen
als Funktion der Schichthöhe*

	Blasen- konz. ‰	Rand- konz. ‰	Blasen- konz. ‰	Rand- konz. ‰	Blasen- konz. ‰	Rand- konz. ‰
Anfangskonzentration ‰	88,0		76,7		51,3	
Höhe in cm 0	88,0	88,0	76,7	73,9	51,3	41,8
5	86,8	86,8	75,0	71,6	49,3	39,4
10	85,5	85,5	73,0	69,5	47,4	36,9
15	84,4	84,4	71,3	67,3	45,4	34,5
20	82,8	82,8	69,1	65,1	43,3	32,1
25	81,4	81,4	67,0	62,7	41,5	29,6
30	79,5	79,5	64,6	60,5	39,8	27,1
Anfangskonzentration ‰	42,3		25,1		14,6	
Höhe in cm 0	42,3	30,8	25,1	14,9	14,6	6,9
5	40,5	28,9	24,0	13,8	14,0	6,3
10	38,8	27,0	23,0	12,6	13,5	5,9
15	37,2	25,0	22,0	11,6	13,0	5,4
20	35,6	23,0	21,2	10,5	12,6	4,9
25	34,3	21,0	20,4	9,4	12,1	4,4
30	32,8	18,9	19,7	8,3	11,8	3,9

vor. Ferner ergibt sich eine leichte Zunahme dieser Differenz mit der Schichthöhe.

Wenn man von der Absorption bei der Bildung der Blase absieht, so kann in der Schichthöhe Null noch kein Konzentrationsgefälle in der Blase ausgebildet sein. Es kann daher auch keine Differenz zwischen mittlerer Blasenkonzentration und Randkonzentration vorhanden sein. Es erhebt sich die Frage, wie es kommt, daß schon in der Schichthöhe Null eine derartige Differenz, also ein Konzentrationsgefälle, resultiert.

Um diese Frage zu lösen, soll der Absorptionsmechanismus einer Inertgas enthaltenden Kohlendioxydblase betrachtet werden. Die neu gebildete Blase gibt zunächst das Kohlendioxyd mit einer Geschwindigkeit ab, die ihrer überall gleichmäßigen Konzentration entspricht. Ein Stück der Oberfläche bezieht sein Kohlendioxyd aus einem kegelförmigen Sektor. Die Grundfläche des Kegels ist durch das Oberflächenstück bestimmt, seine Spitze liegt im Mittel-

punkt der kugelförmigen Blase. In einem solchen Kegel, in dem nun infolge der Absorption ein Konzentrationsgefälle von der Spitze nach der Basis ausgebildet wird, stammt offenbar die Hauptmenge des Kohlendioxydes, die aus ihm herausdiffundiert, aus dem unteren Drittel. Entsprechend ist das Konzentrationsgefälle im wesentlichen im unteren Drittel ausgebildet. Nach Beginn der Absorption stellt sich sehr rasch ein Konzentrationsgefälle in der Blase ein. Sobald sich dieses auch nur wenig ins Blaseninnere erstreckt, ist ein mehr oder weniger «stationärer» Diffusionsvorgang vorhanden, da die Hauptmenge des Kohlendioxydes aus dem äußeren Teil der Blase geliefert wird.

Betrachtet man nun die Absorptionsgeschwindigkeit am Rande der Blase, so hat man sich zunächst ein sehr rasches Absinken derselben vorzustellen. Mit der Zeit nimmt aber die Geschwindigkeit des Absinkens fortwährend ab und wird schließlich stationär, sobald sich in der Blase der genannte, mehr oder weniger stationäre, Diffusionszustand ausgebildet hat.

Man wird keinen großen Fehler begehen, wenn man im stationären Diffusionszustand ein lineares Absinken der Randabsorptionsgeschwindigkeit mit der Zeit, also auch mit der Schichthöhe, annimmt. Der Übergang von der zu Beginn der Absorption vorhandenen Absorptionsgeschwindigkeit zu der stationär absinkenden Randabsorptionsgeschwindigkeit ist in diesem Falle durch eine gebogene Kurve gegeben, die sich der Geraden anschmiegt. Bei der Ableitung der Randabsorptionsgeschwindigkeit aus den experimentellen Daten wurde nun aber schon von Beginn der Absorption an stationäres Absinken der Randabsorptionsgeschwindigkeit angenommen. So erklärt sich, daß in der Tabelle Nr. 18 schon in der Schichthöhe Null eine bedeutende Differenz zwischen der mittleren Blasenkonzentration und der Randkonzentration besteht.

Es erhebt sich nun die Frage, wie rasch sich gemäß dieser Vorstellung die Kurve der wirklichen Randabsorptionsgeschwindigkeiten an die hier abgeleiteten Randabsorptionsgeschwindigkeiten anschmiegt oder, m. a. W., wie rasch der stationäre Diffusionszustand in der Blase erreicht wird.

Diese Frage läßt sich nicht leicht beantworten. Es müßte nämlich der Vorgang der Diffusion in einer Blase verfolgt werden, ein Unterfangen, das noch schwieriger ist als die Berechnung des analogen Vorganges der Wärmeleitung in einer Kugel. Kann nämlich

bei diesem Vorgang Konstanz der Masse und der Dimension der Kugel vorausgesetzt werden, so nimmt bei der Diffusion die Dimension der Blase ab und es diffundiert nicht nur das Kohlendioxyd, sondern auch das Inertgas nach der entgegengesetzten Seite. Wenn aber der oben beschriebene Absorptionsmechanismus einer Inertgas enthaltenden Blase richtig ist, so läßt sich eine grobe Schätzung derjenigen Zeit vornehmen, die zur Ausbildung des stationären Diffusionsvorganges notwendig ist.

Es wurde, wie später ausgeführt werden wird, unter der Annahme, daß die aus den Versuchsdaten abgeleiteten Randabsorptionsgeschwindigkeiten nach Ausbildung stationärer Diffusion vorhandene Geschwindigkeiten bedeuten, der Absorptionsgrad hoher Kolonnen (240 cm) berechnet. Da zwischen beobachteten und berechneten Absorptionsgraden eine sehr gute Übereinstimmung vorhanden war (Tabelle Nr. 20), mußte die Randabsorptionsgeschwindigkeit sich in der Flüssigkeitssäule von 35 bis 240 cm im gleichen Sinne ändern, wie sie sich in 0—35 cm änderte. Es war also über eine Strecke von 240 cm ein stationärer Diffusionsvorgang vorhanden, da ein nicht stationärer Diffusionsvorgang für diese Höhe eine Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Absorptionsgraden hätte verursachen müssen. Der stationäre Diffusionszustand konnte aber nur dann aus Messungen an bis zu 35 cm hohen Wassersäulen richtig erkannt werden, wenn er schon im größten Teil dieser 35 cm langen Strecke vorhanden war. Es folgt also, daß offenbar die stationäre Diffusion auf einer Strecke von etwa 5—15 cm ($\approx 0,18$ — $0,55$ sec) ausgebildet wird.

In Figur Nr. 22 sind die aus den Versuchen ermittelten Randabsorptionsgeschwindigkeiten als Funktion der mittleren Konzentration dargestellt. Beide hatten sich, wie oben ausgeführt, als Funktion der Schichthöhe ergeben, können also leicht miteinander verglichen werden.

Soeben wurde dargetan, daß die aus den Versuchen ermittelten Randabsorptionsgeschwindigkeiten die Absorptionsgeschwindigkeiten nach Eintritt stationärer Diffusion in der Blase bedeuten müssen. Figur Nr. 22 sagt nun aus, daß an einer $0,0266$ cm³ großen Blase, in der eben der stationäre Diffusionszustand erreicht wurde, diejenige Randabsorptionsgeschwindigkeit herrscht, die für ihre mittlere Konzentration aus der Figur abgelesen werden kann. Wird

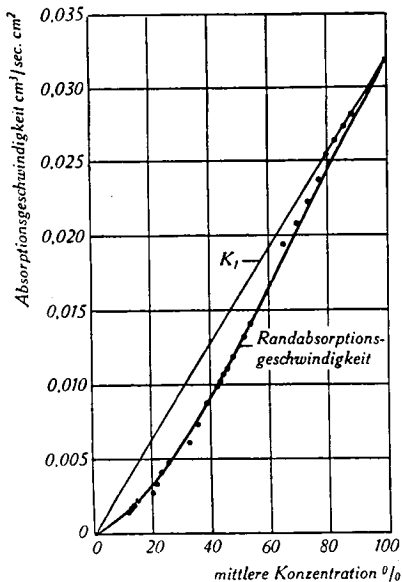


Fig. 22

Randabsorptionsgeschwindigkeit als Funktion der mittl. Blasenkonzentration

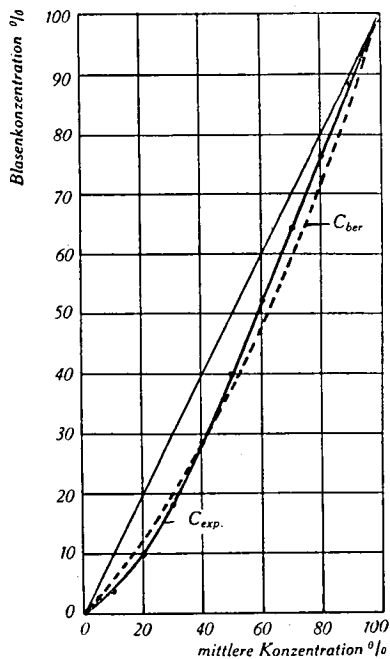


Fig. 23

Randkonzentration als Funktion der mittleren Blasenkonzentration

diese Blase nun weiter absorbiert, so sinkt ihre mittlere Konzentration ab, gleichzeitig sinkt aber auch die Randabsorptionsgeschwindigkeit ab und zwar so, wie dies durch Figur Nr. 22 vorgeschrieben ist. Man kann daher mit dieser Figur die Absorption einer Blase über einen beliebig langen Weg berechnen. Die Berechnung wird umso genauer sein, je länger das Volumen der Blase von 0,0266 cm³ annähernd gewahrt wird. Denn die Figur wurde aus Absorptionsversuchen mit 0,0266 cm³ großen Blasen wechselnder Konzentration hergeleitet.

Aus den Kurvenwerten der Figur Nr. 22 wurde mit Gleichung (11) die Randkonzentration berechnet und als Funktion der mittleren Blasenkonzentration in Figur Nr. 23 durch die ausgezogene Kurve dargestellt. Gleichzeitig wurde die mittlere Blasenkonzentration selbst als ihre eigene Funktion durch die eingezeichnete Gerade dargestellt. Figur Nr. 23 zeigt, daß im stationären Diffusionszustand die Randkonzentration ausgehend von kohlendioxid-

reichen Blasen von der mittleren Blasenkonzentration immer mehr abweicht. Bei Blasen mittleren Kohlendioxyd-Gehaltes erreicht die Abweichung ein Maximum und wird für kohlendioxydarne Blasen wieder geringer.

Dieser Verlauf der Kurve der Randkonzentrationen ist eine Folge der Diffusion. Schon an einem ganz einfachen Diffusionsmodell läßt sich zeigen, daß der beschriebene Gang der Randkonzentration eintreten müßte.

Es wurde angenommen, daß eine Blase gleichmäßige Konzentration habe und daß an ihrer Grenzfläche das Kohlendioxyd mit einer Geschwindigkeit verbraucht werde, die zu ihrer Konzentration nach Gleichung (11) proportional ist. Damit die Geschwindigkeit des Kohlendioxydverbrauches aufrecht erhalten werden kann, muß sich in der Blase ein Konzentrationsgefälle einstellen, das durch die Größe der Randkonzentration charakterisiert wird. Es wurde nun angenommen, daß die Blase trotz des Abfalls der Randkonzentration weiterhin mit konstanter Geschwindigkeit absorbiert werde. Mit Hilfe einer Diffusionsgleichung wurde die sich bei der betreffenden Anfangsblasenkonzentration einstellende Randkonzentration berechnet. Um Verwechslungen zu vermeiden, soll die so theoretisch berechnete Randkonzentration mit $C_{ber.}$ bezeichnet werden, während den aus den Versuchen ermittelten Randkonzentrationen $C_{exp.}$ der Index «exp.» zukommen soll.

Im einzelnen ergab sich folgendes Vorgehen: Wenn ein Gas A durch eine Schicht eines zweiten ruhenden Gases B vom Punkte x_1 nach dem Punkte x_2 mit gleichförmiger Geschwindigkeit diffundiert, gilt die Gleichung (vgl. *Sherwood*⁷¹⁾):

$$N_A = \frac{D \cdot P}{R \cdot T(x_2 - x_1)} \cdot \ln \frac{p_{B_2}}{p_{B_1}} \quad (12)$$

worin

N_A = Menge des diffundierenden Gases A in Mole/sec.cm²

D = Diffusionskoeffizient in cm²/sec

P = totaler Druck in atm

R = Gaskonstante in cm³ · atm

T = absolute Temperatur in ° K

$x_2 - x_1$ = Diffusionsweg in cm

p_{B_1} = Partialdruck des Inertgases an der Stelle 1 in atm

p_{B_2} = Partialdruck des Inertgases an der Stelle 2 in atm

Die diffundierende Menge N_A des Gases A entspricht nun der Absorptionsgeschwindigkeit, die sich aus der Anfangskonzentration der Blase gemäß Gleichung (11) berechnen läßt. Diese Absorptionsgeschwindigkeit ist in $\text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ bei 20°C und 720 mm Hg-Säule angegeben und muß mit $3,97 \cdot 10^{-5}$ multipliziert werden, um die diffundierende Kohlendioxydmenge in g-Molen/sec. cm^2 zu erhalten. Die Gleichung (12) wurde vereinfacht zu:

$$N_A = c \cdot \log \frac{p_{B_1}}{p_{B_2}} \quad (13)$$

Es mußte nun zunächst die Konstante c der Gleichung (13) bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine mittlere Blasenkonzentration von 51,3 % herangezogen. Eine Blase dieser mittleren Konzentration weist gemäß Figur Nr. 22 im stationären Diffusionszustand eine Randabsorptionsgeschwindigkeit von $K = 0,0133 \text{ cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ auf, woraus sich eine Randkonzentration von $C_{\text{exp.}} = 41,8 \%$ ergibt.

Es wird also:

$N_A = 0,529 \cdot 10^{-6} \text{ g-Mole}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ $p_{B_1} = 0,487 \text{ atm}$ $p_{B_2} = 0,582 \text{ atm}$, wenn der Gesamtdruck P der Mischung zu 1 atm angenommen wird. Werden diese Werte in Gleichung (13) eingesetzt, so ergibt sich c zu $c = 0,67 \cdot 10^{-5} \text{ sec}/\text{cm}^2$.

Mit der Konstante c , den Anfangsblasenkonzentrationen von 10–90 % CO_2 und den diesen Konzentrationen proportionalen Absorptionsgeschwindigkeiten wurden nun mittels Gleichung (13) die Konzentrationen $C_{\text{ber.}}$ am Rande der Blase berechnet. Die Randkonzentrationen $C_{\text{ber.}}$ sind in Figur Nr. 23 als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Sie bedeuten also diejenigen Konzentrationen, die sich am Rande der Blase einstellen müßten, damit die Blase genügend Kohlendioxyd nachliefern kann, um die zu Beginn der Absorption vorhandene Absorptionsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten. Allerdings muß die Blase in Wirklichkeit weniger Kohlendioxyd nachliefern, da ja im gleichen Augenblick, in dem die Randkonzentration absinkt, auch die Absorptionsgeschwindigkeit absinkt. Doch zeigt die in Figur Nr. 23 dargestellte Kurve, daß unter den vereinfachten Annahmen der eben durchgeführten Rechnung allein als Folge der Diffusion ein ganz ähnlicher Verlauf der Randkonzentrationen $C_{\text{ber.}}$ resultiert, wie er aus den Versuchen (für die Konzentrationen $C_{\text{exp.}}$) abgeleitet wurde.

Daß die Kurven nur qualitativ und nicht quantitativ übereinstimmen, ist leicht verständlich, da bei der Berechnung folgende Punkte nicht berücksichtigt wurden:

1. Die Absorptionsgeschwindigkeit entspricht nicht der Anfangskonzentration.
2. Das Kohlendioxyd diffundiert nicht mit völlig gleichmäßiger, sondern mit einer mit der Zeit stationär abnehmenden Geschwindigkeit
3. Das Kohlendioxyd diffundiert nicht in einer Schicht, sondern in kegelförmigen Sektoren.
4. Das Inertgas ist nicht ruhend, sondern es wird durch die auf die Absorption zurückzuführende Kontraktion der Blase nach ihrem Mittelpunkte verschoben. Gleichzeitig diffundiert es nach dem Mittelpunkte.

Es wurden in analoger Weise auch für Blasen von $0,0121 \text{ cm}^3$ Volumen die Mittel der experimentellen Absorptionsgeschwindigkeiten bestimmt, wobei sich eine zu der Figur Nr. 21 völlig analoge Kurve ergab.

Nachdem der Diffusion innerhalb der Blase eine so bedeutende Rolle zukommt, wurde vermutet, daß sich die Absorption von Kohlendioxyd-Luftmischungen verändern müßte, wenn die Luft durch Wasserstoff ersetzt würde. Bei der Absorption einer Inertgas enthaltenden Blase reichert sich das Inertgas am Rande derselben an und es entsteht ein Konzentrationsgefälle des Inertgases nach dem Blaseninnern hin. Wasserstoff müßte rascher nach dem Blaseninnern diffundieren als Luft und es müßte so die relative Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlendioxydes erhöht werden.

Es wurden daher Versuche mit Wasserstoff-Kohlendioxyd-Mischungen verschiedener Konzentration und einem Blasenvolumen von $0,0266 \text{ cm}^3$ in gleicher Weise durchgeführt und die mittleren Absorptionsgeschwindigkeiten berechnet. Die ermittelten Absorptionsgeschwindigkeiten fielen aber mit den bei Absorption von Kohlendioxyd-Luftmischungen zusammen.

Das zunächst überraschende Ergebnis wird verständlich, wenn man die Vorgänge der Wärmeleitfähigkeit in einer Kugel betrachtet. Hierbei entspricht die Wärmeleitfähigkeit der Diffusionskonstanten in Diffusionsvorgängen. Nach Gröber⁷²⁾ kühlen sich nun eine gleich große Kupfer- und Eisenkugel etwa gleich rasch ab,

obwohl die Wärmeleitfähigkeit des Kupfers siebenmal so groß ist. Dann ist aber auch bei der Absorption einer Inertgas enthaltenden Blase, die ein analoger Vorgang zur Abkühlung der Kugel ist, trotz verschiedener Diffusionskonstante gleiche Absorptionsgeschwindigkeit zu erwarten.

2. Der Einfluß der Blasengröße

Um den Einfluß der Blasengröße auf die Absorption von Inertgasmischungen zu untersuchen, wurden 50 %ige Kohlendioxyd-Luftmischungen mit Hilfe der Düsen Nr. 1—8 in Wasser zur Absorption gebracht. Die Versuchsergebnisse sind in Figur Nr. 24 dargestellt. Es wurde, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurde, die mittlere Absorptionsgeschwindigkeit berechnet. Die einzeln bestimmten Absorptionsgeschwindigkeiten und deren Mittel sind in Tabelle Nr. 19 enthalten und in Figur Nr. 25 als Funktion der Blasengröße dargestellt. Die Figur enthält auch die Absorptionsgeschwindigkeiten, die mittels der Gleichung (11) aus den für reines Kohlendioxyd bestimmten Absorptionsgeschwindigkeiten und der Anfangskonzentration berechnet wurden.

Aus Figur Nr. 25 geht hervor, daß die Mittel der Absorptionsgeschwindigkeiten als Funktion der Blasengröße praktisch konstant bleiben, während sie auf Grund der Proportionalität zum Partialdrucke nach kleinen Blasen hin abnehmen müßten.

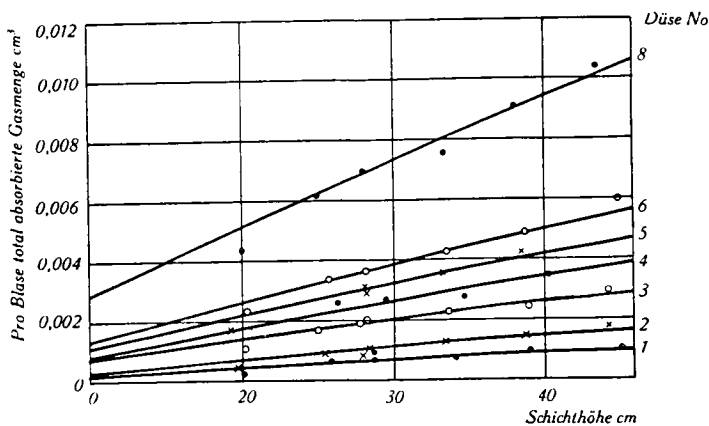


Fig. 24

Absorption von Kohlendioxyd aus Kohlendioxyd-Luft-Mischungen (50:50) in Wasser

Tabelle 19
*Absorption einer 50 0/0-igen Kohlendioxyd-Luftmischung
als Funktion der Blasengröße*

	H cm	W _t cm ³	K cm ³ /sec.cm ²
<i>Düse Nr. 1</i>	16,0	0,00061	0,00958
Konz. = 51,7 0/0 CO ₂	18,8	0,00072	0,01050
M ₀ = 0,0030 cm ³	24,1	0,00078	0,00921
W _s = 0,00021 „	29,1	0,00091	0,00954
v = 36,0 cm/sec	35,2	0,00102	0,00926
			0,00962
<i>Düse Nr. 2</i>	15,5	0,00091	0,01047
Konz. = 49,8 0/0 CO ₂	18,5	0,00111	0,01183
M ₀ = 0,0047 cm ³	23,5	0,00134	0,01219
W _s = 0,00030 „	28,8	0,00149	0,01161
v = 34,7 cm/sec	34,3	0,00177	0,01228
			0,01168
<i>Düse Nr. 3</i>	15,1	0,00168	0,00986
Konz. = 51,8 0/0 CO ₂	18,3	0,00204	0,01158
M ₀ = 0,0087 cm ³	17,9	0,00196	0,01102
W _s = 0,00078 „	23,7	0,00230	0,01089
v = 32,3 cm/sec	29,0	0,00248	0,01005
	34,4	0,00297	0,01117
			0,01086
<i>Düse Nr. 4</i>	16,4	0,00257	0,01312
Konz. = 49,7 0/0 CO ₂	19,5	0,00273	0,01215
M ₀ = 0,0121 cm ³	30,3	0,00350	0,01128
W _s = 0,00084 „	36,5	0,00372	0,01021
v = 30,5 cm/sec			0,01169
<i>Düse Nr. 5</i>	18,0	0,00316	0,01076
Konz. = 52,4 0/0 CO ₂	18,3	0,00295	0,00943
M ₀ = 0,0161 cm ³	23,3	0,00351	0,00991
W _s = 0,00120 „	28,5	0,00429	0,01103
v = 29,2 cm/sec			0,01028
<i>Düse Nr. 6</i>	10,4	0,00234	0,00814
Konz. = 52,2 0/0 CO ₂	15,8	0,00336	0,01118
M ₀ = 0,0185 cm ³	18,3	0,00366	0,01115
W _s = 0,00136 „	23,6	0,00427	0,01108
v = 28,7 cm/sec	28,8	0,00491	0,01122
	35,0	0,00601	0,01240
			0,01086

Tabelle 19 (Fortsetzung)

	H cm	W _t cm ³	K cm ³ /sec.cm ²
<i>Düse Nr. 7</i> Konz. = 51,3 % CO ₂ Tabelle 17	—	—	0,01190
<i>Düse Nr. 8</i> Konz. = 55,0 % CO ₂ M ₀ = 0,0390 cm ³ W _s = 0,00296 „ v = 25,9 cm/sec	15,1 18,0 23,5 28,1 33,6	0,00616 0,00691 0,00756 0,00920 0,01036	0,01001 0,00969 0,00950 0,01012 0,01097
			0,01006

In kleinen Blasen ist also die Absorptiongeschwindigkeit weniger herabgesetzt. Dies ist offenbar eine Folge des geringeren Diffusionsweges innerhalb der Blase. Im Gegensatz zu reinen Gasen muß also der Absorptionsgrad in Inertgasmischungen mit abnehmender Blasengröße stärker zunehmen. Da die Mittel der Absorptiongeschwindigkeiten für eine Anfangskonzentration von 50 % praktisch als konstant für alle Blasengrößen gefunden wurden, muß der Absorptionsgrad gemäß der Kurve II der Figur Nr. 6 verlaufen, d. h. der Absorptionsgrad nimmt auch in Inertgas-

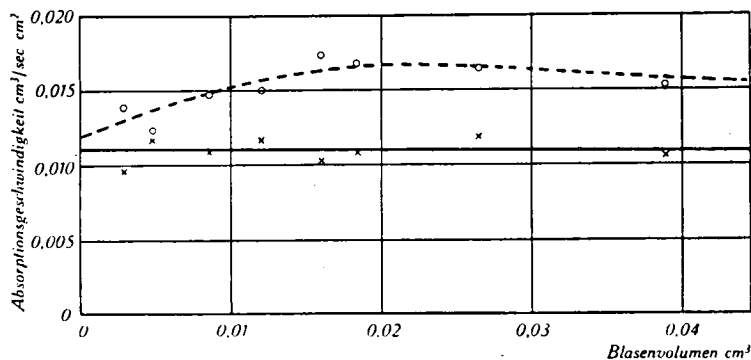


Fig. 25

Absorptiongeschwindigkeit von Kohlendioxyd aus Kohlendioxyd-Luft-Mischungen (50:50) in Wasser als Funktion der Blasengröße

- mittlere experimentelle Absorptiongeschwindigkeit
- zur Anfangskonzentration proportionale Absorptiongeschwindigkeit

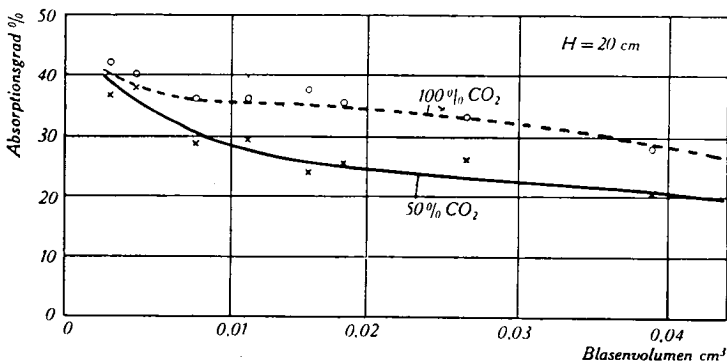


Fig. 26

Experimentelle Absorptionsgrade in Wasser als Funktion der Blasengröße

mischungen mit abnehmender Blasengröße weniger zu, als auf Grund des alleinigen Einflusses der spezifischen Oberfläche zu erwarten wäre, da die Blasengeschwindigkeit zunimmt.

Der reine Blasenabsorptionsgrad wurde auf Grund der in Figur Nr. 24 wiedergegebenen Versuche für eine Schichthöhe von 20 cm berechnet. Er ist zusammen mit dem für reines Kohlendioxyd bestimmten experimentellen Absorptionsgrad in Figur Nr. 26 dargestellt und bestätigt das auf Grund des Verhaltens der Absorptionsgeschwindigkeit vorausgesagte Ergebnis

3. Die Berechnung des Absorptionsgrades für hohe Kolonnen

Die Berechnung des Absorptionsgrades für hohe Kolonnen wurde für ein Blasenvolumen von $0,0266 \text{ cm}^3$ und Anfangskonzentrationen von 15, 25, 51,3 und 75 % Kohlendioxyd durchgeführt. Die Veränderung der Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit mit dem beim Aufsteigen der Blase abnehmenden Blasenvolumen wurde nicht berücksichtigt. Dies war umso eher zulässig, als das Blasenvolumen viel weniger abnimmt, die Absorptionsgeschwindigkeit praktisch unabhängig vom Blasenvolumen ist und für große Blasen auch bei reinem Kohlendioxyd der Unterschied des Absorptionsgrades mit und ohne Berücksichtigung dieses Umstandes sich nicht als sehr groß erwies.

Die Berechnung gestaltete sich wie folgt: Es wurde die absorbierte Gasmenge in Stufen von 5 oder 10 cm berechnet. Als Absorptionsgeschwindigkeit wurde diejenige Randabsorptionsgeschwindigkeit benützt, die sich gemäß Figur Nr. 22 aus der zu Beginn der Stufe vorhandenen mittleren Blasenkonzentration ergab. Die erhaltenen Absorptionsgrade sind als Funktion der Kolonnenhöhe in Figur Nr. 27 dargestellt. Der Absorptionsgrad ist also bei einer bestimmten Kolonnenhöhe umso tiefer, je geringer die Anfangskonzentration ist. Er ist aber besonders in kohlendioxidreichen Inertgasmischungen gegenüber dem reinen Gas nicht sehr stark herabgesetzt.

Die Konzentration der Blase ist als Funktion der Schichthöhe in Figur Nr. 28 dargestellt. Sie nimmt zuerst ziemlich rasch ab. Die letzten Reste Kohlendioxyd werden jedoch nur schwer entfernt. So weist eine Blase von 51,3 % Anfangskohlendioxydgehalt,

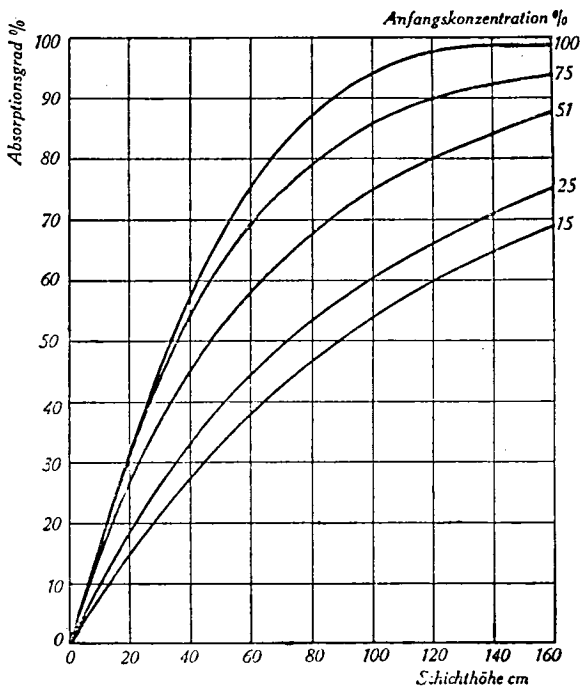


Fig. 27

Reiner Blasenabsorptionsgrad von Kohlendioxyd
aus Kohlendioxyd-Luft-Mischungen in Wasser

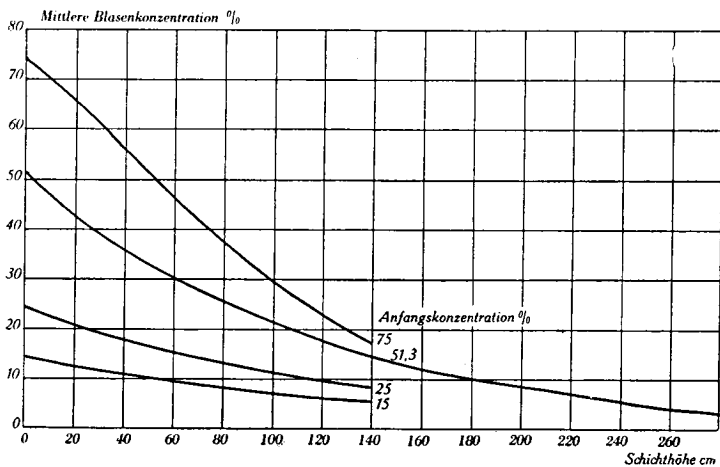


Fig. 28
Mittlere Blasenkonzentration als Funktion der Schichthöhe

nachdem sie in Wasser einen Weg von 4 m zurückgelegt hat, immer noch einen Gehalt von 1,8 ‰ auf, während in einer Höhe von 180 cm ihre Konzentration bereits auf 10 ‰ abgesunken ist.

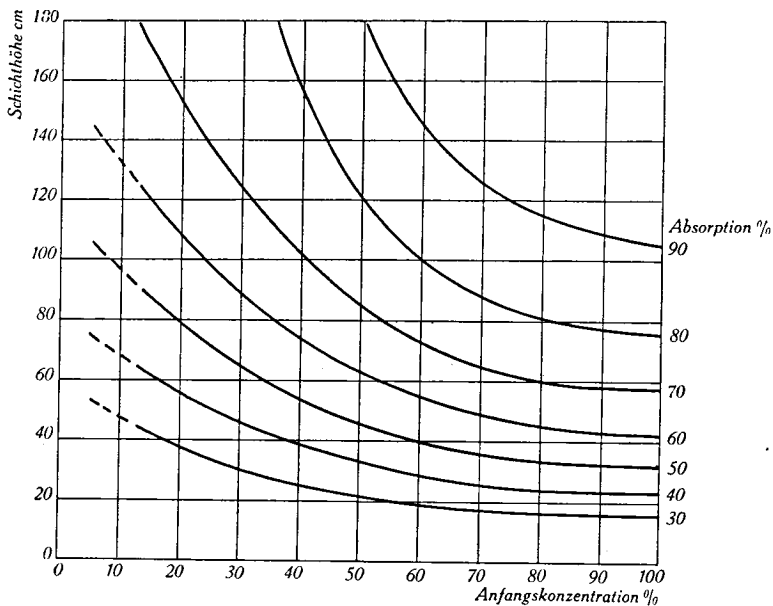


Fig. 29
Kolonnenhöhe als Funktion der Anfangskonzentration

In Figur Nr. 29 ist die Kolonnenhöhe als Funktion der Anfangskonzentration dargestellt, die benötigt wird, um einen bestimmten Absorptionsgrad zu erhalten. Wiederum ergibt sich, daß die Kolonne umso höher sein muß, je kleiner die Anfangskonzentration ist, soll derselbe prozentuale Anteil des Kohlendioxydes aus ihr ausgewaschen werden. Während aber die Zunahme der Kolonnenhöhe mit abnehmender Anfangskonzentration bei kleinen Auswaschgraden nur sehr gering ist, so ist sie bei hohen Absorptionsgraden unverhältnismäßig hoch. Sollen beispielsweise aus einer Blase mit 80 bzw. 40 % Gehalt 30 % des Kohlendioxydes ausgewaschen werden, so ist die Kolonne bei der kleineren Anfangskonzentration um 53 % höher zu bauen. Soll aber der Absorptionsgrad in beiden Fällen 80 % betragen, so ist für die 40 % ige Mischung eine um 99 % größere Kolonne zu wählen wie für die Mischung von 80 % Kohlendioxyd.

Tabelle 20

Absorptionsgrad einer 52 %-igen Kohlendioxyd-Luftmischung in Wasser in einer 3 cm weiten hohen Kolonne

H cm	Strömungs- geschwindig- keit cm ³ /Min.	% CO ₂ im Endgas			Absorptionsgrad		
		berechnet mit		beob- achtet %	berechnet mit		beob- achtet %
		W _t %	W %		W _t %	W %	
20	21	39,3	43,3	41,3	38,7	27,0	35,0
40	20	32,2	36,8	32,8	55,6	44,8	54,8
60	28	26,0	30,6	27,3	66,4	58,0	65,1
80	28	21,0	25,4	21,4	74,6	67,6	74,7
100	24	17,3	21,4	15,2	80,0	74,2	83,4
120	25	13,6	17,3	11,4	84,8	80,1	86,5
140	21	11,4	14,6	10,0	87,9	83,9	89,9
140	25			9,5			91,0
140	250			15,9			82,5
160	48	9,0	11,8	10,0	90,5	87,2	90,0
160	34			9,0			91,0
200	39	6,4	8,5	5,8	93,6	91,3	94,5
240	39	4,6	6,1	6,4	95,4	93,8	93,9

Um den totalen Absorptionsgrad zu berechnen, wurde in ähnlicher Weise wie bei reinem Kohlendioxyd vorgegangen. Zunächst wurde die Konzentration der Blase, die sie 20 cm unterhalb der Oberfläche erreicht hatte, bestimmt. Mit dieser Konzentration und

dem für das reine Kohlendioxyd bestimmten Ordinatenabschnitt wurde auf Grund der Proportionalität zum Partialdrucke der der gewählten Schichthöhe entsprechenden Ordinatenabschnitt ermittelt. Sein prozentualer Anteil am zu Beginn der Absorption vorhandenen Kohlendioxyd wurde zum reinen Blasenabsorptionsgrad addiert und ergab so den totalen Absorptionsgrad.

Auf diese Weise entstanden die berechneten Werte der Tabelle Nr. 20. Um sie am Versuch zu überprüfen, wurde eine 52 % ige Kohlendioxyd-Luftmischung mit Hilfe der Seite 64 beschriebenen Apparatur in 0,030 cm³ große Blasen zerteilt und dieselben in Wasser verschieden hoch aufsteigen gelassen. Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Absorptionsgrad ist sehr befriedigend, womit auch der Mechanismus der blasenförmigen Absorption von Inertgasmischungen, wie er in vorstehenden Ausführungen erläutert wurde, bestätigt wird.

VI. Vergleich der untersuchten Absorptionsmittel

Es wurde zunächst für die verschiedenen untersuchten Absorptionsmittel die Absorptionsgeschwindigkeit gemäß Tabelle Nr. 21 berechnet. Die ermittelten Absorptionsgeschwindigkeiten wollen nur die Größenordnung wiedergeben und erheben keinen Anspruch auf zu große Genauigkeit.

Die Wirksamkeit der verschiedenen untersuchten Absorptionsmittel kann am besten an Hand der Kolonnenhöhe ermittelt werden, die notwendig ist, um einen bestimmten Absorptionsgrad zu erreichen. In allgemeiner Form läuft diese Aufgabe auf eine Ermittlung der Beziehung zwischen Kolonnenhöhe und Absorptionsgeschwindigkeit bei einem bestimmten Absorptionsgrad hinaus. Um diese Beziehung abzuleiten, wurde vorausgesetzt, daß die Blase unabhängig von der augenblicklichen Größe mit konstanter Geschwindigkeit aufsteigt und mit konstanter Geschwindigkeit absorbiert wird. Auf diese Weise ergab sich eine höchst einfache Gleichung von folgender Form:

$$H = a/K \quad (14)$$

worin a eine Konstante bedeutet, die von der Anfangsblasengröße,

Tabelle 21
*Absorptionsgeschwindigkeit von reinem Kohlendioxyd
in verschiedenen Absorptionsmitteln*

Absorptionsmittel	M ₀ cm ³	v cm/sec	H cm	W cm ³	K cm ³ /sec.cm ²
H ₂ O	0,0266	27	—	—	0,032
0,76 n Na ₂ CO ₃	0,0266	26	15,4	0,0054	0,022
1,51 n „	0,0266	25	15,4	0,0034	0,013
1,0 n K ₂ CO ₃	0,0266	26	15,4	0,0060	0,025
2,0 n „	0,0266	25	15,4	0,0052	0,021
3,0 n „	0,0266	24	15,4	0,0046	0,018
5 % Triäthanolamin	0,0252	21	15,4	0,0070	0,026
10 % „	0,0241	20	15,4	0,0094	0,035
30 % „	0,0192	20	15,4	0,0105	0,050
0,25 n NaOH	0,0275	27	7,2	0,0056	0,052
0,25 n NaOOC · CH ₂ NH ₂	0,0275	27	7,2	0,0061	0,056

der Blasengeschwindigkeit und dem gewählten Absorptionsgrad abhängt. Gleichung (14) kann direkt aus Gleichung (7) abgeleitet werden. Sie ist für einen Absorptionsgrad von 40 und 80 % unter Annahme eines Anfangsblasenvolumens von 0,025 cm³ und einer Blasengeschwindigkeit von 25 cm/sec in Figur Nr. 30 dargestellt. Diese Werte wurden gewählt, weil sie von derselben Größenordnung sind wie diejenigen der Tabelle Nr. 21. Die mit Gleichung (14) ermittelte Kolonnenhöhe ist von der tatsächlichen Kolonnenhöhe nicht sehr verschieden, da der Absorptionsgrad ebenfalls nicht sehr verschieden ausfällt, wenn man einmal die Änderung der Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit mit dem augenblicklichen Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit mit dem augenblicklichen Blasen- und Absorptionsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt und das andere Mal berücksichtigt (vgl. Seite 60). Dank ihrer einfachen Form ist aber Gleichung (14) außerordentlich geeignet, sich ein Bild von der Wirksamkeit der Blasenabsorption in den verschiedenen Absorptionsmitteln zu machen. Es wurden in die Figur Nr. 30 ebenfalls die Bereiche der Absorptionsgeschwindigkeiten eingezeichnet, innerhalb denen die verschiedenen untersuchten Absorptionsmittel liegen.

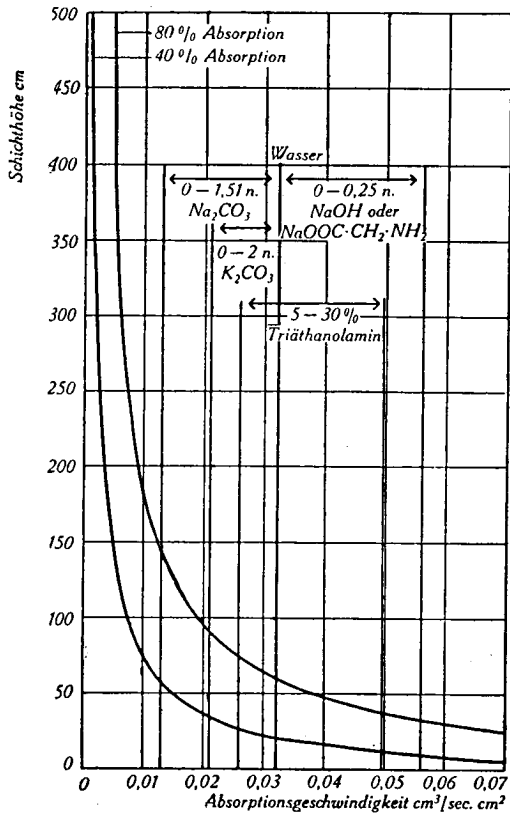


Fig. 30

Kolonnenhöhe als Funktion der Absorptionsgeschwindigkeit

Allgemein ergibt sich zunächst aus der Figur Nr. 30, daß die Kolonnenhöhe für hohe und mittlere Absorptionsgeschwindigkeiten nur wenig verändert, daß aber bei kleinen Absorptionsgeschwindigkeiten die Kolonnenhöhe außerordentlich zunimmt. Bei Inertgasmischungen mit geringem Gehalt an absorbierbarem Gas ist die Absorptionsgeschwindigkeit klein. Entsprechend muß, um einen bestimmten Absorptionsgrad zu erreichen, eine sehr hohe Kolonne gewählt werden, ein Ergebnis, das schon früher gefunden wurde.

Im besonderen ergibt sich eine klare Überlegenheit der Triäthanolamin- und Natriumglykokollatlösungen über die Alkalicarbonatlösungen bei der Blasenabsorption. Auch ist leicht ersichtlich, wie eine Erhöhung der Konzentration der Carbonatlösungen die

Wirksamkeit der Blasenabsorption erheblich vermindert. Bei Anwendung dieser Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, daß es sich hier um praktisch gasfreie Flüssigkeiten handelt. In Carbonatlösungen ist aber, wie die Untersuchungen ergeben haben, die Absorptionsgeschwindigkeit bis zu hohen Bicarbonatumwandlungsgraden konstant. Diese Lösungen werden daher während des ganzen Absorptionsprozesses immer gleich wirksam sein. In Triäthanolaminlösungen muß dagegen die Wirksamkeit abnehmen. Ihre hohe Absorptionskraft ist durch den Umstand bedingt, daß Reaktionsvorgänge auch an der eigentlichen Blasenabsorption teilnehmen. In dem Maße, wie das Triäthanolamin durch das aufgenommene Kohlendioxyd neutralisiert wird, muß der Reaktionsanteil an der Blasenabsorption abnehmen und die Absorptionsfähigkeit daher absinken.

Zusammenfassung

Es wurde die Absorption von an Einzeldüsen erzeugten, Kohlendioxyd enthaltenden und frei in der Flüssigkeit aufsteigenden Gasblasen gemessen. Hierbei wurde unterschieden zwischen der Absorption bei der Bildung der Blase, bei ihrem Aufsteigen und bei ihrem Übergange an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule.

Für die Güte der Absorption einer einzelnen Blase wurden als bestimmend gefunden: Die Blasengröße, die Höhe der Absorptionsschicht, die Lösungs- und Reaktionsgeschwindigkeit des zu absorbierenden Gases im Absorptionsmittel und der Inertgasgehalt.

Der eigentliche, nur durch die Absorption beim Aufsteigen der Blase verursachte Absorptionsgrad ist umso besser, je kleiner die Blasen sind; doch ist er nicht etwa proportional zur Zunahme der spezifischen Oberfläche der kleinen Blasen. Die Wirkung der letzteren wird durch die Zunahme der Steiggeschwindigkeit der kleinen Blasen und durch den eigentümlichen Verlauf der pro Oberflächen- und Zeiteinheit absorbierten Gasmenge so paralyisiert, daß erst bei sehr kleinen, mit feinen Filtern erzeugten Blasen eine wesentliche Absorptionsgradverbesserung erreicht wird.

Je höher die Kolonne ist, desto besser ist der Absorptionsgrad. Anfänglich ist die Zunahme praktisch linear, bleibt dann aber immer mehr hinter der Proportionalität zurück, um asymptotisch dem Grenzwert völliger Absorption zuzustreben.

Eine Blase wird unter sonst gleichen Bedingungen in Wasser rascher als in Alkalicarbonatlösungen, dagegen in Triäthanolamin-, Natriumhydroxyd- und Natriumglykokollatlösungen wieder rascher als in Wasser absorbiert. In den Carbonatlösungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, als daß sie wie in den übrigen genannten Absorptionsmitteln die durch das gelöste Salz verursachte Einbuße an physikalischer Lösungsgeschwindigkeit kompensieren könnte.

Durch einen Gehalt an Inertgas wird der Absorptionsgrad herabgesetzt, jedoch bei größeren Blasen verhältnismäßig stärker

als bei kleineren. Dadurch kommt bei Inertgasmischungen der Blasengröße für die Güte der Absorption größere Bedeutung zu.

Wird die Absorption von frei sich bildenden, aufsteigenden und an der Oberfläche des Absorptionsmittels frei platzenden Blasen als Ganzes betrachtet, so dominiert bei kleinen Flüssigkeitssäulen und geringer Blasenfrequenz die Blasenübergangsabsorption. Dies rührt von der relativ großen Steiggeschwindigkeit der Blasen her. Je höher aber die Flüssigkeitssäule oder je größer die Blasenfrequenz oder je geringer die Reaktionsgeschwindigkeit ist, desto mehr tritt dieser Anteil zurück und desto mehr nähert sich der totale Absorptionsgrad dem eigentlichen, reinen und durch die genannten Faktoren bestimmten Blasenabsorptionsgrad.

Literaturverzeichnis

- ^{*)} *Tobler*, Dissertation E.T.H. Zürich, 1933.
- ^{**)} *Sherwood*, Absorption and Extraction, McGraw-Hill Book, New York and London (1937).
- ¹⁾ *Noyes und Whitney*, Z. physikal. Ch. **23**, 689 (1897).
- ²⁾ *Nernst*, Z. physikal. Ch. **47**, 52 (1904).
- ³⁾ *Lewis und Whitman*, Ind. Engng. Chem. **16**, 1215 (1924).
- ⁴⁾ *Whitman und Keats*, Ind. Engng. Chem. **14**, 186 (1922).
- ⁵⁾ *Hanks und McAdams*, Ind. Engng. Chem. **21**, 1034 (1929).
- ⁶⁾ *Davis und Crandall*, J. Am. Chem. Soc. **52**, 3757, 3769 (1930).
- ⁷⁾ *Pusch*, Z. El. Ch. **22**, 206 (1916).
- ⁸⁾ *Wilke*, Z. anorg. Ch. **119**, 365 (1921).
- ⁹⁾ *Thiel*, Z. anorg. Ch. **121**, 211 (1922).
- ¹⁰⁾ *Faurholt*, J. chim. phys. **21**, 400 (1924).
- ¹¹⁾ *Saal*, R. **47**, 264 (1928).
- ¹²⁾ *Higbie*, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **31**, 365 (1935).
- ¹³⁾ *Meyer*, Z. El. Ch. **15**, 249 (1909).
- ¹⁴⁾ *Roth*, Z. El. Ch. **15**, 328 (1909).
- ¹⁵⁾ *Carlson*, J. chim. phys. **9**, 228 (1911).
- ¹⁶⁾ *Adenay und Becker*, Phil. Mag. **38**, 317 (1919); **39**, 385 (1920).
- ¹⁷⁾ *Haslam, Hershey und Keen*, Ind. Engng. Chem. **16**, 1224 (1924).
- ¹⁸⁾ *Cantelo, Simmons, Giles und Brill*, Ind. Engng. Chem. **19**, 989 (1927).
- ¹⁹⁾ *Bohr*, Ann. Physik **68**, 500 (1899).
- ²⁰⁾ *Davis*, Ind. Engng. Chem. **25**, 1023 (1933).
- ²¹⁾ *Hutchinson, Sherwood*, Ind. Engng. Chem. **29**, 836 (1937).
- ²²⁾ *Blair, Wheeler und Reilly*, J. Soc. Chem. Ind. **42**, 235 T (1923).
- ²³⁾ *Simmons und Osborne*, Ind. Engng. Chem. **26**, 529 (1934).
- ²⁴⁾ *Drane*, J. Soc. Chem. Ind. **43**, 329 T (1924).
- ²⁵⁾ *Payne und Dodge*, Ind. Engng. Chem. **24**, 630 (1932).
- ²⁶⁾ *Schabalin*, C. **41**, II 303 (1941).
- ²⁷⁾ *Dwyer und Dodge*, Ind. Engng. Chem. **33**, 485 (1941).
- ²⁸⁾ *Schwab und Berninger*, Z. physikal. Ch. **138**, 55 (1928).
- ²⁹⁾ *Whitman und Davis*, Ind. Engng. Chem. **16**, 1233 (1924).
- ³⁰⁾ *Whitman, Long und Wang*, Ind. Engng. Chem. **18**, 363 (1926).
- ³¹⁾ *Farmer*, Dissertation E.T.H. Zürich, 1935.
- ³²⁾ *Hatta und Baba*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **38**, 546 B (1935).
- ³³⁾ *Schabalin*, C. **41**, I 1256 (1941).
- ³⁴⁾ *Becker*, Ind. Engng. Chem. **16**, 1220 (1924).
- ³⁵⁾ *Weber und Nilsson*, Ind. Engng. Chem. **18**, 1070 (1926).
- ³⁶⁾ *Hatta*, Techn. Repts. Tōhoku Imp. Univ. **3**, 1 (1928).
- ³⁷⁾ *Jenny*, Thesis in chem. Engng. M.I.T. (1936).
- ³⁸⁾ *Hitchcock*, Ind. Engng. Chem. **26**, 1158 (1934), **29**, 302 (1937).
- ³⁹⁾ *Welge*, Ind. Engng. Chem. **32**, 970 (1940).
- ⁴⁰⁾ *Williamson und Mathews*, Ind. Engng. Chem. **16**, 1157 (1924).

- 41) *Hatta*, Techn. Repts. Tôhoku Imp. Univ. **10**, 613, 630 (1932).
- 42) *Sherwood*, Absorption and Extraction, Seite 200 ff.
- 43) *Comstock* und *Dodge*, Ind. Engng. Chem. **29**, 520 (1937).
- 44) *Sieverts* und *Fritsche*, Z. anorg. Ch. **133**, 17 (1924).
- 45) *Harte* und *Baker*, Ind. Engng. Chem. **25**, 1128 (1933).
- 46) *Hitchcock* und *Cadot*, Ind. Engng. Chem. **27**, 728 (1935).
- 47) *Peterhans*, Dissertation E.T.H. Zürich, 1943.
- 48) *Luchsinger*, Koll. Z. **81**, 180 (1937).
- 49) *Bryn*, Forschung **4**, 27 (1934).
- 50) *O'Brien* und *Gosline*, Ind. Engng. Chem. **27**, 1436 (1935).
- 51) *Oyama* und *Iwase*, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **35**, 131 (1939).
- 52) *Höfer*, Verein deutsch. Ing. **57**, 1174 (1913).
- 53) *Miyagi*, Techn. Repts. Tôhoku Imp. Univ. **4**, 1 (1924).
- 54) *Bond*, Phil. Mag. **4**, 889 (1927).
- 55) *Newton*, Phil. Mag. **5**, 794 (1928).
- 56) *Pickert*, Forschung **3**, 308 (1932).
- 57) *Rudolf*, Koll. Z. **60**, 308 (1932).
- 58) *Remy* und *Seemann*, Koll. Z. **72**, 279 (1935).
- 59) *Ledig* und *Weaver*, J. Am. Chem. Soc. **46**, 650 (1924); Ind. Engng. Chem. **16**, 1231 (1924).
- 60) *Whitman* und *Davis*, Ind. Engng. Chem. **18**, 264 (1926).
- 61) *Mitsukuri*, Sci. Repts. Tôhoku Imp. Univ. **18**, 245 (1928).
- 62) *Mache*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIa, **138**, 529 (1929).
- 63) *Miyamoto* und *Kaya*, Bull. chem. Soc. Japan **5**, 123, 321 (1930).
- 64) *Miyamoto* und *Kaya* und *Nakata*, Bull. chem. Soc. Japan **5**, 229 (1930).
- 65) *Hatta* und *Baba*, Techn. Repts. Tôhoku Imp. Univ. **11**, 365 (1935).
- 66) *Remy* und *Seemann*, Koll. Z. **72**, 3, 279 (1935).
- 67) *Schabalin*, *Krylow* und *Oborin*, C. **39**, II 2201 (1939).
- 68) *Geffcken*, Z. physikal. Ch. **49**, 257 (1904).
- 69) *Setschenow*, Z. physikal. Ch. **4**, 117 (1889).
- 70) *Sieverts* und *Fritsche*, Z. anorg. Ch. **133**, 7 (1924).
- 71) *Sherwood*, Absorption and Extraction. Mc Graw-Hill Book London, New York, 1937, Gleichung (13).
- 72) *Gröber*, Die Grundgesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges (Springer 1921).

Lebenslauf

Ich wurde am 15. November 1919 in Großwangen (Luzern) geboren und besuchte daselbst die Primarschule. Im Herbst 1931 trat ich in das Gymnasium der kantonalen Lehranstalt in Sarnen ein und bestand im Sommer 1939 die Maturitätsprüfung. Noch im gleichen Jahr nahm ich das Studium an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich auf und erhielt im Frühjahr 1943 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Im Anschluß daran führte ich bei Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit aus, wobei ich außerdem während eines Semesters als Assistent tätig war.

Zürich, November 1945.