

Panu Docentowi dr Wiesławowi Kaweckiemu
składam w tym miejscu serdeczne podzię-
kowanie za podjęcie opieki nad tą pracą
po odejściu jej inicjatora prof.dr Sta-
nisława Bretsznajdera, za pomoc w jej
wykonaniu i uwagi krytyczne.

Mgr inż. TADEUSZ BRONIKOWSKI

USUWANIE DWUTLENKU SIARKI Z ROZCIENIONYCH
GAZÓW PRZEMYSŁOWYCH Z RÓWNOCZESNYM WYTWARZANIEM
KWASU SIARKOWEGO METODĄ KATALIZY ROZTWOROWEJ

17-21-7

11-6-261

Praca doktorska wykonana w Zakładzie Fizyko-
chemicznych Podstaw Technologii Instytutu
Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

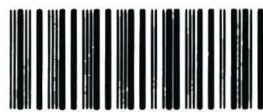
Promotorzy: prof.dr Stanisław Bretsznajder

doc. dr Wiesław Kawecki

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.91/72

Warszawa 1971



80000000080091



S P I S T R E S C I

	s.
1. Wstęp	3
2. Koncepcja technologiczna procesu absorpcji dwutlenku siarki z wytworzeniem kwasu siarkowego	5
3. Sposób kontaktowania faz w procesie technologicznym	7
4. Podstawowe własności hydrodynamiczne układu z pianą dynamiczną	8
5. Podstawowe zależności dla absorpcji z reakcją chemiczną	13
6. Cechy szczególne procesu absorpcji z reakcją katalityczną	29
7. Mechanizm homogenicznej reakcji utleniania dwutlenku siarki tlenem wobec soli żelaza	35
8. Doświadczenia rozpoznawcze	40
9. Doświadczenia wielkolaboratoryjne	43
A. Założenia do budowy aparatury doświadczalnej	43
B. Opis aparatury	45
C. Surowce używane w doświadczeniach wielkolaboratoryjnych	52
D. Wykonywanie doświadczeń	54
E. Obliczenia wyników doświadczenia	58
F. Wielkości mierzone i błędy pomiaru	61
10. Interpretacja wyników doświadczeń wielkolaboratoryjnych	65
11. Błędy określenia wielkości złożonych, służących do sporządzania korelacji wyników doświadczalnych	75
12. Wnioski z doświadczeń wielkolaboratoryjnych	91
13. Doświadczenia ćwierćtechniczne	93
A. Opis aparatury	93
B. Surowce używane w doświadczeniach ćwierćtechnicznych	95

C.	Wielkości mierzone i błędy pomiaru	96
D.	Wykonywanie doświadczeń	97
E.	Obliczenia i interpretacja wyników	98
F.	Błędy obliczania wyników	109
14.	Wnioski ogólne	112
15.	Literatura	114
16.	Spis rysunków	117
17.	Oznaczenia	118

1. W S T Ę P

Zagadnienie wyzyskania gazów, zawierających rozcieńczony dwutlenek siarki i będących najczęściej produktami ubocznymi procesów przemysłowych, mimo blisko stuletniej historii pozostaje nadal otwarte. Próby prowadzono w wielu kierunkach, z których jako najważniejsze należy wymienić adsorpcję SO_2 na rozdrobnionym ciele stałym, utlenienie SO_2 do SO_3 w fazie gazowej i absorpcję SO_2 w roztworach z reakcją chemiczną lub bez niej. Do tej ostatniej grupy należą metody, w których zaabsorbowany dwutlenek siarki jest utleniany z wytworzeniem kwasu siarkowego. W wyniku dotychczasowych prac znaleziono pewną liczbę substancji katalizujących utlenianie dwutlenku siarki w roztworze, nie stworzono dotąd jednak technologii dojrzałej do praktycznego zastosowania. Należy to przypisać zarówno niedostatecznej dotąd znajomości mechanizmu procesu, jak i złożoności składu stosowanych surowców, wpływających silnie na przebieg katalitycznego utleniania. Przegląd literatury, obejmującej prace poświęcone katalitycznemu utlenianiu SO_2 w roztworze lub tematycznie związanych liczy około 90 pozycji [1][2]

Z upływem czasu brak technologii pozwalającej na usuwanie SO_2 z gazów staje się coraz bardziej palący. Składa się na to zarówno potrzeba odzyskania traconego z rozcieńczonymi gazami surowca, jak i potrzeba sanitarnej

ochrony atmosfery. Podstawowym źródłem rozcieńczonego dwutlenku siarki, usuwanego do atmosfery, jest obecnie energetyka zużywająca gorsze gatunki węgla kamiennego i węgiel brunatny, o znacznej zawartości siarki. Powoduje to konieczność usunięcia z gazów SO_2 o stężeniu rzędu 0,3% objętościowych, przy równocześnie znacznych przepływach spalin. Podjęto próbę opracowania technologii, pozwalającej wykorzystywać SO_2 z gazów spalinowych np. siłowni cieplnych do produkcji kwasu siarkowego. Z uwagi na bardzo niskie stężenie dwutlenku siarki w gazach pochodzących ze spalania paliw energetycznych, warunkiem użyteczności tej technologii jest niskie zużycie energii i możliwość uzyskania produktu mającego wartość handlową. Trudnością podstawową stanowi opracowanie procesu absorpcji z reakcją chemiczną. Znalezienie danych kinetycznych tego procesu stanowi cel niniejszej pracy.

2. KONCEPCJA TECHNOLOGICZNA PROCESU ABSORPCJI SO_2
Z WYTWORZENIEM H_2SO_4

W opracowaniu koncepcji technologicznej procesu przyjęto następujące główne założenia.

- A. Skład spalin: 0,3% SO_2 ; 2 - 5% O_2 ; reszta CO_2 , N_2 , H_2O
- B. Temperatura spalin $> 130^\circ$
- C. Zapylenie spalin rzędu 0,1 - 0,2g/ Nm^3
- D. Absorpcja prowadzona będzie w sposób wielostopniowy
- E. Produkt absorpcji opuszczający absorber będzie w całości zatężony do osiągnięcia stężenia pozwalającego na transport i typowe zastosowania.

Przyjęto ponadto, że spaliny i roztwór katalizatora zawierający produkt utleniania SO_2 będą kontaktowane w absorberze w przeciwprądzie materiałowym, oraz że gorące spaliny będą stosowane do bezprzeponowego zatężania produktu absorpcji z reakcją chemiczną. Zużycie ciepła w procesie zatężania roztworu, zawierającego katalizator i wytworzony kwas siarkowy, spowoduje obniżenie temperatury gazów. Odparowanie wody wywoła nasycenie gazów parą wodną. Wobec tego gazy wprowadzone do absorbera będą nasycone parą wodną w temperaturze, dającej się wyliczyć z bilansu materiałowego i cieplnego absorbera i urządzenia zatężającego.

Z powyższych założeń wynikły warunki pracy absorbera. Wielostopniowy absorber powinien być zasilany gazami nasyco-

-nymi parą wodną względem roztworu obecnego w urządzeniu zateżającym, przyczym kolejnym stopniom absorbera powinno odpowiadać coraz niższe stężenie SO_2 . Stężenie O_2 powinno być także coraz niższe, lub zależne od ewentualnie doprowadzonego do odpowiedniego stopnia absorbera strumienia powietrza.

Wybór stężenia katalizatora i przypuszczalnego zakresu temperatury absorpcji z reakcją chemiczną oparto na danych literaturowych [1]. W pracy tej proces katalitycznego utleniania SO_2 prowadzony był w aparacie wzorowanym na aparacie Keyesa [3], z osobnym wprowadzeniem gazów niosących SO_2 i powietrza. Zakres stężenia wejściowego SO_2 był równy 0,75 - 2,5%, temperatura absorpcji do 90° , osiągnęte stężenie H_2SO_4 rzędu 270g/l, osiągnęta szybkość procesu około 30 - 40g H_2SO_4 /l roztworu, godzinę. Praca nie zawiera uogólnienia wyników, toteż wnioski pracy oparte na materiale doświadczalnym nie wystarczają dla przewidzenia, czy temperatura i stężenie katalizatora będą właściwe dla reaktora o niskim stopniu przemiany, pozwalającego znaleźć dane kinetyczne procesu. Przyjęto zatem prowizorycznie, że stężenie katalizatora powinno być nie mniejsze, niż 1% wagowy, w przeliczeniu na FeSO_4 .

3. SPOSOB KONTAKTOWANIA FAZ W PROCESIE TECHNOLOGICZNYM

Dotychczasowe prace mające na celu przemysłowe zastosowanie absorpcji rozcieńczonego SO_2 z reakcją katalitycznego utleniania prowadzono używając różnego typu absorberów między innymi kolumn zraszanych z wypełnieniem, reaktorów z mieszadłami i reaktorów borbotażowych [1,3,4,5]. Najlepsze wyniki osiągnięto z tymi ostatnimi. Stosowana w reaktorach borbotażowych szybkość liniowa / pozorna / przepływu gazów 0,01 - 0,15 m/sek [1]* jest zbyt niska dla celów wykorzystania SO_2 zawartego w gazach spalinowych, gdyż niezbędna w przemysłowym zastosowaniu znaczna powierzchnia przekroju reaktorów czyniłaby aparaturę zbyt wielką i kosztowną. W poszukiwaniu dostatecznie intensywnego sposobu zetknięcia fazy gazowej z ciekłą zwrócono szczególną uwagę na sposób pianowy, z zastosowaniem piany dynamicznej. Piana dynamiczna powstaje przy szybkości liniowej przepływu gazu przez warstwę cieczy w reaktorze w zakresie 0,4 - 4,5 m/sek, przy czym wytwarzana jest stosunkowo duża powierzchnia zetknięcia fazy gazowej i ciekłej kosztem umiarkowanego zużycia energii. Pozwala to użyć aparatury o niewielkich rozmiarach, a więc mniej kosztownej. Potwierdzenie prawidłowości takiego sposobu kontaktowania faz dla omawianego przypadku absorpcji z reakcją chemiczną, jak i wskazówki dla wyboru właściwych parametrów pracy poszczególnych stopni reaktora wymagają znalezienia danych kinetycznych procesu.

* Błędnie podane miano, str.45

4. PODSTAWOWE WŁASNOŚCI HYDRODYNAMICZNE UKŁADU Z PIANA DYNAMICZNA.

W aparacie, w którym faza gazowa styka się z ciekłą w wyniku wprowadzenia gazu do warstwy cieczy od dołu, na przykład przez otwory dna sitowego, można wyróżnić strefy o różnej hydrodynamicie. Wielkość tych stref i charakter zachodzących w nich zjawisk zależą głównie od geometrii dna sitowego, geometrii aparatu, własności gazu i cieczy oraz szybkości liniowej przepływu gazu i cieczy. Wyróżnić należy strefy: powstawania pęcherzyków gazu, przejścia pęcherzyków gazu przez warstwę cieczy i rozpadu pęcherzyków na górnej powierzchni warstwy cieczy. Rozmiar strefy powstawania i rozpadu pęcherzyków nie ulega większej zmianie ze zmianą całkowitej wysokości warstwy cieczy, i dla dużej wysokości warstwy cieczy wpływ zjawisk zachodzących w tych strefach na całokształt zjawisk hydrodynamicznych w aparacie pianowym jest do zanedbania. Wizualny obraz zjawisk hydrodynamicznych w zależności od wysokości pierwotnej warstwy cieczy i wielkości pozornej szybkości liniowej gazu można przedstawić na wykresie [6, 7, 8], na którym można wyróżnić obszary: bryzgów, piany statycznej, piany dynamicznej stabilnej oraz oscylującej /szczególnie interesujący jest, z uwagi na dużą stałość warunków hydrodynamicznych w czasie, obszar piany dynamicznej stabilnej/. Opis taki wystarcza gdy jego

przedmiotem jest pojedyncza półka pianowa, lecz komplikuje się jeśli aparat składa się z licznych półek wzajemnie współzależnych / np: w wyniku zasilania półki niższej cieczą wypływającą z otworków półki wyższej /. Zmiana niektórych parametrów np: układu gaz - ciecz, może spowodować przesunięcie się wymienionych obszarów pracy, lub zanik niektórych z nich. [8]. Oznacza to, że dla danego aparatu i układu osiągnięcie np: obszaru piany dynamicznej może być niemożliwe lub utrudnione.

Dodatkowy wpływ na charakter zjawisk hydrodynamicznych, poprzez zmianę własności cieczy, mają obecne w układzie substancje powierzchniowo czynne. Termin " substancje powierzchniowo czynne " należy tutaj rozumieć szeroko, rozciągając go na zawiesiny obecne w cieczy, aerozole niesione przez gaz i wychwytywane przez ciecz, substancje powstałe w wyniku przemian chemicznych towarzyszących absorpcji składnika fazy gazowej w cieczy, a nawet obecne w cieczy sole. Wpływ oznacza tu zwiększenie lub zmniejszenie trwałości piany dynamicznej, zmianę jej struktury [7,8,9,10] i występuje silniej dla większej burzliwości [7] Obserwuje się dla niektórych substancji, szczególnie w dużych stężeniach wywołujących zjawisko tzw. " miękkiego lodu " [7] zmniejszenie współczynnika przenikania masy po stronie cieczy, k_L . Wpływ na zjawiska hydrodynamiczne wywiera także tzw. " efekt Maragnoni ", szczególnie w układach z reakcją chemiczną biegnącą na granicy faz [11] .

Znaczne zwiększenie trwałości piany dynamicznej może spowodować powstanie nad nią warstwy piany statycznej, której destrukty są unoszone przez gaz, co prowadzi do utraty roztworu. Powstanie piany statycznej sprzyja także segregacji fazy stałej obecnej w postaci zawiesiny lub koloidu w fazie ciekłej /flotacja selektywna/ [9]. W przypadku, gdy faza stała jest substratem lub katalizatorem reakcji biegnącej w fazie ciekłej, prowadzi to do nierównomiernego rozkładu szybkości reakcji chemicznej i zniekształca pomiar tej szybkości.

Zmiany hydrodynamiki układu zachodzić mogą również wskutek zmian geometrii aparatu np: dna sitowego, wywołanych niekiedy przez korozję lub odkładanie osadu.

W nieobecności wymienionych czynników zakłócających, a więc dla stosunkowo prostego układu, znane są z literatury wartości liczbowe współczynników wnikania masy po stronie gazu i cieczy k_G i k_L lub iloczyny tych współczynników i powierzchni właściwej zetknięcia faz $k_G a$ i $k_L a$. Dla półki bezprzelewowej, otworkowej, znaleziono [12] empirycznie, posiłkując się układami $SO_2 - 2N NaOH$, $Cl_2 - 2N NaOH$ i $CO_2 -$ roztwór buforowy /węglanowy/, następujące zależności:

$$k_G a = 2,61 \times 10^{-4} F^{-1,75} L^{0,6} U^{1,2} \quad [g \text{ mole/cm}^2 \text{ atm} \cdot \text{sek}] \quad (1),$$

$$k_L a = 4,2 \times 10^{-2} F^{-2,2} L^{0,6} U^{1,2} \quad [1/\text{sek}] \quad (2)$$

gdzie F - powierzchnia sumy otworków odniesiona do powierzchni całkowitej półki [%]

U - pozorna prędkość liniowa gazu [m/sek]

L - pozorny przepływ masowy cieczy [kg/m², h]

Przyczyn w eksperymentach stanowiących podstawę korelacji wartość F zawarta była pomiędzy 14,5 i 29,6%. Analogicznie zależności dla półki szczelinowej były równe:

$$k_G a = 3,4 \times 10^{-6} L^{0,4} U^{0,8} \quad [\text{g mole/cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{sek}] \quad (3),$$

$$k_L a = 3,8 \times 10^{-4} L^{0,4} U^{0,8} \quad [1/\text{sek}] \quad (4)$$

gdzie wartość $F = 2,32\%$.

Szczegółowe wartości $k_L a$, a i U , podane przez różnych autorów są zgodne conajmniej w granicach rzędu wielkości:

Autor	$k_L a$ [1/sek]	a [cm ² /cm ³]	U [m / sek]
[13]	$1,65 \times 10^{-1}$	2,4	0,86
[6]		2,3	
[10]	$4,66 \times 10^{-1}$	1,97-2,28	0,6
[12]	$8,00 \times 10^{-2}$	2,00-2,5	0,5 - 3
		4,2	0,6
[14]		3,5 - 6	0,3 - 1,9

Należy spodziewać się, że znaczniejsze różnice hydrodynamiczne, wynikające z wystąpienia wymienionych wcześniej zakłóceń, mogą zmienić rzeczywistą wartość współczynników wnikania masy w stosunku do oszacowanej z cytowanych, lub innych wzorów empirycznych o conajmniej rząd wielkości [12]. Dlatego też, podejmując pracę z rzeczywistym, dość złożonym układem, w którym biegnie reakcja chemiczna, można liczyć się ze znalezieniem współczynników wnikania masy i obszaru zadawalająco stabilnej pracy aparatu pianowego odległych od wynikających z danych literaturowych. Szcze-

-gólnie dotyczy to wykroczenia poza zwykle stosowaną wysokość pierwotnej warstwy ciecży na półce pianowej.

5. PODSTAWOWE ZALEŻNOSCI DLA ABSORPCJI Z REAKCJA
CHEMICZNA.

W najbardziej ogólnym przypadku absorpcji z reakcją chemiczną układ składa się z fazy gazowej, zawierającej substraty reakcji chemicznej i gazy dla procesu chemicznego obojętne, i fazy ciekłej graniczącej z fazą gazową. Reakcja chemiczna biegnie w fazie ciekłej, przy czym substraty obecne w fazie gazowej są absorbowane poprzez powierzchnię graniczną i reagują między sobą lub substratem obecnym w fazie ciekłej, wobec katalizatora lub w jego nieobecności. Produkty reakcji mogą być lotne lub nielotne, reakcja odwracalna lub nieodwracalna.

Substraty dyfundują z rdzenia fazy gazowej do powierzchni granicznej, ulegają absorpcji, a następnie reakcji chemicznej.

W omawianym przypadku absorpcji SO_2 i O_2 w roztworze H_2SO_4 zawierającym związki żelaza reakcję chemiczną można traktować jako nieodwracalną, a produkt reakcji praktycznie pozostaje w fazie ciekłej, co pozwala na pewne uproszczenie analizy rozpatrywanego układu.

Opis zjawisk związanych z fazą gazową oraz opis stężeń substratów w rdzeniu fazy gazowej i na jej granicy stanowi osobne zagadnienie, nie rozpatrywane tu szerzej i mniej złożone, niż opis absorpcji i reakcji chemicznej.

Model matematyczny ruchu masy dla dyfuzji z reakcją chemiczną podany został przez Van Krevelena i Hoftyzera [15]. Jest on oparty o konwencjonalny model hydrodynamiczny powierzchni międzyfazowej Whitmana. Przyjęto w nim założenie, że powierzchnia jest płaska a proces izotermiczny. Założenie, że powierzchnia jest płaska jest praktycznie spełnione w każdym przypadku absorpcji z reakcją chemiczną, gdyż promień krzywizny cieczy praktycznie w każdym przypadku jest znacznie większy niż 10^{-3} cm [16]. Przyjęto przebieg reakcji zgodnie z równaniem

$A + z B \rightarrow \text{produkty}$ (5) gdzie A - składnik fazy gazowej absorbowany w cieczy, B - składnik cieczy, nielotny i reagujący z A, a produkty reakcji są nielotne. (Rys.1). Szybkość reakcji można opisać jako równą $\frac{dC_A}{dt} = -kC_A C_B$ (6),

gdzie C_A - stężenie substratu A, C_B - stężenie substratu B w fazie ciekłej, k - stała szybkości reakcji drugiego rzędu.

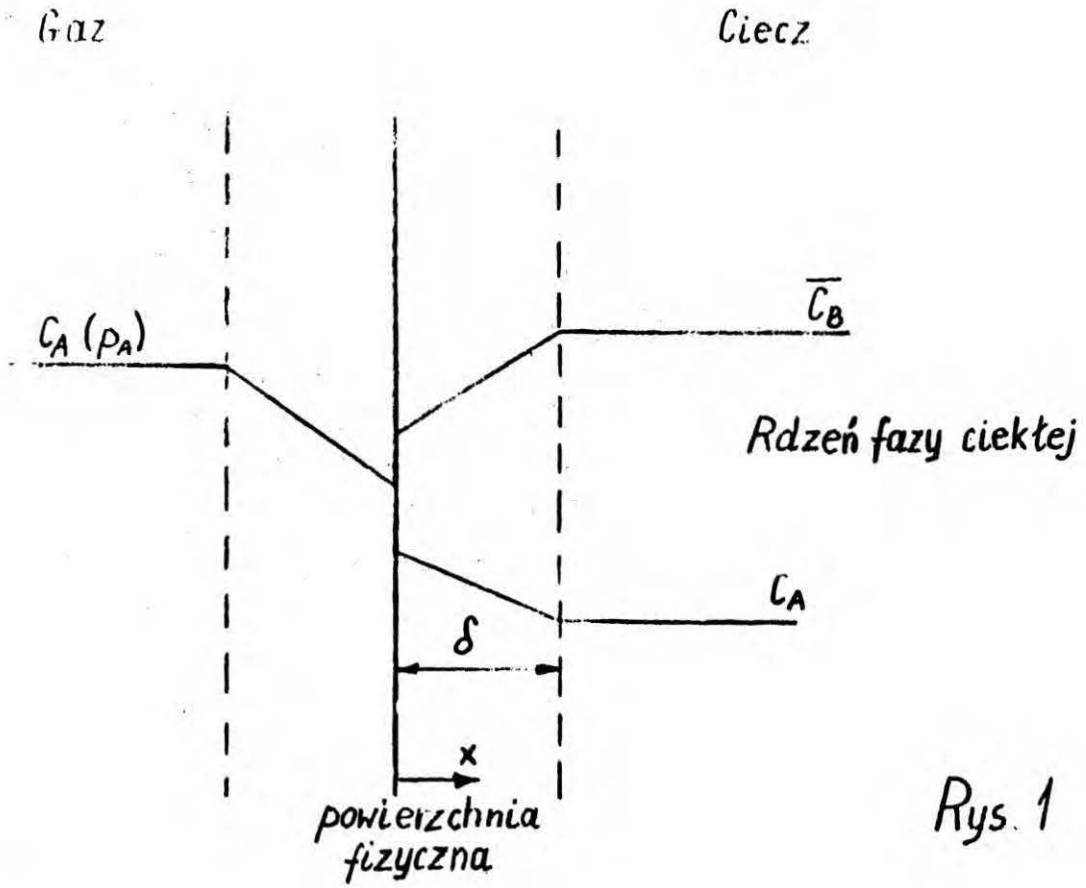
W modelu przyjęto dyfuzję ^{ustaloną} /pominięto konwekcję i akumulację substratów/ pisząc równania bilansowe w postaci:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k C_A C_B \quad (7) \quad ; \quad D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = z k C_A C_B \quad (8) \quad \text{gdzie:}$$

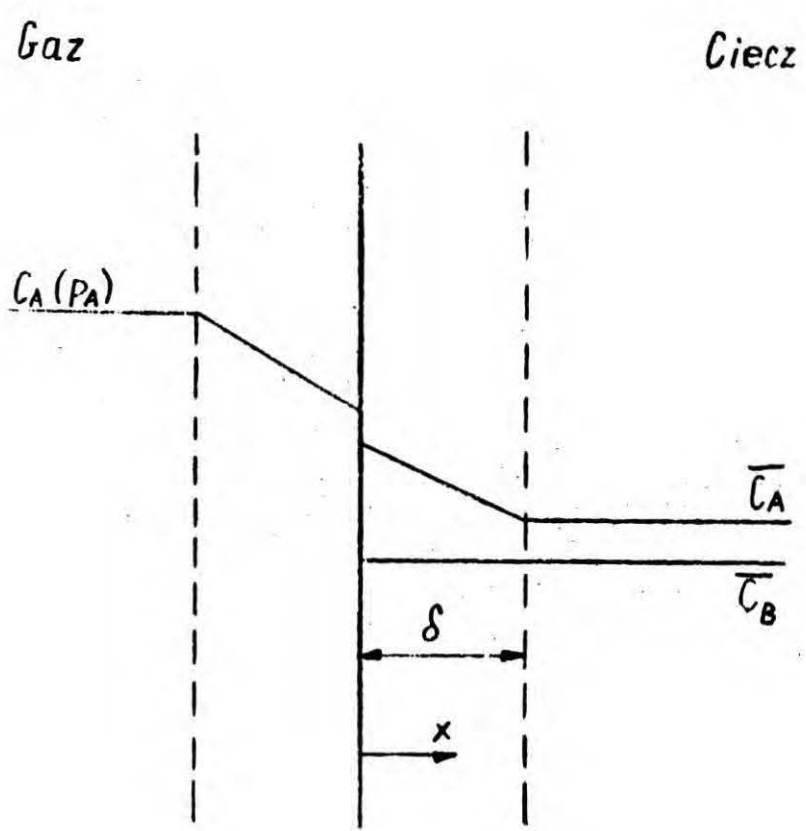
D_A, D_B - dyfuzyjności substratów A i B, x - odległość liczona od powierzchni zetknięcia faz, k - stała szybkości reakcji, podając warunki graniczne dla powierzchni fizycznej /w odróżnieniu od powierzchni reakcji chemicznej/

$$x = 0 \quad C_A = C_{A0} \quad (9)$$

$$x = 0 \quad \frac{dC_B}{dx} = 0 \quad (10) \quad / B \text{ nielotny} /$$



Rys. 1



Rys. 2

i dla głębokości δ /głębokość, na której kończy się warstewka graniczna /

$$x = \delta \quad C_B = \bar{C}_B \quad (11)$$

$$x = \delta \quad C_A = \bar{C}_A \quad (12)$$

gdzie: \bar{C}_A, \bar{C}_B - stężenie substratów A i B w rdzeniu cieczy.

Równanie opisujące dyfuzję w płaszczyźnie $x = \delta$ ma postać

$$- a_m D_A \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=\delta} = k \bar{C}_B C_A \Big|_{x=\delta} / V - a_m / \quad (13)$$

gdzie:

a_m - powierzchnia zetknięcia faz,

V - całkowita objętość cieczy,

δ - grubość warstewki granicznej cieczy.

Nie jest znane ogólne rozwiązanie analityczne równań bilansowych modelu Von Krevelena i Hoftijzera; rozwiązano je dla niektórych przypadków szczególnych.

Rozwiązanie takie, obowiązujące dla liniowej zależności szybkości reakcji od stężenia reagenta, podali Kramers i Westerterp [17]

Przyjęto, że zużycie składnika B w warstewce granicznej znikomo wpływa na C_B w tejże warstewce. Stąd wynika, że $C_B = \bar{C}_B$ i reakcja jest pseudopierwszorzędowa. (Rys. 2).

Rozwiązanie ma postać

rzeczywista szybkość absorpcji z reakcją chemiczną

$$\frac{I \frac{a_m}{V}}{R_m} = \frac{k_L^* C_A^* a_m}{k C_A^* \bar{C}_B V} = \frac{k_L^* a_m}{k \bar{C}_B V} \quad (14) \quad \text{lub}$$

$$\frac{I}{R_m} = \frac{1}{\alpha \psi} \left[\frac{\psi(\alpha-1) + \operatorname{tgh} \psi}{(\alpha-1)\psi \operatorname{tgh} \psi + 1} \right] \quad (15),$$

gdzie: I - szybkość absorpcji reagenta A na jednostkę powierzchni i jednostkę czasu,

R_m - maksymalna szybkość reakcji homogenicznej,

$$\alpha = \frac{v}{a_m \delta} \quad (16),$$

$$\psi = \delta \sqrt{\frac{k \bar{C}_B}{D_A}} \quad (17),$$

C_A^* - równowagowe stężenie substratu A na powierzchni międzyfazowej,

k_L^* - zdefiniowane jest, jak następuje:

$$I = - D_A \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} = k_L^* C_A^* \quad (18)$$

Stosunek współczynnika wnikania masy z reakcją chemiczną do współczynnika wnikania masy dla absorpcji fizycznej jest równy.

$$\frac{k_L^*}{k_L} = \psi \left[\frac{\psi(\alpha-1) + \operatorname{tgh} \psi}{(\alpha-1)\psi \operatorname{tgh} \psi + 1} \right] \quad (19).$$

Rozwiązanie to upraszcza się dla warunków szczególnych.

1. Reakcja pseudo - 1 rzędu

$k \bar{C}_B \gg k_L$, ψ stąd jest duże, $\operatorname{tgh} \psi \rightarrow 1$ oraz

$$\frac{I}{R_m} \frac{a_m}{v} = \frac{1}{\alpha \psi} = \frac{a_m}{v} \sqrt{\frac{D_A}{k \bar{C}_B}} \quad (20) \quad \left(k_L = \frac{D_A}{\delta} \right)$$

$$\text{stąd } \frac{k_L^*}{k_L} = \psi = \frac{\bar{C}_B D_A}{k_L} \quad (21)$$

$$\text{i } k_L^* = \bar{C}_B D_A \quad (22).$$

2. Reakcja pseudo - 1 rzędu, gdy $k \cdot \bar{C}_B \ll k_L$

ψ jest małe, a jeżeli $\psi < 0,3$ to $\text{tgh} \psi = \psi$ oraz

$$\frac{I \frac{a_m}{V}}{R_m} = \frac{1}{\alpha \psi^2 - \psi^2 + 1} \quad (23)$$

$$\text{skąd } \frac{k_L^*}{k_L} = \frac{\alpha \psi^2}{\alpha \psi^2 - \psi^2 + 1} \quad (24).$$

2.1 ψ jest małe, $\alpha \psi^2$ duże i stąd

$$\alpha \psi^2 \gg 1 - \psi^2 \quad \text{i} \quad \frac{I \frac{a_m}{V}}{R_m} \rightarrow \frac{1}{\alpha \psi^2} \quad (25),$$

$$\frac{k_L^*}{k_L} \rightarrow 1 \quad (26)$$

$$\text{skąd } k_L^* \approx k_L \quad (27)$$

/Szybkość procesu określona przez k_L /.

2.2 ψ jest małe, $\alpha \psi^2$ małe, stąd

$$\frac{I}{R_m} \rightarrow 1 \quad (28) \quad \text{i} \quad \frac{k_L^*}{k_L} \rightarrow \alpha \psi^2 \quad (29).$$

Jeżeli ponadto $\alpha \psi^2 \ll 1$. /współczynnik reakcji chemicznej znacznie mniejszy niż współczynnik wnikania masy/, to

$$k_L^* < k_L \quad \text{i} \quad I \frac{a_m}{V} = R_m \quad (30)$$

co oznacza, że reakcja biegnie w całej masie cieczy, nasyconej absorbowanym gazem.

Reaktor, w którym proces przebiega w ten sposób, może być traktowany jako homogeniczny co znaczy, że szybkość procesu nie zależy od powierzchni zetknięcia fazy gazowej z ciekłą i jest proporcjonalna do objętości cieczy.

Zestawienie rozwiązań dla warunków szczególnych wskazuje, że gdy celem doświadczenia jest zmierzenie szybkości reakcji chemicznej, najwygodniejszy jest przypadek 2.2; mierzona wówczas szybkość procesu absorpcji z reakcją chemiczną jest równa szybkości reakcji chemicznej /co należy rozumieć w ten sposób, że praktycznie cała siła napędowa procesu zużyta zostaje na reakcję chemiczną/. By cel ten osiągnąć, trzeba spełnić warunki przyjęte dla przypadku 2.2. Szybkość reakcji, obliczona dla całej siły napędowej powinna być mała w stosunku do szybkości procesów dyfuzyjnych, obliczonych również dla całej siły napędowej procesu; sprzyja temu celowi wybór takiego sposobu zetknięcia faz, przy którym osiąga się możliwie dużą powierzchnię właściwą i możliwie dużą wartość współczynnika wnikania masy po stronie cieczy, k_L . W przedstawionym tutaj ujęciu, stosowanym w inżynierii chemicznej, fikcyjne, obliczone dla całej siły napędowej szybkości reakcji i towarzyszących tej reakcji procesów dyfuzyjnych reprezentują "opory" procesu, czyli podział siły napędowej procesu

pomiędzy dyfuzją i reakcją chemiczną. Należy tu podkreślić, że bezwzględna wartość szybkości procesu nie jest tu istotna; "przez reakcję szybką" rozumie się tutaj reakcję, zużywającą małą część siły napędowej procesu. Wobec przyjętych wcześniej założeń o zerowej akumulacji i konwekcji szybkość reakcji chemicznej i towarzyszących jej procesów dyfuzyjnych jest równa, tak dla "powolnej", jak i dla "szybkiej" reakcji, a bezwzględna wartość szybkości reakcji "powolnej" może być większa niż "szybkiej".

Spełnienie warunków przypadku 2.2 wymagać może zarówno zwiększenia szybkości procesów dyfuzyjnych, jak i zmniejszenia szybkości reakcji; na bezwzględną, a w rezultacie i względną szybkość reakcji można wpłynąć przez dobór temperatury lub stężenia katalizatora.

Kryterium osiągnięcia obszaru kinetycznego, czemu odpowiada przypadek 2.2, może być wartość energii aktywacji. Można przy tym arbitralnie określić granicę obszaru kinetycznego zakładając, że szybkość reakcji chemicznej jest conajmniej o rząd wielkości mniejsza, niż szybkość procesów dyfuzyjnych /obie szybkości obliczone dla całej siły napędowej procesu/. Przypisując zależności szybkości procesu absorpcji z reakcją chemiczną od temperatury ważną rolę kryterium osiągnięcia obszaru kinetycznego, należy zastanowić się nad możliwością wystąpienia zjawisk, mogących zniekształcić tę zależność. Wydaje się, że jednym z takich zjawisk może być nieizotermiczność procesu absorpcji z reakcją chemiczną, wywołana przebiegiem np. egzotermicznej reakcji na powierzchni zetknięcia faz.

Jednakże analiza rachunkowa tego zjawiska [11, 18] przeprowadzona dla przypadku absorpcji CO_2 w roztworze buforowym, z zastosowaniem warstewkowego modelu hydrodynamicznego, nie wykazuje istotnej różnicy pomiędzy wartościami k_L dla procesu izotermicznego i nieizotermicznego. Wynik ten jest tym bardziej obowiązujący dla obszaru kinetycznego absorpcji z reakcją chemiczną, że reakcja przebiega w całej objętości cieczy, a zatem nie występuje odstępstwo od przyjętego założenia o izotermiczności procesu.

Innym zjawiskiem naruszającym izotermiczność procesu może być odparowanie lub kondensacja pary cieczy; w celu uniknięcia znacznych różnic temperatury należy strefę, w której zachodzi np. chłodzenie lub ogrzewanie gazu umieścić poza reaktorem.

Należy teraz rozpatrzyć sytuację, w której, w odróżnieniu od modelu przedstawionego przez Von Krevelena i Hoftyzera, w fazie gazowej znajduje się więcej niż jeden substrat reakcji chemicznej, biegnącej w fazie ciekłej. Szczególnie interesujący, z punktu widzenia niniejszej pracy, jest przypadek gdy faza ciekła nie zawiera nielotnego substratu reakcji, a obydwa substraty znajdują się w fazie gazowej; w fazie ciekłej obecny jest natomiast katalizator. Jeśli nadal przyjąć, że produkt lub produkty reakcji są nielotne, można wskazać dwa charakterystyczne rozwiązania, analogiczne do rozwiązań wynikających z modelu Van Krevelena i Hoftyzera.

Jeśli przyjmie się przebieg reakcji w myśl równania



A_1 jak i B_1 są składnikami fazy gazowej, i opiszemy szybko-

kość reakcji wzorem
$$\frac{dC_{A1}}{dt} = -k_1 C_{A1} C_{B1} \quad (32)$$

oraz napiszemy równania bilansowe

$$D_{A1} \frac{d^2 C_{A1}}{dx^2} = k C_{A1} C_{B1} \quad (33),$$

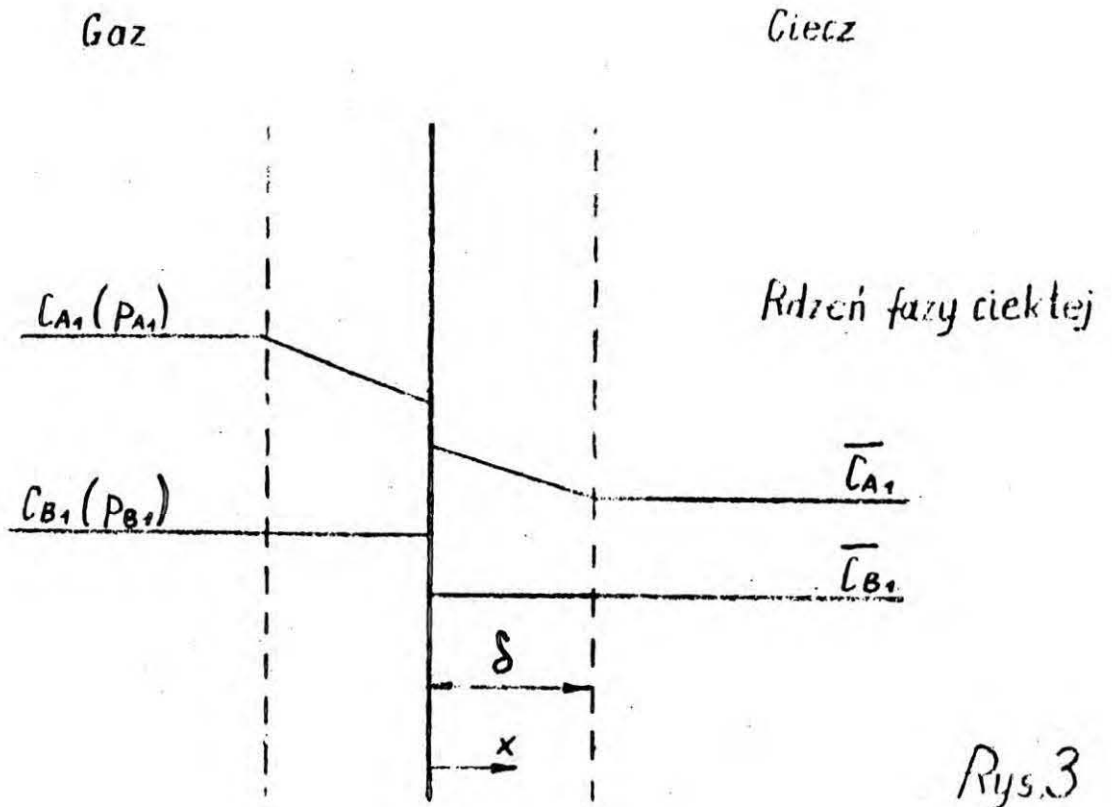
$$D_{B1} \frac{d^2 C_{B1}}{dx^2} = z_1 k_1 C_{A1} C_{B1} \quad (34)$$

zachowując te same co w cytowanym wyżej wyprowadzeniu znaczenia symboli, to identyczne warunki graniczne dla powierzchni fizycznej, a w szczególności

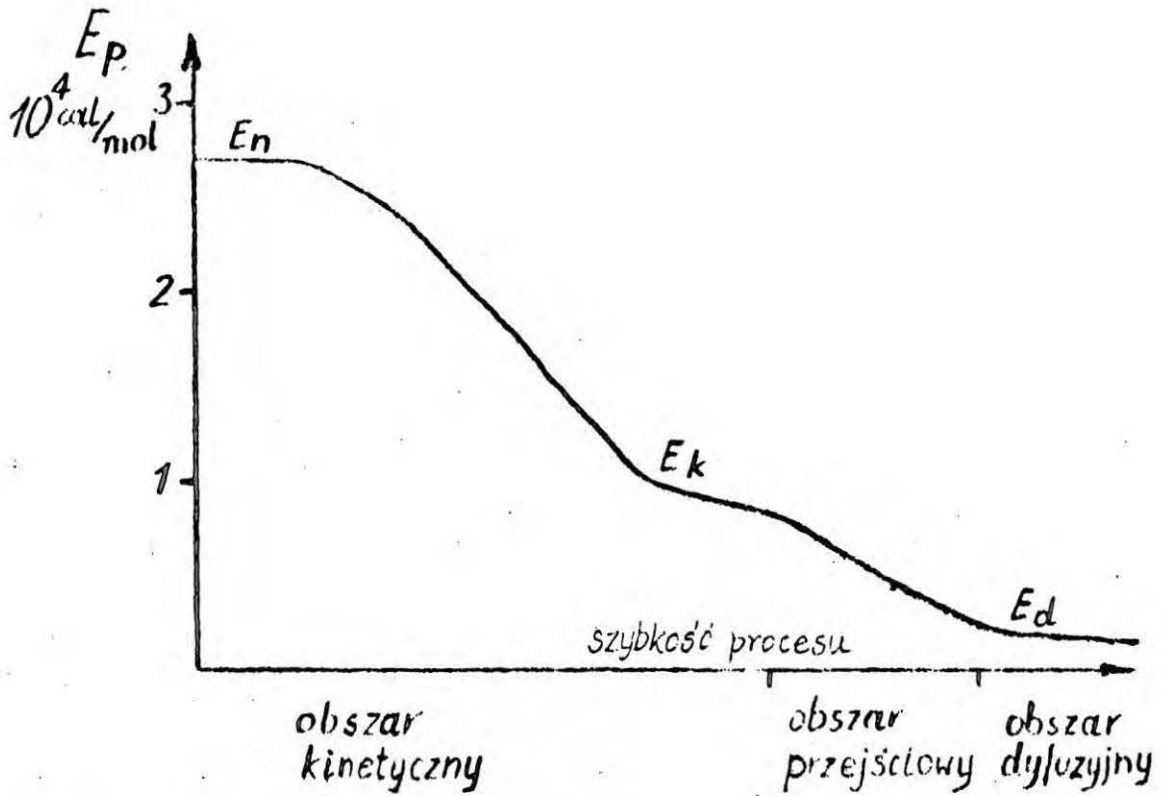
$$\frac{dC_{B1}}{dx} = 0 \quad \text{uzyska się dla przypadku, gdy składnik}$$

B_1 jest obecny w takim nadmiarze, by uzyskać nasycenie całej objętości cieczy w równowadze z fazą gazową. (Rys.3). Dla przypadku tego obowiązujące jest równanie Kramersa i Westerterpa, jeśli tylko prawdziwe jest założenie, że zużycie składnika B_1 w warstewce granicznej znikomo wpływa na stężenie tego składnika w warstewce. Reakcja jest wówczas pseudo - pierwszorzędowa w stosunku do składnika A_1 .

Formalna postać rozwiązania jest wówczas identyczna z podaną przez Kramersa i Westerterpa i może być upraszczana dla tych samych warunków szczególnych.



Rys.3



Rys.4

1. Dla reakcji pseudo - 1 rzędu, gdy $k_1 \bar{C}_{B1} \gg k_L$,

$$k_L^* = \sqrt{k_1 \bar{C}_{B1} D_A} \quad (35)$$

2. Dla reakcji pseudo - 1 rzędu, gdy $k_1 \bar{C}_{B1} \ll k_L$

$$\frac{k_L^*}{k_L} = \frac{\alpha \psi^2}{\alpha \psi^2 - \psi^2 + 1} \quad (24),$$

a stąd

2.1, gdy ψ jest małe, $\alpha \psi^2$ duże, $k_L^* \cong k_L$ (27),

2.2 ψ jest małe, $\alpha \psi^2$ małe, $\frac{k_L^*}{k_L} \rightarrow \alpha \psi^2$ (29),

a jeśli ponadto $\alpha \psi^2 \ll 1$ to $k_L^* < k_L$ i $I \frac{a_m}{V} = R_m$ (30)

czyli reakcja biegnie w całej masie cieczy, nasyconej względem obydwu substratów reakcji.

Można zatem spodziewać się przed osiągnięciem obszaru kinetycznego absorpcji z reakcją chemiczną reakcji pseudo - pierwszorzędowej w stosunku do substratu nie będącego w nadmiarze, zaś reakcji wyższego niż pierwszy rzędu /w stosunku do obydwu substratów/ w obszarze kinetycznym.

Energia aktywacji procesu absorpcji z reakcją chemiczną, w którym obydwa substraty są w fazie gazowej, a katalizator w fazie ciekłej, będzie przed osiągnięciem obszaru kinetycznego zależna głównie od energii aktywacji procesów dyfuzji substratu nie będącego w nadmiarze. W obszarze kinetycznym należy spodziewać się energii aktywacji równej E_k , a z dalszym spadkiem szybkości reakcji chemicznej wzrostu E_p do $E_n > E_k$.

Wartościom energii aktywacji poszczególnych procesów elementarnych /energii aktywacji reakcji katalitycznej E_k , reakcji niekatalitycznej E_n , pozornej energii aktywacji E_p i energii aktywacji procesów dyfuzyjnych E_d / należy się szersze omówienie.

Zależność temperaturową procesu można mianowicie w prosty sposób opisać przy pomocy pozornej energii aktywacji E_p zdefiniowanej w równaniu

$$I \frac{a_m}{V} = k_p e^{-E_p/RT} (C_A)^p (C_B)^q \quad (36)$$

gdzie

I - szybkość procesu z reakcją chemiczną
[g mole/cm²sek],

$\frac{a_m}{V}$ - jednostkowa powierzchnia zetknięcia faz
[cm²/l],

E_p - pozorna energia aktywacji [cal/g mol],

T - temperatura [°K],

R - stała gazowa [cal/g mol°K],

C_A i C_B - stężenia substratów,

k_p - stała przedeksponencjalna, przyjęta jako funkcja pozostałych parametrów procesu.

Równanie jest analogiczne do równania Arrheniusa opisującego szybkość reakcji chemicznej; stała przedeksponencjalna jest w rzeczywistości zależna od temperatury, a przyjęcie jej za stałą dopuszczalne jest dla niewielkiego zakresu temperatur, szczególnie dla temperatur niskich. Liczbowa wartość E_p zależy od szeregu czynników. Jako najważniejsze należy wyliczyć: energię aktywacji reakcji

katalizowanej E_k , energię aktywacji procesów dyfuzyjnych E_d , energię aktywacji reakcji "niekatalizowanej" E_n , hydrodynamikę badanego układu i sposób wyrażenia szybkości reakcji. Wyrażenie stałej szybkości reakcji za pomocą stężeń, przy przeliczeniu tej szybkości na wyrażoną przy pomocy ciśnień cząstkowych, wymaga użycia wyrazu zawierającego T^n /dla reakcji n-tego rzędu/, co wpływa zarówno na wartość E_p , jak i wartość stałej przedeksponencjalnej. Przez reakcję "niekatalizowaną" należy rozumieć tutaj reakcję biegnącą według innego mechanizmu, niż katalizowana. Może ona być również katalizowana, lecz przez substancje inne, niż katalizator badany.

Nie wszystkie wymienione czynniki występują równocześnie. Dodatkowo na wartość E_p może wpływać użycie w równaniu kinetycznym reakcji stężeń substratów w fazie gazowej, gdy reakcja biegnie w fazie ciekłej. Zależność temperaturową stałej Henry'ego można przybliżyć krzywą wykładniczą co poprawne jest tylko w obszarze kinetycznym absorpcji z reakcją chemiczną, gdy faza ciekła jest nasycona reagentami w równowadze z fazą gazową.

Poza obszarem kinetycznym zależność temperaturowa stałej Henry'ego może być traktowana łącznie z zależnością temperaturową dyfuzyjności substratów w fazie gazowej. Wówczas, ponieważ zależności temperaturowe stałej Henry'ego i dyfuzyjności różnią się znakiem, wypadkowa tych dwu zależności może mieć znak ujemny.

Wartość E_k zależy naogół od natury katalizatora; przyjmuje się, że wartość energii aktywacji dla tej samej reakcji prowadzonej wobec różnych katalizatorów zależy od mechanizmu reakcji [40]. Dla przykładu warto podać, że utlenianie SO_2 tlenem w fazie gazowej /w nieobecności katalizatora stanowiącego odrębną fazę, a więc dla reakcji homogenicznej/ przebiega z wartością energii aktywacji 60.000 cal/mol. W obecności katalizatora Pt energia aktywacji wynosi 15.000 cal/mol, wobec Pd 22.000 cal/mol, a reakcja jest oczywiście heterogeniczna. Liczbowa wartość E_d jest w konkretnym przypadku trudna do przewidzenia; literatura [19, 20, 2] podaje, że zawarta jest pomiędzy około 1000 cal/mol a około 5000 cal/mol. Wartość ta zależy od układu, w którym przebiega dyfuzja, i w przypadku znacznego wpływu temperatury na rzeczywistą siłę napędową procesu może być nawet ujemna.

Wartość E_n zależy od natury obecnych w roztworze substancji, zarówno będących jak i nie będących substratami, produktami pośrednimi i końcowymi i badanym katalizatorem reakcji. Najbardziej prawdopodobne jest, że wartość ta będzie zawarta między E_k i rzeczywistą energią aktywacji E , i że będzie znacznie większa od E_k .

Wpływ wartości E_k , E_d , E_n i sposobu wyrażania stałej szybkości reakcji na wartość E_p zależy od hydrodynamiki układu, szybkości procesów dyfuzyjnych i szybkości reakcji chemicznej. Można rozpatrzyć ten wpływ na przykładzie procesu absorpcji z reakcją chemiczną, przy czym zakłada się stałość hydrodynamiki układu, stężeń gazowych substra -

-tów w fazie gazowej i nielotność produktów oraz rozpa-
-truje się wpływ zmniejszania szybkości reakcji np. w sku-
-tek zmniejszania stężenia katalizatora w fazie ciekłej,
w której biegnie reakcja chemiczna. Dla uproszczenia roz-
-ważanie ograniczone jest do obszaru tzw. powolnej reakcji
to znaczy do obszaru, w którym szybkość reakcji nie wpływa
na wartość współczynnika wnikania masy po stronie cieczy,
 k_L , opisującego szybkość absorpcji fizycznej substratów
reakcji. Zmniejszaniu szybkości reakcji odpowiada kolejno
obszar dyfuzyjny, przejściowy od dyfuzyjnego do kinetycz-
-nego i kinetyczny. W obszarze dyfuzyjnym najwolniejszym
procesem może być dyfuzja gazowych substratów z wnętrza
fazy gazowej do powierzchni cieczy; wówczas energia akty-
-wacji $E_p \cong E_d$ może mieć nawet wartość ujemną. Jeśli naj-
-wolniejszym procesem jest dyfuzja rozpuszczonych substra-
-tów w głąb fazy ciekłej, E_d jest naogół dodatnia, a w
przypadku porównywalnych szybkości dyfuzji w fazie gazowej
i ciekłej może być równa zero.

Spadek szybkości reakcji chemicznej powoduje wzrost E_p
do wartości $E_p \cong E_k$ /osiąganej w obszarze kinetycznym/,
Dalszy spadek szybkości reakcji nie powoduje istotnej
zmiany wielkości E_p do momentu, gdy szybkość reakcji
katalizowanej przez badany katalizator stanie się równo-
-rzędna z szybkością reakcji "niekatalizowanej". Dalej moż-
-na spodziewać się wzrostu energii aktywacji do wartości
 $E_n > E_k$. W większości przypadków reakcji biegnących w
roztworze wartość $E_p < 5000$ cal/mol wskazuje na obszar
dyfuzyjny, zaś $E_p > 10.000$ cal/mol na obszar kinetyczny
procesu. (Rys. 4).

Rozważanie to dotyczy w zasadzie pojedynczej reakcji, jednak opisuje także przypadek reakcji następujących, w których jedno z ogniw decyduje o sumarycznej szybkości reakcji. W przypadku, gdy reakcja chemiczna biegnie według więcej niż jednego mechanizmu, a zmniejszenie stężenia rozpuszczalnego katalizatora lub zmiana temperatury wpływa na jeden z nich, można oczekiwać wystąpienia dwu różnych wartości E_p /dla obszaru kinetycznego/ co uwidacznia się w postaci załamania prostej lub wystąpienia krzywej na wykresie opisującym szybkość reakcji chemicznej we współrzędnych

$$\log R \text{ max}/1/T \quad [19]$$

W przypadku układu trójfazowego, w którym katalizator stały o cylindrycznych porach stanowi odrębną fazę, a jednym z etapów procesu absorpcji z reakcją chemiczną jest dyfuzja w porach katalizatora, znaleziono [20] że E_p może być obliczona jako średnia arytmetyczna energii aktywacji reakcji chemicznej i dyfuzji.

Przypadek katalizy mikroheterofazowej powinien formalnie być bliższy przypadkowi katalizy z użyciem katalizatora rozpuszczalnego.

W rozważaniu celowo unika się rozpatrzenia wpływu, jaki przyjęty do dyskusji model hydrodynamiczny powierzchni zetknięcia faz wywiera na wartość liczbową przewidywanej energii aktywacji procesów dyfuzyjnych, gdyż wpływ ten jest nieistotny w obszarze kinetycznym absorpcji z reakcją chemiczną.

W procesie utleniania siarczynów tlenem wobec rozpuszczonego katalizatora /układ zbliżony do utleniania tlenem rozpuszczonego SO_2 / w charakterze katalizatorów użyto rozpuszczalnych soli Cu i Co. W układzie badanym [2] fazą gazową był tlen, hydrodynamika układu była jednakowa w przypadku obu katalizatorów, a stężenie siarczynu znane. Znalezione wartości energii aktywacji E_p równe 16.500 cal/mol dla Cu i 4880-5980 cal/mol dla Co /przyczym dla dwu różnych stężeń siarczynu mniejsza wartość E_p odpowiada wyższemu stężeniu/ wskazywały na obszar kinetyczny w pierwszym i przejściowy od kinetycznego do dyfuzyjnego w drugim przypadku.

Przykładem różnej wartości E_p /co wynika prawdopodobnie z różnych mechanizmów reakcji/ jest utlenianie etanodiolu w roztworze wodnym NaOH tlenem [21, 22, 23] Dla jednakowej temperatury i warunków hydrodynamicznych osiągnięto nie tylko różną wartość energii aktywacji /dla Ni 8000 cal/mol, dla Co 7500 cal/mol, dla Cu 4300 cal/mol, bez katalizatora 16.400 cal/mol/ lecz także różną rzędowość reakcji względem etanodiolu /1 rząd względem etanodiolu dla Ni i bez katalizatora, zerowy rząd dla pozostałych/, gdy rzędowość względem tlenu była ta sama i równa jedności. Kierując się przedstawionymi wyżej rozważaniami, można przypuścić istnienie obszaru kinetycznego dla reakcji bez katalizatora i obszaru dyfuzyjnego dla Cu / $E_p < 5000$ cal/mol /.

6. CECHY SZCZEGOLNE PROCESU ABSORPCJI Z REAKCJA
KATALITYCZNA.

1. Wpływ katalizatora na szybkość
reakcji chemicznej.

Jeśli przyjmiemy, że reakcja może przebiegać równolegle według co najmniej dwu różnych mechanizmów /co wynika z faktu, że katalizator przyspiesza reakcję w wyniku zmiany mechanizmu reakcji na korzystniejszy energetycznie, cechujący się naogół niższą energią aktywacji/ można zapisać zależność szybkości reakcji od stężenia katalizatora w najprostszym sposobie, jak następuje

$$R_m = k_1 C_A^{p_1} C_B^{q_1} + k_2 C_A^{p_2} C_B^{q_2} \quad (37),$$

gdzie

k_2 - stała szybkości reakcji katalizowanej

i $k_2 = f/C_{\text{kat}}$, C_{kat} - stężenie katalizatora.

W postaci rozwiniętej

$$R_m = k_1 C_A^{p_1} C_B^{q_1} + k_3 C_{\text{kat}}^r C_A^{p_2} C_B^{q_2} \quad (38) .$$

Należy sądzić, że wobec różnic w mechanizmie reakcji katalizowanej i niekatalizowanej wykładniki potęgowe p_1, p_2, q_1, q_2 naogół nie będą sobie odpowiednio równe. Dla ścisłości można podać, że stała szybkość reakcji

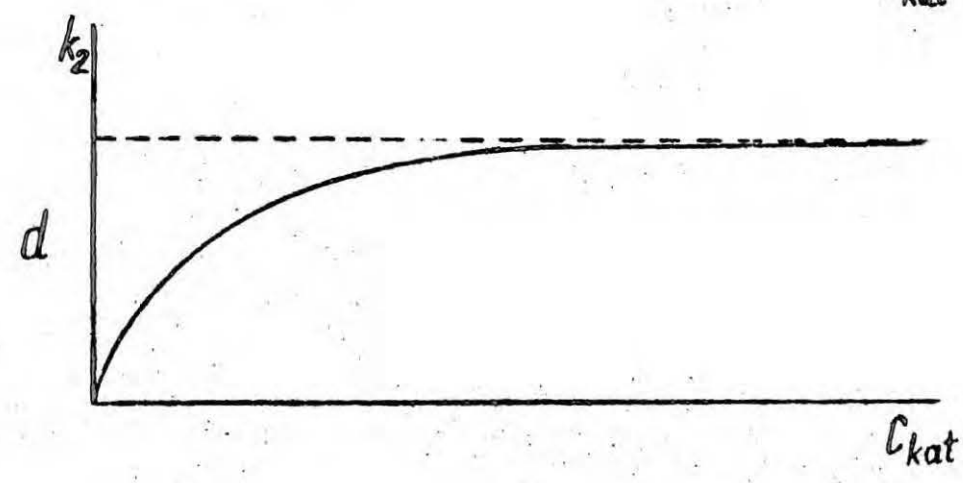
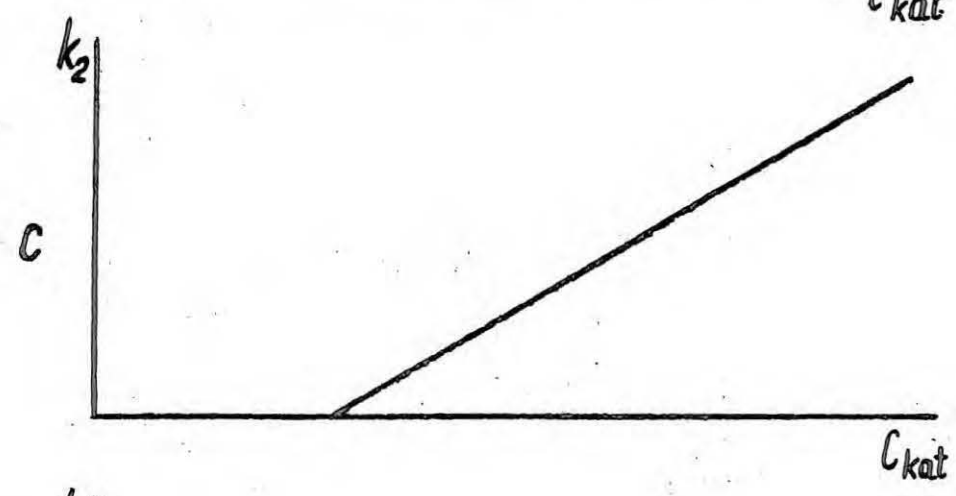
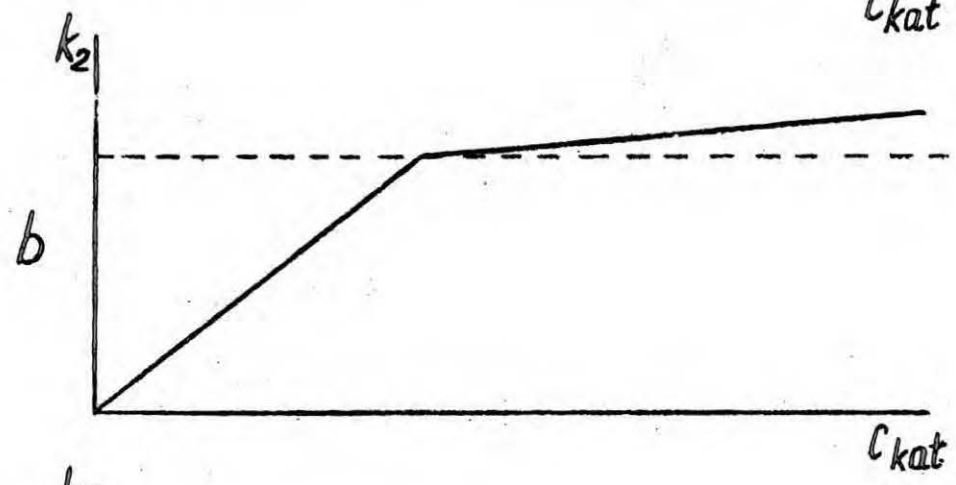
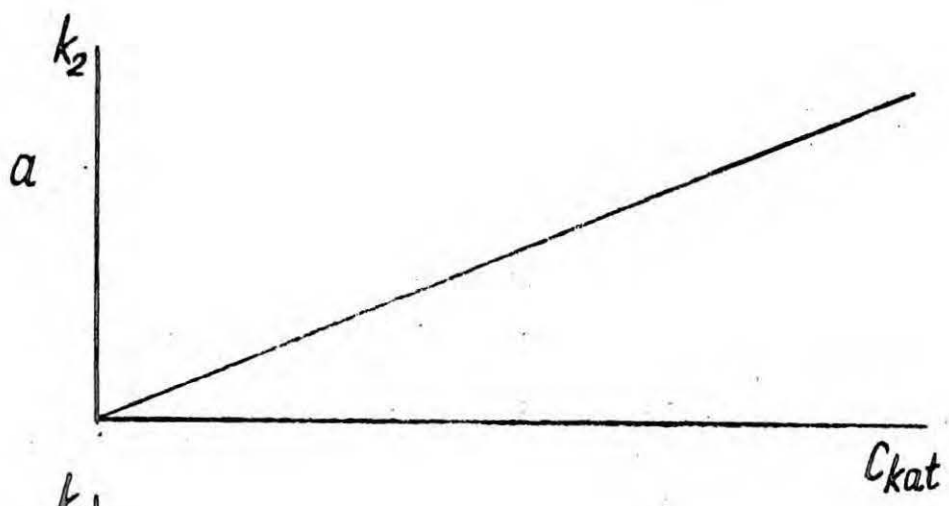
"niekatalizowanej" k_1 może też być funkcją stężenia substancji, której wpływu katalicznego nie badamy ; wystarczy jednak, że stężenie tej substancji pozostaje stałe, by stała szybkości reakcji "niekatalizowanej" również była rzeczywiście stała.

Dodatkowego wyjaśnienia wymaga pojęcie stężenia katalizatora. Należy tutaj oddzielić katalizator, rzeczywiście uczestniczący w procesie z udziałem reakcji chemicznej, od substancji macierzystej, z której powstaje. Naogół znana jest ilość substancji macierzystej. Wyróżnić należy kilka szczególnych sytuacji:

a. Ilość katalizatora równa jest ilości substancji macierzystej, z której katalizator powstaje lub substancja macierzysta jest katalizatorem /np. katalizator stały obecny w postaci zawiesiny/. Wielkość k_2 /wzór(37)/ jest w prostej proporcji do stężenia substancji macierzystej katalizatora C_{kat} (Rys. 5a).

b. Ilość katalizatora ograniczona jest przez stałą rozpuszczalności substancji macierzystej katalizatora, lub substancja macierzysta tworzy z innymi substancjami obecnymi w roztworze nieaktywny katalitycznie kompleks, lub kompleks o mniejszej aktywności katalitycznej. Wielkość k_2 /wzór(37)/ jest początkowo w prostej proporcji do stężenia substancji macierzystej katalizatora C_{kat} , następnie przestaje wzrastać lub wzrasta wolniej ze wzrostem C_{kat} (Rys. 5b).

c. Katalizator jest wiązany przez substancję obecną w roztworze, a po jej wyczerpaniu przyrost stężenia katalizatora równy jest przyrostowi ^{stężenia} substancji macierzystej.



Rys. 5

Wielkość K_2 , poczynając od pewnego stężenia C_{kat} wzrasta proporcjonalnie ze wzrostem C_{kat} (Rys. 5c).

d. Postacią aktywną katalitycznie jest kompleks substancji macierzystej katalizatora z substancją czy substancjami obecnymi w roztworze. Kompleks może być rozpuszczalny, lub tworzy osobną fazę o rozdrobnieniu np. koloidalnym.

Wartość K_2 wzrasta ze wzrostem C_{kat} bądź od bardzo niskich stężeń C_{kat} /kompleks rozpuszczalny/, bądź od pewnej granicznej wartości C_{kat} /zależnej od stężenia substancji, tworzących kompleks z substancją macierzystą katalizatora/, przy której powstaje oddzielna faza stała. (Rys. 5d).

Reakcja chemiczna może mieć mechanizm złożony, co znaczy, że przebiega w kilku etapach /reakcja następcza/, z których np. jeden tylko jest katalityczny. Wówczas można wpłynąć na wartość K_2 poprzez wpływ zmiany stężenia katalizatora na stałą szybkości reakcji katalitycznej i przy dostatecznie dużym stężeniu C_{kat} wartość K_2 przestaje zależeć od C_{kat} . (Rys. 5d).

2. W p ł y w k a t a l i z a t o r a n a
s z y b k o ś ć p r o c e s u a b s o r p c j i
z r e a k c j ą k a t a l i ^{ty} c z n ą.

W dotychczasowym rozważaniu nie ujmowano wpływu procesów dyfuzyjnych na szybkość procesu absorpcji z reakcją chemiczną, ograniczając się do rozpatrywania szybkości reakcji i jej zależności od stężenia substancji

macierzystej katalizatora C_{kat} . W przypadku obszaru kinetycznego procesu sumaryczna szybkość procesu określona jest przez szybkość reakcji chemicznej i w przypadku obszaru przejściowego pomiędzy kinetycznym i dyfuzyjnym i obszaru dyfuzyjnego szybkość procesu można opisać analogicznymi równaniami, jak na przykład:

$$I \frac{a_m}{V} = k_4 C_A^{p_4} C_B^{q_4}, \quad (39),$$

gdzie wypadkowe wykładniki potęgowe p_4 i q_4 będą zależne od udziału składowych procesów dyfuzyjnych i reakcji chemicznych i zmieniać się będą ze zmianą szybkości reakcji w sposób złożony. Należy także zaznaczyć, że zmiana stężenia substancji macierzystej katalizatora może wywrzeć wpływ także na hydrodynamikę układu, a przez to na szybkość procesów dyfuzji.

Możliwe jest stworzenie warunków dla istotnego uproszczenia postaci uzyskiwanego w warunkach doświadczalnych równania kinetycznego procesu z reakcją katalityczną.

Jeżeli mianowicie

$$k_1 C_A^{p_1} C_B^{q_1} \ll k_2 C_A^{p_2} C_B^{q_2} \quad (40)$$

/szybkość reakcji "niekatalizowanej" bardzo mała/, a ponadto np. $C_B = \text{const.}$, równanie kinetyczne reakcji katalitycznej przyjmuje postać

$$R_m = k_2 C_A^{p_2} C_B^{q_2} = k_4 C_A^{p_2}, \quad (41)$$

gdzie oczywiście $k_4 = f / C_{kat}$.

W obszarze kinetycznym procesu z reakcją katalityczną

$$I \frac{a_m}{V} = R_m, \text{ czyli o szybkości procesu decyduje szyb-}$$

-kość reakcji katalitycznej; należy spodziewać się, że w obszarze tym zależność szybkości procesu /wynikającej ze stałej szybkości reakcji/ od stężenia substancji macierzystej katalizatora będzie stosowała się do podanych wyżej zależności stałej szybkości reakcji od C_{kat} .

W innych obszarach, a mianowicie w obszarze przejściowym od kinetycznego do dyfuzyjnego i w obszarze dyfuzyjnym należy w zasadzie oczekiwać zależności podobnej do wskazanej na rys. 5d, z tym jednak, że o położeniu asymptotycznej wartości stałej szybkości procesu k_5

$$/ I \frac{a_m}{V} = k_5 C_A^{p_5} C_B^{q_5} \quad (42), \text{ gdzie nie tylko}$$

k_5 , lecz również p_5 i q_5 w rzeczywistości zależą od C_{kat} , a równanie jest słuszne dla wąskich zakresów zmian C_{kat} /decydować będzie szybkość procesów dyfuzyjnych.

W rzeczywistym przypadku określenie zależności szybkości procesu z reakcją katalityczną od stężenia C_{kat} nie wystarczy do wyciągnięcia wniosków o mechanizmie procesu, a także o mechanizmie reakcji katalitycznej. Dodatkowe informacje muszą pochodzić np. z oznaczenia energii aktywacji procesu i obserwacji innych towarzyszących procesowi zjawisk. Należy do nich okres indukcji reakcji katalitycznej.

Przez okres indukcji rozumie się zazwyczaj albo czas, w którym reakcja chemiczna przyspiesza e - krotnie,

albo czas, w którym osiąga ona szybkość stałą. Tutaj określenie "okres indukcji" używane będzie w drugim z podanych znaczeń.

Okres indukcji może być rozumiany jako czas osiągnięcia równowagowego stężenia kompleksu aktywnego, którego kinetyka powstawania i rozpadu określa szybkość reakcji chemicznej. W przypadku reakcji katalitycznej w czasie tym z substancji macierzystej katalizatora powstaje jego postać aktywna /np. wskutek dysocjacji cząsteczki na jony, z których jeden jest aktywny katalitycznie [19], wskutek powstania kompleksu nieaktywnego katalitycznie związku z substratem lub substratami reakcji [19] /, której stężenie dalej pozostaje w określonych warunkach stałe, lub większe od pewnego, określonego. Stwierdzono, że zwiększenie stężenia substancji macierzystej katalizatora może skracać okres indukcji [24].

W przypadku reakcji następnych, po upływie czasu określonego jako okres indukcji i dla C_{kat} dostatecznie wysokiego, szybkość procesu staje się określona przez inny, niż reakcja katalizowana, etap. Ograniczenie powodować może zarówno inna reakcja chemiczna, jak i procesy dyfuzyjne. Przypadki te powinny różnić się wartością pozorną energii aktywacji. Dla przypadku, gdy szybkość procesu określona jest przez szybkość innej, niż katalityczna, reakcji pozorną energią aktywacji będzie oczywiście różna od energii aktywacji reakcji katalitycznej, i prawdopodobnie wyższa. Teoretycznie dalsze zwiększenie szybkości reakcji następnej jest możliwe przez katalizowanie następnej, najwolniejszej reakcji.

7. MECHANIZM HOMOGENICZNEJ REAKCJI SO_2 I O_2
WOBEC SOLI ŻELAZA.

Mechanizm reakcji utleniania SO_2 tlenem w roztworze H_2SO_4 w obecności soli żelaza nie jest wyjaśniony. Podejmowano próby wyjaśnienia tego zagadnienia przyjmując istnienie katalizy homogenicznej /katalizatorem miały być jony Fe^{2+} lub Fe^{3+} [25, 26], katalizy mikroheterogenicznej [27], lub występowanie reakcji łańcuchowej [28]

Pewne informacje o mechanizmie reakcji może dać inhibowanie reakcji katalitycznej. Inhibitorem może być np. substancja reagująca z substancjami inicjującymi reakcję łańcuchową, lub z produktami pośrednimi reakcji, jak również substancje wiążące jony katalizatora w kompleksy nieaktywne katalitycznie czy substancja adsorbująca się na powierzchni koloidalnie rozproszonej mikroheterofazy. Formalnie należałoby tu wziąć pod uwagę działanie ściany naczynia, stykającej się z ośrodkiem, w którym biegnie reakcja chemiczna i ulegającej w tym ośrodku korozji. Produkt korozji mógłby inhibować reakcję lub urywać reakcję łańcuchową. Wybór inhibitora musi być jednak z konieczności empiryczny i prowadzony z uwzględnieniem założonego mechanizmu reakcji; należy zbadać znaczną ilość potencjalnych inhibitorów. Należy ponadto odróżnić od rzeczywistego in-

-hibitowania reakcji wpływ dodawanej substancji na inne niż reakcja chemiczna etapy procesu np: na przenikanie masy. Badania takie, ograniczone do niewielu substancji uważanych za typowe inhibitory reakcji łańcuchowych dały wynik wątpliwy lub pozostały bez wyniku [1] ; działanie jonów niektórych metali ciężkich też nie jest jasne [1, 4] . Działanie inhibitujące składników smaru i innych substancji organicznych, znane z literatury [5,3] można odnieść do każdego mechanizmu reakcji, a również do procesów wymiany masy.

Wydaje się, że cenniejsze dane o mechanizmie reakcji można uzyskać rozpatrując postać równania kinetycznego. ściślej, dane te pozwalają odróżnić reakcje homogeniczne od mikroheterogenicznych. Jeśli przyjąć, że proces reakcji chemicznej prowadzony jest w obszarze kinetycznym, można przewidywać, że szybkość procesu jest proporcjonalna do stężenia katalizatora, stężenia katalizatora i stężenia substratów, lub stężenia katalizatora i tego substratu, który reaguje z katalizatorem [19] . Dla reakcji mikroheterofazowych charakterystyczny będzie silny wpływ pH na "stężenie" koloidalnie rozpuszczonego katalizatora [29], przyczym ilość katalizatora rzeczywiście uczestniczącego w reakcji chemicznej będzie zależała od równowagi hydrolyzy soli, z której katalizator powstał. Wpływ adsorpcji substratów i produktów na powierzchni katalizatora /mikroheterofazy/ może ujawnić się jako zwiększenie lub zmniejszenie trwałości katalizującej fazy rozproszonej [24] .

Np: dla układu trójfenantrolina - $S_2O_8^{2-}$ - J^-/Br^- - Fe^{2+} w obecności obydwu substratów wypada z roztworu kompleks Fe^{2+} ; z jednym z substratów kompleks Fe^{2+} nie daje osadu. Substraty zaadsorbowane w zewnętrznej sferze kompleksu mogą z sobą reagować. Jest także obserwowane, że niektóre katalizatory wypadają z roztworu w postaci osadu dopiero po upływie okresu indukcyjnego reakcji [30] .

Równanie kinetyczne reakcji z udziałem katalizatora, a zatem złożonej, będzie naogół rzędu ułamkowego [19] przyczym rząd reakcji może być zmienny ze zmianą stężenia substratów, produktów i temperatury. Katalizę mikrohetero-fazową można formalnie rozpatrywać tak, jak homogeniczną. Wyraz, reprezentujący w równaniu kinetycznym stężenie katalizatora będzie opisywał raczej wypadkową jego stężenia, wielkość powierzchni i jej stanu, niż tylko stężenia.

Np: w pracach dotyczących utleniania SO_2 tlenem wobec soli żelaza stężenie tych soli pozostawało w zakresie 0,1 - 1 mola/l. Jest to stężenie większe od stosowanego w przypadku użycia Co^{2+} i Cu^{2+} /utlenianie siarczynów, prowadzone w zakresie pH 7 - 9/ [2, 31, 33, 16] o kilka rzędów wielkości, i conajmniej o rząd wielkości większe niż stężenie soli Mn używanych jako katalizator utleniania SO_2 tlenem w obecności wolnego H_2SO_4 .

Zarówno w przypadku użycia soli Mn, jak i soli Fe ścisłej zależności szybkości reakcji od stężenia tych soli nie obserwowano. Możliwe jest, że szybkość reakcji ograniczały inne, niż stężenie katalizatora, czynniki /tj., że proces utleniania nie był prowadzony w obszarze kinetycznym/.

Może to jednak wskazywać również na reakcję wobec katalizatora mikroheterofazowego, lub na wytrącanie się katalizatora w postaci nieaktywnego katalitycznie osadu [24]. Na możliwość katalizy heterofazowej wskazuje także występowanie, w postaci widocznej odrębnej fazy lub w postaci zmiany zabarwienia roztworu, produktów pośrednich reakcji utleniania SO_2 wobec kilku katalizatorów traktowanych formalnie jako jonowe, między innymi Cu^{2+} i Co^{2+} /utlenianie siarczynów/ [10]. Produkty pośrednie w utlenianiu siarczynów wobec Co^{2+} są w nieobecności tlenu trwałe i koagulują, po ukończeniu utleniania siarczynów rozpuszczają się [10]. Podobne produkty pośrednie tworzą związki żelaza [27, 34, 35], przy czym jako graniczną wartość pH, poniżej której następuje rozpuszczenie związków żelaza /zasadowe siarczany/, podaje się 2,8 [27]. Przypuszcza się, że możliwa jest adsorpcja aktywowana tlenem na zasadowych siarczanach żelaza [27]. Obserwowany okres indukcji /dłuższy w przypadku niższych wartości pH/ [1] wskazuje na to, że katalizatorem jest substancja początkowo nieobecna w roztworze, a więc produkt pośredni reakcji chemicznej.

Dla celów postawionych w niniejszej pracy zadanie doświadczalnej weryfikacji możliwych mechanizmów reakcji jest zbyt obszerne. Postanowiono ograniczyć się do stwierdzenia, czy w interesującym z technicznego punktu widzenia zakresie zmienności parametrów procesu można przyjąć, że reakcja biegnie według jednego mechanizmu, co pozwala szybkość reakcji opisać jednoznacznie jednym równa-

-niem kinetycznym . By założenie to zostało spełnione, należałoby wyodrębnić w doświadczeniu okres indukcji, co znaczy - znać wielkość okresu indukcji, lub stworzyć warunki, w których okres indukcji będzie bardzo krótki. W ograniczonym co prawda zakresie, można okres indukcji skrócić, wprowadzając katalizator w większym stężeniu [24, 20, 30] , a także stosując taki układ doświadczalny, w którym dzięki odpowiednio dobranej hydrodynamice i konstrukcji występowałaby cyrkulacja produktów pośrednich reakcji, będących prawdopodobnie substancją aktywną katalitycznie [20] .

8. DOŚWIADCZENIA ROZPOZNAWCZE.

Cykl doświadczeń wstępnych pozwalających oszacować, które parametry procesu mają wyraźny wpływ na jego szybkość poprzedzono doświadczeniami rozpoznawczymi. Nie wlicza się ich tutaj do cyklu doświadczeń wstępnych z uwagi na zastosowanie aparatury nie spełniającej wszystkich założeń, przyjętych dla badania procesu absorpcji w pianie dynamicznej. Między innymi szybkość liniowa gazów, wprowadzonych do warstwy cieczy, nie osiągała 1 m/sek. Doświadczenia rozpoznawcze dostarczyły kilku cennych informacji dotyczących zjawisk korozyjnych, co zostało wykorzystane w projektowaniu aparatury wielkolaboratoryjnej, a ponadto dały odpowiedź na pytanie, czy CO₂ i CO mogące towarzyszyć gazom niosącym SO₂ zakłócają wytwarzanie H₂SO₄.

Doświadczenia rozpoznawcze zostały przeprowadzone w skali ćwierćtechnicznej, w aparaturze doraźnie przystosowanej do tego celu. Reaktor barbotażowy o średnicy 3000 mm zaopatrzony był w bełkotkę z perforowanych rur ołowianych, których położenie było stałe, a głębokość zanurzenia dobierano regulując poziom cieczy w reaktorze. Objętość cieczy obecnej w przestrzeni powyżej bełkotki wynosiła 0,05 - 0,15 całkowitej objętości cieczy obecnej

w reaktorze. Bełkotka nie zajmowała całej płaszczyzny przekroju poprzecznego aparatu, wobec czego nie było możliwe ustalenie rzeczywistej objętości, w której występował barbotaż. Przyjęto dla obliczania szybkości procesu absorpcji z reakcją chemiczną wzór :

$$R_n = \frac{(C_n - C_{n-1})}{\Delta \tau} \frac{V \text{ całk.}}{V \text{ rob.}} \cdot 10 \left[\frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l, godz.}} \right] \quad (43),$$

gdzie

R_n - objętościowa szybkość absorpcji z reakcją chemiczną $\left[\frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l, godz.}} \right]$

C_n - stężenie H_2SO_4 w n-tej próbce roztworu $\left[\frac{\% \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{l}} \right]$

$\Delta \tau$ - odstęp czasu między n-tą i n-1 -tą próbką $\left[\text{godz.} \right]$

$V \text{ całk.}$ - całkowita objętość roztworu w reaktorze

$V \text{ rob.}$ - objętość roztworu, pozostającego powyżej bełkotki

10 - mnożnik wynikający z przeliczenia jednostek.

Użycie tego wzoru było usprawiedliwione stałością objętości cieczy w reaktorze /brak unosu, odparowanie lub rozcieńczanie cieczy bardzo powolne/. Wzór pozwalał obliczyć wielkość proporcjonalną do szybkości procesu absorpcji z reakcją chemiczną i służył do porównania doświadczeń między sobą. Przy wykonywaniu doświadczeń rozpoznawczych nie porównywano szybkości procesu mierzonej z obliczoną, a jedynie porównywano zmierzone szybkości procesu w doświadczeniach o zbliżonych parametrach i wyciągano wnioski jakościowe. Interesujące jest porównanie wyników doświadczeń rozpoznawczych między sobą przy zastosowaniu znalezionej później korelacji. Dla przykładu

warto przedstawić odcinki dwu doświadczeń, w jednym z których /oznaczonym jako "A"/ gazy wprowadzone do reaktora zawierały jedynie powietrze oraz mieszaninę SO_2 , O_2 i N_2 /gazy prażalne wytwórni H_2SO_4 /, a w drugim /oznaczonym jako "B"/ powietrze, gazy prażalne wytwórni H_2SO_4 oraz gaz z generatora pracującego z niepełnym spalaniem, zawierający CO_2 i CO . Paliwem była mieszanina węgla i koksu. Znalezione wartości szybkości reakcji dla kilkudziesięciu odcinków czasu porównano z wartościami szybkości reakcji obliczonej z korelacji z zastosowaniem średnich wartości parametrów procesu / C_{O_2} , C_{SO_2} , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, temperatura/. Ponieważ całkowity czas trwania doświadczenia "B", w którym do reaktora wprowadzono gazy zawierające CO , wynosił około 140 godzin roztwór był pod wpływem CO ponad 100 godzin poprzedzających odcinek porównywany z doświadczeniem "A". Nie stwierdzono istotnych różnic w wartości stosunku $\frac{\text{szybkość reakcji zmierzona}}{\text{szybkość reakcji obliczona}}$.

Na rys.6 przedstawiono wartości tego stosunku dla doświadczenia "A" /punkty 1, 2, 3, 4/ i doświadczenia "B" /punkty 5, 6, 7 / odłożone względem $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Długość porównanych odcinków doświadczeń wynosi 11.5 godzin /doświadczenie "A" / i 11 godzin /doświadczenie "B" /.

9. DOŚWIADCZENIA WIELKOLABORATORYJNE

A . ZAŁOŻENIA DO BUDOWY APARATURY DOSWIADCZALNEJ

W oparciu o podane wyżej rozważania dotyczące procesu absorpcji z reakcją chemiczną, przyjęto następujące założenia, które spełniać powinna aparatura doświadczalna:

1. Proces absorpcji SO_2 i O_2 z reakcją chemiczną utleniania do H_2SO_4 powinien być prowadzony w reaktorze pianowym.
2. Gazy, będące surowcem procesu, będą sporządzone przez łączenie spalin, powietrza i substancji dostarczającej SO_2 .
3. Temperatura i wilgotność gazów ma być regulowana.
4. Ma być zapewniona możliwość kontaktowania roztworu zawierającego katalizator i produkt reakcji z powietrzem.
5. Korozja aparatury ma być na tyle nieznaczna, by produkty korozji nie zmieniały składu roztworu i by nie zmieniała się geometria aparatu.

Zakres parametrów pracy aparatury określono następująco:

1. Szybkość liniowa /pozorna/ gazów w reaktorze - do 5m/sek.
2. Wysokość reaktora, która może być zajęta przez pianę dynamiczną - 1,5m.
3. Skład gazu - regulowany, ze szczególnym uwzględnieniem regulacji stężenia O_2 i SO_2 . Stężenie O_2 w zakresie 2 - 12% objętości, stężenie SO_2 w zakresie 0 - 1% objęt.

4. Temperatura w absorberze - 60 - 90°C.
5. Ciśnienie w absorberze - zbliżone do atmosferycznego.
6. Przewidywany zakres stężenia produktu reakcji, który jest substancją najsilniej korodującą z pomiędzy zawartych w gazie i cieczy obecnych w reaktorze, 0-20%.

Pozostałe parametry pracy aparatury i jej konstrukcja, jak na przykład wielkość przekroju poprzecznego, wynikały z założenia zbliżenia się do warunków przemysłowych. Mianowicie hydrodynamika aparatu, mająca wpływ na sposób wykonywania doświadczeń i możliwość przeniesienia ich rezultatów na urządzenie badawcze większej skali czy urządzenie przemysłowe, byłaby zupełnie odmienna od planowanej w przypadku współmierności średnicy pęcherzyka gazu wędrującego przez fazę ciekłą i średnicy aparatu. Przyjęcie skali wielkolaboratoryjnej niosło z sobą poważne trudności konstrukcyjne i eksperymentalne, miało jednak równoważącą je zaletę oznaczenia kinetyki procesu w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Temu też celowi służyło zastosowanie surowców o czystości technicznej, co pozwalało ujawnić zawczasu możliwe zjawiska zatrucia katalizatora lub inne zjawiska zakłócające proces.

B. OPIS APARATURY.

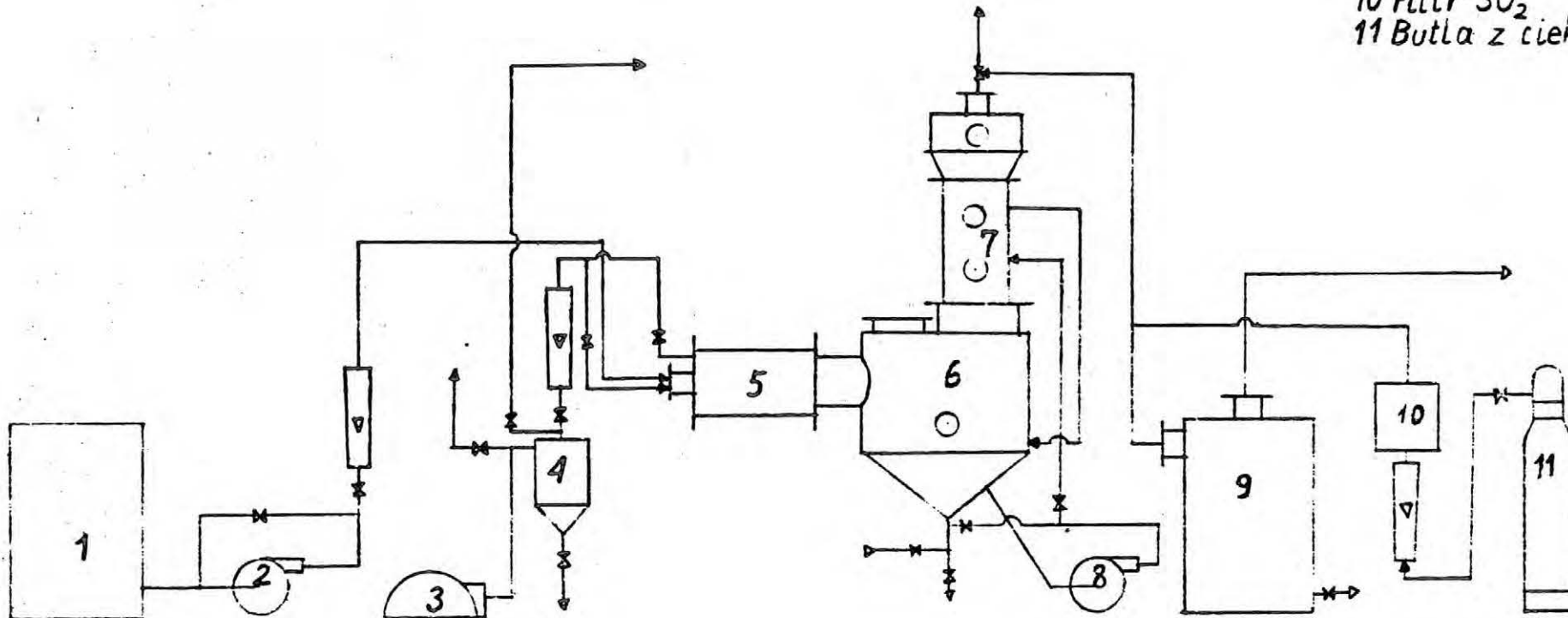
Aparatura doświadczalna składała się z dwu zasadniczych węzłów: węzła sporządzania mieszaniny gazów o zadanym składzie i temperaturze oraz węzła reaktora. W skład węzła sporządzania mieszaniny gazów wchodziły: sprężarka powietrza, zbiorniki i pompy paliwa ciekłego, palnik, zbiornik wyrównawczy, kolumna chłodząca i nawilżająca gazy spalinowe, filtr gazów spalinowych i źródło SO_2 w postaci butli stalowej z SO_2 ciekłym. Palnik stanowił konstrukcyjnie całość z kolumną chłodzącą. Węzeł reaktora zawierał reaktor w postaci pianowej kolumny z dnem sitowym, pompę obiegową i zbiorniki roztworu /reagenta ciekłego/, aerator, sprężarkę powietrza i urządzenia wychwytyjące unos roztworu.

Schemat węzła sporządzania gazów przedstawiony jest na Rys. (7) a szczegółowy opis poniżej.

. WĘZEŁ PRZYGOTOWANIA MIESZANINY GAZÓW.

1. Układ dostarczania i dozowania paliwa składał się ze skalowanego w litrach zbiornika paliwa (Rys. 7, 1) o pojemności około 23l, pompy paliwa (Rys. 7, 2) trybikowej /o sztywnej charakterystyce ciśnienie - wydajność tłoczenia/, układu zaworów regulujących wydajność tłoczenia, rotametry służącego do nastawiania i kontroli

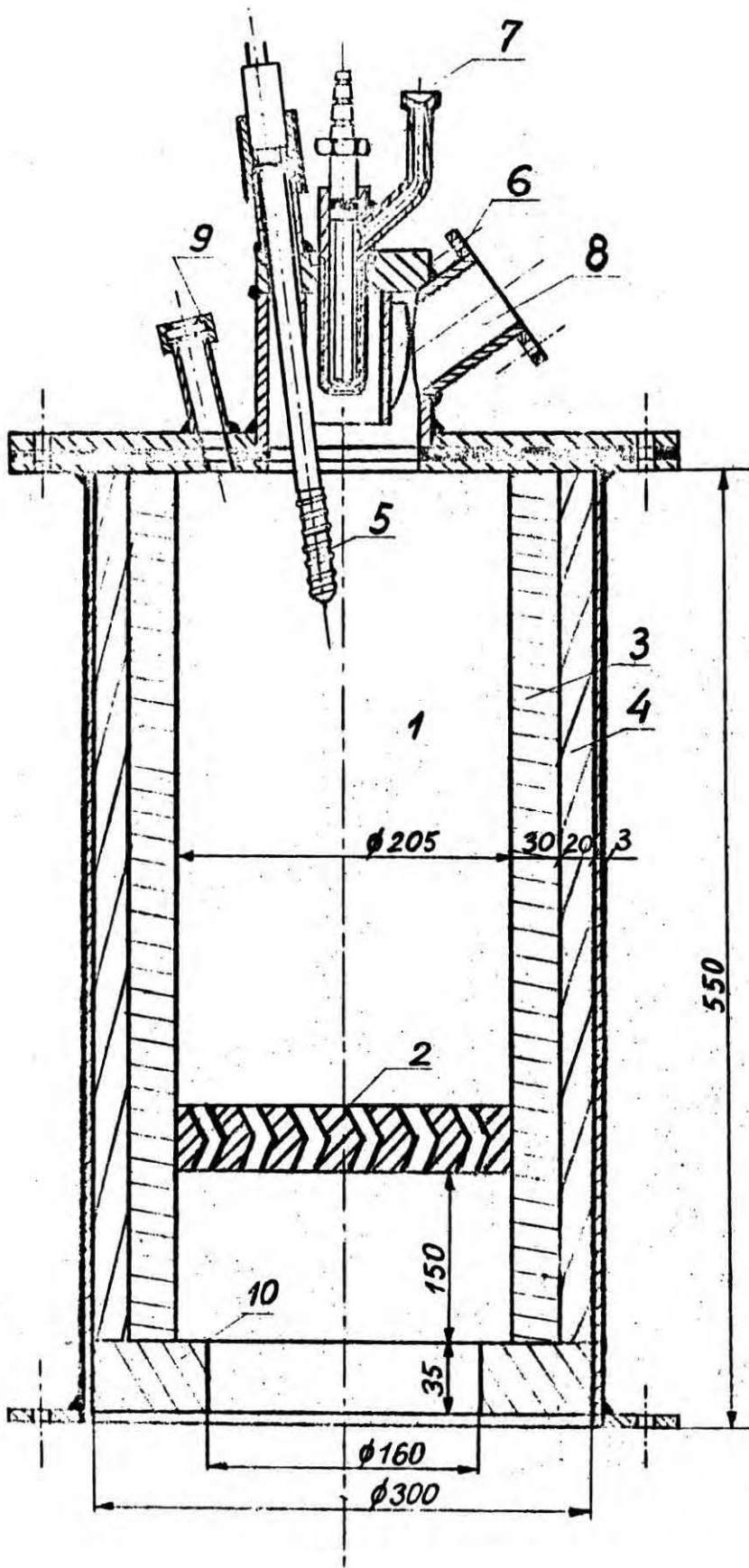
- 1 Zbiornik paliwa
- 2 Pompa paliwa
- 3 Dmuchawa
- 4 Cyklonowy odolwiazcz
- 5 Palnik
- 6 Zbiornik wyrównawczy
- 7 Kolumna chłodząca
- 8 Pompa obiegowa
- 9 Filtr - cyklon
- 10 Filtr SO_2
- 11 Butla z ciekłym SO_2



Rys.7

przepływu paliwa, oraz odcinka miedzianego przewodu kapilarnego nawiniętego na płaszczu palnika i służącego do ogrzewania paliwa przed rozpyleniem w palniku.

2. Układ dostarczania powietrza złożony był ze sprężarki rotacyjnej powietrza (Rys.7,3), cyklonowego odolwacza powietrza (Rys.7,4), rotametu służącego do nastawiania i kontroli przepływu powietrza, odolwacza z włóknistym wkładem filtracyjnym, oraz układu zaworów regulacyjnych i szybkozamykających /te ostatnie używane przy rozruchu i zatrzymywaniu palnika/.
3. Palnik (Rys.7,5), (Rys.8) o kształcie cylindrycznym i osiowym kierunku przepływu gazów wykonany był ze stali i zaopatrzony w dwie warstwy wymurówki ceramicznej. Zewnętrzna (Rys.8,4), stykająca się z płaszczem stalowym, była porowata /grys korundowy ze spoiwem krzemianowym/, a wewnętrzna (Rys.8,3), szczelna była cylindryczną kształtką korundową. Jej średnica wewnętrzna $\varnothing = 205$ mm i długość 510 mm określały rozmiary komory spalania (Rys.8,1). Od strony wylotu komora spalania zamknięta była przegrodą sitową (Rys.8,2) zestawioną z kształtek korundowych, której funkcją była stabilizacja płomienia i zapobieganie unoszeniu z palnika niespalonych kropeł paliwa. Kołnierz palnika zaopatrzony był w pierścień z kształtek korundowych, osłaniający dalsze elementy aparatury od bezpośredniego działania płomienia. Urządzenie do mieszania paliwa

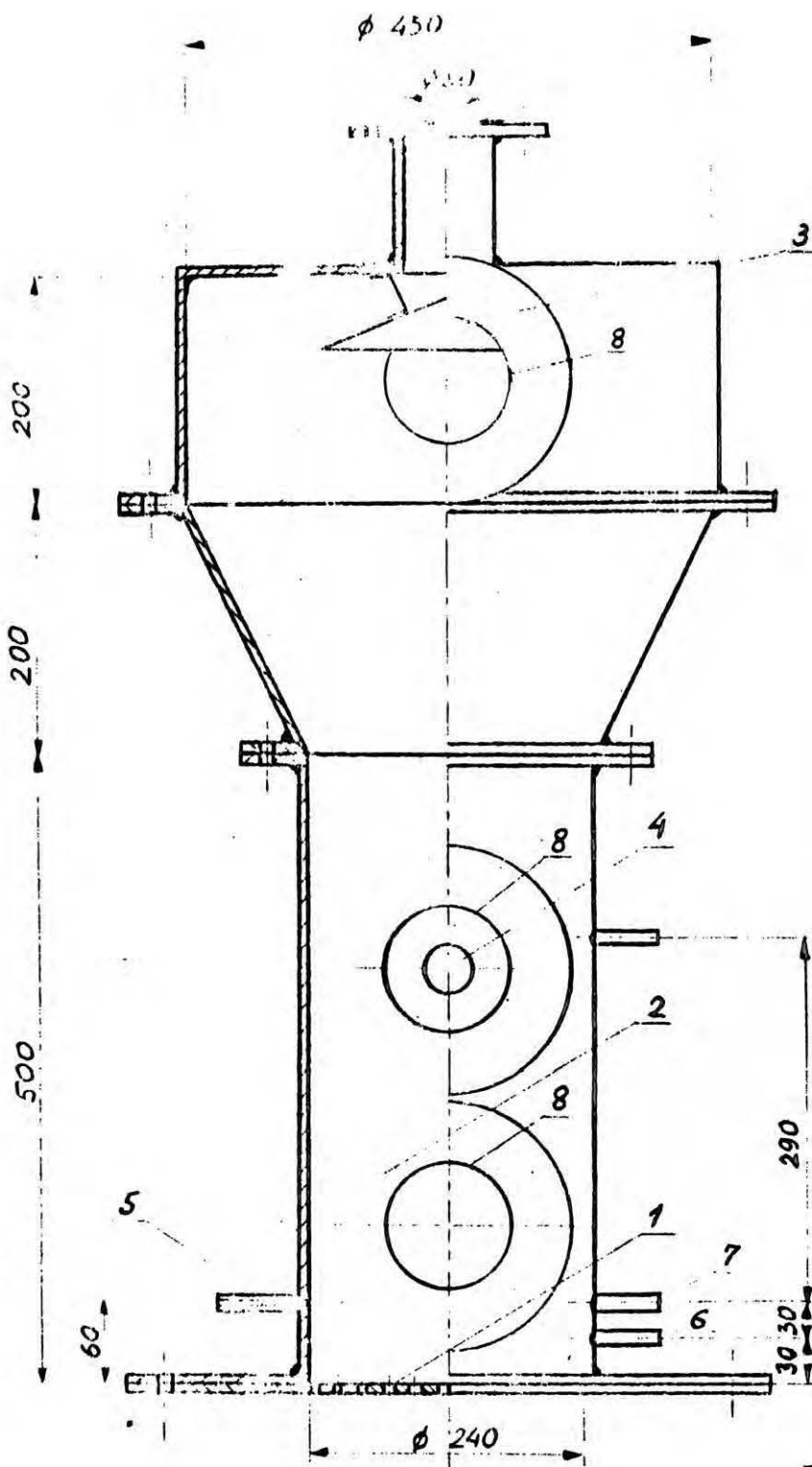


1. Komora spalania
2. Przegroda perf.
3. Rura korundowa
4. Gryś korundowy
5. Zapalnik
6. Zaworowywacz
7. Dysza paliwa
8. Wlot pow. wtórnego
9. Wziernik
10. Pierścień korundowy

Rys.8

z powietrzem (Rys.8,7) pracowało na zasadzie rozpylania paliwa z użyciem energii kinetycznej powietrza pierwotnego. Paliwo dostarczane obwodowo przez dyszę o nastawnej wielkości szczeliny tworzyło błonkę, rozrywaną na kropelki przez strumień powietrza wprowadzany osiowo. Powietrze wtórne dostarczane przez boczny króciec (Rys.8,8) było wprawiane w ruch wirowy przez kierownice (Rys.8,6). Do zapalania strumienia kropelek paliwa służył zapalnik elektryczny (Rys.8,5) z uzwojeniem oporowym nawiniętym na cylindrycznym korpusie ceramicznym z naciętym rowkiem. Część zapalnika wprowadzona do komory spalania była osłonięta rurą z twardej porcelany. Moc zapalnika, nastawiana była, rzędu 500 W; regulację zapewniało zasilanie zapalnika z autotransformatora obniżającego napięcie sieciowe. Zapłon i spalanie obserwowano przez wziernik (Rys.8,9).

4. Zbiornik wyrównawczy ciśnienia (Rys.7,6) służył zarazem jako zbiornik wody obiegowej układu chłodzenia gazów spalinowych. Zaopatrzony był w króciec z membraną z cienkiej blachy aluminiowej, pełniący rolę zabezpieczenia na wypadek wybuchu. Do górnej pokrywy zbiornika wyrównawczego przytwierdzona była kolumna chłodząca (Rys.7,7), (Rys.9) zaopatrzona w dno sitowe. Średnica przestrzeni roboczej wynosiła $\varnothing = 240$ mm, wysokość 500 mm. Ilość otworków dna sitowego / grubość - 6 mm, średnica otworu $\varnothing = 6$ mm, całkowita ilość otworów 336/ zmieniano przesłaniając część z nich. Górna część kolum-



- 1 Dno sitowe
- 2 Strefa piany
- 3 Łapacz kropel
- 4 Przelew piany
- 5 Wlot wody
- 6 Króciec manometru
- 7 Króciec termometru
- 8 Wzierniki

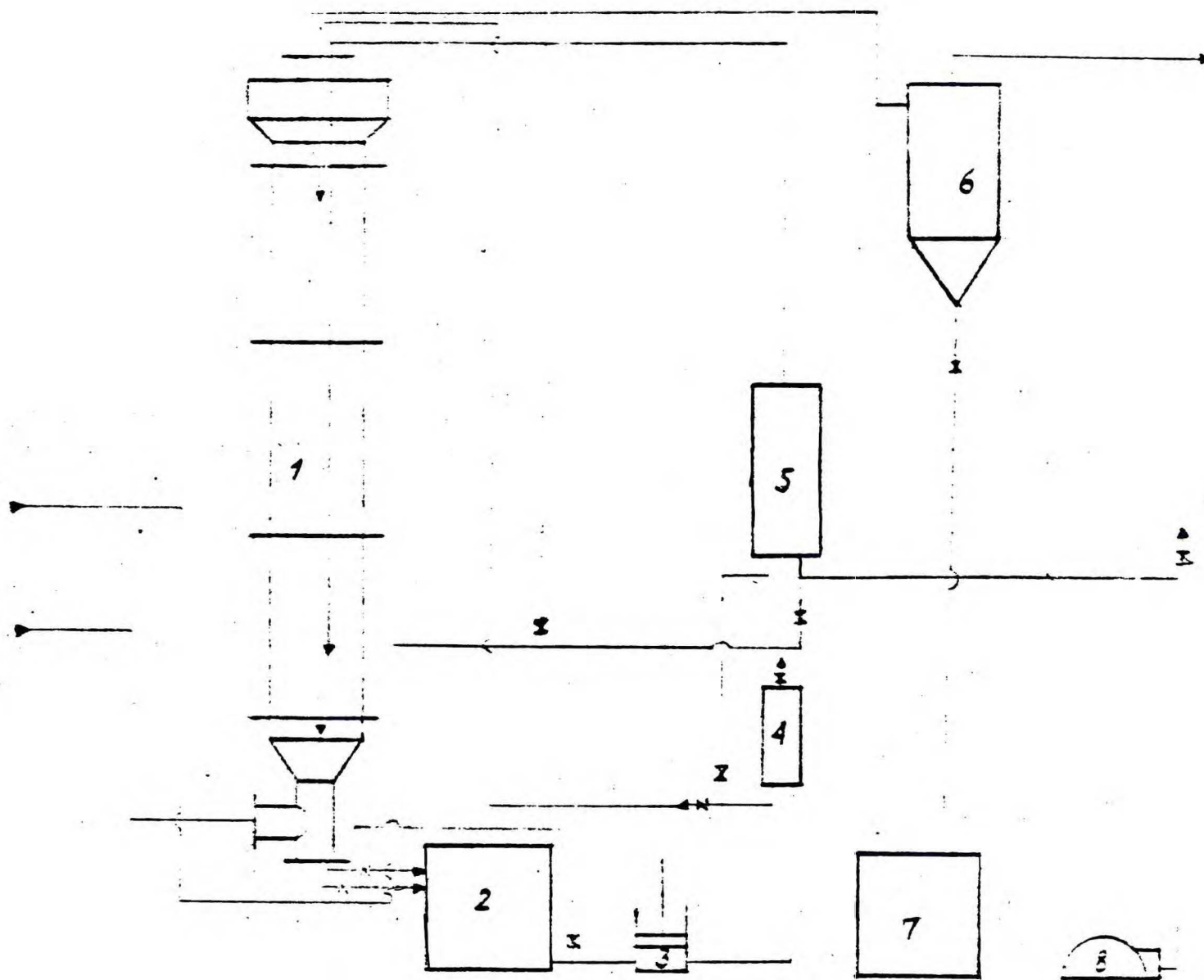
Rys. 9

ny chłodzącej była rozszerzona i zaopatrzona w talerzowy łapacz unoszonych kropeł. Woda chłodząca transportowana przez pompę obiegową (Rys.7,8) na półkę pianową chłodzącą gazy spalinowe powracała do zbiornika wyrównawczego częściowo przez otworki dna sito-owego, częściowo przez przelew. Ściany kolumny chłodzącej zabezpieczono przed korozją 3 mm wykładziną ołowianą.

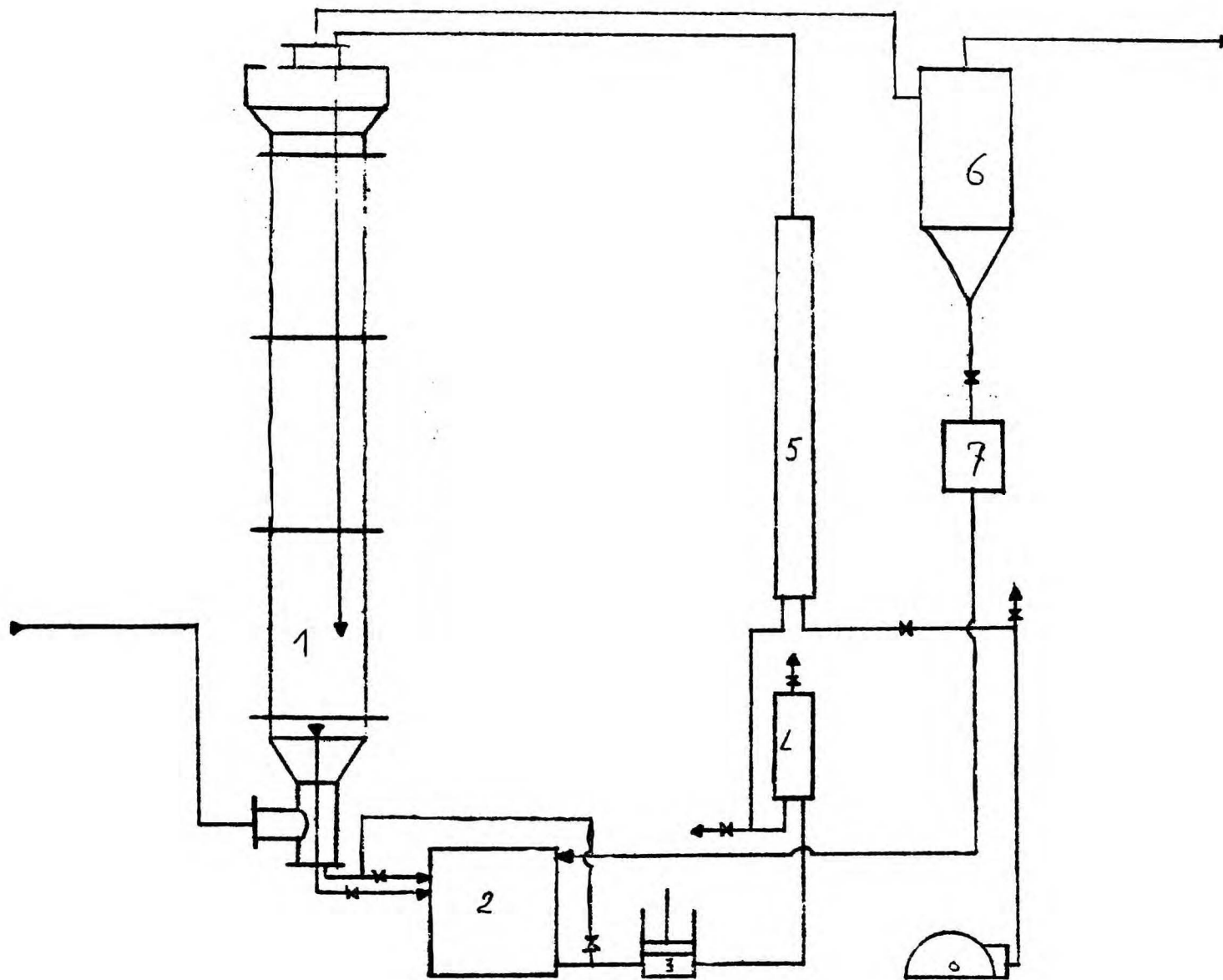
5. Filtr gazów spalinowych (Rys.7,9) łączył funkcję cyklonu i filtru z wkładem włóknistym. Wykonany w postaci zbiornika cylindrycznego o średnicy $\varnothing = 335$ mm i wysokości 550 mm, z wlotem gazów stycznym do powierzchni cylindrycznej, zawierał zamocowany osiowo cylinder z siatki drucianej owinięty matą z włókna szklanego. Warstwa włókien szklanych zabezpieczona była drugą siatką drucianą, nawiniętą od zewnątrz. Gazy spalinowe wyprowadzano z wnętrza wkładu filtracyjnego, przez otwór w górnej pokrywie. Filtr zaopatrzone w wykładzinę ołowianą /3 mm/. Odciek był usuwany okresowo przez umieszczony blisko dna króciec.
6. Butla (Rys.7,11) zawierająca płynny SO_2 umieszczona była na wadze, i zaopatrzona w zawór redukcyjny, rotametr, filtr wypełniony materiałem włóknistym /którego drugą funkcją było tłumienie sporadycznie występujących oscylacji pływaka rotametu/, oraz grzejniki używane do odparowywania SO_2 w przypadku stosowania znacznych jego przepływów.

WEZŁĘ REAKTORA.

1. Reaktor (Rys.10,1 ; 11) ,którego część robocza miała kształt cylindryczny o średnicy $\varnothing = 200$ mm i wysokości 1570 mm, zestawiony był z trzech jednokowych rur ze szkła technicznego, połączonych kołnierzami, oraz^Zwykonanych ze stali części górnej z wylotem i dolnej z wlotem. Dno sitowe (Rys.11,1) wykonane z blachy ołowianej, miało średnicę 200 mm, grubość 5 mm i 120 otworów $\varnothing 4,8$ mm. Poniżej dna sitowego umieszczony był w części dolnej kolumny króciec wlotowy gazu. Na osi dna sitowego umieszczona była rura ołowiana (Rys.11,5) wyprowadzona na zewnątrz reaktora przez otwór z dławicą w części dolnej kolumny, i służąca do opróżniania reaktora bez przerywania przepływu gazów. Podobna rura wprowadzona ponad dno sitowe pozwalała na napełnianie reaktora cieczą, lub łącznie z rurą służącą do opróżniania reaktora - do prowadzenia cyrkulacji roztworu poprzez aerator lub zbiornik. Stalowe elementy reaktora pokryto ołowiem, pozostałe były ołowiane lub gumowe /węże i uszczelki/.
2. Pompa obiegowa (Rys.10,3) była tłokową pompą dozującą o nastawnym skoku tłoka. Elementy pompy, stykające się z transportowanym medium, były teflonowe /mieszkowy tłok wykonawczy i gniazda zaworów/ lub szklane /korpus,końcówki,zawory kulowe/. Zakres regulacji od 0 do 300 l/godz.



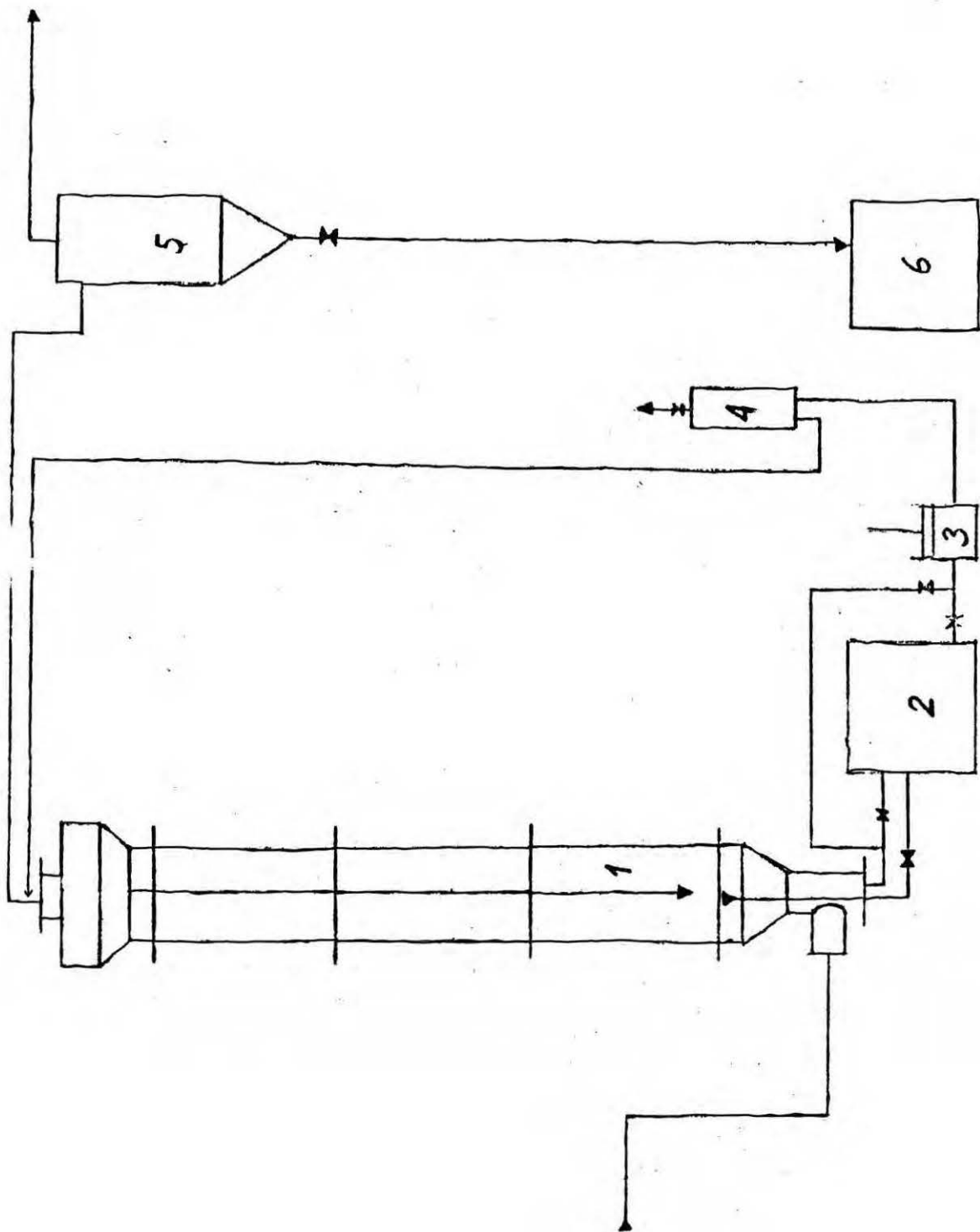
- 1 Reaktor
- 2 Zbiornik obiegowy
- 3 Pompa obiegowa
- 4 Powietrznik
- 5 Aerator
- 6 Cyklonowy tasacz kropel
- 7 Zbiornik odcieku
- 8 Dmuchawa



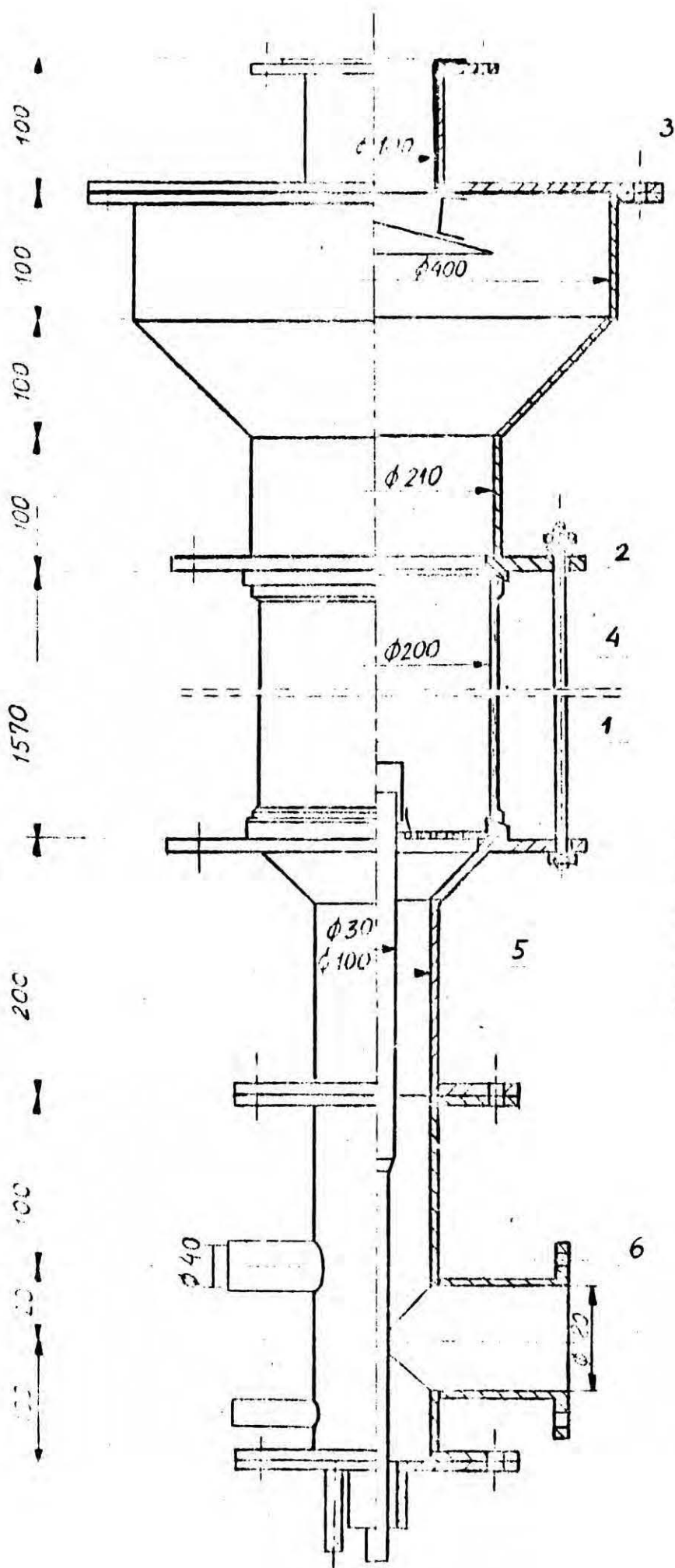
- 1 Reaktor
- 2 Zbiornik obiegowy
- 3 Pompa obiegowa
- 4 Powietrznik
- 5 Aerator
- 6 Cyklonowy tapacz kropel
- 7 Filtr odcieku
- 8 Dmuchała

Rys. 10-I

- 1 Reaktor
- 2 Zbiornik obiegowy
- 3 Pompa obiegowa
- 4 Powietrznik
- 5 Cyklonowy tapacz kropel
- 6 Zbiornik odcieku



Rys. 10-II

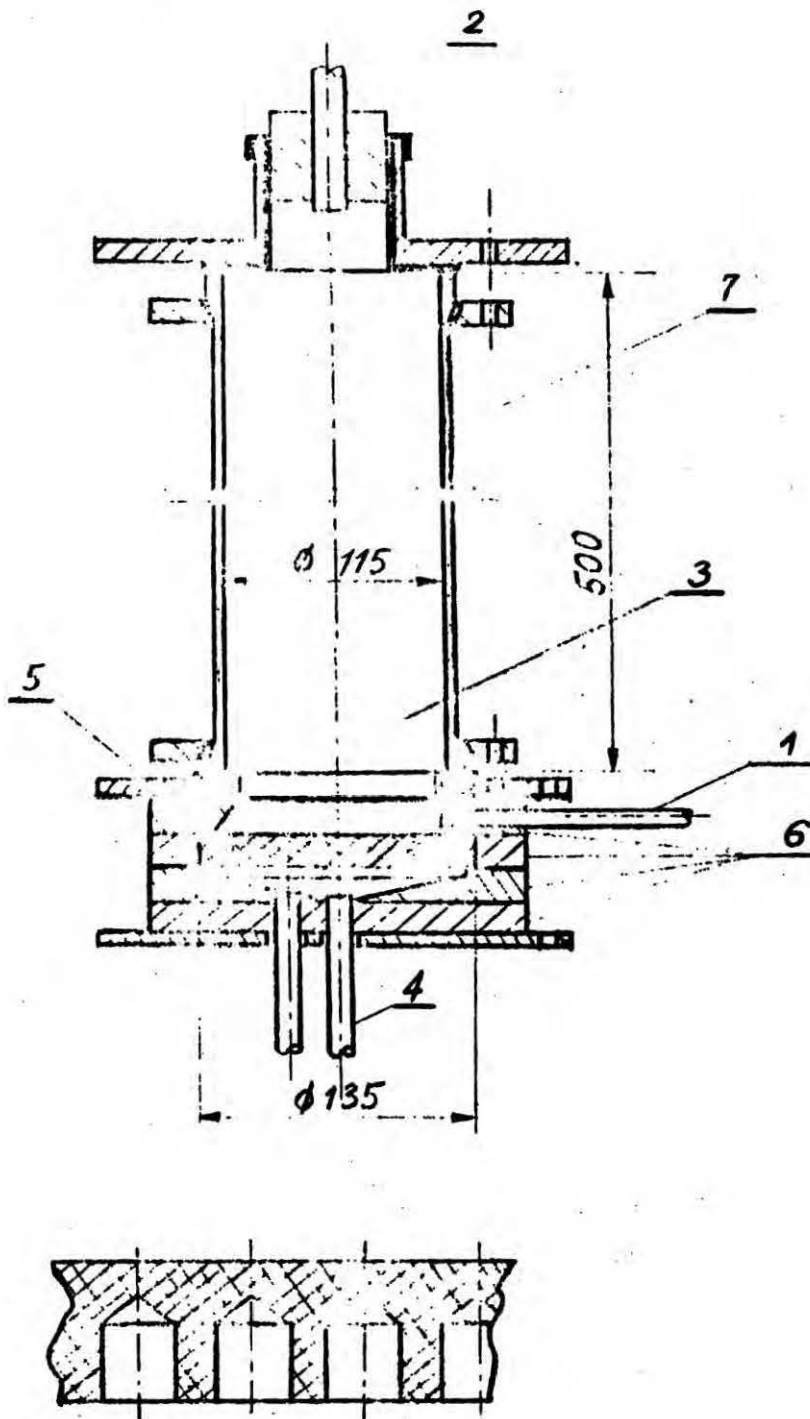


- 1 Dno sitowe
- 2 Strefa piany
- 3 Łapacz kropel
- 4 Nasadka spustu cieczy
- 5 Spust cieczy
- 6 Wlot gazu

Rys. 11

3. Zbiornik obiegowy (Rys.10,2) o pojemności około 24l wykonany był ze szkła technicznego. W czasie niektórych doświadczeń był termostatowany przez wstawienie do większego naczynia i utrzymywanie określonej temperatury wody wypełniającej przestrzeń pomiędzy naczyniami.
4. Powietrznik (Rys.10,4) wyrównujący skokowy przepływ cieczy wykonany był z rury ze szkła technicznego zaopatrzonej w dna gumowe. Wysokość powietrznika 400 mm, średnica $\varnothing = 100$ mm.
5. Aerator (Rys.10,5;12) we wcześniejszej wersji miał postać rury szklanej o średnicy $\varnothing = 50$ mm i wysokości 2000 mm, dno porowate z płytki węglowej o grubości 19 mm i średnicy roboczej $\varnothing = 50$ mm. W późniejszej wersji (Rys.12) aeratora średnica wynosiła $\varnothing = 115$ mm, a wysokość 500 mm, średnica robocza płytki (Rys.12,5) umieszczonej w rozszerzonej części dolnej $\varnothing = 135$ mm. Płytkę węglową o grubości 19 mm została dodatkowo nawiercona od strony stykającej się z powietrzem, co zmniejszyło jej opór dla przepływu powietrza nie wpływając na rozmiary pęcherzyków wytwarzanych w cieczy. Mieszaninę powietrza wprowadzonego pod płytkę (Rys.12,4) i roztworu do aeracji wprowadzanego z boku nad płytkę wyprowadzano do reaktora przez otwór w górnym dnie aeratora.

W charakterze aeratora użyto również rury ołowianej, wprowadzonej do wnętrza reaktora i ułożonej perforowanym końcem /500 otworów $\varnothing 1$ mm/ na obwodzie dna



- 1 Wlot cieczy
- 2 Wylot cieczy i powietrza
- 3 Przestrzeń pianowa
- 4 Wlot powietrza
- 5 Płytkę porowata
- 6 Kształtki gumowe
- 7 Rura szklana

Rys. 12

sitowego. Koniec rury był zamknięty.

6. Cyklonowy łapacz kropel (Rys.10,6) wykonany był ze stali i wyołowiony. Odciek magazynowany był w butli szklanej (Rys.10,7) bądź filtrowany i zawracany do obiegu.
7. Filtr odcieku miał wkład filtracyjny wymienny, z waty szklanej.
8. Sprężarka powietrza (Rys.10,8) z pierścieniem wodnym, zapewniająca ciśnienie robocze około 0,5 atm., używana była łącznie z wcześniejszą i częściowo późniejszą wersją aeratora, W niektórych doświadczeniach z późniejszą wersją aeratora oraz z aeratorem w postaci perforowanej rury ołowianej użyto sprężarki rotacyjnej (Rys.7,3) dodatkowo usuwając mgłę olejową w filtrze z wkładkami tkaninowymi, nie uwidocznionym na schemacie.

Powietrze ze sprężarki z pierścieniem wodnym było wolne od oleju i nasycone parą wodną w temperaturze, która w warunkach roboczych utrzymywała się w odwadniaczu sprężarki.

Typowe robocze połączenia aparatury przedstawiono na (Rys.10 - I) i (10 - II).

C. SUROWCE UŻYWANE W DOŚWIADCZENIACH WIELKOLABORATORYJNYCH

1 Surowce do przygotowania gazów modelowych.

Jako paliwo stosowano olej napędowy o liczbie cetenowej 40, ciężarze właściwym $\gamma_{25} = 0,825-0,830 \text{ g/cm}^3$ i przeciętnym składzie pierwiastkowym C - 86,3%, H-13,7%. Obliczona wartość opałowa paliwa wynosiła 11.045 kcal/kg. Paliwo było praktycznie wolne od zawiesin, wymagało jednak stosowania filtra siatkowego dla zatrzymania płatków powłoki cynkowej, łuszczącej się ze ścianek beczek, w których je przechowywano. Poszczególne partie paliwa różniły się lepkością, co zmuszało do częstego sprawdzania wskazań rotametry.

Powietrze pierwotne /to znaczy, rozpylające paliwo/ uzyskiwano ze sprężarki rotacyjnej, i odoliwiano w cyklonie. Powietrze wtórne pochodziło z tego samego źródła i było jeszcze dodatkowo odoliwiane na filtrze z wkładkami tkaninowymi. Pozwalało to wytworzyć różnicę ciśnień powietrza pierwotnego i wtórnego, która była równa oporom drugiego filtra odoliwiającego, utrzymywała się samoczynnie i ułatwiała właściwą pracę palnika. Dwutlenek siarki pobierano z butli stalowych o pojemności 50-150 l, odprężano w zaworze redukcyjnym i przepu-

szczano przez filtr z wkładem włóknistym, zatrzymującym występującą sporadycznie w gazie mgłę oleju.

Wodę do układu chłodzenia i nawilżania pobierano z sieci wodociągowej.

2 . S u r o w c e w p r o w a d z a n e d o w ę z ł a r e a k t o r a .

Gaz zawierający O_2 , N_2 , SO_2 , CO_2 i H_2O pochodził z węzła przygotowania gazu. Był wolny od mgły olejowej, niespalonego paliwa i mgły wodnej.

Powietrze dostarczane do aeratora przez sprężarkę z pierścieniem wodnym było wolne od pyłu i mgły olejowej i nasycone parą wodną. Dostarczane przez sprężarkę rotacyjną musiało być dodatkowo uwolnione od mgły oleju, a wilgotność jego odpowiadała wilgotności powietrza atmosferycznego.

Roztwór katalizatora sporządzono rozpuszczając $Fe/SO_4/3 \cdot 9 H_2O$ /czysty lub cz.d.a./ albo $Fe_2/SO_4/3$ bezwodny, oba produkcji P.O.Ch. Gliwice, (w wodzie). Wodę pobierano z sieci wodociągowej, ogrzewając ją do około $40^{\circ}C$.

D. WYKONYWANIE DOŚWIADCZEŃ

1. Przygotowanie surowców.

Przygotowanie paliwa sprowadzało się do sporządzenia jednolitej partii paliwa, wystarczającej do przeprowadzenia doświadczenia. Przy maksymalnym obciążeniu palnika /przepływ paliwa około 15 l/godz/ i czasie trwania doświadczenia do 13 godzin wystarczała partia paliwa licząca około 200 l, a więc mieszcząca się w typowej beczce stalowej.

Roztwór katalizatora sporządzono rozpuszczając $Fe_2/SO_4/3$ w wodzie i pozostawiając na jedną dobę dla pełnej sedymentacji zawiesin. Roztwór przed doświadczeniem ważono i pobierano próbkę do analizy.

2. Przygotowanie urządzeń.

Sprężarkę rotacyjną uruchomiono na około 1/2 godz. przed doświadczeniem, dla osiągnięcia równowagi cieplnej i stałej temperatury powietrza na wylocie. Przepływ powietrza do aparatury i max. ciśnienie /nastawiane przez zmianę obciążenia regulatora/ dobierano bezpośrednio przed doświadczeniem.

Sprężarkę z pierścieniem wodnym uruchamiano również na około 1/2 godziny przed rozpoczęciem doświadczenia,

z tych samych względów. Powietrzem sprężarki ogrzewano wstępnie aparaturę /aerator i reaktor/.

Butlę z ciekłym SO_2 ogrzewano do około 40° , ustawiano na wadze i łączono przewodem kapilarnym z węzłem przygotowania gazu do reaktora.

Palnik wstępnie ogrzewano grzejnikiem elektrycznym do $50 - 60^\circ$.

3. R o z r u c h p a l n i k a

Uruchamiano dopływ paliwa, zwiększając moc grzejnika zapalnika elektrycznego z około 200 W /ogrzewanie/ do około 400 W /zapłon/, następnie uruchamiano dopływ powietrza pierwotnego. Po zapaleniu się paliwa uruchamiano dopływ powietrza wtórnego, a następnie ustalano przepływ paliwa i powietrza na zadanym poziomie i wycofywano oraz wyłączało zapalnik.

Obieg wody w kolumnie chłodzącej uruchamiano wcześniej, a regulowano po ostatecznym ustawieniu przepływu paliwa i powietrza w palniku.

4. R o z r u c h r e a k t o r a

Po osiągnięciu stałej temperatury gazu opuszczającego kolumnę chłodzącą gaz kierowano do reaktora. Z chwilą osiągnięcia stałej temperatury w reaktorze usuwano z niego skropliny i podawano na dno sitowe pompą obiegową reaktora roztwór katalizatora. Po powtórным osiągnięciu stałej temperatury w reaktorze korygowano ostatecznie przepływ paliwa i powietrza, uruchamiano

dopływ SO_2 i pobierano próbkę reagenta. Chwila ta przyjęta była za początek doświadczenia.

5. P r o w a d z e n i e d o ś w i a d c z e n i a

Prowadzenie typowego doświadczenia sprowadzało się do utrzymywania stałości przepływów i temperatur, rejestracji wskazań przyrządów pomiarowych i obserwacji oraz usuwania zakłóceń pracy. Uzupełniano okresowo zapas paliwa w zbiorniku połączonym z pompą, smar w sprężarce rotacyjnej oraz wodę w sprężarce z pierścieniem wodnym i zbiorniku obiegowym kolumny chłodzącej. Korekta ilości roztworu w reaktorze połączona była z poborem próbek. Pierwsza próbka roztworu była pobierana na początku doświadczenia, kolejne po 20 i 40 minutach, następne naogół w odstępach godzinnych. Przewody służące do poboru próbki płukano pobieranym roztworem w ilości równej dwukrotnej ilości próbki, który to roztwór zwracano do zbiornika obiegowego.

6. T y p o w e z a k ł ó c e n i a d o ś w i a d c z e n i a

Zakłócenia pochodziły z korozji aparatury /utrata roztworu, zakłócenie bilansu żelaza/ i uszkodzeń cieplnych elementów gumowych i szklanych /utrata roztworu lub gazu/. Inne przyczyny zakłóceń występowały rzadko. Z możliwych zakłóceń należy wymienić przerzucenie oleju ze sprężarki do przewodów powietrza oraz awarie elektryczne leżące naogół poza aparaturą i zmuszające do natychmiastowego przerwania doświadczenia.

7. Przerwywanie doświadczenia

Za koniec doświadczenia przyjmowano moment odcięcia dopływu SO_2 . Następne czynności, w kolejności ich wykonywania, to : usunięcie roztworu z reaktora, odcięcie dopływu gazu do reaktora, zatrzymanie dopływu paliwa, zatrzymanie dopływu powietrza, umycie reaktora /gorącą wodą, niekiedy roztworem Na_2CO_3 /, pomiar ilości roztworu, ważenie SO_2 , pomiar ilości odcieku z cyklonu.

E. OBLICZANIE WYNIKÓW DOŚWIADCZENIA

Średnią szybkość procesu absorpcji z reakcją chemiczną dla okresu pomiędzy pobieraniem dwu kolejnych próbek obliczono, biorąc za podstawę skład próbek i średnią objętość roztworu. Z biegiem doświadczenia ulegały zmianie stężenia soli żelaza /wyrażone jako Fe_2O_3 / i H_2SO_4 /wyrażone jako H_2SO_4 lub SO_3 /. Zmiany stężenia soli żelaza informowały o zateżeniu lub rozcieńczeniu reagenta. Ponieważ utlenianie SO_2 do SO_3 mogło zachodzić wskutek zużycia tlenu rozpuszczonego w roztworze jak i wskutek redukcji Fe^{3+} do Fe^{2+} , szybkość procesu obliczono ze wzoru

$$I \frac{a_m}{V} = \left[\frac{C_{Fe \text{ sum } 1}}{C_{Fe \text{ sum } 2}} C_{SO_3 w_2} - C_{Fe^{2+} 2} - C_{SO_3 w_1} - C_{Fe^{2+} 1} \right] \frac{12,25}{\Delta t} \quad (44)$$

gdzie

$$I \frac{a_m}{V} - \text{szybkość procesu absorpcji} \left[\frac{\text{g } H_2SO_4}{1, \text{ godz.}} \right]$$

$C_{Fe \text{ sum } 1}$ - stężenie sumy soli Fe^{2+} i Fe^{3+}
dla próbki 1 [% wag. Fe_2O_3]

$C_{Fe \text{ sum } 2}$ - stężenie sumy soli Fe^{2+} i Fe^{3+}
dla próbki 2 " "

$C_{Fe^{2+} 1}$ - stężenie soli dla próbki 1 " "

$C_{Fe^{2+} 2}$ - " " " " 2 " "

- C_{SO_3w1} - stężenie SO_3 wolnego dla próbki 1 [% wag. SO_3],
 C_{SO_3w2} - " " " " " 2 " " ,
 12,25 - współczynnik przeliczeniowy w przeliczeniu
 C_{SO_3w} wyrażonego w % wagowych na $C_{H_2SO_4}$
 wyrażone w g/kg,
 Δt - odstęp czasu pomiędzy pobraniem próbek 1 i 2, [godz.] .

Wzór ten był dostatecznie dokładny dla niewielkich stężeń H_2SO_4 , które występowały w doświadczeniach.

W przypadku stężeń Fe^{2+} bardzo niskich wobec stężeń Fe_{sum} , wzór obliczeniowy upraszczano do postaci

$$I \frac{a_m}{V} = \left[\frac{C_{Fe\ sum\ 1}}{C_{Fe\ sum\ 2}} C_{SO_3w2} - C_{SO_3w1} \right] \frac{12,25}{\Delta t} \quad (45),$$

przy czym wobec nierówności

$$100 \ll \frac{C_{SO_3w}}{C_{Fe^{2+}}} \ll 6200$$

/skrajne wielkości dla całego zbioru doświadczeń/
 błąd maksymalny zastąpienia wartości $(C_{SO_3w} - C_{Fe^{2+}})$ przez C_{SO_3w} jest mniejszy od 1 %, a błąd wyrażenia w nawiasie kwadratowym znacznie mniejszy od 1 %.

Szybkość procesu absorpcji odnoszono do objętości roztworu obecnej w reaktorze, posługując się wzorem

$$I \frac{a_m}{V} \text{ rzecz.} = I \frac{a_m}{V} \text{ anal.} \cdot \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1} \quad (45 - 1)$$

dla większości doświadczeń

i wzorem
$$I \frac{a_m}{V} \text{ rzecz.} = I \frac{a_m}{V} \text{ anal.} \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1 + V_3} \quad (45 - 2)$$

dla doświadczeń, w których aerotor był odłączony, lecz z termostatowanym zbiornikiem obiegowym.

V_1 - ilość cieczy zawarta w zbiorniku kolumnie absorpcyjnej

V_2 - " " " w aeratorze

V_3 - " " " w zbiorniku obiegowym

/ objętości wyrażone w literach /.

F. WIELKOSCI MIERZONE I BŁĘDY POMIARU

. P o m i a r t e m p e r a t u r y

1. Temperatura w warstwie piany w kolumnie chłodzącej.

Termostos miedz - konstantan, dokładność $\pm 1^{\circ}$,
rejestracja ciągła / samopis / .

2. Temperatura w warstwie piany w kolumnie reaktora.

Termostos miedz - konstantan, dokładność $\pm 1^{\circ}$.

3. Temperatura powyżej warstwy piany w kolumnie reaktora.

Termostos miedz - konstantan, dokładność $\pm 1^{\circ}$.

Wobec stwierdzenia równości temperatur 2 i 3 rejestrowano tylko temperaturę powyżej warstwy piany. Rejestracja ciągła / samopis / .

Opóźnienie wskazań /opór cieplny osłony termostatu, zwłoka rejestratora/ było rzędu 2 minut. Wszystkie temperatury sprawdzano sporadycznie z wycechowanym termometrem rtęciowym.

. P o m i a r c i ś n i e n i a

1. Ciśnienie powietrza pierwotnego mierzone na wylocie sprężarki rotacyjnej. Dokładność $\pm 0,1$ atm.

2. Ciśnienie w zbiorniku wyrównawczym ciśnienia w węźle przygotowania gazów. Dokładność $\pm 0,1$ atm.

3. Ciśnienie powietrza używanego do aeracji mierzono na zbiorniku odwadniającym sprężarki. Dokładność $\pm 0,05$ atm.
4. Sumę oporu dna sitowego i warstwy piany na półce chłodzącej mierzono manometrem cieczowym, rtęciowym. Błąd wskazań około 2 mm Hg.
5. Sumę oporu dna sitowego i słupa piany w reaktorze mierzono manometrem rtęciowym. Błąd wskazań około 2 mm Hg.

O b j ę t o ś ć

1. Objętość paliwa odczytywano ze skali, naniesionej na ścianę przezroczystego zbiornika. Błąd odczytu poniżej 0,05 l.
2. Objętość roztworu reagenta szacowano na podstawie skali naniesionej na ścianę przezroczystego zbiornika obiegowego. Błąd około 0,1 l.
3. Objętość pobieranych próbek roztworu z reaktora szacowano, pobierając jednakowe próbki do jednakowych naczyń. Błąd sumy objętości próbek = 5% /około 50 ml/.
4. Objętość roztworu w przewodach łączących, pompie i powietrzniku, określona doświadczalnie wynosiła $\pm 0,05$ l.
5. Objętość roztworu w aeratorze, zbiorniku obiegowym i reaktorze określono w typowych warunkach doświadczalnych z pomiarów na skali zbiornika obiegowego i z bilansu doświadczenia. Objętość cieczy zawartej w aeratorze była stała w czasie doświadczenia z błędem około 10% /0,31/
6. Objętość odcieku z filtru - cyklonu /woda/ i cyklonu unosu z reaktora /roztwór reagenta/ mierzono po zakończeniu doświadczenia z dokładnością do 0,1 l.

M a s a

1. Sole żelaza ważono przed rozpuszczeniem z dokładnością do 50 g.
2. Roztwór reagenta ważono z dokładnością do 50 g.
3. Zużycie SO_2 określono z dokładnością do 20 g /dokładność ważenia 10 g/.

P r z e p ł y w

1. Przepływ paliwa ustalono z pomiarów objętości, a stałość kontrolowano rotametrem z dokładnością do 1%.
Wahania chwilowe przepływu były rzędu 2 - 5% /zależnie od wielkości przepływu, większe przy mniejszym przepływie/.
2. Przepływ powietrza pierwotnego był raz ustalony i zmierzony. Udział powietrza pierwotnego w powietrzu do spalania wynosił max. 5%.
3. Przepływ powietrza wtórnego mierzono rotametrem, sprawdzonym przy pomocy anemometru tzw. górniczego. Błąd cechowania 1 - 2%, z uwagi na użycie anemometru w korzystnym dla niego zakresie prędkości liniowych powietrza. Błąd odczytu przepływu na rotametrze 1%, chwilowe wahania przepływu do 2%. Cechowanie rotametru przeprowadzono w temperaturze równowagi cieplnej sprężarki rotacyjnej $50 \pm 5^\circ$.
4. Przepływ dwutlenku siarki kontrolowano przy pomocy rotametru, a obliczano z pomiarów wagi butli. Stałość przepływu była rzędu 2%.

5. Przepływ powietrza do aeracji ustalono doświadczalnie, mierząc przepływ poza aeratorem przy pomocy anemometru lub rotametu przy napełnionym roztworem aeratorze. Błąd pomiaru 5 - 10%.

S k ł a d

1. Paliwo analizowano raz, ograniczając się później do pomiaru składu spalin.
2. Spaliny /suche/ analizowano przy pomocy aparatu Orsata. Błąd oznaczenia O_2 - 0,1%, CO_2 - 0,1%, CO - 0,2-0,3% /Dla kilku, najczęściej 3 pomiarów wykonywanych kolejno i uśrednionych/
3. Stężenie SO_2 w gazach oznaczono metodą Reicha /analiza jodometryczna/. Z powodu znacznej zawartości pary wodnej i niskiego stężenia SO_2 błąd oznaczenia był równy 10 - 50% /przed reaktorem/ i do 100% /za reaktorem/. Nie udało się osiągnąć dostatecznej dokładności pomiaru na tej drodze, toteż analizę za reaktorem zarzucono, a stężenie SO_2 ustalano na podstawie bilansu materiałowego procesu. Błąd tak ustalonego stężenia /względny/ wynosił 5% w najbardziej niekorzystnych warunkach.
4. Roztwór reagenta analizowano, pobierając próbki o objętości 100 ± 5 ml i oznaczając Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe_{sum} oraz H_2SO_4 wolny. Błąd analizy /względny/ znacznie poniżej 1%.
5. Odciek z cyklonu unosu z reaktora analizowano, jak roztwór reagenta.

10. INTERPRETACJA WYNIKÓW DOŚWIADCZEŃ

W doświadczeniach wstępnych stwierdzono, że szybkość procesu absorpcji SO_2 i O_2 w roztworze, w którym biegnie reakcja chemiczna utlenia^{nia} SO_2 wobec soli żelaza, z wytworzeniem H_2SO_4 , zależy od stężenia soli żelaza, stężenia H_2SO_4 , ilości roztworu obecnego w kolumnie pianowej i pozostałych częściach aparatury, stężenia substratów w fazie gazowej i temperatury. Obraz nie był jasny, toteż w doświadczeniach systematycznych starano się utrzymać niektóre parametry stałe dla pewnej liczby doświadczeń, co miało ułatwić interpretację.

Do parametrów ustalonych dla pewnej liczby doświadczeń należały: szybkość liniowa gazu w reaktorze, temperatura, stężenie substratów na wejściu do reaktora. Zmianie uległy stężenia soli Fe oraz stężenie H_2SO_4 .

Możliwe było osiągnięcie stałego średniego stężenia substratów w reaktorze, mimo zmian szybkości absorpcji odniesionej do jednostki objętości roztworu. Jeżeli mianowicie zmieniano wysokość warstwy pianowej /czyli ilość roztworu w reaktorze/ tak, że szybkość absorpcji odniesiona do całkowitej objętości reaktora pozostawała stała, stopień przemiany substratów pozostawał stały.

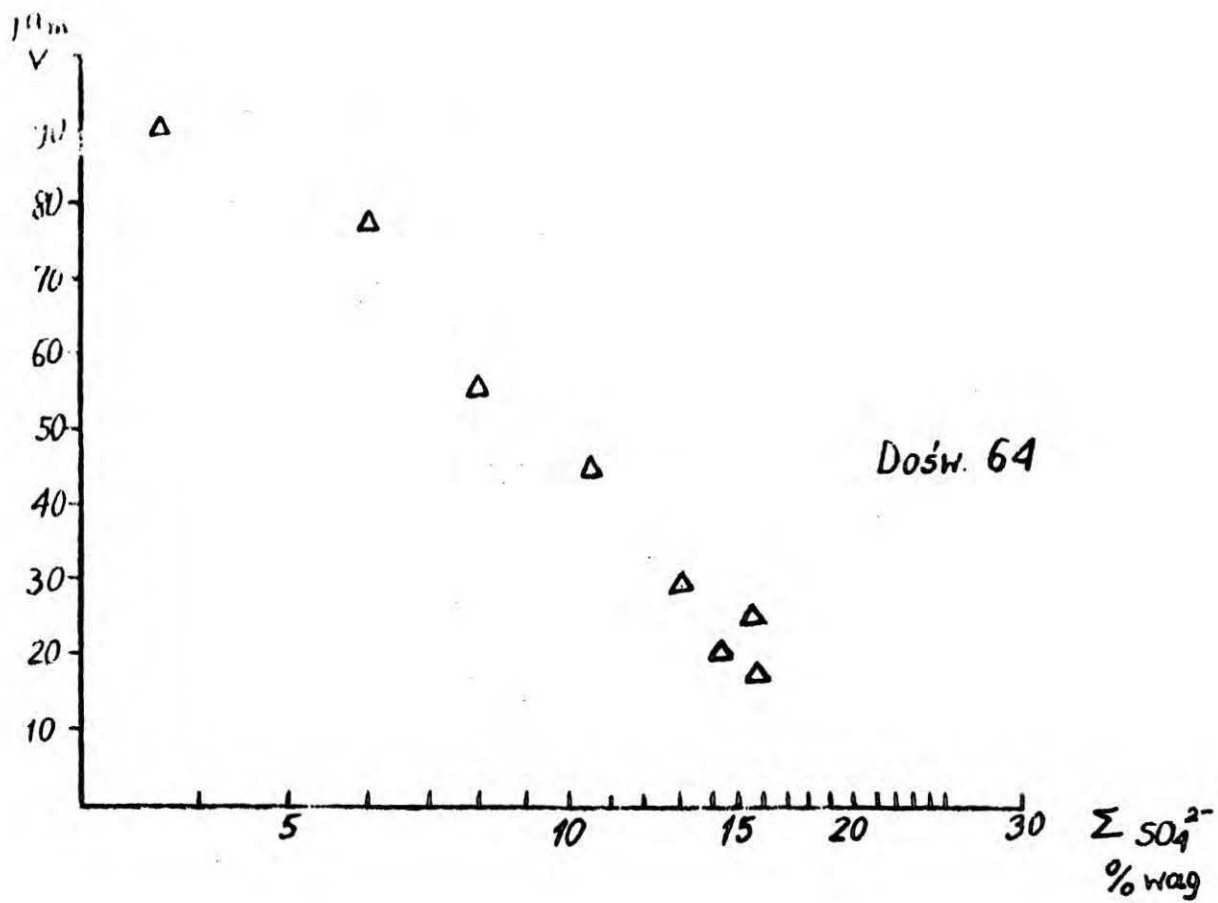
Stopień przemiany O_2 , w zakresie stosowanych w doświadczeniach stężeń substratów, był o ponad rząd wielkości mniejszy, niż stopień przemiany SO_2 . Pozwalało to na przyjęcie, że stężenie O_2 w czasie doświadczenia pozostawało stałe.

Wyniki doświadczeń przedstawiono graficznie we współrzędnych: szybkość procesu - stężenie sumy H_2SO_4 i jonów siarczanowych związanych w postaci soli żelaza, przy czym szybkość procesu obliczono jako średnią dla okresu pomiędzy pobraniem kolejnych próbek roztworu i odkładano dla średniego dla tych próbek stężenia sumy H_2SO_4 i jonów siarczanowych.

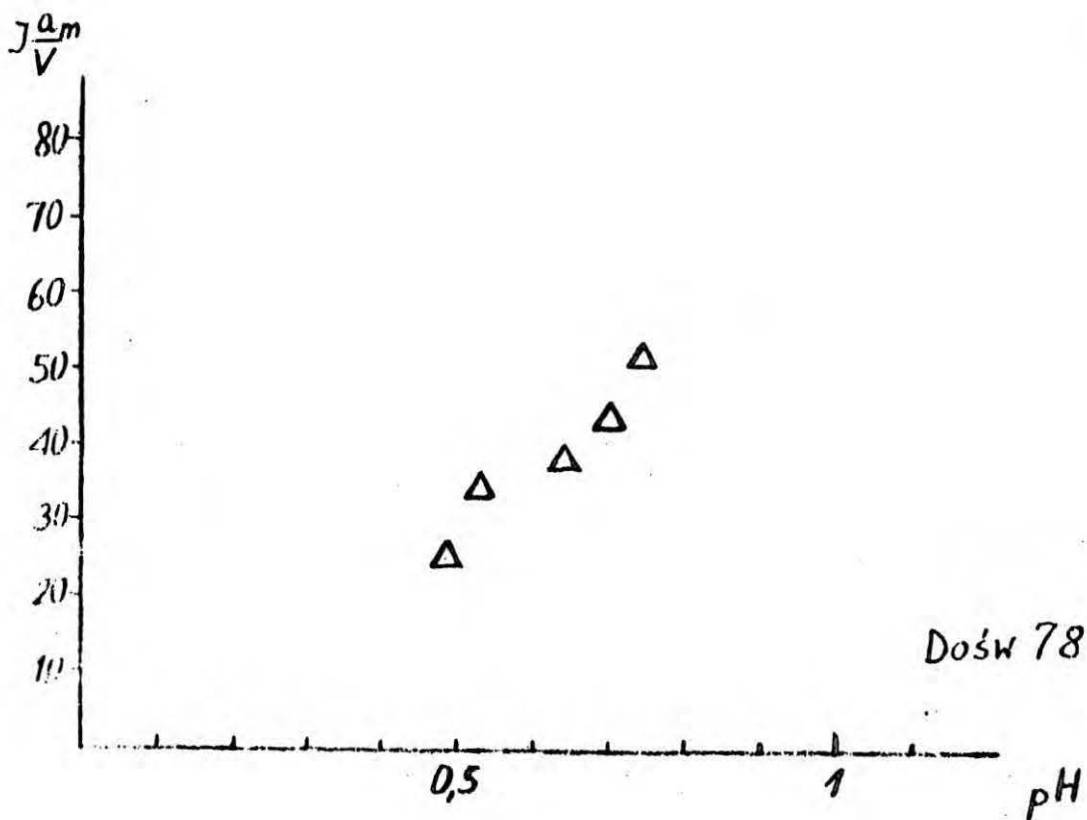
Krzywe opisujące doświadczenia opracowano, uzyskując korelację w oparciu o 47 doświadczeń. /Nr.32-36 i 40-82/.

Typowa postać uzyskanej krzywej wskazywała na zmniejszanie się szybkości procesu ze wzrostem sumy stężenia H_2SO_4 i jonów siarczanowych soli żelaza, nie wskazywała ekstremów i różniła się znacznie od przedstawionych w literaturze [1] dla podobnego zakresu temperatury, stężeń substratów i produktów.

Stwierdzono, że krzywa uzyskuje postać liniową (Rys.13) w układzie półlogarytmicznym, przy czym na osi liniowej odkładano wartość szybkości procesu, na skali logarytmicznej sumę stężenia H_2SO_4 i jonów siarczanowych. Nachylenie uzyskanej prostej zależało od parametrów procesu, a punkt przecięcia prostej ekstrapolowanej do szybkości procesu równej zero okazał się wspólny, z niewielkim rozrzutem, dla wszystkich doświadczeń i wypadł dla $(\sum SO_4^{2-})_0 = 3,42 \frac{g \text{ mol}}{l}$.



Rys. 13



Rys 14

Równanie prostej, prowadzonej poprzez punkty doświadczalne ma zatem postać

$$I \frac{a_m}{V} = \text{const}_1 \log \left(\sum \text{SO}_4^{2-} \right) + \text{const}_2 \quad (46),$$

gdzie $I \frac{a_m}{V}$ - szybkość absorpcji odniesiona ~~ednie-~~
siana do jednostki objętości roztworu,

const_1 - stała, zależna od parametrów doświadczenia takich, jak stężenie substratów, temperatura, stężenie katalizatora, stężenie H_2SO_4 i ewentualnie innych,

const_2 - stała, dla doświadczeń objętych korelacją, związana z const_1 ,

$\sum \text{SO}_4^{2-}$ - suma stężenia jonów siarczanowych soli żelaza i stężenia H_2SO_4 /co oznacza, że przyjęto założenie takiego wtórnego efektu solnego, przy którym jony siarczanowe H_2SO_4 i soli żelaza są równocenne/.

Wartość const_2 związana jest z wartością const_1 zależnością $\text{const}_2 = -1,447 \text{const}_1$. Wartość cyfrowa współczynnika przy const_1 odpowiada wartości $I \frac{a_m}{V} = 0$ dla

$$\left(\sum \text{SO}_4^{2-} \right)_0 = 3,42 \frac{\text{g mola}}{\text{l.}}$$

Zmianę szybkości reakcji ze zmianą stężenia sumy jonów siarczanowych można przypisać zmianie wartości p H. Ograniczając się do zakresu stężeń H_2SO_4 5 - 30% wagowych można zaproponować w oparciu o wartość średniej aktywności H_2SO_4 [35]

wzór przybliżony

$$pH = 1,58 - \frac{1,09}{\log C H_2SO_4}$$

$C H_2SO_4$ - wyrażone w procentach % wagowych / (47),

ważny dla temperatury 25°C. Oczywiście jest, że rzeczywista wartość stałej we wzorze przybliżonym jest inna w temperaturze doświadczenia; wzoru dalej nie precyzowano, gdyż pomiar pH bliskich zeru jest obarczony dużym błędem i wzór nie miałby praktycznego zastosowania. Interesujące jest jedynie to, że wykres $I \frac{a_m}{V}$ - pH daje prostą, z przecięciem $I \frac{a_m}{V} = 0$ dla $pH < 1$ (Rys.14).

Charakter zmiany szybkości procesu ze zmianą niektórych parametrów wskazywał na obszar kinetyczny procesu absorpcji z reakcją chemiczną. Przyjęto zatem prowizorycznie, że to szybkość reakcji określa szybkość procesu,

a zatem $I \frac{a_m}{V} \approx R_{max}$ co miało być potwierdzone lub

odrzucone na podstawie obliczonej energii aktywacji.

Poszukując zależności wyników doświadczalnych od wartości parametrów przebiegu absorpcji z reakcją chemiczną próbowano wyodrębnić wpływ temperatury i stężenia H_2SO_4 na wielkość rozpuszczalności substratów reakcji, co powinno pozwolić uchwycić zależność temperaturową stałej szybkości reakcji. Wygodne okazało się przybliżenie zależności tabelarycznych wartości rozpuszczalności SO_2 i O_2 od stężenia H_2SO_4 i temperatury [36, 37, 38, 39] krzywą wykładniczą. Odpowiednia postać wzoru przybliżającego tę zależ-

ność dla O_2 , użyteczną dla zakresu stężeń H_2SO_4 0,5 - 5 g moli/l, jest przybliżeniem

$$\log_{10} H_{O_2}(T, c_{H_2SO_4}) = \text{const}_3 + \log (8,06 - c_{H_2SO_4}) + \log e^{\frac{1531,5}{T}} \quad (48),$$

$$\text{lub } H_{O_2}(T, c_{H_2SO_4}) = \text{const}'_3 (8,06 - c_{H_2SO_4}) e^{\frac{1531,5}{T} \left[\frac{\text{g mole}}{1, \text{atm.}} \right]} \quad (49),$$

gdzie

H_{O_2} - stała Henry'ego

$c_{H_2SO_4}$ - stężenie H_2SO_4 , $\left[\frac{\text{g mole}}{\text{litr}} \right]$

Analogiczna postać przybliżenia dla SO_2 może być zapisana jako

$$H_{SO_2}(T, c_{H_2SO_4}) = \text{const}''_3 (15,4 - c_{H_2SO_4}) e^{\frac{2480}{T} \left[\frac{\text{g mole}}{1, \text{atm.}} \right]} \quad (50).$$

Korelacja wyników doświadczalnych przyjmuje postać, wynikającą z wcześniejszych rozważań teoretycznych

$$R_m = \text{const}_4 e^{-\frac{E}{RT}} \left[\log \frac{(\sum SO_4^{2-})_1}{(\sum SO_4^{2-})} \right] (p_{O_2} H_{O_2})^a (p_{SO_2} H_{SO_2})^b \quad (51),$$

gdzie

$p_{O_2} H_{O_2} = C_{O_2}^*$ /stężenie O_2 w fazie ciekłej, równowagowe/

$p_{SO_2} H_{SO_2} = C_{SO_2}^*$ /stężenie SO_2 w fazie ciekłej, równowagowe/

a, b - wykładniki potęgowe równania kinetycznego

E - energia aktywacji reakcji /której narazie się nie precyzuje/.

Rozpisanie i zgrupowanie wyrazów, zależnych od temperatury i stężenia H_2SO_4 pozwala uzyskać postać

$$R_m = \text{const}_4 \left[e^{-\frac{E}{RT}} \left(e^{-\frac{1531,5}{T}} \right)^a \left(e^{-\frac{2480}{T}} \right)^b \right] \left\{ \log \frac{(\sum SO_4^{2-})_1}{(\sum SO_4^{2-})} \right\}^x \quad (52),$$

$$\times (8,06 - c_{H_2SO_4})^a (15,4 - c_{H_2SO_4})^b (p_{O_2})^a (p_{SO_2})^b$$

którą można dalej uprościć, przyjmując

$$H_{O_2} = f(c_{H_2SO_4}, T) \cong f(\sum SO_4^{2-}, T) \quad i \quad (53),$$

$$H_{SO_2} = f(c_{H_2SO_4}, T) \cong f(\sum SO_4^{2-}, T) \quad (54),$$

do postaci

$$R_m = \text{const}_5 \left[e^{-\frac{E}{RT}} \left(e^{-\frac{1531,5}{T}} \right)^a \left(e^{-\frac{2480}{T}} \right)^b \right] \log \frac{(\sum SO_4^{2-})_o}{(\sum SO_4^{2-})}^x \times (p_{O_2})^a (p_{SO_2})^b \quad (55),$$

gdzie wyraz $(\sum SO_4^{2-})_o \neq (\sum SO_4^{2-})_1$, lecz również

jest stały.

Wartości liczbowe const_5 , a , b , $(\sum SO_4^{2-})_1$ lub $(\sum SO_4^{2-})_o$ należało znaleźć z analizy danych doświadczalnych, przy czym wartość const_5 ujmować miała wpływ parametrów innych niż temperatura i stężenie $\sum SO_4^{2-}$. Wymienione wyżej wartości liczbowe wyznaczono dobierając doświadczenia, w których ulegał istotnej zmianie jedynie ten parametr, którego wpływ badano.

Wyznaczenie wartości b oparto o serie doświadczeń: 63, 65, 66, oraz 46, 47, 48, 49. Stężenie O_2 wynosiło odpowiednio 3,69 i 7,8%, temperatury 87 i 73°. Wykres zależności stężenia SO_2 /w fazie gazowej/ - szybkość objętościowa reakcji przedstawiono w układzie dwulogarytmicznym, uzyskując wartość $b = 0,34$ (Rys.15).

Wartość a wyznaczono z doświadczeń: 63, 64, 72, 79, 80, 81 przy czym stężenie O_2 w fazie gazowej zawarte było w granicach 2,99 - 5,6%, stężenie SO_2 w granicach 0,1 - 0,13%, temperatura - 85°. Wykres sporządzono we współrzędnych $\frac{R_m}{C_{SO_2}^5}$ i C_{O_2} , uzyskując wartość

$$a \cong 1 \quad (\text{Rys.16}).$$

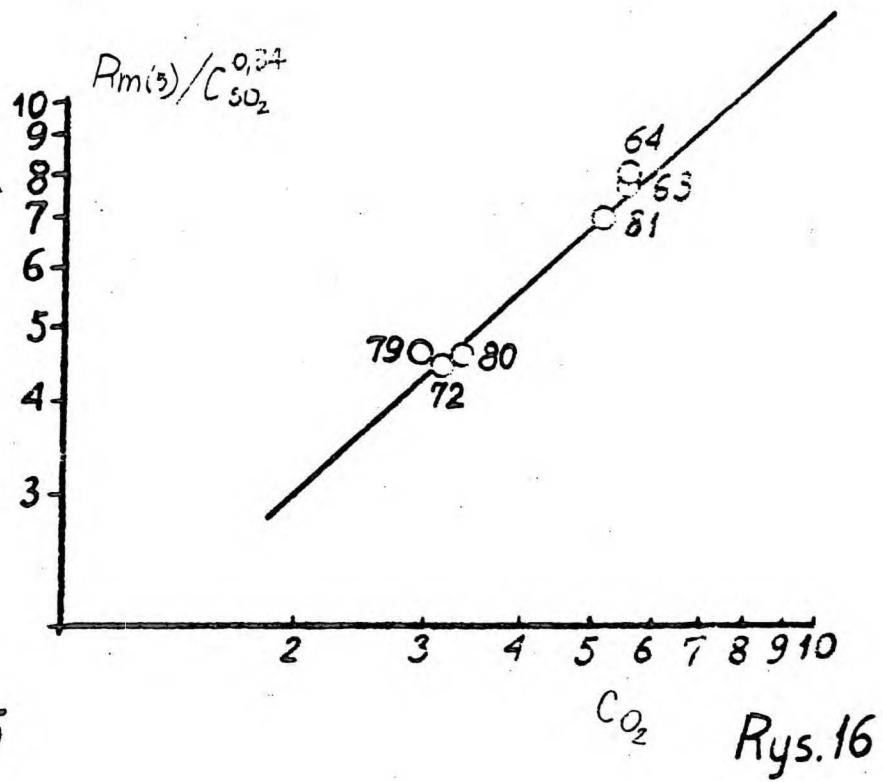
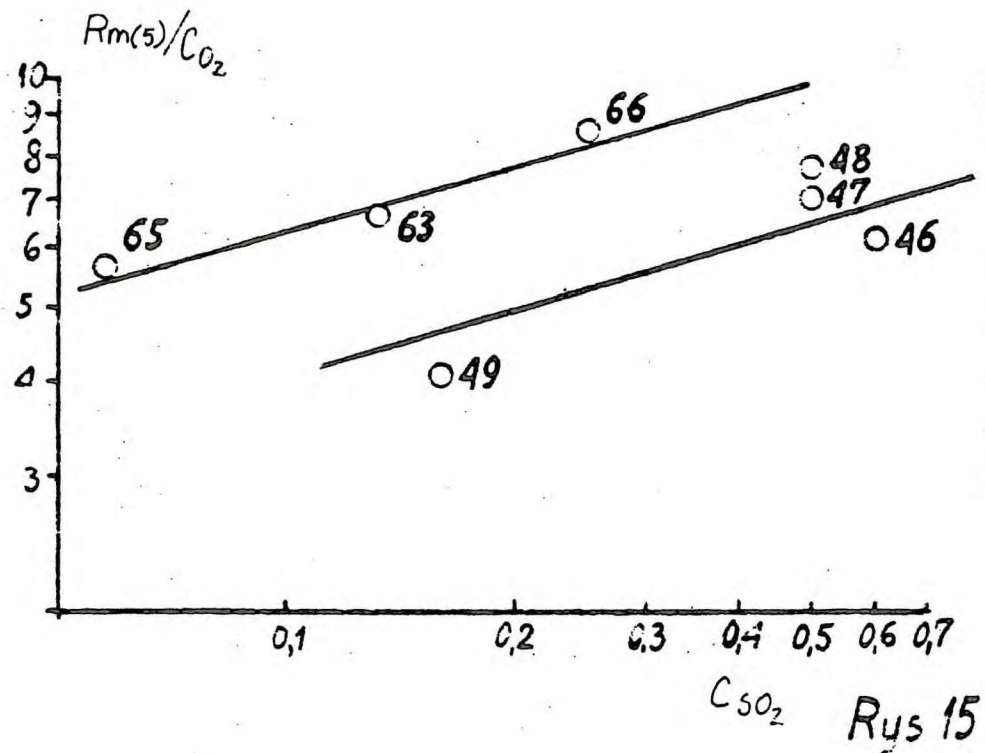
Jak już wspomniano wyżej, wartość $(\sum SO_4^{2-})_0$ wyznaczono przez ekstrapolację prostej łączącej punkty wykresu $R_m - \log \sum SO_4^{2-}$ do wartości $R_{max} = 0$.

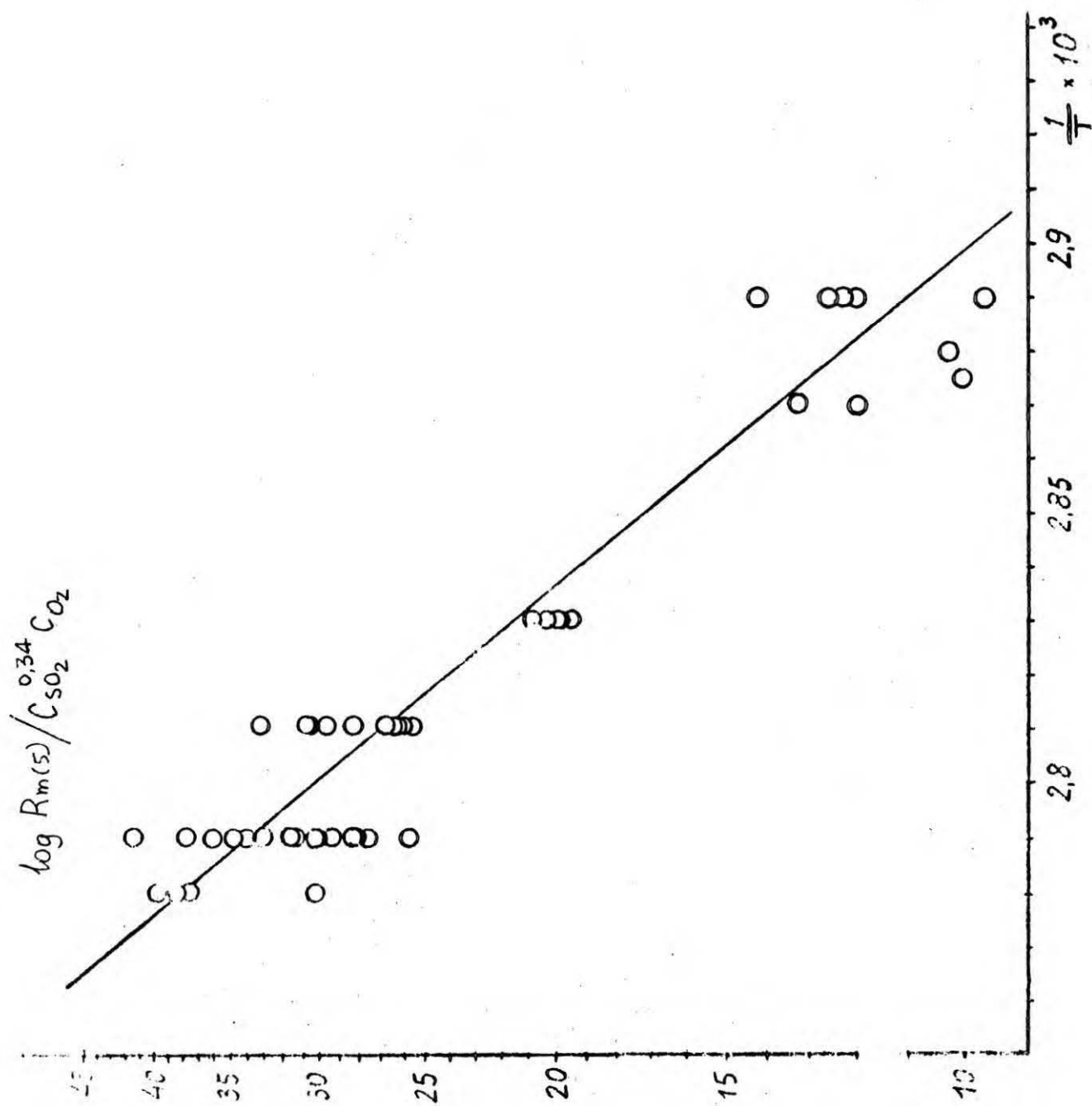
Bezpośrednie doświadczone uzyskanie tej wartości obarczone byłoby błędem, wielokrotnie przekraczającym wartość mierzoną. Z wartości $(\sum SO_4^{2-})_0$ wyliczono odpowiadającą jej wartość $(\sum SO_4^{2-})_1$, kierując się założeniem maksymalnie dobrego przybliżenia w interesującym ze względów już wymienionych zakresie stężeń $3 < \sum SO_4^{2-} < 27\%$. Tak uzyskana wartość $(\sum SO_4^{2-})_1$ wynosi 4,78 mola/l.

Wartość $\frac{E_p}{RT}$ wyznaczono z wykresu Arrheniusa (Rys.17),

odkładając wartość $\log R_m$ /dla arbitralnie wybranego stężenia $\sum SO_4^{2-} = 5\%$ wagowych/

odkładając wartość $\log R_m$ /dla arbitralnie wybranego stężenia $\sum SO_4^{2-} = 5\%$ wagowych/





Rys 17

oraz $\frac{1}{T}$ / T- temperatura bezwzględna/ [40] . Wartość $\frac{E_p}{RT}$ wynosiła 11.930 /°K, stąd $E \cong 23.700$ cal/mol.

Ponieważ udziały, wniesione do doświadczalnej wartości energii aktywacji przez zależność temperaturową rozpuszczalności O_2 i SO_2 wynosiły odpowiednio $\left(e^{\frac{1531,5}{T}}\right)^1$ i $\left(e^{\frac{2480}{T}}\right)^{0,34}$, wartość $E_1 = 28.400$ cal/mol

Liczbowa wartość $const_5$ zależy od wyboru jednostek, w których wyraża się p_{SO_2} , p_{O_2} , i $R_m(5)$.

Dla p_{O_2} i p_{SO_2} wyrażonych jako ułamki molowe ciśnienia całkowitego równego 760 mm Hg i $R_m(5)$ wyrażonego w molach H_2SO_4 wartość $const_5 = 1.645 \times 10^{13}$, a formuła 1, sek

opisująca szybkość objętościową reakcji

$$R_m(5) \left[\frac{\text{mole}}{1. \text{ sek}} \right] = 1.645 \times 10^{13} e^{-\frac{11930}{T}} \left(\log \frac{3,42}{C_{H_2SO_4}} \right) \left(\frac{p_{O_2}}{760} \right)^1 \left(\frac{p_{SO_2}}{760} \right)^{0,34} \quad (56),$$

i odpowiednio dla

$$R_m(5) \left[\frac{\text{g } H_2SO_4}{1. \text{ godz.}} \right] \quad \text{wartość } const_5 = 5.81 \times 10^{18} \quad (57).$$

Jak wspomniano wyżej, na wartość $const_5$ powinny mieć wpływ parametry, nie ujęte w pozostałych członach zależności. Stwierdzono, że zmiany stężenia soli Fe w podanych wyżej granicach na wartość $const_5$ nie wpływają w sposób widoczny.

Aeracja, prowadzona w osobnym aparacie w ten sposób, że powietrze kontaktujące się z roztworem było usuwane następnie na zewnątrz, była bezużyteczna, co wykazały doświadczenia wstępne. Natomiast aeracja, prowadzona w osobnym aparacie z wprowadzeniem gazów z aeratora do reaktora tak, by punkt wprowadzenia gazów znajdował się u dołu reaktora, nad jego dnem sitowym (Rys.10 - I) dała wynik odmienny. Szybkość reakcji zmieniała się o tyle, o ile zmieniał się skład gazów przepływających przez reaktor w skutek zmieszania gazów wprowadzonych do reaktora z powietrzem /praktycznie biorąc, nie zubożonym w tlen/ wyprowadzonym z aeratora. Rezultaty te prowadziły do wniosku, że w badanym zakresie stężeń H_2SO_4 aeracja jest nieskuteczna.

Wobec ustalenia wartości E_1 , wskazującej na kinetyczny obszar absorpcji z reakcją chemiczną należało się spodziewać, że zmiany warunków hydrodynamicznych, nie powodujące zmiany obszaru reakcji, na jej szybkość nie wpłyną. Istotnie okazało się, że zmiany szybkości liniowej gazów w reaktorze, jak i zmiany szybkości warstwy piany /ściślej, zmiany struktury piany ze zmianą wysokości jej warstwy/ sięgające 200 - 400% nie miały wpływu na szybkość reakcji.

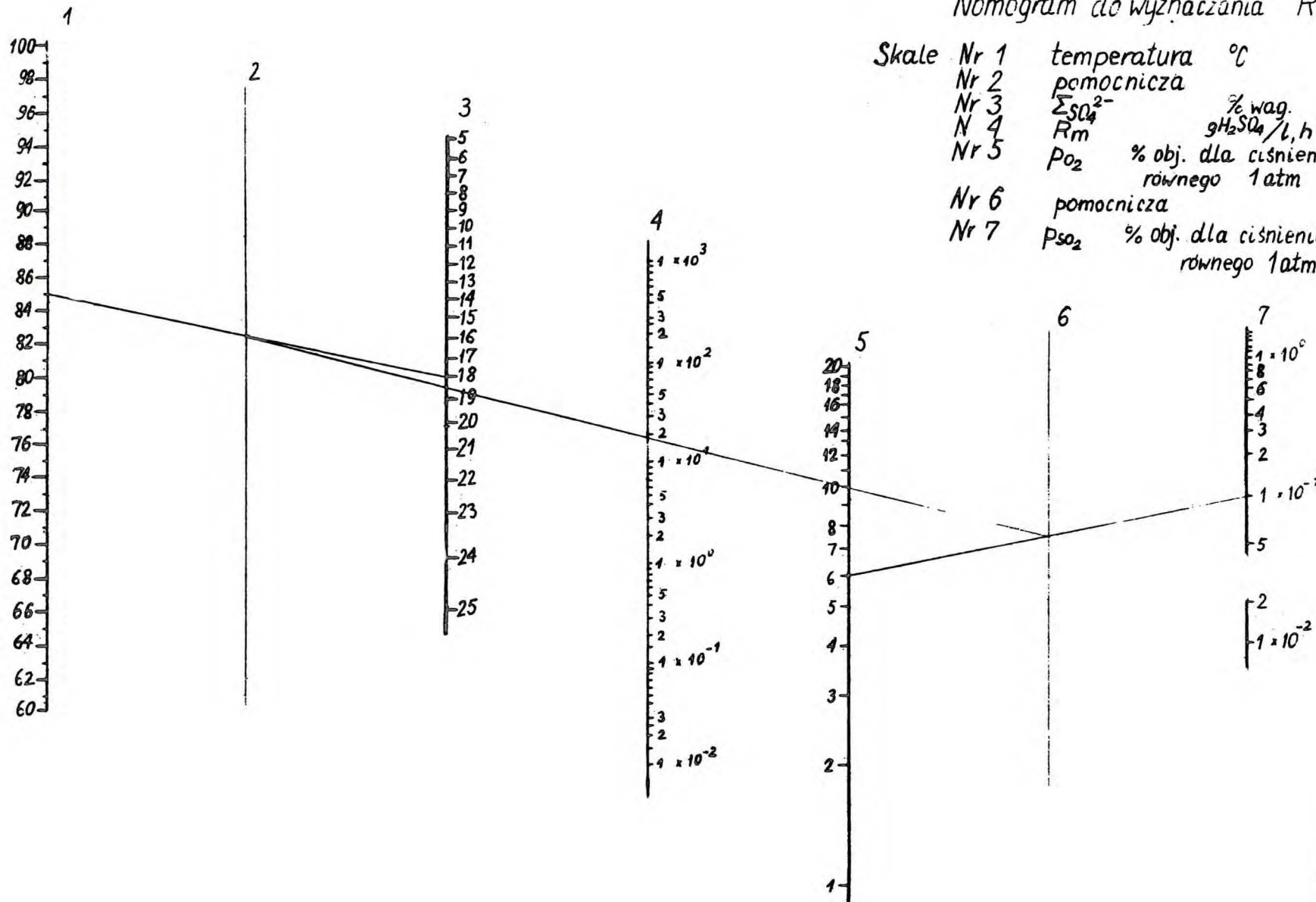
Warto rozpatrzyć także sens fizyczny wartości $(\sum SO_4^{2-})_1$ i $(\sum SO_4^{2-})_0$. Wartość $(\sum SO_4^{2-})_0$ pochodzi z ekstrapolacji prostych opisujących zależność szybkości reakcji /ściślej, absorpcji z reakcją chemiczną prowadzonej w obszarze kinetycznym/ od logarytmu stężenia sumy jonów siarczanowych pochodzących z H_2SO_4 i siarczanów żelaza do wartości $R_m = 0$. Wydaje się, że rzeczywisty punkt przecięcia krzywej

z osią $R_{\max} = 0$ odpowiada wartości $(\sum \text{SO}_4^{2-})_1$, a odcinek funkcji opisującej szybkość reakcji od logarytmu stężenia jonów siarczanowych na wykresie $R_m - \log \sum \text{SO}_4^{2-}$ będzie krzywoliniowy, z nachyleniem malejącym ze wzrostem wartości $(\sum \text{SO}_4)$. Inaczej mówiąc, funkcja opisująca szybkość reakcji R_m daje się wyrównywać w ograniczonym zakresie stężeń $(\sum \text{SO}_4^{2-})$. Sama wartość $(\sum \text{SO}_4^{2-})_0$ wydaje się nie mieć sensu fizycznego.

Zakres stężeń $(\sum \text{SO}_4^{2-})$ 3,4 - 4,8 mola/l odpowiada wartościom pH poniżej jedności. Jest to o tyle interesujące, że szybkość procesu silnie zależna od wartości pH wskazuje na udział w procesie mikroheterofazy /koloidu/[29], podczas gdy istnienie zasadowych soli żelaza ma być ograniczone do wartości pH wyższych niż 2,8 [27]. Sprzeczność możnaby usunąć, zakładając występowanie chemisorpcji jednego lub obu substratów reakcji na uważanych za katalizator reakcji, bliżej niezdefiniowanych związkach żelaza o koloidalnym rozproszeniu, co związki te stabilizuje. Za przypuszczeniem tym przemawia fakt zmiany zabarwienia fazy ciekłej po odcięciu dopływu substratów, przy czym rezultaty analizy chemicznej wykazują te same stosunki ilościowe stężeń jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} przed i po zmianie zabarwienia.

Postać ostatecznej zależności wiążącej R_m z $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, P_{SO_2} , P_{O_2} i temperaturą pozwala na sporządzenie wygodnego nomogramu o 7 równoległych skalach, z których 4 odpowiadają wymienionym parametrom, 2 są pomocnicze i 1 służy do odczytu R_{\max} (Rys.18).

Nomogram do wyznaczania R_m



Rys. 18

11. BŁĘDY OZNACZEŃ POSZCZEGÓLNYCH WIELKOŚCI
ZŁOŻONYCH, SŁUŻĄCYCH DO SPORZĄDZANIA KORELACJI
WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH.

1. Szybkość procesu $I \frac{a_m}{V}$ /tutaj równoważna szybkości reakcji R_m /

$$I \frac{a_m}{V} = R_m = \left[\frac{C_{Fe \text{ sum } 1}}{C_{Fe \text{ sum } 2}} \left(C_{SO_3 w_2} - C_{Fe^{2+} 2} \right) - \left(C_{SO_3 w_1} - C_{Fe^{2+} 1} \right) \right] \frac{12,250}{\Delta t} \quad (44).$$

Błąd względny

$$\frac{\Delta R_m}{R_m} = \frac{\Delta \left[\frac{C_{Fe \text{ sum } 1}}{C_{Fe \text{ sum } 2}} \left(C_{SO_3 w_2} - C_{Fe^{2+} 2} \right) - \left(C_{SO_3 w_1} - C_{Fe^{2+} 1} \right) \right]}{\left[\frac{C_{Fe \text{ sum } 1}}{C_{Fe \text{ sum } 2}} \left(C_{SO_3 w_2} - C_{Fe^{2+} 2} \right) - \left(C_{SO_3 w_1} - C_{Fe^{2+} 1} \right) \right]} + \frac{\Delta(12,250)}{12,250} + \frac{\Delta(\Delta t)}{(\Delta t)} \quad (58).$$

Względne błędy oznaczenia

$$\frac{\Delta C_{Fe \text{ sum}}}{C_{Fe \text{ sum}}} = 0,01,$$

$$\frac{\Delta C_{\text{SO}_3^{\text{w}}}}{C_{\text{SO}_3^{\text{w}}}} = 0,01,$$

$$\frac{\Delta(12,250)}{12,250} = 0,0001,$$

$$\frac{\Delta(\Delta t)}{(\Delta t)} = 0,03.$$

Wyrażenie w nawiasie kwadratowym we wzorze (44) można uprościć do postaci ze wzoru (45)

$$\left[\frac{C_{\text{Fe sum 1}}}{C_{\text{Fe sum 2}}} C_{\text{SO}_3^{\text{w}2}} - C_{\text{SO}_3^{\text{w}1}} \right] \quad \text{gdyż} \quad (59),$$

$$C_{\text{SO}_3^{\text{w}2}} \gg C_{\text{Fe}^{2+}_2} \quad \text{i} \quad C_{\text{SO}_3^{\text{w}1}} \gg C_{\text{Fe}^{2+}_1} \quad \text{skąd}$$

$$\frac{\Delta R_m}{R_m} \frac{\left[\frac{C_{\text{Fe sum 1}}}{C_{\text{Fe sum 2}}} C_{\text{SO}_3^{\text{w}2}} - C_{\text{SO}_3^{\text{w}1}} \right]}{\left[\frac{C_{\text{Fe sum 1}}}{C_{\text{Fe sum 2}}} C_{\text{SO}_3^{\text{w}2}} - C_{\text{SO}_3^{\text{w}1}} \right]} + \frac{\Delta(\Delta t)}{(\Delta t)} \quad (60).$$

Pierwszy człon prawej strony zależności (60) można zapisać jak następuje

$$\Delta \left[\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}} - C_{SO_3^{w1}} \right] \left[\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}} \right] = \left[\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}} - C_{SO_3^{w1}} \right] \left[\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}} - C_{SO_3^{w1}} \right] \times$$

$$\frac{\left[\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}} - C_{SO_3^{w1}} \right]}{\left[\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}} \right]} \quad (61),$$

przy czym zakłada się, że

$$\frac{\Delta C_{SO_3^{w1}}}{C_{SO_3^{w1}}} \approx \frac{\Delta C_{SO_3^{w1}}}{\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}}}$$

Ponieważ ponadto /co wynika z zastosowanych metod analitycznych i stężeń substancji analizowanych/

$$\frac{\Delta C_{Fe \text{ sum}}}{C_{Fe \text{ sum}}} = \frac{\Delta C_{SO_3^w}}{C_{SO_3^w}} = \frac{\Delta C_{Fe^{2+}}}{C_{Fe^{2+}}}, \quad \text{więc}$$

$$\frac{\Delta R_m}{R_m} \approx \frac{\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}}}{\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} C_{SO_3^{w2}} - C_{SO_3^{w1}}} \cdot \frac{3 \Delta C_{SO_3^{w2}} + \Delta C_{SO_3^{w2}} + \Delta(\Delta t)}{C_{SO_3^{w2}} (\Delta t)} \quad (62).$$

Wartości liczbowe wyrażeń składowych wzoru (61) w najbardziej niekorzystnych warunkach wynoszą

$$\frac{C_{\text{Fe sum1}}}{C_{\text{Fe sum2}}} C_{\text{SO}_3^{\text{w}_2}} - C_{\text{SO}_3^{\text{w}_1}} = 1$$

$$C_{\text{Fe sum1}} = C_{\text{Fe sum2}}$$

$$\frac{\Delta R_m}{R_m} = \frac{16}{1} \times 4 \times 0,01 + 0,03 = 0,67$$

Wartości te w warunkach najkorzystniejszych wynoszą odpowiednio

$$\frac{C_{\text{Fe sum1}}}{C_{\text{Fe sum2}}} C_{\text{SO}_3^{\text{w}_2}} - C_{\text{SO}_3^{\text{w}_1}} = 2$$

$$C_{\text{Fe sum1}} = C_{\text{Fe sum2}}$$

$$C_{\text{SO}_3^{\text{w}_2}} = 3$$

$$\text{i } \frac{\Delta R_m}{R_m} = \frac{3}{2} \times 4 \times 0,01 + 0,03 = 0,09$$

Tak oszacowana wartość błędu dotyczy pojedynczego punktu. W przypadku linii, łączącej zbiór kilku lub kilkunastu punktów, wartości $C_{\text{Fe sum}}$ i C_{SO_3} przestają być dla kolejnych wartości R_m niezależne.

Mianowicie

$$R_m(n) \sim \frac{C_{Fe \text{ sum } n-1}}{C_{Fe \text{ sum } n}} C_{SO_3^{w_n}} - C_{SO_3^{w_{n-1}}} \quad (63),$$

$$R_m(n+1) \sim \frac{C_{Fe \text{ sum } n}}{C_{Fe \text{ sum } n+1}} C_{SO_3^{w_{n+1}}} - C_{SO_3^{w_n}} \quad (64),$$

więc wystąpienie maksymalnego błędu określonego znaku w ułamku zawartym w nawiasie kwadratowym dla R_n spowodowałyby wystąpienie maksymalnego błędu przeciwnego znaku w odpowiednim ułamku dla R_{n+1} . Ujawniłoby się to w postaci odchylenia kolejnych punktów krzywej doświadczalnej naprzemian w górę i w dół od prostej średniej. Zjawiska tego naogół nieobserwowano, stąd można przypuścić kompensację błędów w wyrazie $\left[\frac{C_{Fe \text{ sum } n}}{C_{Fe \text{ sum } n+1}} \right]$, co obniża wartość błędu $\frac{\Delta R_m}{R_m}$ do

$$\frac{\frac{C_{Fe \text{ sum } n}}{C_{Fe \text{ sum } n+1}} C_{SO_3^{w_{n+1}}}}{\frac{C_{Fe \text{ sum } n}}{C_{Fe \text{ sum } n+1}} C_{SO_3^{w_{n+1}}} - C_{SO_3^{w_n}}} C_{SO_3^{w_{n+1}}}} \times \frac{2 \Delta C_{SO_3^{w_{n+1}}}}{C_{SO_3^{w_{n+1}}}} + \frac{\Delta(\Delta t)}{(\Delta t)} \quad (65).$$

W przypadku najmniej korzystnym wartość ta wynosi 0,35, w najkorzystniejszym 0,06.

Rzeczywista wartość rozrzutu punktów doświadczalnych w stosunku do prostej prowadzonej przez środek zbioru wynosiła dla doświadczeń wybranych do interpretacji max. $\pm 0,25$.

Staranne przygotowanie aparatury pozwalało obniżyć ten rozrzut do $\pm 0,10$.

Wartość R_m , opisująca szybkość reakcji chemicznej, odnoszona była do objętości roztworu pozostającej w absorberze. W tym celu wprowadzono poprawkę tak, że

$$R_{\text{rzecz}} = R_{\text{anal}} \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1} \quad (66),$$

gdzie

R_{rzecz} - rzeczywista szybkość reakcji,

R_{anal} - szybkość reakcji obliczona z danych analitycznych

V_1 - objętość roztworu w reaktorze

V_2 - objętość roztworu w przewodach łączących i pompie

V_3 - objętość roztworu w zbiorniku obiegowym i aeratorze /wszystkie objętości wyrażone w litrach/.

Błąd bezwzględny pomiaru objętości $V_1 = \pm 0,05$ l,

$V_2 = \pm 0,05$ l, $V_3 = \pm 0,5$ l. Wielkości V_2 i V_3 w czasie doświadczenia były stałe, wartość V_1 zmieniała się w dość szerokich granicach.

Błąd względny R_{rzecz} wynosił:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_{\text{rzecz}}}{R_{\text{rzecz}}} &= \frac{\Delta R_{\text{anal}}}{R_{\text{anal}}} + \frac{\Delta(V_1 + V_2 + V_3)}{(V_1 + V_2 + V_3)} + \frac{\Delta V_1}{V_1} = \\ &= \frac{\Delta R_{\text{anal}}}{R_{\text{anal}}} + \frac{0,6}{V_1 + V_2 + V_3} + \frac{0,05}{V_1} \quad (67). \end{aligned}$$

Maksymalny błąd związany z określeniem objętości reagenta ciekłego dla poszczególnych serii był różny, i występował dla najmniejszych objętości reagenta. Względny błąd

$$\frac{\Delta R_{\text{anal}}}{R_{\text{anal}}} \text{ osiągał maksymalną wartość dla największych}$$

stężeń H_2SO_4 i najmniejszych szybkości reakcji, co odpowiadało największym objętościom reagenta. Ponieważ wartość R dla porównania poszczególnych doświadczeń odczytywano dla stężenia $\sum \text{SO}_4^{2-} = 5\%$ /w przeliczeniu na H_2SO_4 /, w tabelicy podano wartość błędu względnego

$$\frac{\Delta R_{\text{rzecz}}}{R_{\text{rzecz}}} \text{ "max"} \quad \text{i} \quad \frac{\Delta R_{\text{rzecz}}}{R_{\text{rzecz}}} \text{ "5\%"}.$$

T A B L I C A NR. 1

Seria doświadczeń	$\frac{\Delta R_{anal_max}}{R_{anal}}$	$\frac{\Delta (V_1+V_2+V_3)_{max}}{(V_1+V_2+V_3)}$	$\frac{\Delta V_1_{max}}{V_1}$	$\frac{\Delta R_{rzecz_max}}{R_{rzecz}}$	$\frac{\Delta R_{rzecz\ 5\%}}{R_{rzecz\ 5\%}}$
Nr. 34 - 36	0,126	0,07	0,011	0,206	0,154
Nr. 40 - 49	0,113	0,075	0,017	0,205	0,205
Nr. 50 - 60	0,178	0,067	0,017	0,263	0,175
Nr. 61 - 77	0,238	0,067	0,007	0,313	0,190
Nr. 78 - 81	0,128	0,06	0,0055	0,193	0,173

przy czym dla $\frac{\Delta R_{rzecz}}{R_{rzecz}}$ "5%" przyjęto występowanie maksymalnego błędu z tytułu pomiaru objętości ciekłego reagenta.

2. Punkt przecięcia krzywej doświadczalnej z osią stężeń.

Nachylenie wyrównanej krzywej doświadczalnej zależne było od szybkości reakcji. Analiza krzywych doświadczalnych wykazała, że punkt przecięcia ekstrapolowanej do wartości $R = 0$ krzywej doświadczalnej z osią stężeń $\sum \text{SO}_4^{2-}$ był dla całości doświadczeń stały. Wartość liczbowa stężenia $\sum \text{SO}_4^{2-}$ określono dla doświadczeń, których poszczególne punkty wykazywały najmniejsze odchylenia od prostej /to znaczy, dla doświadczeń, w których minimalne były wielkości błędów przypadkowych/ a mianowicie Nr.63, 64, 76, 80, 65, 78, 68, 51, 57, 59, 60. Teoretycznie, najwłaściwsze byłyby te proste doświadczalne, które przecinałyby oś stężeń $\sum \text{SO}_4^{2-}$ pod nie- zbyt ostrym kątem; w rzeczywistości odczytana wartość $\sum \text{SO}_4^{2-} = 28 \pm 3\%$ (3,42 g mola/l) okazała się słuszna dla całego zbioru doświadczeń.

Przyjęto więc
$$\frac{\Delta \sum \text{SO}_4^{2-}}{\sum \text{SO}_4^{2-}} = \pm \frac{3}{28} = 0,1$$

3. Błąd oznaczenia stężenia reagentów gazowych.

A. B ł ą d o z n a c z e n i a s t ę ż e n i a SO_2

Ułamek molowy SO_2 w mieszaninie gazowej, wprowadzonej do reaktora można w przybliżeniu zapisać jako

$$x_{\text{SO}_2} \cong \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{p.p}} + M_{\text{p.w}} + M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{SO}_2}} \quad (68),$$

gdzie

M_{SO_2} - przepływ SO_2 [mole/godz]

$M_{p.p}$ - przepływ powietrza pierwotnego, [mole/godz]

$M_{p.w}$ - przepływ powietrza wtórnego, [mole/godz]

M_{H_2O} - przepływ pary wodnej, [mole/godz]

Ponieważ wskutek spalania paliwa, praktycznie zawierającego jedynie węglowodory / $H \sim 15\%$, $C \sim 85\%$ / zużycie tlenu na spalanie węgla nie zmienia objętości spalin, a zużycie na spalanie wodoru powoduje ubytek objętości gazu suchego /para wodna stanowi osobną pozycję bilansu, zależną od składu roztworu i temperatury/, należałoby uwzględnić jeszcze przepływ paliwa. Przepływ ten wpływałby na wielkość $M_{p.w.}$ /tj. wnosiłby błąd do poprawki, którą należy pomnożyć przez $M_{p.w.}$ by uzyskać rzeczywisty przepływ produktów spalania/. Ponieważ jednak przy spalaniu paliwa z nadmiarem powietrza $\lambda = 1$ przy zadanym wyżej składzie paliwa maksymalny błąd wynikający z przyjęcia, że objętość spalin suchych = objętości wprowadzonego powietrza wynosi 2,5%, a $M_{p.w.} \approx M_{H_2O}$, przybliżony wzór na X_{SO_2} może być użyty do oceny błędu bez wymienionej poprawki.

Błędy względne poszczególnych składników wzoru (68)

wynoszą:

$$\frac{\Delta M_{SO_2}}{M_{SO_2}} = \frac{\Delta m_{SO_2}}{m_{SO_2}} + \frac{\Delta \tau}{\tau} \quad (69),$$

gdzie

m_{SO_2} - ciężar SO_2 /różnica ciężaru butli zawierającej SO_2 /.

m_{SO_2} - dla najbardziej niekorzystnego przypadku

$$\frac{\Delta m_{SO_2}}{m_{SO_2}} = \frac{0,01}{1,5} \cong 0,007$$

τ - czas trwania doświadczenia

$$\frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{0,01}{3} \cong 0,003$$

skąd $\frac{\Delta M_{SO_2}}{M_{SO_2}} \cong 0,01$. Ponieważ przy tym

$$M_{p.p.} \leq 0,05 M_{p.w.}$$

$$M_{p.w.} \cong M_{H_2O}$$

$$M_{SO_2} \ll M_{p.w.}, \quad \text{więc}$$

$$\Delta M_{p.p.} + \Delta M_{p.w.} + \Delta M_{H_2O} + \Delta M_{SO_2} \cong \Delta M_{p.w.} + \Delta M_{H_2O} \quad (70).$$

ΔM_{H_2O} wynika z błędu odczytu temperatury. Błąd ten wynosił $\pm 1^\circ$, czemu odpowiada w najbardziej niekorzystnym przypadku /najwyższe temperatury/ około 16 mm Hg błędu w określeniu prężności nasyconej pary wodnej.

$$\text{Stąd } \frac{\Delta p_{H_2O}}{p_{H_2O}} \cong \frac{16}{400} = 0,04 \quad \text{i również} \quad \frac{\Delta M_{H_2O}}{M_{H_2O}} = 0,04$$

$\Delta M_{p.w.}$ wynika z niedokładności cechowania rotametry i wynosi około 3% nastawionej wartości.

$$\frac{\Delta M_{p.w.}}{M_{p.w.}} = 0,03$$

Ponieważ ponadto $M_{p.w.} \approx M_{H_2O}$,

$$\frac{\Delta X_{SO_2}}{X_{SO_2}} = \frac{\Delta M_{SO_2}}{M_{SO_2}} + \frac{\Delta M_{p.w.} + \Delta M_{H_2O}}{M_{p.w.} + M_{H_2O}} = 0,01 + \frac{(0,04 + 0,03)}{2} = 0,045 \quad (71).$$

Na wyjściu z reaktora gazy są zubożone w O_2 i SO_2 ; ubytek ten określano z bilansu SO_2 , a ściślej z ilości wytworzonego H_2SO_4 . Straty H_2SO_4 z unosem były do pominięcia. Ponieważ

$$X_{końc\ SO_2} \approx \frac{M_{końc\ SO_2}}{M_{p.p.} + M_{p.w.} + M_{H_2O} + M_{końc\ SO_2} - M_{O_2}} \quad (72),$$

gdzie M_{O_2} - przepływ O_2 zużytego na utlenienie SO_2 , który należy odjąć od $M_{p.w.}$,

można przyjąć w przybliżeniu

$$X_{końc\ SO_2} \approx \frac{M_{końc\ SO_2}}{2 M_{p.w.}}, \quad (73),$$

gdyż wartość X_{SO_2} była niewielka / $X_{końc\ SO_2} < 0,01$;
 $X_{pocz\ SO_2} < 0,015$ /.

Stężenie SO_2 w gazach opuszczających reaktor było obniżone w stosunku do wejściowego o wartość różną dla poszczególnych doświadczeń ; zakres zmian mieścił się w granicach 10 - 50%, /odpowiada to wydajności absorpcji 10 - 50% /. Maksymalny błąd oznaczenia średniego stęże-

nia SO_2 występował przy maksymalnej wydajności; przyjęto więc dla jego określenia wydajność absorpcji równą 50%.

Pisząc

$$\overline{x_{\text{SO}_2}} = \frac{x_{\text{SO}_2\text{pocz.}} + x_{\text{SO}_2\text{końc.}}}{2} \quad (74),$$

otrzymuje się

$$\Delta \overline{x_{\text{SO}_2}} = \frac{\Delta x_{\text{SO}_2\text{pocz.}} + \Delta x_{\text{SO}_2\text{końc.}}}{2} \quad (75).$$

Ponieważ przy tym

$$\frac{\Delta x_{\text{SO}_2\text{końc.}}}{x_{\text{SO}_2\text{końc.}}} \approx \frac{\Delta R_{\text{rzecz}}}{R_{\text{rzecz}}},$$

$$\frac{\Delta x_{\text{SO}_2\text{pocz.}}}{x_{\text{SO}_2\text{pocz.}}} = 0,01,$$

$$\frac{\Delta R_{\text{rzecz}}}{R_{\text{rzecz}}} \leq 0,3,$$

$$x_{\text{SO}_2\text{końc.}} = 0,5 x_{\text{SO}_2\text{pocz.}},$$

$$\overline{x_{\text{SO}_2}} = 0,75 x_{\text{SO}_2\text{pocz.}},$$

więc

$$\Delta \overline{x_{\text{SO}_2}} = x_{\text{SO}_2\text{pocz.}} \left(\frac{\Delta R_{\text{rzecz}}}{4 R_{\text{rzecz}}} + 0,01 \right) = x_{\text{SO}_2\text{pocz.}} (0,085),$$

lub

$$\frac{\Delta \overline{x_{\text{SO}_2}}}{\overline{x_{\text{SO}_2}}} = 1,33 (0,085) = 0,113 \quad (76).$$

B. Błąd oznaczenia O_2

Stężenie O_2 oznaczono z dokładnością, wyznaczoną przez dokładność ilościowej analizy aparatem Orsata i dokładność obliczenia stężenia pary wodnej. Zmiany stężenia O_2 , w wyniku utleniania SO_2 , były o conajmniej rząd wielkości mniejsze, niż w przypadku SO_2 , można więc przyjąć wydajność absorpcji η_{O_2} za równą 5%.

$$\text{ponieważ } \bar{x}_{O_2} = \frac{x_{O_2\text{pocz}} + x_{O_2\text{końc}}}{2}, \quad (77),$$

a jeżeli zaniedbać ubytek SO_2 w skutek absorpcji, to

$$\bar{x}_{O_2} = \frac{x_{O_2\text{pocz}} + (x_{O_2\text{pocz}} - \eta_{O_2} x_{O_2\text{pocz}})}{2} \quad (78),$$

gdzie η_{O_2} - wydajność absorpcji O_2 w reaktorze

$$\text{i } \bar{x}_{O_2} = x_{O_2\text{pocz}} \left(1 - \frac{\eta_{O_2}}{2}\right) \quad (79),$$

a ponieważ $\eta_{O_2} \leq 0,05$

$$\Delta \bar{x}_{O_2} \cong \Delta x_{O_2\text{pocz}} \quad (80),$$

$$\text{i } \frac{\Delta x_{O_2\text{pocz}}}{x_{O_2\text{pocz}}} \cong \frac{\Delta x'_{O_2\text{pocz}}}{x'_{O_2\text{pocz}}} + \frac{\Delta P_{H_2O}}{P_{H_2O}} \quad (81),$$

gdzie x'_{O_2} - ułamek objętościowy O_2 w gazach suchych.

Ponieważ $x'_{O_2\text{pocz}}$ było zawarte w granicach 0,05 - 015

$$\frac{\Delta \bar{X}_{O_2}}{\bar{X}_{O_2}} = 0,02 + 0,04 = 0,06.$$

4. Błąd przybliżenia stałej Henry'ego jako funkcji stężenia H_2SO_4 i temperatury.

Błąd przybliżenia krzywą wykładniczą stałej Henry'ego dla SO_2 wynosi 0,08

$$\left[\frac{\Delta H_{SO_2}}{H_{SO_2}} = 0,08 \right] \text{ i występuje dla temperatury } 85^\circ.$$

Błąd przybliżenia krzywą wykładniczą stałej Henry'ego dla O_2 wynosi 0,03 /błąd względny/.

5. Błąd względny zastąpienia wzoru

$$\left(15,4 - C_{H_2SO_4} \right)^{0,34} \left(8,06 - C_{H_2SO_4} \right)^1 \left[- \log \frac{C_{H_2SO_4}}{4,78} \right]$$

przez $\left(- \log \frac{C_{H_2SO_4}}{3,42} \right)$ wynosi 0,075 i występuje dla

$$C_{H_2SO_4} = 2 \text{ mole/l.}$$

6. Błąd względny zastąpienia zależności $C_{H_2SO_4}$ wyrażonej w molach/litr od $C_{H_2SO_4}$ wyrażonej w % wagowych zależnością prostą wynosi 0,06, dla wykorzystywanego w obliczeniach zakresu stężeń H_2SO_4 0,5 - 5 moli/l.

7. Błąd względny zastąpienia zależności (52)

$$R_m = \text{const}_4 \left[e^{-\frac{E}{RT}} \left(e^{\frac{1531,5}{T}} \right)^1 \left(e^{\frac{2480}{T}} \right)^{0,34} \right] \left\{ \log \frac{(\sum \text{SO}_4^{2-})_1}{(\sum \text{SO}_4^{2-})_0} \right. \\ \left. (8,06 - c_{\text{H}_2\text{SO}_4})^1 (15,4 - c_{\text{H}_2\text{SO}_4})^{0,34} (p_{\text{O}_2})^1 (p_{\text{SO}_2})^{0,34} \right\}$$

przez (55)

$$R_m = \text{const}_5 \left[e^{-\frac{E_p}{RT}} \right] \left[\log \frac{(\sum \text{SO}_4^{2-})_1}{(\sum \text{SO}_4^{2-})_0} \right] (p_{\text{O}_2})^1 (p_{\text{SO}_2})^{0,34}$$

wynosi $\frac{\Delta c_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2}} \cdot 0,34 + \frac{\Delta c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}} + \text{błąd względny pozycji 5} +$

$$+ \frac{\Delta H_{\text{SO}_2}}{H_{\text{SO}_2}} \cdot 0,34 + \frac{\Delta H_{\text{O}_2}}{H_{\text{O}_2}} \quad (82),$$

przy czym wartość liczbowa jest równa

$$0,113 \cdot 0,34 + 0,06 + 0,075 + 0,08 \cdot 0,34 + 0,03 = 0,23.$$

12. WNIOSKI Z DOŚWIADCZEŃ WIELKOLABORATORYJNYCH.

Stwierdzono, że szybkość procesu absorpcji z reakcją chemiczną można opisać równaniem

$$I \frac{a_m}{V} = R_m = 5,81 \times 10^{18} \times e^{-\frac{11930}{T}} \left(\log_{10} \frac{3,42}{\sum SO_4^{2-}} \right)^x$$

$$\left(\frac{p_{O_2}}{760} \right) \left(\frac{p_{SO_2}}{760} \right)^{0,34} \left[\frac{g H_2SO_4}{1, \text{godz}} \right] \quad (83),$$

obowiązującym dla temperatury, stężenia sumy jonów siarczanowych w cieczy, prężności SO_2 i prężności O_2 w fazie gazowej, równych odpowiednio $73 - 87^\circ C$, $3 - 17\%$ wagowych / w przeliczeniu na H_2SO_4 / , $0,48 - 4,8$ mm Hg i $23 - 62$ mm Hg, i dla stężenia soli Fe / w przeliczeniu na Fe_2O_3 / większego od około 1% wagowego. W tym zakresie zmienności parametrów procesu. szybkość procesu ograniczona jest przez szybkość reakcji chemicznej, stąd też nie zależy od szybkości liniowej gazu, kontaktującego się z cieczą, dla stosowanych szybkości zawartych pomiędzy $1,5$ i $4,5$ m/sek.

Aeracja w tej postaci, w której ją stosowano, powodowała przede wszystkim ochłodzenie roztworu w aeratorze,

oraz wyczerpanie rozpuszczonego SO_2 . Należy sądzić, że zmniejszenie szybkości reakcji przesłaniało ewentualne inne skutki aeracji /obniżenie temperatury o 20° zmniejsza szybkość reakcji około 7 razy/.

Wobec osiągnięcia, drogą doboru stężenia soli Fe, szybkości reakcji niezależnej od dalszych zmian tego stężenia, należy sądzić, że reakcja chemiczna ma przebieg złożony i jej szybkość określona jest przez inny etap, niż katalizowany przez sole Fe. Oznaczona zatem energia aktywacji reakcji chemicznej $E_{\sqrt{\text{nie}}}$ pozostaje w bezpośrednim związku z tym katalizatorem i może być uznana za energię aktywacji reakcji niekatalizowanej E_n .

Stosowane stężenie soli Fe pozwalało na zaniedbanie okresu indukcji. Zmiany zabarwienia roztworu wskazywały na okres indukcji rzędu co najwyżej minut; analitycznie okres ten nie dał się uchwycić; nie miało to jednak szczególnego znaczenia, ponieważ interpretacja wyników doświadczalnych obejmowała zakres stężeń wyższych, niż początkowe stężenia sumy jonów siarczanowych.

Charakter zmian szybkości reakcji ze stężeniem sumy jonów siarczanowych, a także inne dane [10] wskazują na udział katalizatora mikroheterofazowego, przy czym stężenie tego katalizatora nie zależy wprost od stężenia obecnych w roztworze soli Fe.

13. DOŚWIADCZENIA ĆWIERĆTECHNICZNE.

Celem doświadczeń w skali ćwierćtechnicznej /5000 Nm³ gazu/godz. / było sprawdzenie, jakie stężenie H₂SO₄ można uzyskać, stosując jako surowiec procesu gazy o stężeniu SO₂ rzędu 0,5%, jakie skutki wywoła użycie aeratora umieszczonego poniżej poziomu bełkotki służącej do wprowadzania gazów zawierających SO₂, i czy powiększenie skali ujawni nowe zjawiska istotne dla przebiegu i zastosowań procesu.

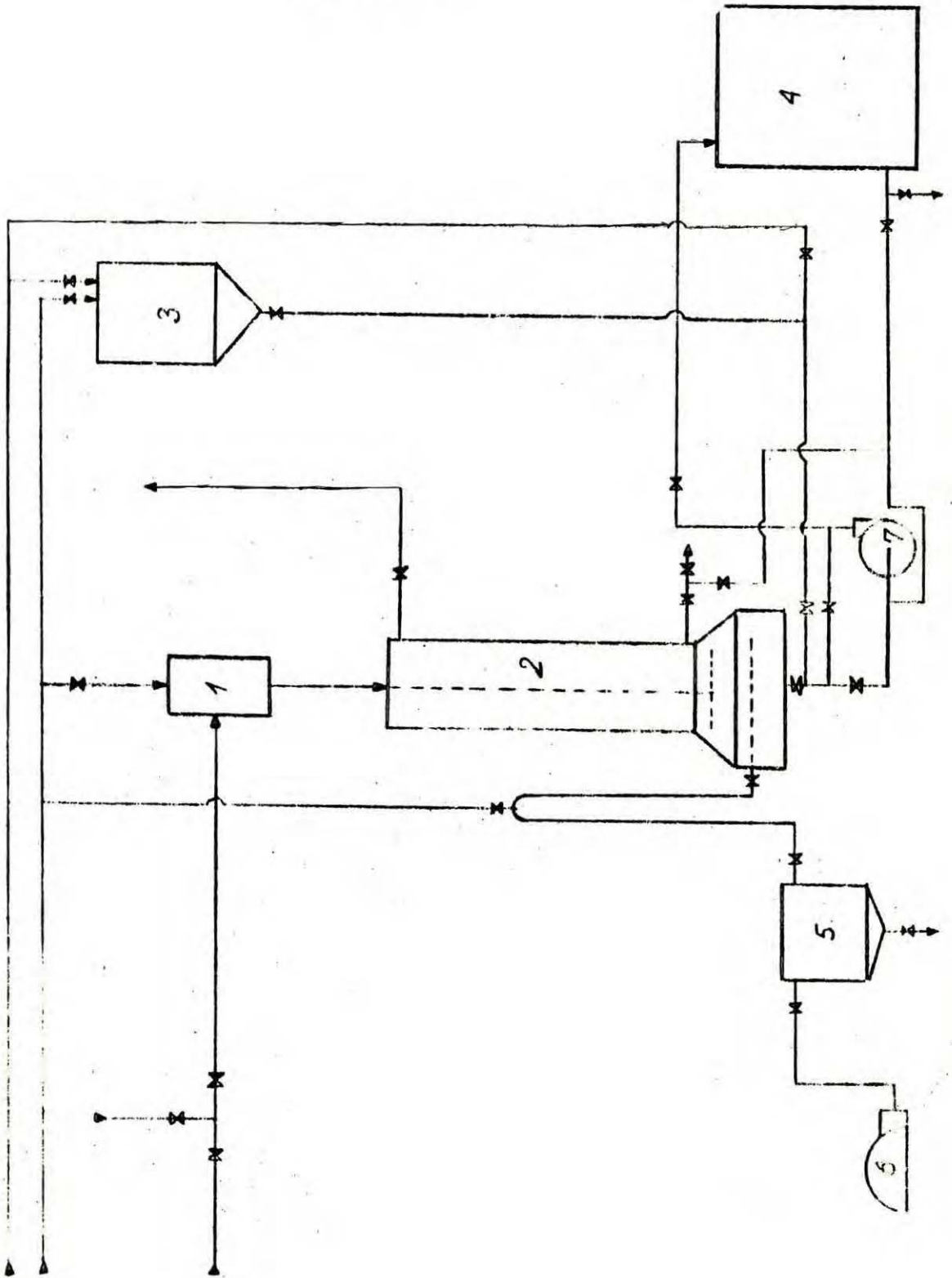
Wybór parametrów procesu prowadzonego w skali ćwierćtechnicznej ograniczony był przez możliwość stosowania do obliczeń porównawczych wyrażenia na szybkość homogenicznej reakcji utleniania SO₂.

A. O p i s a p a r a t u r y .

Dla wykonania doświadczeń ćwierćtechnicznych użyto aparatury, pozwalającej na przepływ gazu w ilości rzędu 5 - 10.000 Nm³ / godzinę, przy czym objętość cieczy kontaktującej się z gazem była rzędu kilku m³.

Aparatura (Rys.19) składała się z inżektora 1, reaktora 2, zbiornika do przygotowania roztworu katalizatora 3, zbiornika magazynowego roztworu 4, zbiornika odwadniającego powietrze 5, sprężarki z pierście-

- 1 Injektor
- 2 Reaktor
- 3 Zbiornik przygotowywaczy
- 4 Zbiornik reagenta
- 5 Zbiornik odwadniający
- 6 Dmuchawa
- 7 Pompa obiegowa



Rys. 19

niem wodnym 6, i pompy roztworu 7.

Inżektor zaopatrzony był w wymienne dysze parowe, dla dwu zakresów przepływów objętościowych gazu kierowanego do reaktora. Wylot inżektora połączony był z bełkotką.

Reaktor (Rys.20) był pionowym cylindrem o średnicy $\emptyset = 1200$ mm, wysokości 3000 mm; u dołu przyłączona była przy pomocy stożkowej części przejściowej komora aeracyjna o przekroju kwadratowym /1500 x 1500 x 400 mm/.

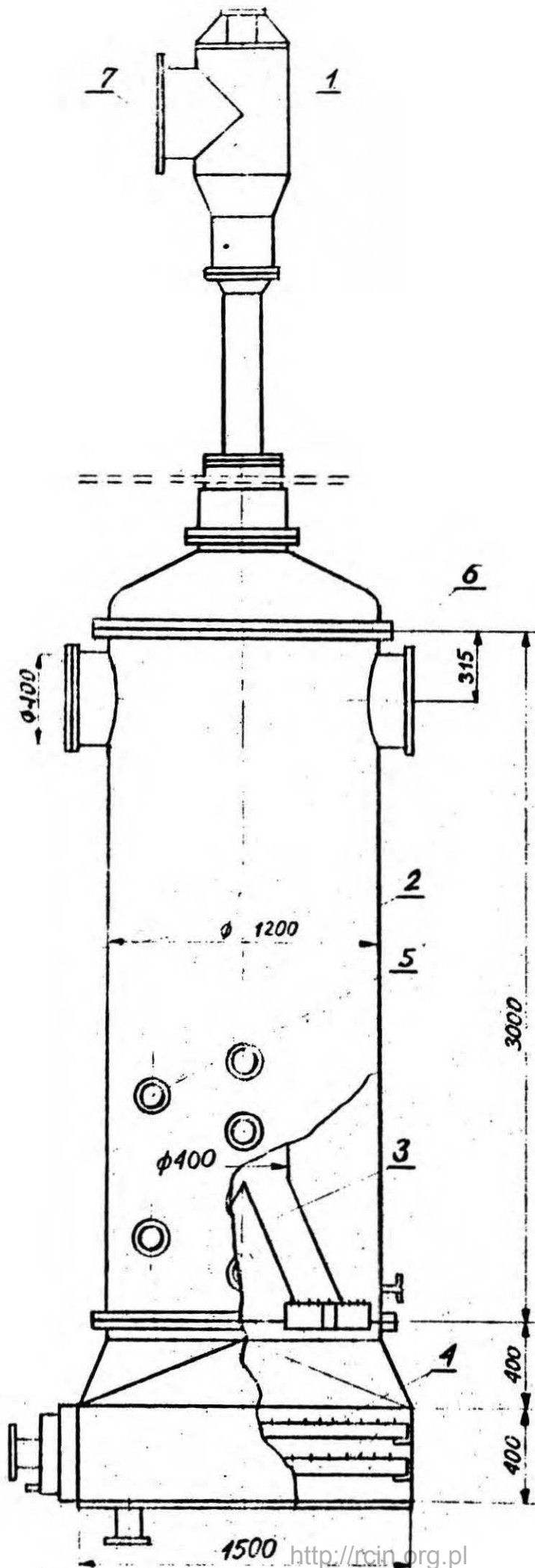
Wewnątrz reaktora umieszczona była bełkotka (Rys.20) służąca do wprowadzania gazów do reaktora. Jej zawieszenie pozwalało na przesunięcia pionowe, co zmieniało objętość przestrzeni poniżej bełkotki.

Wewnątrz komory aeracyjnej znajdowały się poziome, połączone równolegle perforowane rury ołowiane, zamknięte z jednego końca. Kolektor łączący otwarte końce rur, łączył się przez zbiornik odwadniający powietrze ze sprężarką powietrza. Położenie aeratorów było stałe.

Zbiornik do przygotowania roztworu katalizatora umieszczony był powyżej reaktora, co pozwalało na grawitacyjne opróżnienie. Pojemność zbiornika była większa, niż pojemność reaktora.

Zbiornik zaopatrzony był w dyszę parową, ułatwiającą mieszanie i umożliwiającą ogrzewanie jego zawartości.

Zbiornik magazynowy roztworu umieszczony był poniżej poziomego reaktora, co umożliwiało grawitacyjne opróżnienie reaktora.



- 1 Injektor parowy
- 2 Płaszcz reaktora
- 3 Bełkotka
- 4 Aeratory
- 5 Wzłerniki
- 6 Wylot gazu
- 7 Wlot gazu

Rys. 20

Sprężarka powietrza połączona była ze zbiornikiem odwadniającym, w którym zachodziło również chłodzenie powietrza; przewód łączący zbiornik z kolektorem aeratora zaopatrzony został w syfonowe zabezpieczenie przed roztworem z reaktora części nieodpornej na ten roztwór.

Pompa roztworu wykonana była z żeliwa chromowego. Wszystkie zbiorniki, reaktor, przewody roztworu a także inżektor i część przewodów transportujących gazy zostały zabezpieczone przed korozją przez wykonanie z ołowiu, wyołowienie lub pokrycie gumą; zawory były wygumowane, membranowe.

B. S u r o w c e u ż y w a n e w d o ś w i a d c z e -
- n i a c h ć w i e r ć t e c h n i c z n y c h .

Powietrze pobierano wprost z atmosfery i łączono z gazem z pieca prażalnego, zasilanego tzw. kekiem. Stężenie SO_2 w gazie z pieca wahało się znacznie, z wartością średnią 7 - 10% objętości SO_2 /według zapisu analizatorów kwasiar-
ni/. Ponieważ gaz z pieca zawierał tylko znikome ilości CO_2 ,
stężenie Q_2
wynosiło 14 - 11% objętości. Połączenie gazu z pieca z powietrzem pozwalało na obniżenie stężenia SO_2 do pożądanej wielkości.

W charakterze katalizatora stosowano $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ o czystości technicznej, katalizator rozpuszczano w filtrowanej wodzie rzecznej.

C. Wielkości mierzone i błędy pomiaru.

Temperaturę mierzono w gazie, nasyconym parą wodną w stosunku do roztworu w reaktorze, na wylocie reaktora. Używano termometru rtęciowego bez osłony. Błąd odczytu $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Ciśnienie pary wodnej dostarczanej do inżektora jako czynnik roboczy mierzono jedynie dla ułatwienia regulacji, z dokładnością do 0,1 atm.

Objętość roztworu katalizatora w zbiorniku do jego sporządzenia mierzono z dokładnością do $\pm 20\text{l}$, w zbiorniku magazynowym z tą samą dokładnością, w reaktorze zaś z dokładnością do $\pm 10\text{l}$, co odpowiadało 1 cm na skali cieczowskazu pionowego reaktora.

Ilość soli żelaza, użytych do sporządzenia roztworu katalizatora, ważono z dokładnością do $\pm 1\text{kg}$; wartość ta nie wchodziła do obliczeń doświadczenia.

Przepływ gazu kierowanego do reaktora mierzono przy użyciu zwężki pomiarowej z manometrem cieczowym, uprzednio cechując zwężkę i sprawdzając cechowanie anemometrem wiatraczkowym. Rozbieżność obliczenia i pomiaru anemometrem mieściła się w 5%.

Przepływ powietrza kierowanego do aeratora utrzymywano na stałym poziomie, kontrolując stałość co kilka godzin. Stwierdzono, że przepływ ten /zależy od ciśnienia wody w sieci, zasilającej pierścień wodny/ wahał się w granicach 10%.

Skład fazy ciekłej analizowano, pobierając próbki o objętości około 0,5 l każda, i płucząc przewody przed pobraniem próbki 2 - 3 litrami roztworu. Objętość przewodów była równa 0,5 l. Błąd oznaczenia Fe^{2+} , Fe^{3+} i H_2SO_4 /analiza miareczkowa/ był poniżej 1%. Próbki pobierano w określonym czasie, z błędem rzędu 2 minut.

Skład fazy gazowej analizowano, pobierając próbki z przewodu przed reaktorem. Chwilowe wahania składu starano się wyeliminować, pobierając kilkilitrową próbkę gazu w czasie około 10 minut. Błąd oznaczenia SO_2 , z powodu stosunkowo dużej wilgotności gazów i niskiego stężenia składnika analizowanego był rzędu 5 - 10%. Czas poboru próbek gazu w stosunku do czasu dokonywania innych pomiarów przesunięty był o około 5 minut, z dokładnością do 1 minuty.

Kolejność dokonywania pomiarów była stała. Pomiar temperatury gazu, ciśnienia pary, poziomu cieczy w reaktorze oraz przepływu gazu wykonywany był co 30 minut. Próbki cieczy dla oznaczenia stężenia H_2SO_4 i sumy Fe^{2+} i Fe^{3+} pobierano co godzinę. Stężenie Fe^{2+} oznaczano co 2 godziny. Przepływ powietrza do aeracji sprawdzano co 4 - 8 godzin.

D. W y k o n y w a n i e d o ś w i a d c z e ń .

Reaktor napełniano sporządzonym wcześniej roztworem katalizatora, uruchamiano aerację /dla osiągnięcia dobrego mieszania roztworu/, następnie ogrzewano roztwór mieszaniną pary wodnej i powietrza podawaną przez bełkotkę. / Użycie czystej pary groziłoby wystąpieniem tak zwanych wstrząsów

kondensacyjnych/. Po ustaleniu się temperatury roztworu /temperatura równa w przybliżeniu temperaturze termometru wilgotnego/ rozpoczynano dodawanie do powietrza gazów prażalnych zawierających SO_2 .

Moment ten przyjmowano za początek doświadczenia, i pobierano pierwsze próbki gazu i cieczy.

Utrzymanie stałych wartości przepływu gazów, składu gazów, poziomu cieczy w reaktorze i ewentualnego przepływu powietrza do aeracji wymagało śledzenia zmian ciśnienia pary i regulacji inżektora, usuwania z reaktora zbędnej ilości cieczy do zbiornika magazynowego lub dodawania wody. Naogół wszelkich regulacji dokonywano przed pobraniem kolejnej próbki do analizy. Małych /do 10% wielkości zadanej/ chwilowych wahań przepływu gazu nie korygowano.

Dla przerywania doświadczenia, lub jego zakończenia, odłączano dopływ SO_2 do rurociągu połączonego z inżektorem, zatrzymywano przepływ pary, a roztwór z reaktora usuwano do zbiornika magazynowego, następnie płukano reaktor wodą.

E. O b l i c z e n i a i i n t e r p r e t a c j a

w y n i k ó w .

Obliczanie szybkości procesu dla odcinków czasu, wyznaczonych przez pobieranie kolejnych próbek roztworu i gazu, prowadzono jak dla doświadczeń wielkolaboratoryjnych.

Uzyskaną z obliczenia szybkość procesu absorpcji z reakcją chemiczną średnią dla całej objętości roztworu w reaktorze odnoszono do tej objętości roztworu, która znaj-

dowała się powyżej poziomu bełkotki. W tym celu uzyskaną wartość liczbową szybkości procesu mnożono przez ułamek

$$\frac{V}{V'_2}, \text{ gdzie } V'_2 - \text{objętość roztworu nad bełkotką}$$
$$V - \text{całkowita objętość cieczy}$$

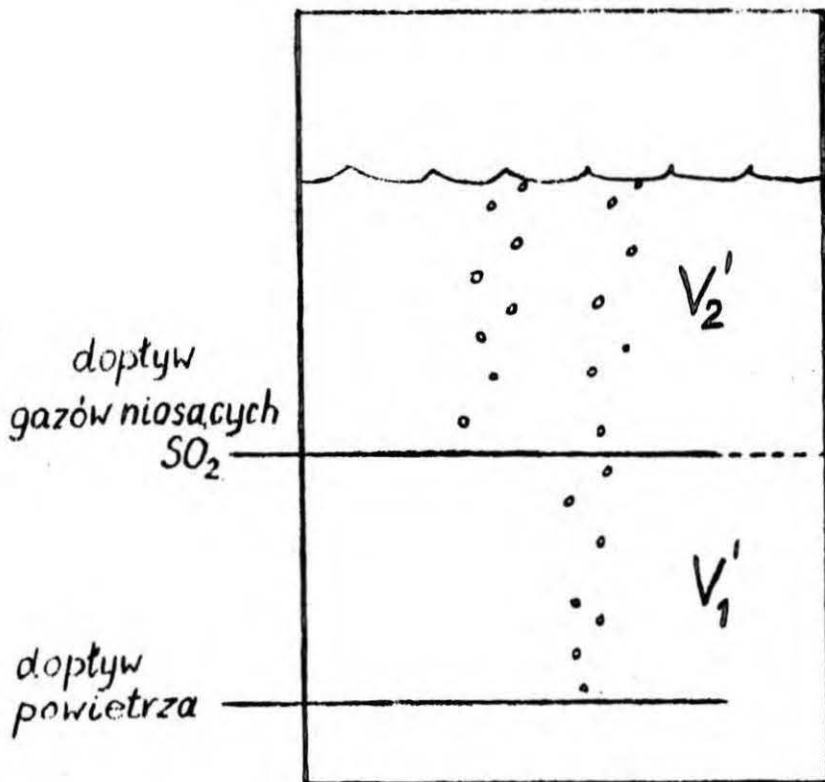
Wielkość ułamka obliczano z danych o poziomie cieczy. Objętość poniżej bełkotki pozostawała w czasie doświadczenia stała, przybierając tylko dwie wartości różniące się o objętość rur aeratora i znacznie mniejszą od niej objętość powietrza aerującego obecnego w roztworze.

Dla celów porównania średniej szybkości procesu z przewidywaną na podstawie wprowadzonej wcześniej korelacji obliczano średnie stężenie reagentów w fazie gazowej. Stężenia te, oraz obciążenie reaktora obliczano, znając ze wskazań zwężki pomiarowej przepływ gazu niosącego SO_2 , z analizy składu tego gazu, a ze składu i temperatury roztworu stężenie pary wodnej w gazie nawilżonym /zakładano nasycenie gazu parą wodną/. Z kolei znając szybkość procesu i obciążenie reaktora, obliczano spadek stężenia SO_2 w wyniku absorpcji, i na tej podstawie stężenie SO_2 na wylocie reaktora, a dalej średnie stężenie reagentów SO_2 i O_2 . W przypadku aeracji oczywisty był skład powietrza, znany jego przepływ /stanowiący niewielką część sumarycznego przepływu gazu przez reaktor/, temperatura pozostawała bez zmiany. Porównanie rzeczywistej i przewidywanej szybkości procesu oparte było na bilansie SO_2 , którego stopień przereagowania był znacznie wyższy, niż stopień przereagowania O_2 .

Ponieważ szybkość liniowa gazu w reaktorze mieściła się w granicach, ustalonych dla doświadczeń wielkolaboratoryjnych, a wysokość warstwy ^{piany} tworzonej nad bełkotką była również tego rzędu, spodziewano się w tym obszarze reaktora podobnych zjawisk. Istotną różnicę stanowiło to, że poniżej bełkotki znajdował się obszar cieczy inaczej mieszanej, o tej samej praktycznie temperaturze co ciecz powyżej bełkotki. Nie można było zatem przyjąć, że poniżej bełkotki reakcja chemiczna biegnie ze znikomą szybkością, a stężenie produktu reakcji przyrasta jedynie w wyniku mieszania się cieczy z obszarów leżących nad bełkotką i poniżej niej. Biegnąca poniżej bełkotki reakcja chemiczna powinna obniżać stężenie rozpuszczonych substratów, dostarczonych z obszaru piany dynamicznej, lub jednego z substratów / SO₂/, jeśli drugi byłby dostarczony wskutek stosowania aeracji. Ponadto średnia dla całej objętości cieczy w reaktorze szybkość reakcji chemicznej powinna zależeć od szybkości mieszania cieczy nad i pod bełkotką, i to w sposób różny od różnej sumy stężenia jonów siarczanowych. Dodatkowo gromadzenie się w dolnej, słabiej mieszanej części aparatury, roztworu bogatszego w produkt reakcji mogło prowadzić do istotnych różnic składu roztworu w różnych punktach.

Jeżeli przyjąć objętość całkowitą cieczy w reaktorze za V , objętość cieczy poniżej bełkotki za V_1' i powyżej za V_2' (Rys.21), to rezultaty doświadczenia można opisać przy pomocy współczynnika wyzyskania objętości reaktora

$$K = I \frac{a_m}{V} \cdot \frac{V_2'}{V_1' + V_2'} \cdot R_m, \quad (84),$$



Podział objętości cieczy w reaktorze

Rys. 21

gdzie $I \frac{a_m}{V}$ oznacza objętościową szybkość procesu absorpcji z reakcją chemiczną,

R_{max} - szybkość reakcji chemicznej obliczona dla zmierzonych stężeń substratów w fazie gazowej, sumy stężeń jonów siarczanowych w fazie ciekłej i temperatury,

$\frac{V'_2}{V'_1 + V'_2} = \frac{V'_2}{V}$ oznacza ułamek całkowitej objętości cieczy obecnej w przestrzeni nad bełkotką.

$$\text{Dla } V'_1 = 0 \text{ oczywiście } I \frac{a_m}{V} / R_m = 1, \quad (85),$$

jeżeli tylko szybkość procesu zależy jedynie od tych samych parametrów, od których uzależniono ją wprowadzając korelację dla doświadczeń w skali wielkolaboratoryjnej.

Dla $V'_1 \neq 0$, jeżeli reakcja w cieczy poniżej bełkotki nie będzie, a następuje tylko gromadzenie się tam produktu reakcji,

$$I \frac{a_m}{V} / R_m = \frac{V'_2}{V'_1 + V'_2} \quad (86).$$

Dla $V'_1 \neq 0$, jeżeli reakcja w cieczy poniżej bełkotki będzie /granicznie z tą samą szybkością, co powyżej bełkotki/

$$I \frac{a_m}{V} / R_m \rightarrow 1 \quad \text{dla } R_m \rightarrow 0 \quad (87).$$

/ Dla $R_m = 0$ oczywiście zakłada się, że absorpcja fizyczna substratów będzie z szybkością zerową, wobec nasycenia cieczy substratami, czyli wobec zerowej siły napędowej procesu absorpcji/.

Trzy wskazane wyżej możliwości oparte są na założeniu, że reakcja już biegnie, to znaczy, że stężenie substancji będącej rzeczywistym katalizatorem reakcji jest ustalone dla warunków temperatury i składu roztworu oraz stężenia rozpuszczonych w roztworze substratów. Jeżeli jednak przyjąć, że nieobecności substratów /po ich zużyciu, lub dla mniejszego ich stężenia/ stężenie katalizatora wyraźnie spada, co może zachodzić w części reaktora leżącej poniżej bełkotki, i w wyższym stopniu dla szybszej reakcji, należy oczekiwać, że

$$\frac{I \cdot a_m}{V \cdot R_m} < \frac{V'_2}{V'_1 + V'_2} \quad (88).$$

Sytuacji, w której stężenie katalizatora spada, a następnie wzrasta gdy ciecz powróci wskutek mieszania do obszaru, w którym kontaktuje się z obydwojoma substratami, sprzyja niedostateczne mieszanie. Niedostateczne mieszanie oznacza tu, że okres obiegu cieczy z przestrzeni nad bełkotką do przestrzeni leżącej poniżej, i z powrotem, jest długi, porównywalny z okresem indukcji.

Obraz zależności szybkości procesu od odpowiednich objętości cieczy w reaktorze mógłby skomplikować się znacznie, gdyby proces w obrębie warstwy piany dynamicznej biegł w innym niż kinetyczny obszarze. Starano się zatem tak prowadzić doświadczenie, by komplikacji tej uniknąć. Polegało to głównie na unikaniu zbyt wysokiego stopnia przemiany i zbyt niskiego stężenia substratów reakcji.

Ponadto, ponieważ stosowano jako katalizator roztwór FeSO_4 , proces na początku doświadczenia odbiegał od doświadczeń

wielkolaboratoryjnych, w których stosowano roztwór $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, unikając wystąpienia ^{okresu} przejściowego utleniania związków żelaza.

Początku doświadczeń ćwierćtechnicznych /do osiągnięcia stężenia wytworzonego H_2SO_4 rzędu 4 - 5% wagowych/ nie interpretowano.

Dla doświadczeń ćwierćtechnicznych temperatura, stężenie sumy jonów siarczanowych, prężności SO_2 i O_2 w fazie gazowej oraz stężenie soli Fe /w przeliczeniu na Fe_2O_3 / wynosiły odpowiednio 70,0 - 77,2°C ; 0 - 24% /w przeliczeniu na H_2SO_4 / ; 1,1 - 7,0 i 92 - 109 mm Hg, oraz 0,71-1,49%.

Obliczone dla 5 doświadczeń ćwierćtechnicznych /z tego 3 z zastosowaniem aeracji/ wartości

$$\frac{I \frac{a_m}{V}}{R_m} \times \frac{V'_2}{V'_1 + V'_2} \quad \text{naniesiono na wykres (Rys.22),}$$

we współrzędnych $\frac{I \frac{a_m}{V}}{R_m} \times \frac{V'_2}{V'_1 + V'_2}$ i $\log \sum \text{SO}_4^{2-}$

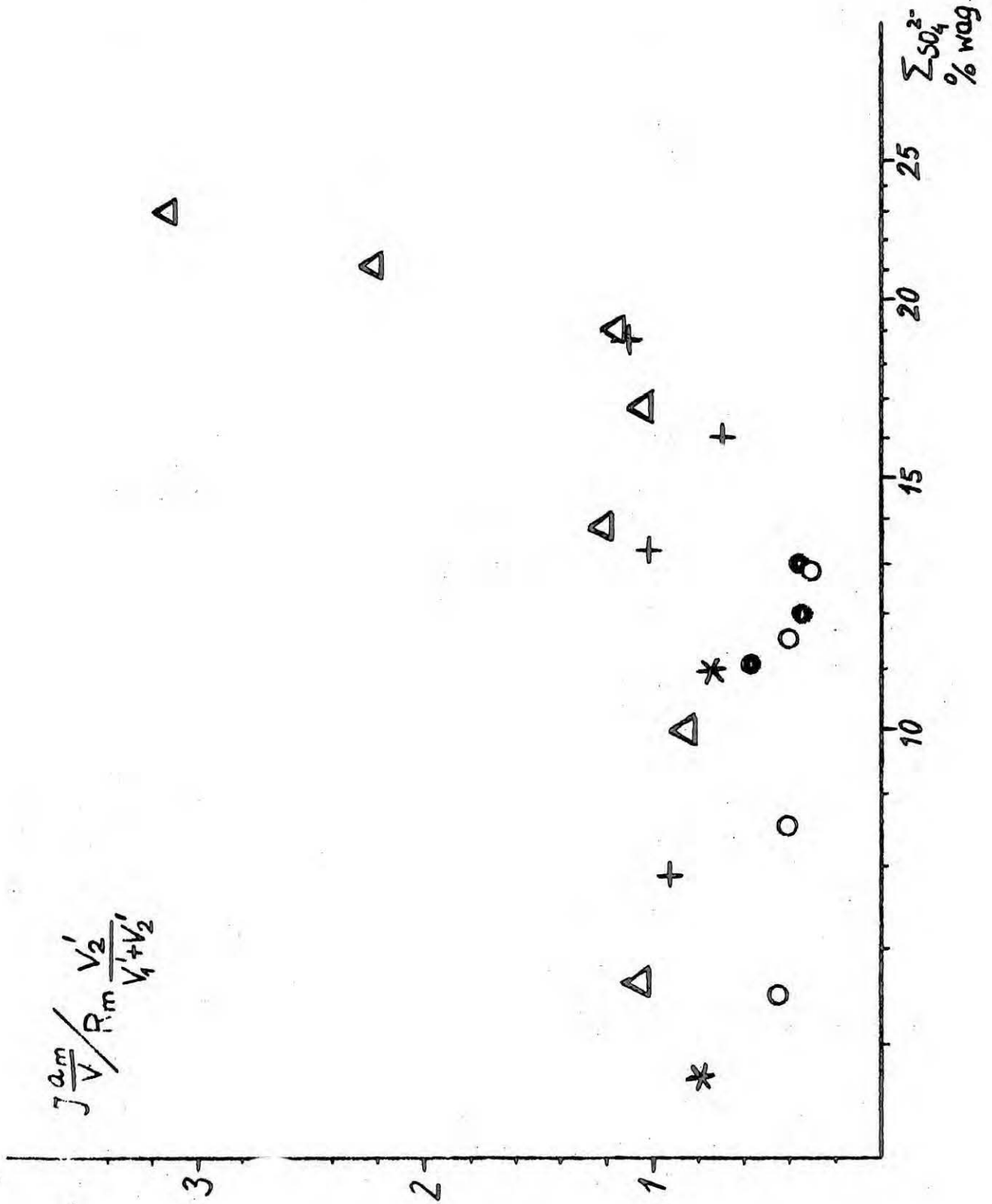
Układ punktów, z których każdy reprezentuje średnią wartość

$$\frac{I \frac{a_m}{V}}{R_m} \times \frac{V'_2}{V'_1 + V'_2} \quad \text{dla dłuższego odcinka czasu, wskazuje na wyraźne różnice pomiędzy}$$

doświadczeniami 1 i 5 /bez aeracji/ oraz 2,3 i 4 /z aeracją/. Każde to poświęcić większą uwagę aeracji.

$$\frac{J_{am}}{V} / R_{im} \frac{V_2'}{V_1' + V_2'}$$

- 1
- + 2
- * 3
- △ 4
- 5



Porównanie szybkości procesu absorpcji z reakcją chemiczną dla doświadczeń z aeracją i bez niej wskazuje, że aeracja powoduje w przybliżeniu dwukrotnie większą szybkość procesu, odniesioną do całości roztworu obecnego w absorberze. Można pominąć rozcieńczenie gazów niosących SO_2 powietrzem wprowadzanym przez aerator, gdyż stosunek przepływu objętościowego gazów niosących SO_2 i powietrza był $> 30 : 1$, a stężenie O_2 w obydwu strumieniach różniło się o zaledwie 2 - 3% objętości.

Rozpatrując objętość cieczy poniżej bełkotki, w przypadku braku aeracji nie można przyjąć założenia o stałości stężenia substratów. Biegająca w tej objętości reakcja utleniania SO_2 prowadzi do obniżenia stężeń substratów, zależnego od stężeń początkowych i stechiometrii reakcji.

Przyjmując dla porównania parametry procesu równe odpowiednio : temperatura - 70°C , stężenie $\sum \text{SO}_4^{2-}$ - 5% wag., ciśnienie gazu kontaktującego się z cieczą 1 ata, stężenie O_2 - 10% obj., stężenie SO_2 - 1,0% obj., oraz 0,01% obj., mamy dla pierwszego przypadku stężenie równowagowe rozpuszczonych substratów reakcji $3,9 \times 10^{-3}$ mola/l SO_2 i $8,15 \times 10^{-5}$ mola/l O_2 . Zużycie w wyniku reakcji chemicznej połowy rozpuszczonego tlenu wywoła obniżenie stężenia rozpuszczonego dwutlenku siarki do $3,9 \times 10^{-3} - 2,04 \times 10^{-5} = 3,898 \times 10^{-3}$ mola/l. Obniżenie to stanowi mniej, niż 0,1% wartości początkowej.

Dla drugiego przypadku zużycie połowy rozpuszczonego tlenu wywoła spadek stężenia dwutlenku siarki do $3,9 \times 10^{-3} - 2,04 \times 10^{-5} = 1,86 \times 10^{-3}$ mola/l. Obniżenie to stanowi około 50% wartości początkowej.

Widoczne jest, że w pierwszym przypadku wprowadzenie dodatkowego tlenu drogą aeracji roztworu powietrzem w sposób istotny wpłynie na szybkość procesu odniesioną do całkowitej objętości roztworu, gdyż możliwe będzie osiągnięcie większego stopnia przereagowania dwutlenku siarki już obecnego w roztworze.

Wielkość tego wpływu zależy zarówno od szybkości reakcji chemicznej obniżającej stężenia substratów, jak i od wielkości stężenia równowagowego substratów.

Jeżeli zdefiniować $\tau_{0,1}$ jako czas, w którym stężenie substratu nie będącego w dużym nadmiarze zużywanego w wyniku reakcji chemicznej obniży się od wartości równowagowej C^* do $0,9 C^*$, to dla przypadku tego

$$\tau_{0,1} = \frac{z \times 0,1 \times C^*}{0,95 R_m} \quad [\text{sek}] \quad (89),$$

gdzie R_m - szybkość maksymalna reakcji homogenicznej

$$\left[\frac{\text{mole}}{\text{l, sek}} \right],$$

z - współczynnik stechiometryczny wiążący zużycie substratu z wytworzeniem produktu reakcji, w którym wyrażona jest wartość R_m ,

C^* - stężenie równowagowe substratu.

Substratem, którego ma dostarczyć aeracja, jest tlen.

Wartość $z = 2$, a wzór można przedstawić w postaci

$$\tau_{0,1} = \frac{2 \times 0,1 \times \text{H}_2\text{O}_2/\text{T C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}/ \times \text{P}_{\text{O}_2}}{0,95 R_m} \quad (90),$$

gdzie p_{O_2} - wyrażone jest w atmosferach

H_{O_2} - stała Henry'ego wyrażona w g molach/l, atm,
która może być przybliżona wzorem

$$H_{O_2} / T, C_{H_2SO_4} / = \text{const}'_3 / 8,06 - C_{H_2SO_4} / e^{\frac{1531,5}{T}} \left[\frac{\text{g mole}}{1, \text{atm}} \right] \quad (49),$$

gdzie $\text{const}'_3 = 8,54 \times 10^{-7}$,

$C_{H_2SO_4}$ - wyrażone jest w molach/l.

Dla tych samych warunków ciśnienia i składu gazu zawierającego O_2 i SO_2 oraz stężenia $C_{H_2SO_4}$, a różnej temperatury procesu, wartość $\tau_{0,1}$ jest różna. Biorąc wartość R_m według korelacji (56) i przyjmując dla porównania wartości $p_{O_2} = 0,2$ atm., $p_{SO_2} = 0,015$ atm., $C_{H_2SO_4} = 1$ g mol/l oraz $T = 333, 343$ i $363^\circ K$, uzyskuje się wartości $\tau_{0,1}$ równe odpowiednio $2,22 \times 10^{-1}$, $8,53 \times 10^{-2}$ i $1,09 \times 10^{-2}$ sek.

Porównanie tych wartości uwidacznia, że dla wskazanych parametrów procesu praktycznie można nie liczyć się z możliwością przebiegu reakcji poza obszarem, w którym zachodzi absorpcja substratów, jeżeli jedynym utleniaczem dwutlenku siarki jest tlen rozpuszczony w roztworze. Pewną rolę może odgrywać ponadto redukcja soli Fe^{3+} do Fe^{2+} ; dokładność oznaczeń analitycznych Fe^{2+} była rzędu 2×10^{-4} mola/l, co nie pozwoliło na ujawnienie zmiany stężenia Fe^{2+} wskazując^{ej} na występowanie tej możliwości.

Ponieważ stężenie rozpuszczonego tlenu dla poprzednio wskazanych parametrów jest rzędu 10^{-4} mola/l, a stężenie Fe^{2+} rzędu $10^{-4} - 10^{-3}$ mola/l, /wartości typowe dla doświadczeń bez aeracji/ odpowiednio obliczona wartość $\tau_{0,1}$ ujmująca przyrost $C_{\text{Fe}^{2+}}$ /od $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0$ do $C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-3}$ mola/l /zamiast spadku stężenia substratu nie będącego w nadmiarze jest wyższa o jeden rząd wielkości, a więc na przykład w temperaturze $T = 363^{\circ}\text{K}$ będzie rzędu 10^{-1} sek.

Obecności innych, niż tlen i sole żelaza, utleniaczy można nie uwzględniać. Prowadzi to do wniosku, że stosowanie aeracji jest celowe jedynie w dwóch przypadkach:

1. Reakcja stosunkowo powolna, z powodu niskiej temperatury absorpcji z reakcją chemiczną, wysokiego stężenia H_2SO_4 /wysoka wartość $\sum \text{SO}_4^{2-}$ / lub występowania obu tych warunków równocześnie / $\tau_{0,1}$ rzędu co najmniej sek./ a przy tym $C_{\text{O}_2}^* \leq 2 C_{\text{SO}_2}^*$ oraz p_{O_2} w gazach suchych $< 0,2 \text{ atm}$.

Trzeci warunek zachodzący praktycznie we wszystkich przypadkach, związany jest ze stężeniem tlenu w powietrzu.

2. Reakcja o średniej szybkości / $\tau_{0,1}$ rzędu 10^{-1} sekundy/ a równocześnie $C_{\text{O}_2}^* \ll 2 C_{\text{SO}_2}^*$ oraz p_{O_2} w gazach suchych $< 0,2 \text{ atm}$.

W przypadkach tych aeracja pozwala wykorzystać rozpuszczony dwutlenek siarki pozostający w nadmiarze w stosunku do tlenu poza obszarem równoczesnej absorpcji obu tych składników, co zwiększa szybkość procesu odniesioną do całości cieczy obecnej w absorberze.

Natomiast w przypadku, gdy reakcja jest stosunkowo szybka / $\tau_{0,1}$ rzędu $10^{-1} - 10^{-2}$ sekundy/, a równocześnie $c_{O_2}^* \ll c_{SO_2}^*$ oraz p_{O_2} w gazach suchych $\ll 0,2$ atm., celowe będzie zastosowanie nie aeracji, lecz dodatku powietrza do gazów zawierających dwutlenek siarki. Wówczas co prawda zmaleje p_{SO_2} , lecz wzrośnie p_{O_2} , a rezultatem będzie wzrost szybkości reakcji R_m , co wynika z postaci wzoru wiążącego p_{O_2} i p_{SO_2} z R_m (82). Obszar, w którym przebiega reakcja chemiczna, pozostanie bez zmiany.

Przez aerację rozumie się tutaj użycie powietrza w ilości, znacznie mniejszej od ilości gazów niosących SO_2 . Oczywiste jest, że bez szczególnych rozwiązań aparatury nie będzie możliwe powtórne rozdzielanie strumieni gazów niosących SO_2 i powietrza aerującego roztwór po wprowadzeniu ich do absorbera, co w aparatach wielostopniowych sprowadza się do podwyższenia stężenia tlenu w gazach niosących SO_2 /zastosowanie aeracji w stopniu najniższym, o najwyższym stężeniu $\sum SO_4^{2-}$ /.

Ponieważ istotną zaletą procesu absorpcji z reakcją katalityczną przedstawionego w niniejszej pracy jest możliwość wyzyskania dwutlenku siarki z gazów rozcieńczonych, należy przyjąć, że z trzech przedstawionych powyżej przypadków najpospolitszy w zastosowaniach praktycznych będzie ostatni.

Dla doświadczeń ćwierćtechnicznych należy przyjąć, że $c_{O_2}^* \ll c_{SO_2}^*$, $p_{O_2} \cong 0,2$ atm., a zwiększenie szybkości procesu następowało w wyniku zwiększania obszaru, w którym

przebiegała reakcja chemiczna utleniania dwutlenku siarki rozpuszczonego w roztworze. Wpływ aeracji był niezbyt wielki, gdy szybkość reakcji była duża, i silnie wzrósł ze wzrostem stężenia H_2SO_4 , co wywołało obniżenie szybkości reakcji zbliżając układ do przypadku pierwszego; wartość $\tau_{0,1}$ dla najwyższego stężenia H_2SO_4 rzędu 25% wagowych była rzędu 5×10^{-1} sekundy (Rys. 22).

F. Błędy obliczania wyników

Błąd popełniony przy obliczaniu wyników doświadczeń ćwierćtechnicznych można ocenić, biorąc za podstawę wartość współczynnika wykorzystania objętości cieczy w reaktorze.

$$\text{Błąd względny } K = \frac{I \frac{a_m}{V}}{R_{5 \text{ obl.}} \cdot \frac{V'_2}{V}} \quad (91)$$

$$\text{wynosi } \frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta \left(I \frac{a_m}{V} \right)}{\left(I \frac{a_m}{V} \right)} + \frac{\Delta R_{\text{obl.}}}{R_{\text{obl.}}} + \frac{\Delta V'_2}{V'_2} + \frac{\Delta V}{V} \quad (92).$$

Poszczególne składniki wartości K obliczone są jak następuje:

$$\frac{I \frac{a_m}{V}}{V} = \left[\frac{C_{Fe \text{ sum1}}}{C_{Fe \text{ sum2}}} \left(C_{SO_3^{w_2}} - C_{Fe^{2+}} \right) - \left(C_{SO_3^{w_1}} - C_{Fe^{2+}} \right) \right] \frac{12,25}{\Delta t},$$

przy czym dla doświadczeń ćwierćtechnicznych, wobec pomijalnych zmian wartości $C_{Fe \text{ sum}}$, oraz niewielkich wartości $C_{Fe^{2+}}$ /a zatem zmian $C_{Fe^{2+}}$ małych drugiego rzędu/ wyrażenie to upraszcza się do postaci

$$I \frac{a_m}{V} = \left[C_{SO_3w_2} - C_{SO_3w_1} \right] \frac{12,25}{\Delta t} \quad (93),$$

lub

$$I \frac{a_m}{V} = \left[C_{H_2SO_4w_2} - C_{H_2SO_4w_1} \right] \frac{10}{\Delta t} \quad (94),$$

gdzie wartości $C_{Fe\ sum}$, $C_{Fe^{2+}}$, C_{SO_3w} , $C_{H_2SO_4w}$ oznaczają odpowiednio stężenie sumy jonów żelazowych i żelazawych, stężenie jonów żelazawych, stężenie H_2SO_4 w przeliczeniu na wolny SO_3 , oraz stężenie H_2SO_4 wolnego, wyrażone w g molach/litr.

2. Wartość $R_{5obl.}$ obliczona jest dla rzeczywistych: temperatury, stężenia sumy jonów siarczanowych w roztworze, oraz stężenia SO_2 i O_2 w gazie przepływającym przez reaktor, według korelacji wyprowadzonej dla doświadczeń wielkolaboratoryjnych (56, 57).

3. Wartość V_2' obliczona jest z położenia poziomu cieczy w cieczo wskazu reaktora.

4. Wartość V obliczona jest również na podstawie odczytu z cieczo wskazu.

Rozwinięta postać wyrażenia na $\frac{\Delta K}{K}$ może być napisana w pewnym uproszczeniu jako

$$\begin{aligned} \frac{\Delta K}{K} = & \frac{\left[C_{H_2SO_4w_2} - C_{H_2SO_4w_1} \right]}{\left[C_{H_2SO_4w_2} - C_{H_2SO_4w_1} \right]} + \frac{\Delta(\Delta t)}{(\Delta t)} + \frac{\left(-\frac{E_p}{RT} \right)}{\left(-\frac{E_p}{RT} \right)} + \\ & + \frac{\Delta \text{const}_5}{\text{const}_5} + \frac{\Delta p_{O_2}}{p_{O_2}} + 0,34 \frac{\Delta p_{SO_2}}{p_{SO_2}} + \frac{\Delta V_2'}{V_2'} + \frac{\Delta V}{V} \quad (95). \end{aligned}$$

Uproszczenie polega na odrzuceniu wpływu błędu pomiaru temperatury na prężność pary wodnej nad roztworem /co zmienia wartość błędu względnego $\frac{\Delta p_{O_2}}{p_{O_2}}$ i $\frac{\Delta p_{SO_2}}{p_{SO_2}}$ o 0,04 tych wartości/,

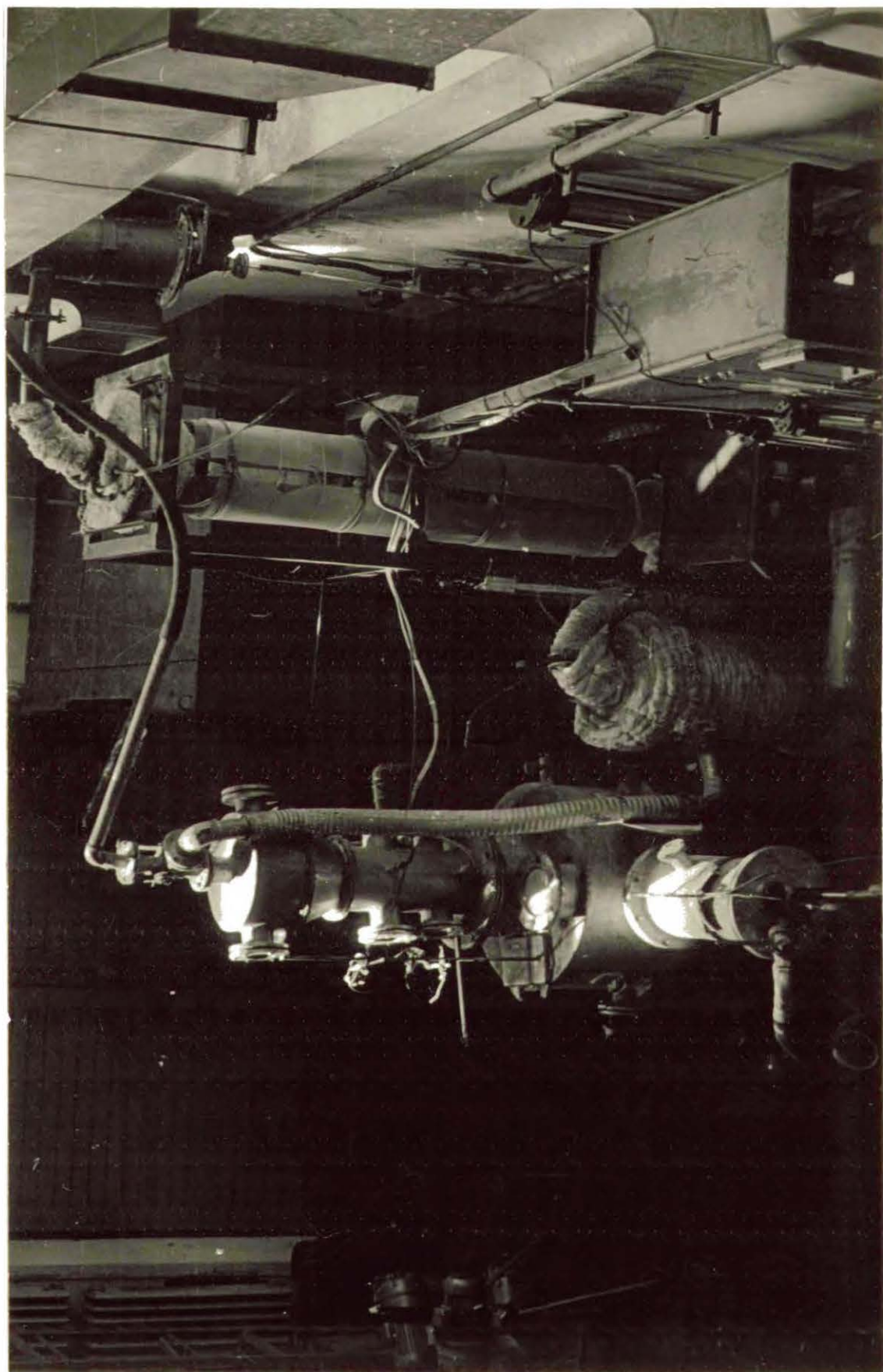
oraz na przyjęciu jako reprezentatywnego błędu oznaczenia stałej $const_5$ dla całego zakresu stężeń $\sum SO_4^{2-}$ w doświadczeniach ówierćtechnicznych /błąd ten dla średnich stężeń $\sum SO_4^{2-}$ jest mniejszy, niż tu przyjęty/.

Podstawiając wielkości błędów bezwzględnych mierzonych wartości, i wielkości tych wartości, otrzymuje się wartość maksymalną błędu względnego równą :

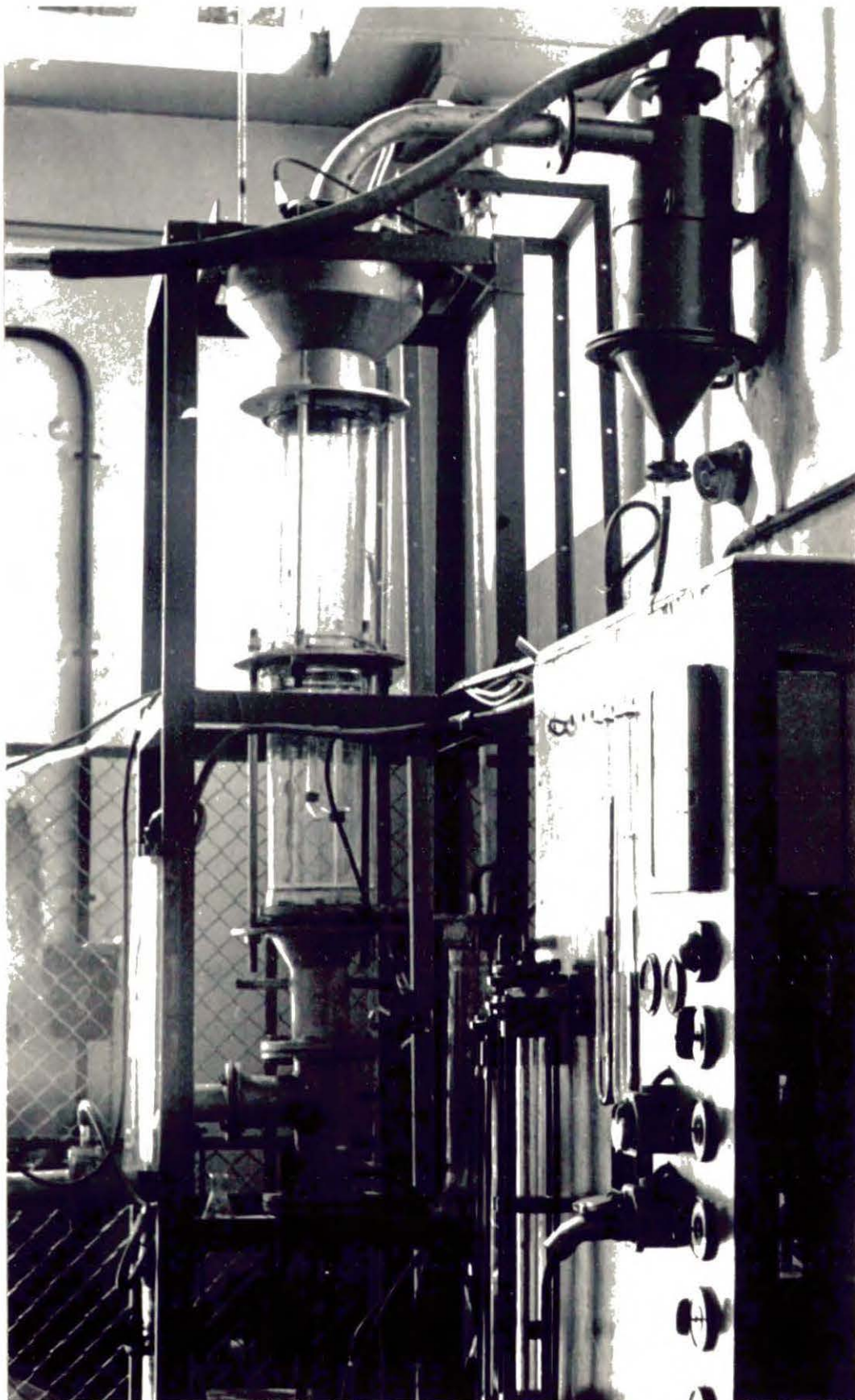
$$\begin{aligned} \frac{\Delta K}{K} &= 0,07 + 0,03 + 0,1 + 0,23 + 0,07 + 0,034 + 0,06 + \\ &+ 0,005 = 0,599 \cong 0,6 \end{aligned}$$

Obliczenie to jest dokładne dla 20% H_2SO_4 i $70^\circ C$, a błąd pomiaru przepływu gazu wliczony jest do pozycji

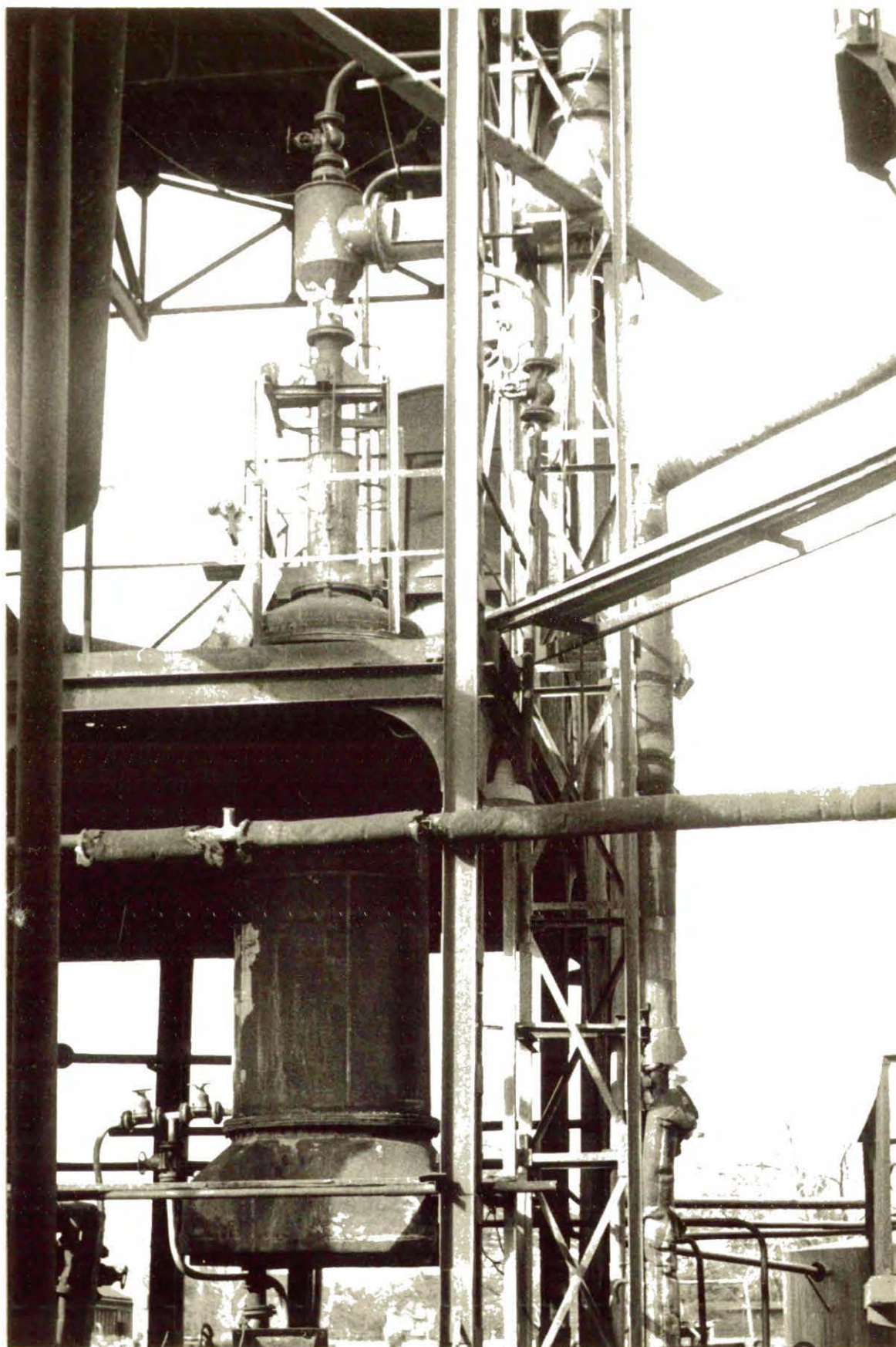
$$\frac{\Delta p_{O_2}}{p_{O_2}} \quad \text{i} \quad \frac{\Delta p_{SO_2}}{p_{SO_2}} .$$



Rys 23



Rys 23b



Rys 24

14. WNIOSKI OGÓLNE.

Interpretacja wyników doświadczalnych prowadzi do wniosku, że otrzymywanie kwasu siarkowego z gazów zawierających dwutlenek siarki w stężeniu 0,1 - 0,3% objętości jest możliwe, a przyjęty sposób przeprowadzenia procesu absorpcji z reakcją chemiczną w absorberze pianowym jest właściwy.

Stwierdzono, że w przebadanym zakresie stężeń dwutlenku siarki, tlenu, kwasu siarkowego i soli żelaza stosowanych jako katalizator reakcji chemicznej wynoszących odpowiednio 0,05 - 0,5% objętości, 2 - 10% objętości, 5 - 15% wagowych i 0,5 - 3% wagowych oraz dla temperatur 70 - 90°C szybkość procesu określona jest przez szybkość reakcji chemicznej. Sporządzono korelację, wiążącą szybkość reakcji chemicznej z parametrami procesu i mającą postać równania kinetycznego procesu. Stosowanie korelacji dla wartości parametrów procesu wykraczających poza wskazane tu zakresy stężeń substratów i produktu reakcji chemicznej okazało się możliwe, co sprawdzono doświadczalnie. Analiza korelacji wykazuje, że celowe jest prowadzenie procesu w sposób wielostopniowy, przeciuprądowy /przeciuprąd materiałowy gazów niosących dwutlenek siarki i tlen oraz roztworu, w którym gromadzi się produkt reakcji/, oraz zatężanie produktu reakcji dla nadania mu większej wartości użytkowej [41] .

Forma korelacji pozwala na dokonywanie obliczeń niezbędnych przy opracowaniu technologii i wskazanie optymalnych warunków procesu dostosowanego do konkretnych surowców /będących na ogół gazami odpadkowymi o narzuconym przez wymagania innych technologii składzie/ i wytwarzającego produkt użyteczny dla określonego odbiorcy.

Poza materiałem wykorzystanym dla wyjaśnienia mechanizmu procesu równoczesnej absorpcji dwutlenku siarki i tlenu w roztworze zawierającym katalizator reakcji chemicznej utleniania dwutlenku siarki oraz produkt tej reakcji, poszukiwania literaturowe i obserwacje doświadczalne dostarczyły szeregu informacji użytecznych przy rozwiązaniu aparaturowym procesu i zabezpieczeniu aparatury przed korozją.

L I T E R A T U R A

1. Badowska I., Praca doktorska, Warszawa, 1962
2. Coggins I.A., Praca doktorska, Edinburgh, 1965
Wielka Brytania
3. Keyes H.E., Chem. Eng. 1931, 53, 559
4. Copson R.L., Payne I.W., Ind. Eng. Chem. 1933, 25, 909
5. Walthall I.H., Miller Ph., Striplin M.M. Trans. Instn.
Chem. Engrs. 1945, 41, 104
6. Barrett P.V., Praca doktorska, Combridge 1966, W. Brytania
7. Valentin F.H., Absortion in gas-liquid dispersions
E & F.N. SPON Ltd.,
8. Pozin M.E. i inni Piennyi sposob obrabotki gazow
i zhidkosteï, G H I, Leningrad 1955
9. Bikerman I.I., Foams. Theory and industrial applications.
Reinhold Publishing Corporation, New York 1953
10. Pasiuk-Bronikowska W., Chem. Eng. Sci. 1969, 24, 1139
11. Danckwerts P.V., Appl. Sci. Res. 1953, A3, 385
12. Sharma M.M., Gupta R.K., Trans. Instn. Engrs. 1967, 45. T169
13. Pohorecki R., Chem. Eng. Sci. 1968, 23, 1147
14. Rodionov A.I., Vinter A.A. Izv. v̄yssh. ucheb. Zaved.,
Khimiya Tekhnol 1966, 9, 970; 1967, 10, 102.
Teoret. Osnovy Khimiy Tekhnol. 1967, 1, 481.
15. van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J., Rev. Trav. Chim. Pays-Bas
1948, 67, 563.
16. Astarita G., Mass transfer with chemical reaction.
Elsevier Publishing Company, Amsterdam,
London, New York 1967.
17. Kramers H., Westerterp K.R., Chemical Reactor Desing and
Operation, Chapman & Hall, London 1963
18. Bridgwater I., Carberry I.I., Br. Chem, Engng 1967, 12
No 1, 57; 1967, 12, No 2, 217

19. Panczenkow G.M., Lebediew W.P., Kinetyka chemiczna i kataliza, WNT Warszawa 1964
20. The mechanism of heterogenous catalysis, Sympozjum; Amsterdam, London, New York, Princeton 1960, 156.
21. Swan C.J., Trimm D.L., I. appl. Chem. 1968, 18, Nov., part III.
22. Cullis C.F., Trimm D.L., Disc. Faraday Soc. 1968, 46, 144
23. Hopton J.D., Swan C.J., Trimm D.L., Advan. Chem. Ser. 1968, 76, 216
24. Bek M.T., Sympozjum "Reakcje katalityczne w fazie ciekłej Ałma - Ata 1967
25. Pozin M.E., Mukhlenov I.P., Vasilevskii L.S., ^{Zh.} Prikl. Khim 1955, 28
26. Johnstone H.F., Ind. Eng. Chem. 1931, 23, 559
27. Geckin L.S., Ponomariev W.D., Zh. Prikl. Khim. 1956, 29, 981
28. Haber F., Wansbrough-Jones O.H., Zh. physik. Chem. B, 1932, 18, 112
29. Brodski A., Chemia Fizyczna, Warszawa 1954, PWN.
30. Manakov M.N., Lebedev N.N., Shcheveleva N.S., Makarov M.G. Sympozjum, "Reakcje katalityczne w fazie ciekłej", Ałma - Ata 1967
31. Lubbinge R., Praca dyplomowa, Technische Hogescholl Delft, 1966, Holandia
32. Barran Ch.H., O'Herrn H.A., Chem. Eng. Sci 1966, 21, 397
33. Posnjak E., Merwin H.F., J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 1965.
34. Bertsznajder S., Kotowska W., Roczniki Chem. 1956, 30, 697.
35. Kalendarz Chemiczny, Warszawa 1954, PWT
36. International Critical Tables Washburn D.E., New York
37. Malin K., Spravochnik sernokislotchika, Goskhimizdat 1952
38. Seidell A., Solubilities of inorganic and metal organic compds. van Nostrand Comp. Inc. 1940, New York

39. van Krevelen D.W., Hofsteyzer P.J., Chim. Industr.
No. Speciale du ~~XXI~~-e Congrès International
de Chimie Industrielle, Bruxells, 1948, 168
40. Walas S.M., Kinetyka reakcji dla inżynierów chemików,
Warszawa 1963, WNT.
41. Bronikowski T., Kawecki W., zgłoszenie patentowe
Nr. P - 141470.
42. de Waal K.J., Okeson I.C., Chem.Eng.Sci 1966, 21, 559.



S p i s r y s u n k ó w

1. Model warstewkowy absorpcji wg. Whitmana
2. Model absorpcji wg. van Krevelena-Hoftyzera
3. Model van Krevelena-Hoftyzera, zmodyfikowany dla składnika B lotnego
4. Energia aktywacji w procesie absorpcji z reakcją chemiczną
5. Zależność szybkości reakcji od stężenia katalizatora
6. Porównanie wyników doświadczeń rozpoznawczych na podstawie korelacji doświadczeń wielkolaboratoryjnych
7. Schemat aparatury wielkolaboratoryjnej /węzeł sporządzania mieszaniny gazów/
8. Palnik
9. Kolumna chłodząca
10. Schemat aparatury wielkolaboratoryjnej /węzeł reaktora/
11. Reaktor
12. Aerator
13. Przykładowa postać krzywej doświadczalnej $R_m - \log \sum SO_4^{2-}$
14. Przykładowa postać krzywej doświadczalnej $R_m - pH$
15. Wyznaczanie wartości "b"
16. Wyznaczanie wartości "a"
17. Wyniki doświadczalne na wykresie Arrheniusa
18. Nomogram do znajdowania wartości R_m
19. Schemat aparatury ćwierćtechnicznej
20. Reaktor ćwierćtechniczny
21. Podział objętości reaktora ćwierćtechnicznego
22. Wyzyskanie objętości w reaktorze ćwierćtechnicznym
23. Fotografia aparatury wielkolaboratoryjnej
24. Fotografia reaktora aparatury ćwierćtechnicznej

15

O z n a c z e n i a

a	powierzchnia właściwa	$[\text{cm}^2/\text{cm}^3]$
a	wykładnik potęgowy /równanie kinetyczne reakcji/	
a_m	powierzchnia zetknięcia faz	$[\text{cm}^2]$
A	substrat reakcji obecny w fazie gazowej	
b	wykładnik potęgowy /równanie kinetyczne reakcji/	
B	substrat reakcji obecny w fazie ciekłej	
C_A	stężenie substratu A	$[\text{gmole/l}]$
C_{A0}	stężenie początkowe substratu A	$[\text{gmole/l}]$
\bar{C}_A	stężenie substratu A we wnętrzu cieczy	
C_A	stężenie substratu A na powierzchni zetknięcia faz	
C_B	stężenie substratu B	$[\text{gmole/l}]$
\bar{C}_B	stężenie substratu B we wnętrzu cieczy	$[\text{gmole/l}]$
$C_{\text{Fe sum}}$	suma stężenia jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} , w przeliczeniu na Fe_2O_3	$[\% \text{ wag.}]$
$C_{\text{Fe}^{2+}}$	stężenie jonów Fe^{2+} , w przeliczeniu na Fe_2O_3	$[\% \text{ wag.}]$
$C_{\text{H}_2\text{SO}_4^w}$	stężenie H_2SO_4 wolnego	$[\text{gmole/l}]$
$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	stężenie H_2SO_4	$[\text{gmole/l}]$
C_{kat}	stężenie katalizatora	
C_{SO_2}	stężenie równowagowe SO_2	$[\text{gmole/l}]$
C_{O_2}	stężenie równowagowe O_2	$[\text{gmole/l}]$
$C_{\text{SO}_3^w}$	stężenie H_2SO_4 wolnego przeliczone na wolny SO_3	$[\text{gmole/l}]$
Const	stała	
D_A	dyfuzyjność substratu A	$[\text{cm}^2/\text{sek}]$
e	podstawa logarytmów naturalnych	
E	energia aktywacji	
E_d	energia aktywacji dyfuzji	
E_k	energia aktywacji reakcji katalitycznej	

E_n	energia aktywacji reakcji niekatalizowanej	
F	udział sumy otworków w powierzchni dna sitowego	[%]
h	wysokość słupa cieczy	
H_{O_2}	stała Henry'ego = $c_{O_2}^* / p_{O_2}$	
H_{SO_2}	stała Henry'ego = $c_{SO_2}^* / p_{SO_2}$	
I	szybkość absorpcji substratu A	[gmole/cm ² sek]
k	stała szybkości reakcji	
k_G	współczynnik wnikania masy po stronie gazu	[gmole/cm ² atm.·sek]
k_L	współczynnik wnikania masy po stronie cieczy	[cm/sek]
k_L	współczynnik wnikania masy po stronie cieczy dla absorpcji, której towarzyszy reakcja chemiczna	[cm/sek]
K	współczynnik wyzyskania objętości w reaktorze ćwierćtechnicznym	
K_p	stała szybkości procesu	
L	pozorny przepływ masowy cieczy	[kg/m ² godz]
M_{SO_2}	przepływ SO ₂	[gmole/godz]
$M_p p$	przepływ powietrza pierwotnego	[gmole/godz]
$M_p w$	przepływ powietrza wtórnego	[gmole/godz]
M_{H_2O}	przepływ pary wodnej	[gmole/godz]
p	wykładnik potęgowy stężenia substratu w równaniu kinetycznym procesu absorpcji	
p_{SO_2}	prężność SO ₂	[mm Hg] , [atm.]
p_{O_2}	prężność O ₂	[mm Hg] , [atm.]
q	wykładnik potęgowy stężenia substratu w równaniu kinetycznym procesu absorpcji	
R	stała gazowa	[cal/gmol °K]
R_{anal}	szybkość procesu absorpcji oznaczona z danych analitycznych	[gmole/l.sek] [g H ₂ SO ₄ /l.godz]

R_m	szybkość maksymalna reakcji homogenicznej [gmole/l.sek] , [g H ₂ SO ₄ /1.godz]
$R_m(5)$	szybkość maksymalna reakcji homogenicznej, odniesiona do stężenia H ₂ SO ₄ równego 5% wagowych [gmole/l.sek] , [g H ₂ SO ₄ /1.godz]
R_5 obl.	szybkość reakcji chemicznej dla stężenia H ₂ SO ₄ równego 5% wagowych, przewidywana na podstawie korelacji wyników doświadczalnych [gmole/l.sek] , [g H ₂ SO ₄ /1.godz]
R_{rzecz}	rzeczywista szybkość reakcji
t	czas
T	temperatura [°K]
U	pozorna prędkość liniowa gazu [m/sek]
V	całkowita objętość cieczy [l]
V_1	objętość roztworu zawarta w reaktorze wielkolaboratoryjnym [l]
V_2	objętość roztworu zawarta w przewodach łączących i pompie [l]
V_3	objętość roztworu zawarta w zbiorniku obiegowym i aeratorze [l]
V'	objętość roztworu w reaktorze ćwierćtechnicznym [l]
V'_1	objętość roztworu poniżej bełkotki reaktora ćwierćtechnicznego [l]
V'_2	objętość roztworu powyżej bełkotki reaktora ćwierćtechnicznego [l]
x	odległość liczona w głąb cieczy od powierzchni zetknięcia faz [cm]
x_{SO_2}	ułamek molowy SO ₂
\bar{x}_{SO_2}	średni ułamek molowy SO ₂
\bar{x}_{O_2}	średni ułamek molowy O ₂
x'_{O_2}	ułamek molowy O ₂ , obliczony dla gazu suchego
z	współczynnik stechiometryczny

- α współczynnik określony przez wzór $\alpha = \frac{v}{a_m \delta}$
- γ_{25} gęstość $[\text{g/cm}^3]$
- δ grubość warstewki granicznej $[\text{cm}]$
- Δ różnica wartości parametru /odstęp czasu oraz błąd pomiaru/
- ψ współczynnik określony przez wzór $\psi = \delta \sqrt{\frac{k \bar{C}_B}{D_A}}$
- η_{O_2} wydajność absorpcji O_2 w reaktorze
- SO_4^{2-} stężenie sumy jonów siarczanowych H_2SO_4 i soli żelaza $[\text{g mole/l}]$, $[\% \text{ wag. } H_2SO_4]$
- τ czas trwania doświadczenia
- $\tau_{0,1}$ czas, w którym stężenie substratu nie będącego w nadmiarze obniża się o 0,1 wartości pierwotnej.

Mgr inż. TADEUSZ BRONIKOWSKI

USUWANIE DWUTLENKU SIARKI Z ROZCIĄCZONYCH
GAZÓW PRZEMYSŁOWYCH Z RÓWNOCZESNYM WYTWARZANIEM
KWASU SIARKOWEGO METODĄ KATALIZY ROZTWOROWEJ

ANEKS

D o ś w i a d c z e n i a r o z p o z n a w c z e

D O Ś W I A D C Z E N I E A

Czas [h]	Tempe- ratura [°C]	Stężenie SO ₂ [% obj.] /gazy suche/	Stężenie O ₂ [% obj.] /gazy suche/	Stężenie średnie \sum SO ₄ ²⁻ [% wag.]	Szybkość procesu absorpcji zmierzona $\left[\frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l.h.}} \right]$	Szybkość procesu absorpcji obliczona $\left[\frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l.h.}} \right]$	Stosunek zmierzonej i obliczonej szybkości procesu absorpcji
1-3,3	71,5	1,21	19,0	7,7	48,2	65	0,74
3,3-8,3	70,5	0,73	19,0	8,7	31,7	47,5	0,66
8,3-10,6	71	0,94	19,0	9,4	36	48	0,75
10,6-11,5	70	1,12	19,0	9,8	35	50	0,70
D O S W I A D C Z E N I E B							
0-2,5	69,5	1,39	15,0	12,1	15,8	32,8	0,487
2,5-5,5	70,0	1,28	15,2	12,5	21,9	32,8	0,67
5,5-7,75	70,6	1,22	15,2	13,5	21,4	31,8	0,67
7,75-11	71,5	1,39	14,9				

T a b l i c a 1

PODSTAWOWE PARAMETRY DOŚWIADCZEŃ WIELKOLABORATORYJNYCH

Numer kolejny	Tempe- ratura [°C]	Szybkość liniowa gazów U [m/sek]	Zużycie SO ₂ [kg/godz]	Stężenie średnie SO ₂ [% obj.]	Stężenie średnie O ₂ [% obj.]	Objętość początk. roztworu [l]	Objętość końcowa roztworu [l]	Popr. obj. [l]	R _{5anal} [$\frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l.godz}}$]	R _{5rzecz} [$\frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l.godz}}$]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
32	88	2,84	1,275	0,225	5,89	10,2	16,6	4		68,5
33	80	2,84	1,210	0,216	5,89	7,9	13,8	4		66,5
34	80	3,49	1,535	0,278	6,24	13,8	18,2	4		80,5
35	80	3,49	1,525	0,287	6,24	8,4	12,1	4		77,5
36	80	1,91	1,542	0,296	6,24	6,5	11,0	4		80
40	75	1,91	1,110	0,218	7,7	14,5	23,0	5		69
41	73	1,64	1,145	0,259	8,02	7,7	14,8	5		70
42	73	1,64	0,858	0,157	8,12	15,0	25,8	5		52
44	73	1,64	0,804	0,163	8,12	9,2	19,3	5		61

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
45	73	1,64	2,510	0,585	8,16	13,1	23,0	5		60
46	74,5	1,64	2,650	0,601	7,76	11,0	20,6	5		63
47	75	1,64	2,340	0,512	7,78	10,4	20,9	5		71
48	75	1,64	2,240	0,499	7,78	15,1	24,7	5		77
49	74	1,64	0,820	0,160	7,95	17,0	23,2	5		42
50	73	1,64	0,856	0,145	8,16	14,2	27,0	5		41
51	73	1,64	0,847	0,153	8,16	12,8	23,0	5	37	52,5
52	83	2,32	0,840	0,105	5,27	13,3	25,0	2	36,5	
53	83	2,32	0,840	0,099	5,27	13,5	22,3	2	54	70,5
54	83	2,32	0,870	0,107	5,29	13,0	22,0	2	54	61,5
55	83	2,32	0,830	0,108	5,29	13,3	18,0	2	47	62
56	83	2,32	0,835	0,115	5,40	14,0	20,5	2	50	61
57	83	2,32	0,850	0,117	5,30	14,1	20,7	2	46,5	63,5
58	83	2,32	0,835	0,104	5,26	14,2	19,6	2	51	63,5
59	83	2,32	0,820	0,125	5,33	9,15	11,5	2	52	82,5
60	83	2,32	0,840	0,114	5,37	12,2	14,6	2	50,5	74

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
61	87	4,15	1,690	0,151	4,04	8,8	10,7	2	48	58
63	85/87	4,0/3,45	1,430	0,132	5,6/3,74	13,3	16,0	2	71,5/66,5	76,5/67,5
64	85	3,45	1,420	0,124	5,6	13,3	16,0	2	70	78,5
65	87	4,0	0,790	0,058	3,69	10,7	12,7	2	47	57
66	87	4,0	2,680	0,249	3,69	10,6	13,7	2	69	87,5
67	85	3,45	2,620	0,279	5,39	10,4	15,9	2	82,5	91,7
68	85	3,45	1,390	0,134	5,34	10,6	14,6	2	76	88,5
69	85	3,45	1,450	0,147	5,31	10,3	14,0	2	77	83
70	85	2,51	0,855	0,111	3,14	10,8	16,7	2		
72	85	2,51	0,825	0,117	3,14	8,9	10,7	2	37	44,5
73	85	2,51	0,810	0,114	3,14	6,0	8,4	2	38	49,3
75	83	2,32	0,850	0,120	5,44	10,3	14,5	2	57,5	60,4
76	85	2,51	0,845	0,112	3,37	10,5	11,8	2	42,5	49,0
77	85	2,51	0,864	0,109	3,14	10,9	12,2	2	48,0	56,3
78	85	2,51	0,864	0,099	2,52	10,6	10,3	1	53,5	58,2
79	85	2,51	0,849	0,102	2,99	11,2	19,6	1	45,0	46,5
80	85	2,56	0,845	0,110	3,37	10,0	12,0	1	42,5	45,6
81	85	3,45	1,425	0,131	5,16	10,9	11,8	1	62,0	70

T a b l i c a 2

DOŚWIADCZENIA WIELKOLABORATORYJNE

Wyniki analiz próbek roztworu i szybkości objętościowe procesu.

Nr. dośw.	Nr. próbki	Fe ²⁺	Fe _{sum}	C _{SO₃w}	Czas godz.	ΣSO ₄ ²⁻	Szybkość procesu R _{anal} $\left[\frac{\text{gH}_2\text{SO}_4}{\text{l.godz.}} \right]$			
1	2	3	4	5	6	7	8			
32	1	0,015	3,28	1,34	0,33	2,37	57,15			
	2		2,23					0		
	3		1,68					2,54		
	4		1,50					0,66		
	5	1,39	3,66	1	6,75	38,1				
	6	1,19	5,79	2	8,74	30,6				
	7	0,006	1,03	7,17	3					
33	2	0,031	1,66	0,933	0,33	1,84	30,6			
	3		1,56					2,54		
	4		1,34					0,66		
	5		1,27					1	4,82	43,35
	6	0,882	4,15	2	6,75	36,7				
	7	0,005	0,729	5,91	3					
	34	1	0,012	3,92	1,99	0,33	3,82	94,5		
2				0						
3		2,64		0,66					5,08	58,3
4		2,54		0,66					6,75	48,8
5		2,46	4,62	1	8,87	36,15				
6		2,29	7,04	1,33	11,06	23,4				
7		0,008	2,15	8,39	2,33					

1	2	3	4	5	6	7	8
35	1		3,74				
	2		2,41		0		
	3	0,01	2,23	1,50	0,33	2,73	50,7
	4		2,07	2,87	0,66	4,25	58,6
	5		2,02	3,67	1	5,49	32,65
	6		1,83	6,16	2	7,42	33,25
	7	0,006	1,55	7,71	3	9,75	36,1
36	1		3,88				
	2		1,92		0		
	3	0,019	1,80	1,31	0,33	2,24	43,95
	4		1,70	2,17	0,66	3,40	37,0
	5		1,53	3,00	1	4,33	42,75
	6		1,21	5,14	2	5,98	42,8
	7	0,004	1,08	6,76	3	8,11	29,8
39	1		3,52				
	2		2,37		0		
	3	0,006	1,97	1,32	0,33	2,47	49,8
	4		1,75	2,21	0,66	3,60	43,1
	5		1,56	2,89	1	4,42	38,0
	6		1,17	4,79	2	5,69	42,8
	7	0,004	0,969	6,01	3	7,38	30,1

1	2	3	4	5	6	7	8
40	1		3,56				
	2		2,64		0		63,4
	3	0,004	2,36	1,77	0,33	3,05	46,1
	4		2,22	2,85	0,66	4,49	54,2
	5		2,00	3,90	1	5,66	34,95
	6		1,71	5,77	2	7,27	25,25
	7	0,004	1,49	6,84	3	8,87	
41	1		3,71				
	2		2,07		0		38,1
	3	0,008	1,67	1,00	0,33	2,10	43,2
	4		1,40	1,82	0,66	2,84	38,6
	5		1,26	2,58	1	3,65	41,95
	6		0,968	4,61	2	5,34	22,9
	7	0,004	0,863	5,78	3	7,03	
42	1		3,53				
	2		2,62		0		41,4
	3	0,006	2,30	1,21	0,33	2,68	40,6
	4		2,15	2,16	0,66	3,68	40,0
	5		1,98	2,99	1	4,65	37,55
	6		1,61	4,92	2	6,15	29,5
	7	0,004	1,34	6,09	3	7,81	
43	1		3,59				
	2		2,41		0		68,0
	3	0,028	1,41	0,614	0,33	2,28	32,35
	4		1,17	1,22	0,66	2,06	21,9
	5		1,03	1,60	1	2,53	34,0
	6		0,718	3,05	2	3,48	30,05
	7	0,004	0,572	4,38	3	5,03	

1	2	3	4	5	6	7	8
44	2		2,23		0	2,24	44,0
	3	0,004	1,73	1,10	0,33	3,06	39,3
	4		1,56	1,95	0,66	3,93	35,1
	5		1,44	2,68	1	5,29	43,75
	6		1,04	4,48	2	6,80	30,15
	7	0,002	0,827	5,51	3		
45	0		4,49				
	1		6,54		0		
	2		4,56		0	4,27	35,1
	3	0,171	4,11	1,45	0,33	4,78	22,8
	4		3,72	1,72	0,66	5,09	23,55
	5		3,59	2,28	1	5,77	27,8
	6		2,91	3,70	2	7,50	36,8
7	0,028	2,34	5,43	3			
46	1		6,50				
	2		4,07		0	3,66	41,55
	3	0,104	3,18	1,29	0,33	4,28	38,8
	4		2,93	2,03	0,66	5,02	38,4
	5		2,64	2,82	1	6,11	37,9
	6		1,97	4,42	2	7,72	32,65
	7	0,015	1,68	6,03	3		
47	1		6,62				
	2		3,91		0	3,55	42,5
	3	0,0855	3,07	1,29	0,33	4,28	66,3
	4		2,73	2,28	0,66	5,10	24,24
	5		2,45	2,99	1	6,49	41,50
	6		1,92	5,00	2	8,45	39,65
	7	0,0125	1,57	6,75	3		

1	2	3	4	5	6	7	8
48	1		6,65				
	2		4,93		0		
	3	0,062	4,54	1,65	0,33	4,74	46,4
	4		4,18	2,75	0,66	5,86	49,8
	5		3,76	3,74	1	6,86	51,6
	6		3,23	5,49	2	8,18	32,4
	7	0,035	2,77	5,74	3	9,04	14,65
49	1		3,66				
	2		3,23		0		
	3	0,008	2,96	1,16	0,33	3,01	35,4
	4		2,86	2,05	0,66	4,07	35,4
	5	0,008	2,64	2,70	1	4,89	31,9
	6		2,37	4,59	2	6,28	29,55
	7	0,008	1,43	3,86	3	6,55	21,92
50	1		3,295				
	2		2,33		0		
	3	0,004	2,045	1,51	0,33	2,64	55,0
	4	0,004	1,87	3,52	0,66	5,00	86,0
	5	0,004	1,81	3,22	1		śred. 39,6
	6	0,004	1,39	5,21	2	6,32	-6,8
	7	0,004	1,23	6,23	3	7,96	43,7 22,35
51	1		2,47				
	2		2,16		0		
	3	0,002	1,88	1,39	0,33	2,68	50,2
	4	0,004	1,69	2,34	0,66	3,57	44,5
	5	0,004	1,60	3,21	1	4,60	38,7
	6	0,004	1,38	5,07	2	6,15	32,7
	7	0,010	1,20	5,996	3	7,71	22,35
	8	0,006	1,24	6,41	4	8,47	2,5
	9		0,276	0,842	4		korozja

1	2	3	4	5	6	7	8
52	1		2,92	0,309			
	2		2,19	0,216	0	2,44	50,9
	3	0,004	1,86	1,36	0,33	3,53	41,2
	4	0,004	1,71	2,28	0,66	4,46	37,1
	5	0,004	1,58	3,04	1	5,93	39,05
	6	0,012	1,26	4,97	2	6,99	27,7
	7	0,002	1,06	6,08	3		
	I	0,015	1,26	4,57		7,18	22,4
	II	0,012	1,13	5,74			odpo- wia- da 6-7
53	1		3,05	0,305			
	2	0,008	2,23	0,208	0	2,59	54,6
	3	0,004	2,15	1,63	0,33	4,15	45,4
	4	0,006	2,01	2,68	0,66	5,32	54,6
	5	0,002	1,82	3,77	1	7,03	45,55
	6	0,006	1,42	5,85	2	8,78	20,3
	7	0,002	1,30	6,87	3		
	I	0,010	1,505	5,22		8,05	32,8
	II	0,010	1,205	6,33			
54	1		2,49	0,383			
	2	0,004	1,76	0,286	0	2,51	49,7
	3	0,002	1,83	1,70	0,33	4,10	60,1
	4	0,002	1,63	2,97	0,66	5,51	44,1
	5	0,002	1,60	4,10	1	7,44	37,9
	6	0,004	1,39	6,26	2	9,43	35,47
	7	0,002	1,16	7,64	3		

1	2	3	4	5	6	7	8
55	1	0,002	2,94	0,386			
	2	0,004	2,56	0,275	0	2,95	48,9
	3	0,004	2,47	1,55	0,33	4,33	53,15
	4	0,004	2,25	2,73	0,66	4,73	41,9
	5	0,004	1,58	2,72	1	6,74	26,03
	6	0,004	2,01	6,16	2	10,08	29,43
	7	0,002	1,80	7,67	3		
	R		1,89	8,03		10,11	R-6 29,08
56	1	0,002	4,90	0,446			
	2	0,002	3,83	0,371	0	4,38	45,85
	3	0,004	3,73	1,58	0,33	5,44	43,6
	4	0,004	3,63	2,69	0,66	6,39	40,3
	5	0,004	3,41	3,56	1	8,11	3,42
	6	0,004	3,11	5,79	2	10,27	41,3
	7	0,004	2,84	7,45	3	11,80	23,8
	8	0,004	2,57	8,61	4	12,85	12,42
	9	0,004	2,32	9,47	5	13,53	18,07
	10	0,002	2,12	10,01	6		
	11	0,004	2,40	8,67	4,5		
	12	0,010	0,539	1,84			odciek
	13	0,002	2,14	9,98	6		

1	2	3	4	5	6	7	8
57	1	0,002	4,98	0,461			
	2	0,004	3,93	0,385	0	3,92	51,5
	3	0,004	3,61	1,64	0,33	5,30	45,4
	4	0,004	3,53	2,81	0,66	6,52	40,2
	5	0,004	3,38	3,74	1		
	6	0,004	2,50	9,48	2	13,78	20,15
	7	0,004	2,28	10,14	3	14,28	18,43
	8	0,004	2,08	10,62	4	14,56	17,9
	9	0,004	1,87	10,86	5		
	11	0,010	1,56	5,49	ok 1,5		
	12	0,018	0,356	1,35			
	13	0,024	0,320	1,69			
							odbiera- ny rozt- wór odciek
58	1	0,004	3,67	0,526			
	2	0,002	2,26	0,556	0	3,15	53,2
	3	0,002	2,19	1,96	0,33	4,68	46,8
	4	0,004	2,13	3,15	0,66	6,01	40,3
	5	0,002	2,08	4,14	1	7,98	37,4
	6	0,002	1,89	6,54	2		
	11	0,008	0,256	0,052			
	12	0,014	0,205	0,228			
	13	0,012	0,058	0,311			
59	1	0,004	4,81	0,695			
	2	0,002	4,00	0,590	0	4,20	41,15
	3	0,002	3,68	1,71	0,33	5,45	48,2
	4	0,004	3,54	2,91	0,66	6,58	44,4
	5	0,004	3,25	3,78	1	8,02	38,2
	6	0,006	2,72	5,78	2	9,72	30,72
	7	0,004	2,33	7,11	3	10,79	29,6
	8	0,004	1,95	7,98	4	11,51	23,35
	9	0,004	1,70	8,62	5		

1	2	3	4	5	6	7	8
60	1	0,002	4,01	0,826			
	2	0,002	3,73	0,667	0	4,18	55,1
	3	0,004	3,37	1,96	0,33	5,52	47,5
	4	0,006	3,27	3,16	0,66	6,70	43,4
	5	0,006	3,05	4,05	1	8,34	35,45
	6	0,004	2,71	6,17	2	10,29	26,32
	7	0,004	2,46	7,55	3	11,54	25,65
	8	0,006	2,17	8,54	4	12,36	21,02
	9	0,002	1,94	9,17	5		
61	1		5,19				
	2		3,54	0,671	0	4,18	55,8
	3		3,34	2,067	0,33	5,46	41,0
	4		3,16	3,010	0,66	6,48	38,4
	5		3,03	3,890	1	8,41	36,6
	6		2,81	6,372	2	11,29	36,6
	7		2,65	8,823	3	13,78	28,62
	8		2,52	10,617	4	14,97	8,00
	9		2,45	10,959	5		
63				SO ₃ w			
	1		5,36	0,88			
	2		4,13	0,83	0	4,83	57,3
	3		3,94	2,28	0,33	6,27	47,5
	4		3,75	3,40	0,66	7,44	40,0
	5		3,63	4,35	1	9,08	31,68
	7		3,33	6,36	2	11,33	35,75
	9		3,01	8,39	3	13,11	26,45
	11		2,72	9,55	4	14,00	22,05
	13		2,48	10,35	5	14,75	20,2
	15		2,26	10,92	6	15,41	22,78
	17		2,07	11,71	7	16,14	21,3
	19		1,89	12,28	8		
	6		0,58	0,81	1		
	8		1,14	2,09	2		
	10		1,39	3,33	3		

1	2	3	4	5	6	7	8
63				SO ₃ ^w			
	12		0,90	2,97	4		
	14		0,92	3,57	5		
	16		0,97	4,45	6		
	18		0,44	2,31	7		
	20		0,56	3,26	8		
64	1		5,91	0,70			
	2		4,41	0,56	0	4,92	74,8
	3		4,21	2,35	0,33	6,67	57,2
	4		3,99	3,70	0,66	8,08	49,2
	5		3,85	4,86	1	10,15	40,45
	6		3,45	7,31	2	12,43	31,73
	7		3,16	9,07	3	14,06	28,3
	8		2,87	10,33	4	15,22	23,9
	9		2,64	11,30	5	15,91	17,4
	10		2,42	11,65	6	16,23	19,0
	11		2,22	12,11	7	16,54	21,2
	12		1,99	12,41	8		
	13		0,21	0,82	3		
	14		0,61	1,98	4		
	15		0,56	2,06	5		
	16		0,51	2,28	6		
	17		0,55	2,64	7		
	18		0,51	2,98	8		
65	1		6,28	0,73			
	2		4,72	0,57	0	4,87	54,85
	3		4,46	1,95	0,33	6,05	38,0
	4		4,23	2,83	0,66	7,01	36,0
	5		4,06	3,66	1	8,55	32,85
	6		3,67	5,73	2	10,53	25,85
	7		3,31	7,27	3	11,99	25,25
	8		3,01	8,49	4	12,84	17,52
	9		2,75	9,07	5	13,30	19,96
	10		2,49	9,68	6		
	11		0,27	0,58	2		
	12		0,53	1,21	3		
	13		0,80	1,92	4		
	14		0,55	1,62	5		
	15		0,41	1,52	6		

1	2	3	4	5	6	7	8
66	1		5,79	0,84			
	2	0,008	4,44	0,62	0	4,85	69,0
	2	0,002	4,15	0,82	0	4,54	55,7
	3	0,06	3,97	2,29	0,33	6,35	50,6
	4	0,03	3,79	3,47	0,66	7,65	45,0
	5	0,04/0,05	3,65	4,56	1	9,77	42,4
	6	0,01	3,30	7,23	2	12,27	35,3
	7	0,01/0,008	2,95	9,04	3	14,01	30,0
	8	0,01	2,68	10,44	4	15,10	25,45
	9	0,01	2,41	11,25	5	15,90	25,25
	10	0,002	2,17	11,98	6		
	11		0,32	0,65	1		
	12		0,47	1,18	2		
	13		0,86	2,51	3		
	14		0,45	1,80	4		
	15		0,34	1,62	5		
16		0,46	2,55	6			
67	1	0,004	5,85	0,71			
	2	0,004	4,48	0,59	0	4,98	69,4
	3	0,03	4,27	2,39	0,33	6,97	66,0
	4		4,10	4,02	0,66	8,72	60,2
	5		3,94	5,44	1	11,17	45,35
	6		3,59	8,33	2	13,78	35,3
	7	0,01	3,25	10,12	3	15,51	29,3
	8		2,98	11,46	4	16,56	22,9
	9		2,73	12,22	5	17,34	22,9
	10	0,004	2,49	12,99	6		
	11		0,14	0,50	1		
	12		0,28	1,06	2		
	13		0,36	1,37	3		
	14		0,52	1,98	4		
	15		0,81	3,40	5		
	16		0,96	4,48	6		

1	2	3	4	5	6	7	8
68	1		3,51	0,50			
	2		2,64	0,33	0	3,61	90,0
	3		2,50	3,15	0,33	6,10	77,9
	4	0,004	2,39	5,49	0,66	8,05	55,8
	5	0,004	2,32	7,14	1	10,46	43,8
	6		2,12	10,54	2	12,98	28,8
	7	0,04	1,96	12,45	3	14,41	19,7
	8		1,80	13,25	4	15,25	24,4
	9		1,65	14,39	5	15,75	17,7
	10	0,002	1,54	15,04	6		
	11		0,20	0,97	1		
	12		0,27	1,29	2		
	13		0,35	2,07	3		
	14		0,30	2,13	4		
	15		0,39	3,17	5		
	16		0,31	2,90	6		
69	1		2,10	0,75			
	2		1,64	0,22	0	3,16	74,7
	3		1,56	3,53	0,33	5,59	70,2
	4	0,004	1,46	5,50	0,66	7,39	58,6
	5	0,004	1,41	7,19	1	9,79	40,45
	6	0,004	1,31	10,42	2	12,20	30,6
	7	0,004	1,18	12,13	3	13,57	23,2
	8	0,004	1,09	13,36	4	14,40	18,82
	9	0,004	0,99	13,92	5	14,84	17,6
	10	0,002	0,91	14,41	6		
	11		0,11	0,61	1		
	12		0,20	1,27	2		
	13		0,21	1,48	3		
	14		0,28	2,34	4		
	15		0,26	2,67	5		
	16		0,22	2,70	6		

1	2	3	4	5	6	7	8
70	1		5,94	0,73			
	2		4,50	0,50	0	4,40	42,4
	3		4,19	1,54	0,33	5,45	35,1
	4	0,02	4,01	2,39	0,66	6,13	28,0
	5	0,03	3,78	2,98	1	7,12	22,6
	6	0,02	3,36	4,29	2	8,19	18,43
	7	0,01	3,06	5,27	3	9,16	19,0
	8	0,008	2,79	6,21	4	10,09	20,2
	9	0,006	2,52	7,10	5	10,86	17,65
	10	0,002	2,30	7,79	6		
	11		0,18	0,52	1		
	12		0,21	0,27	2		
	13		0,38	0,72	3		
	14		0,40	0,84	4		
	15		0,31	0,80	5		
	16		0,53	1,57	6		
71		Fe ²⁺	Fe _{sum}	H ₂ SO ₄ ^w			
	1		5,71	0,89			
	2		4,16	0,71	0	3,92	37,3
	3		3,84	1,80	0,33	4,71	52,0
	4		3,51	3,23	0,66	5,64	38,9
	5		3,49	4,39	1	6,57	30,13
	6		2,87	6,09	2	7,39	17,64
	7		2,61	7,15	3		
11		0,20	0,72	3			
72	1		5,59	0,91			
	2		3,89	0,65	0	3,82	35,0
	3		3,49	1,63	0,33	4,52	32,1
	4		3,25	2,52	0,66	5,13	32,3
	5		3,03	3,35	1	6,31	29,3
	6		2,53	5,25	2	7,76	28,9
	7		2,14	6,89	3	8,88	24,0
	8		1,84	7,99	4		

1	2	3	4	5	6	7	8
73			$C_{Fe_{sum}}$	$C_{H_2SO_4^w}$			
	1		6,18	0,87			
	2		4,24	0,65	0	3,99	36,45
	3		3,59	1,58	0,33	4,42	36,1
	4		3,24	2,51	0,66	5,10	33,75
	5		2,99	3,36	1	6,26	35,1
	6		2,31	5,31	2	7,43	31,7
	7		1,79	6,57	3		
75	1		5,89	0,67			
	2		4,57	0,55	0	4,70	60,6
	3		4,25	2,39	0,33	6,20	56,3
	4		4,05	3,95	0,66	7,43	39,7
	5		3,91	5,09	1	9,18	37,6
	6		3,49	7,91	2	11,24	30,25
	7		3,11	9,73	3	12,53	25,35
	8		2,80	11,04	4	13,51	23,3
	9		2,53	12,08	5	14,17	18,97
	10		2,31	12,75	6	14,37	18,38
	11		2,07	13,10	7	14,69	19,52
	12		1,88	13,65	8	15,06	16,78
	13		1,70	13,87	9		
76	1		6,19	0,88			
	2		4,99	0,64	0	4,87	44,5
	3		4,73	2,02	0,33	5,89	36,0
	4		4,48	3,04	0,66	6,72	35,55
	5		4,25	4,01	1	8,20	31,7
	6		3,79	6,41	2	9,89	28,55
	7		3,35	8,19	3	11,08	24,75
	8		2,95	9,40	4	11,42	0,37
	9		2,88	9,22	5	11,06	0,49
	10		2,74	8,83	6	10,71	0,0
	11		2,69	8,65	7		

1	2	3	4	5	6	7	8
77			C_{Fe} sum	$C_{H_2SO_4^w}$			
	1		6,10	0,86			
	2		4,47	0,63	0	4,54	50,9
	3		4,19	2,18	0,33	5,67	36,2
	4		3,98	3,25	0,66	6,58	37,5
	5		3,80	4,29	1	8,29	36,05
	6		3,34	6,92	2	10,07	29,15
	7		2,94	8,66	3	11,27	9,26
	8		2,62	9,85	4		
78			C_{Fe} sum	$C_{H_2SO_4}$			
	1		4,5	0,67			
	2		3,37	0,27	0	3,63	63,75
	3		3,17	2,26	0,33	5,23	52,0
	4		2,98	3,75	0,66	6,53	43,4
	5		2,87	5,00	1	8,31	38,1
	6		2,51	7,71	2	10,26	33,7
	7		2,14	9,43	3	11,38	26,6
	8		1,85	10,46	4		
79	1		4,34	0,49			
	2		3,09	0,40	0	3,47	54,6
	3		2,98	2,14	0,33	4,92	43,2
	4		2,89	3,47	0,66	6,05	40,3
	5		2,73	4,55	1	7,67	34,2
	6		2,42	7,06	2	9,43	26,7
	7		2,12	8,54	3	10,51	22,43
	8		1,89	9,60	4		
	80	1		4,28	0,58		
2			3,21	0,39	0	3,46	52,4
3			3,02	2,02	0,33	4,78	43,4
4			2,85	3,27	0,66	5,82	37,4
5			2,73	4,32	1	7,05	36,9
6			2,46	7,23	2	9,88	30,25
7			2,20	9,18	3	11,38	24,0
8			2,00	10,53	4		

1	2	3	4	5	6	7	8
81			C_{Fe} sum	$C_{H_2SO_4}$			
	1		0,75	0,19			
	2		0,55	0,17	0	2,14	92,0
	3		0,56	3,30	0,33	4,58	58,9
	4		0,54	5,28	0,66	6,17	55,5
	5		0,51	6,52	1	8,14	28,8
	6		0,49	9,05	2		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	0 - 1	73,5	5,5	0,41	13,1	0,500	130	1,10	0,157
	1 - 2	73	7,3	0,42	13,0	0,335	102	0,98	0,157
	2 - 3	74	8,7	0,36	13,1	0,260	95,5	0,81	0,167
	3 - 4	74	9,8	0,42	13,2	0,305	90,6	0,81	0,165
	6 - 7	74	12,0	0,24	13,3	0,300	60,5	0,68	0,151
	7 - 8	73,5	12,9	0,36	13,1	0,276	60,1	1,86	0,128
	8 - 9	74	13,8	0,41	13,3	0,146	62,6	0,78	0,125
	9 - 10	73,5	14,3	0,37	13,5	0,095	55,6	0,73	0,120
	14 - 15	73,5	14,5	0,41	13,5	0,109	57,1	0,51	0,175
	15 - 16	73,5	15,0	0,48	13,5	0,126	56,9	0,63	0,169
	16 - 17	73,5	15,6	0,47	13,5	0,177	52,7	0,89	0,160
	17 - 18	73	16,0	0,42	13,7	0,047	48,3	0,22	0,155
	18 - 19	74	16,4	0,15	13,4	0,171	33,2	1,19	0,152
	19 - 20	74	16,8	0,47	13,5	0,075	47,8	0,51	0,152
	20 - 21	73	17,2	0,63	13,8	0,160	46,6	0,92	0,130
	22 - 23	74	17,2	0,15	13,5	0,480	28,0	1,50	0,165
	23 - 24	74,5	17,8	0,26	13,5	0,307	35,4	1,24	0,165
	24 - 25	74	18,3	0,42	13,6	0,177	38,8	0,76	0,158
	25 - 26	74	18,7	0,20	13,6	0,164	28,8	0,92	0,160
	26 - 27	75	19,2	0,35	13,4	0,179	34,1	1,28	0,160
	27 - 28	75	19,8	0,51	13,4	0,118	37,0	1,01	0,155

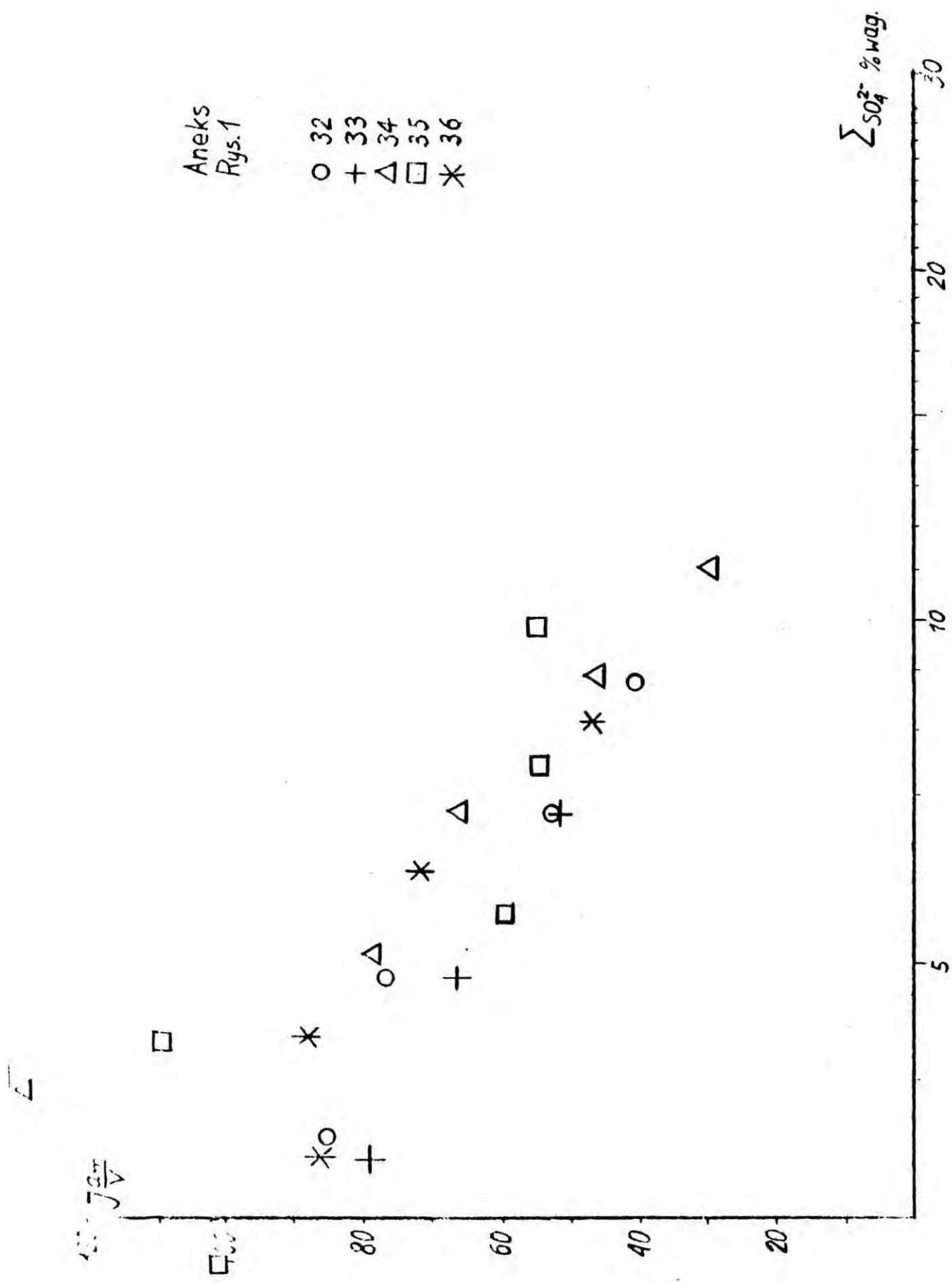
T a b l i c a 3

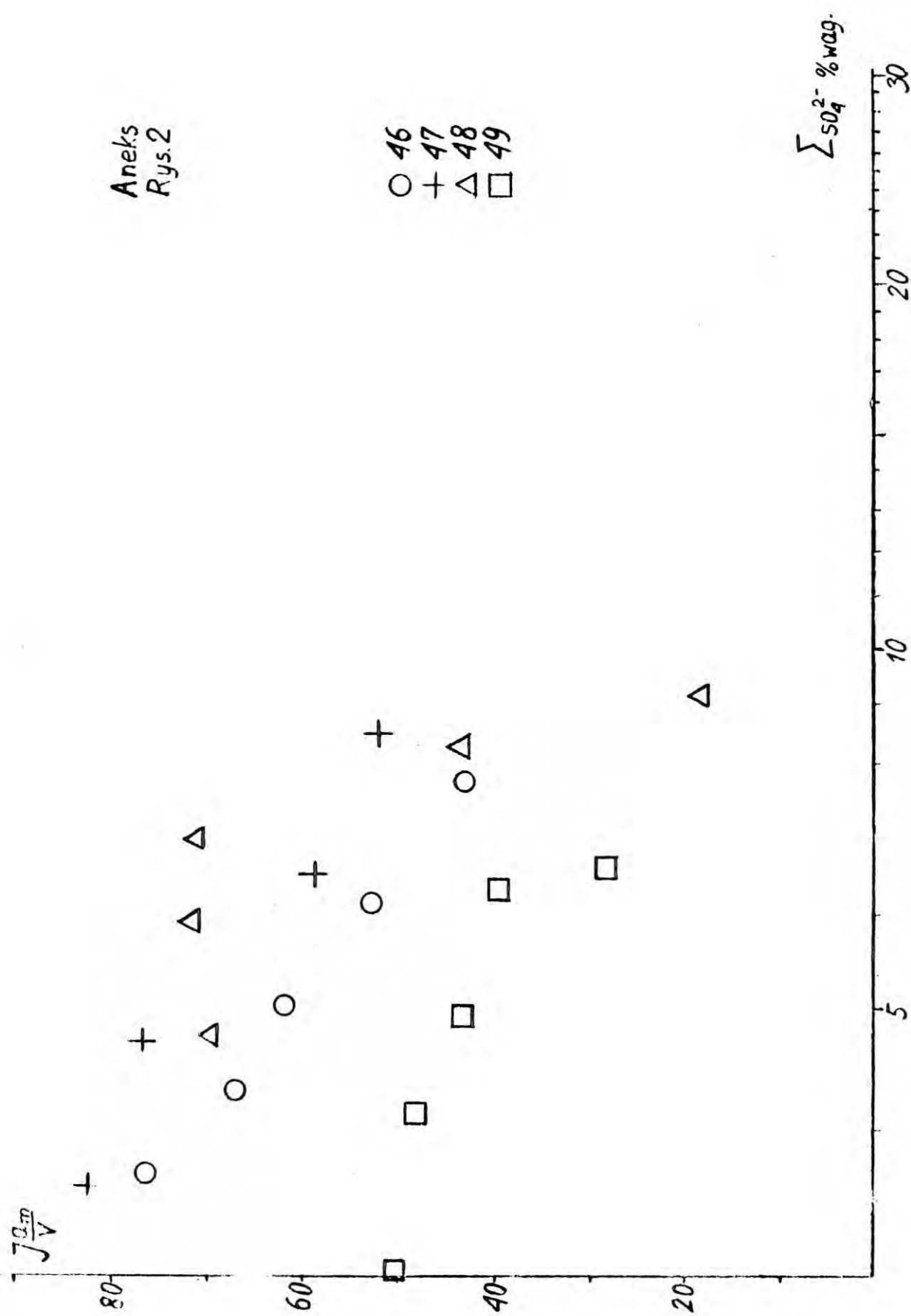
PODSTAWOWE PARAMETRY DOŚWIADCZEŃ ĆWIERCOTECHNICZNYCH

Numer dośw.	Czas [godz.]	Temperatura średnia [°C]	ΣSO_4^{2-} średnie [% wag.]	Stężenie wlotowe SO_2 [% obj.]	Stężenie średnie O_2 [% obj.]	Stopień przereagowania SO_2 η_{SO_2}	$R_{5\text{obl.}}$ $\left[\frac{\text{gH}_2\text{SO}_4}{1.\text{godz.}} \right]$	$\frac{I \frac{a_m}{V} V_2'}{R_{5\text{obl.}} \cdot \frac{V_2'}{V_1' + V_2'}}$	$\frac{V_2'}{V_1' + V_2'}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0 - 4	70,7	6,3	0,78	13,9	0,100	124	0,42	0,16
	4,5-9,5	72,1	9,1	0,79	13,6	0,079	115	0,34	0,17
	10,25-15	73,0	11,5	0,725	13,4	0,133	88	0,38	0,22
	15,5-20	74,35	12,3	0,405	13,2	0,095	195	0,30	0,17

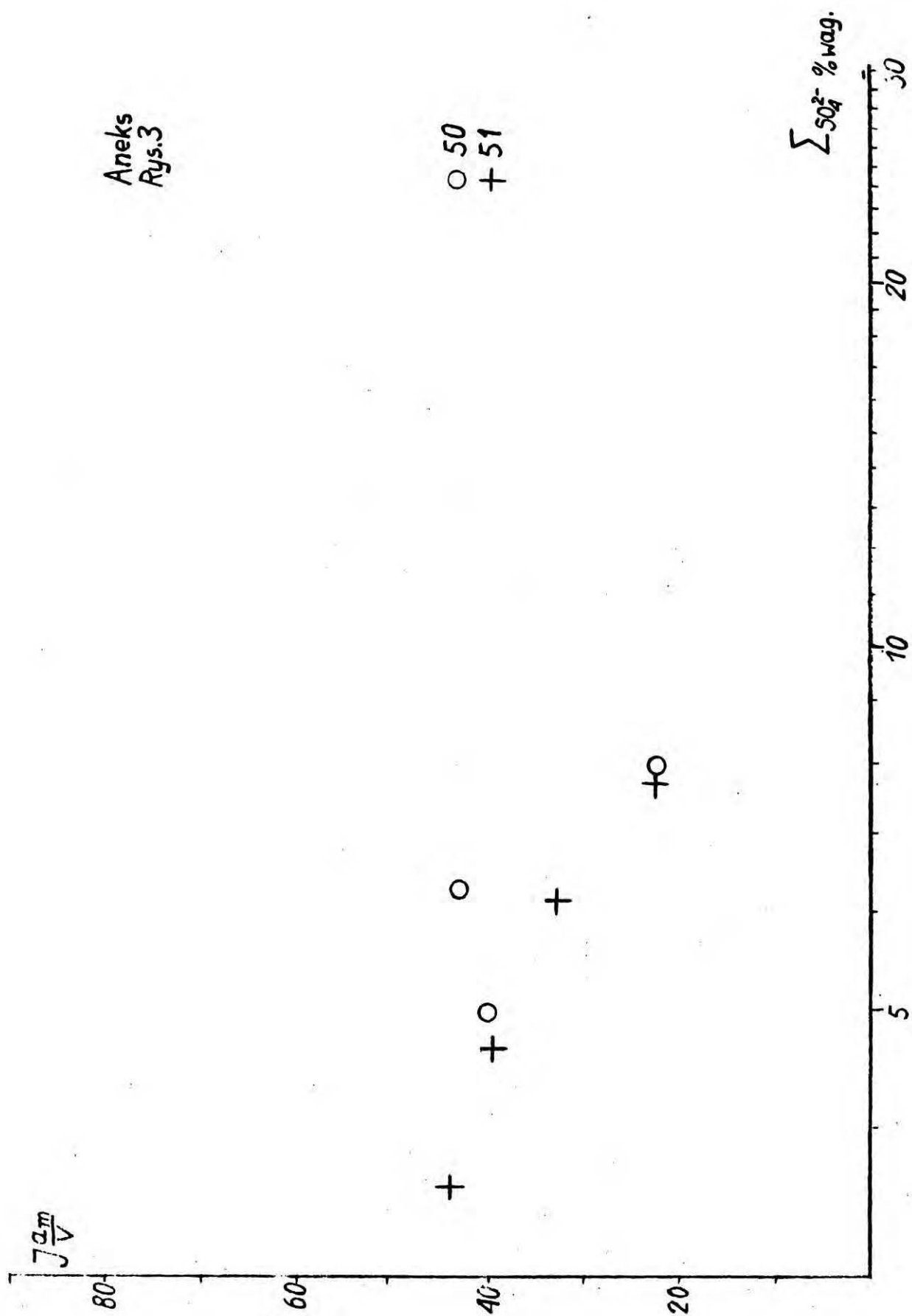
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	0 - 2	73,0	3,9	0,33	13,1	0,228	138,5	0,59	0,10
	2 - 4	72,8	4,5	0,19	13,1	0,455	100,6	1,16	0,09
	4 - 6	72,5	5,6	0,20	13,2	0,321	92,5	0,83	0,10
	6 - 8	73,0	7,1	0,27	13,2	0,189	92,2	0,55	0,11
	8 - 10	72,9	8,7	0,31	13,2	0,302	81,7	1,06	0,12
	10 - 12	73,4	10,5	0,27	13,0	0,288	67,6	0,95	0,13
	12 - 14	75,0	11,5	0,17	13,0	0,255	62,6	0,48	0,15
	14 - 16	74,5	12,3	0,20	13,1	0,094	59,5	0,37	0,145
	16 - 17	73,5	12,7	0,33	13,1	0,154	61,5	0,76	0,12

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	0 - 1	74,5	3,8	0,27	12,8	0,775	128,0	1,37	0,160
	1 - 2	75,0	5,5	0,57	12,7	0,536	155,0	0,80	0,155
	2 - 3	75,8	7,5	0,53	12,4	0,356	136,5	1,11	0,150
	3 - 4	76,5	9,2	0,62	12,3	0,211	132,0	0,71	0,150
	4 - 5	77,5	10,5	0,52	12,1	0,250	118,0	1,00	0,140
	7 - 8	77,0	10,8	0,52	12,1	0,374	107,5	1,38	0,180
	9 - 12	75,4	12,8	0,62	12,7	0,140	89,0	0,80	0,130
	14 - 18	75,9	14,3	0,33	12,7	0,156	63,8	0,80	0,145 - 0,095
	20,5-25,5	73,7	16,3	0,50	13,5	0,136	49,0	1,86	0,10 - 0,04
	22,5-23,5	73	16,8	0,45	13,7				
						0,210	50,2	1,16	0,05 - 0,18
	23,5-25,5	74	15,3	0,49	13,4				
	28,5-31	73,8	17,0	0,30	13,6	0,220	38,5	0,92	0,152
	31,5-33,5	73	18,2	0,60	13,7	0,131	41,0	1,40	0,130
	34 - 35,5	75	19,2	0,79	13,4	0,069	46,4	0,93	0,125
36 - 38,5	74,7	20,7	0,78	13,5	0,117	35,7	2,23	0,075	
38,5-41,5	75,1	22,5	0,70	13,6	0,086	25,1	3,15	0,080	
5	0 - 2	70	10,9	0,54	14,3	0,122	69,5	0,555	0,162
	2 - 3,5	75	11,9	0,53	13,0	0,08	91,5	0,335	0,160
	3,5 - 6	76	13,0	0,57	12,6	0,078	88,6	0,357	0,160

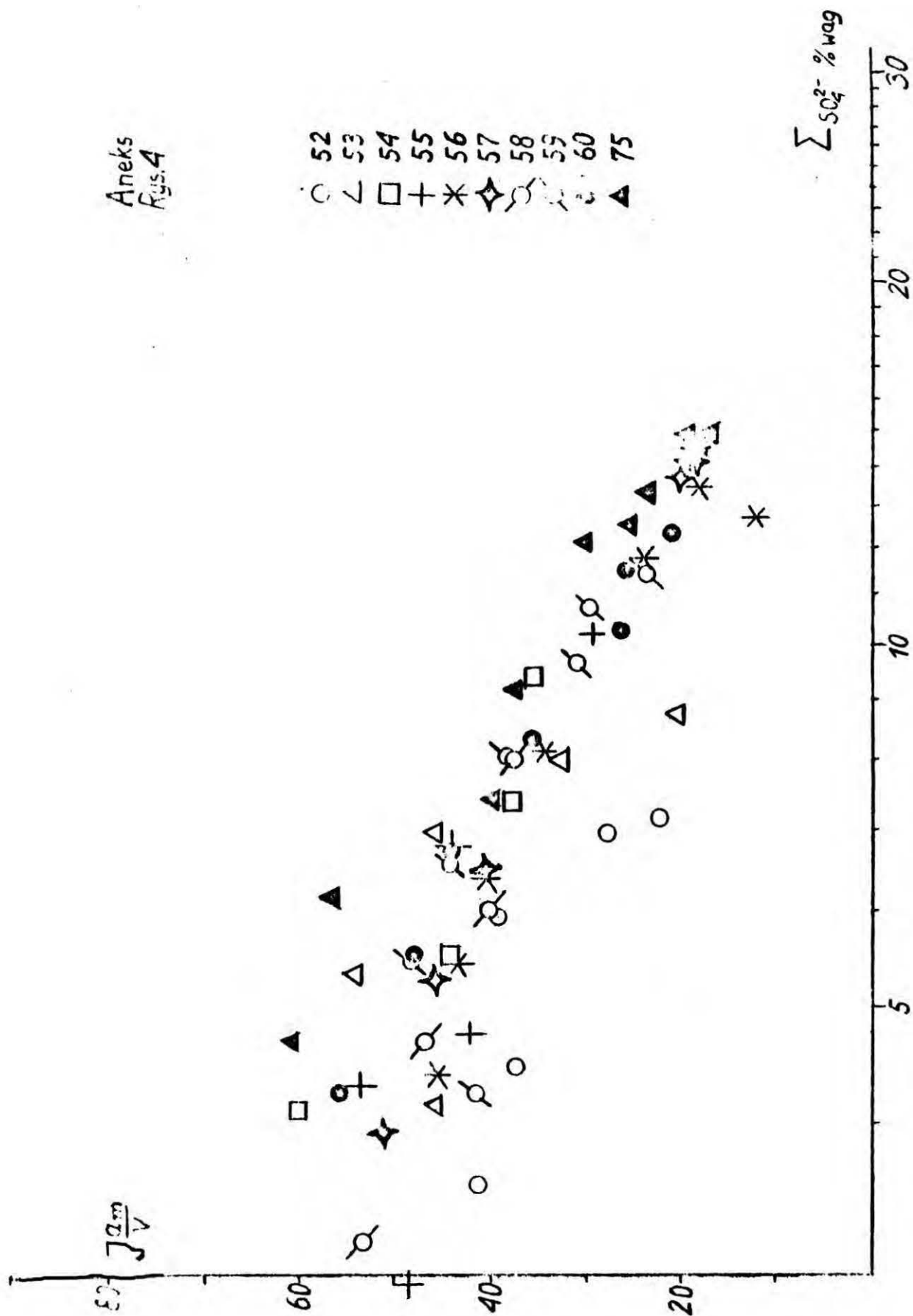




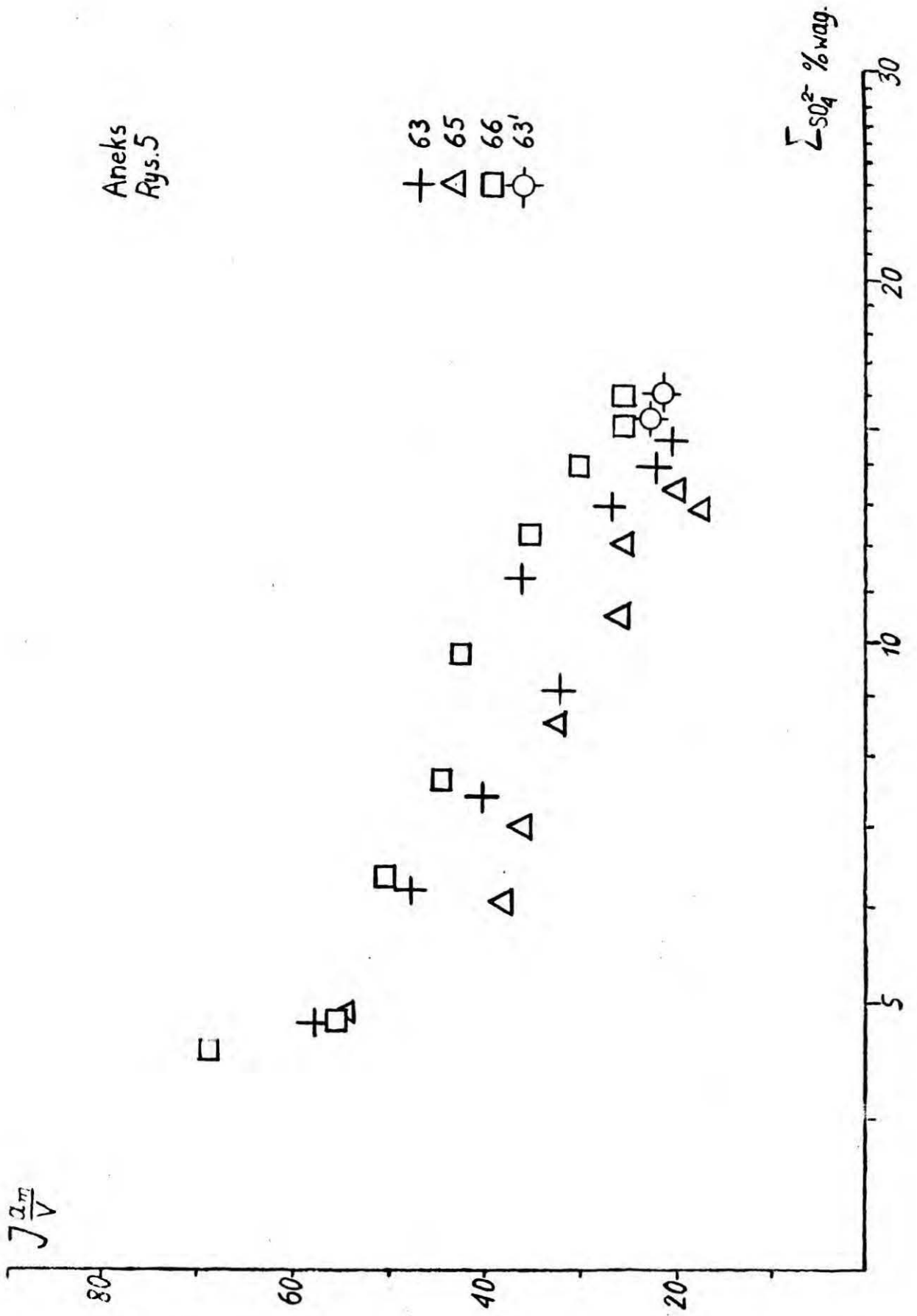
Aneks
Rys.3

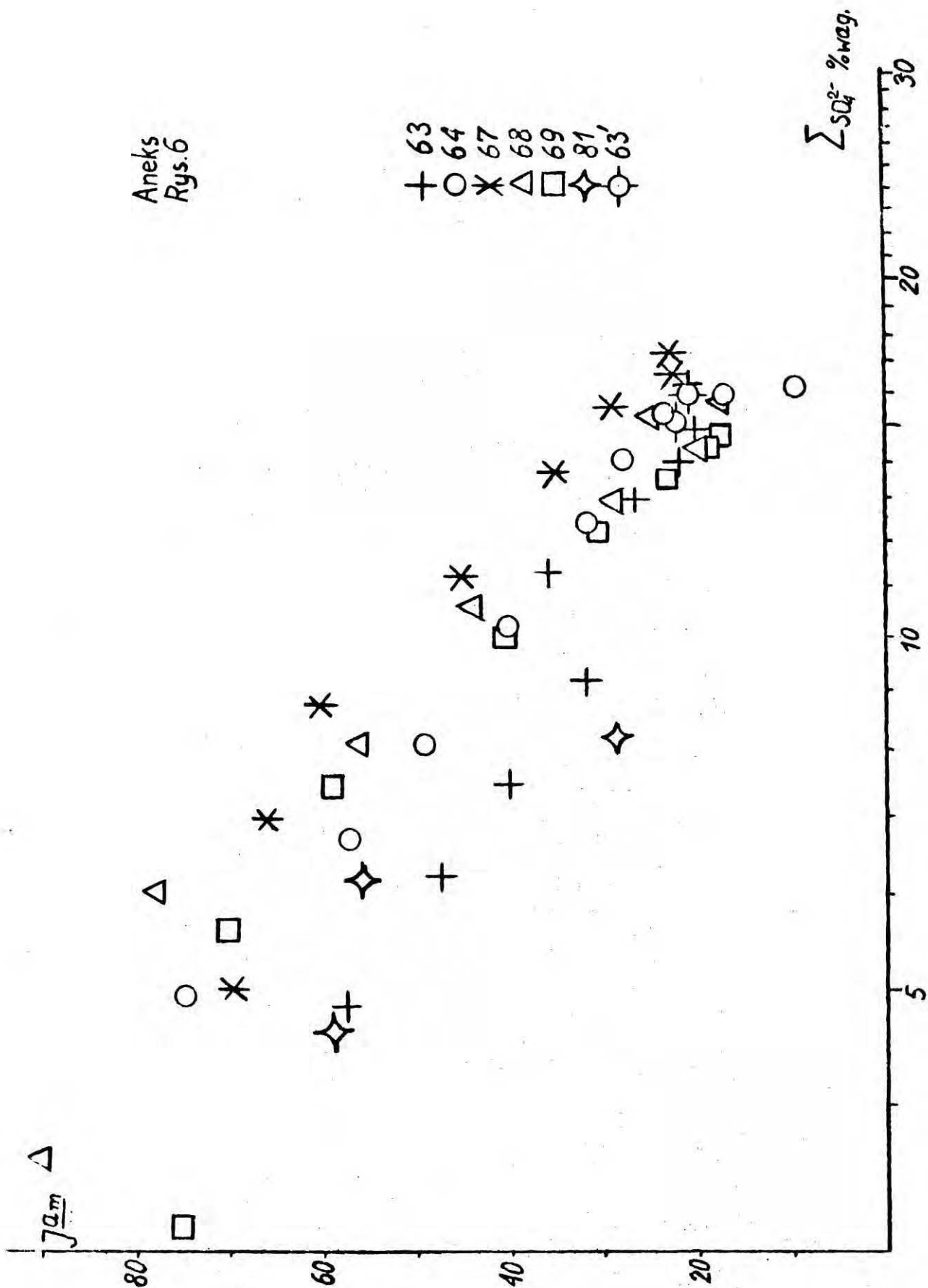


Aneks
Rys. 4

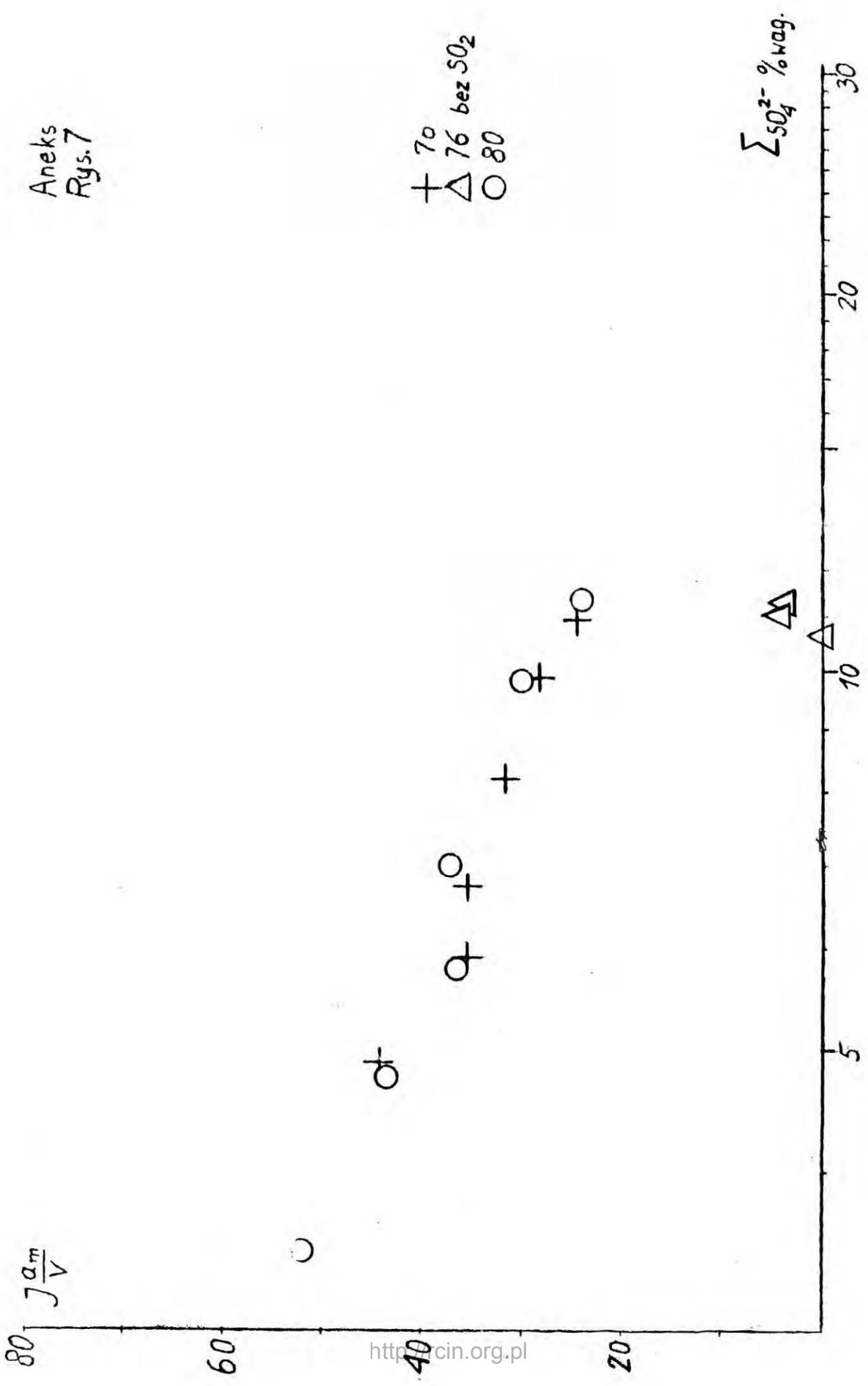


Aneks
Rys.5

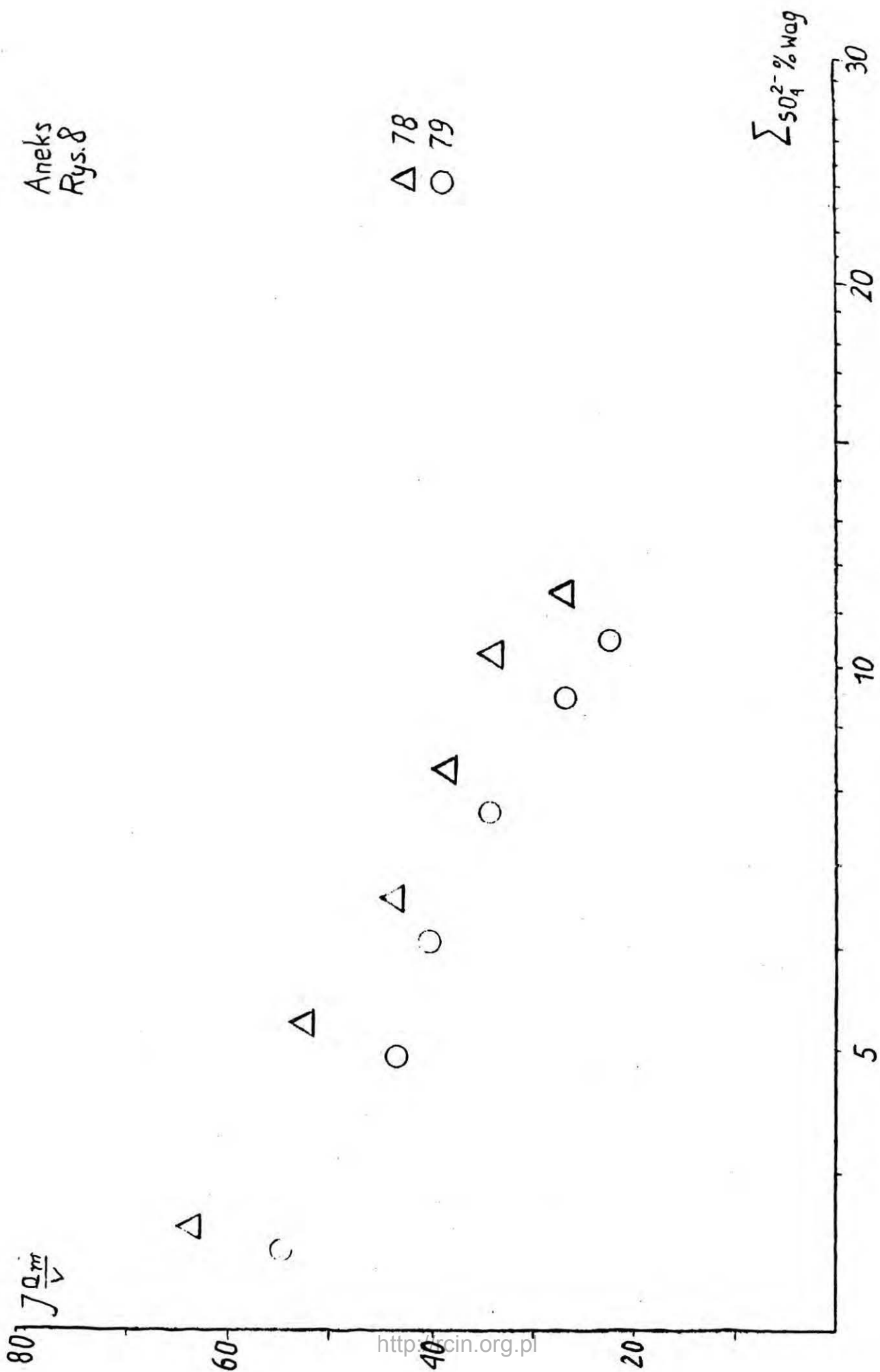




Aneks
Rys. 7

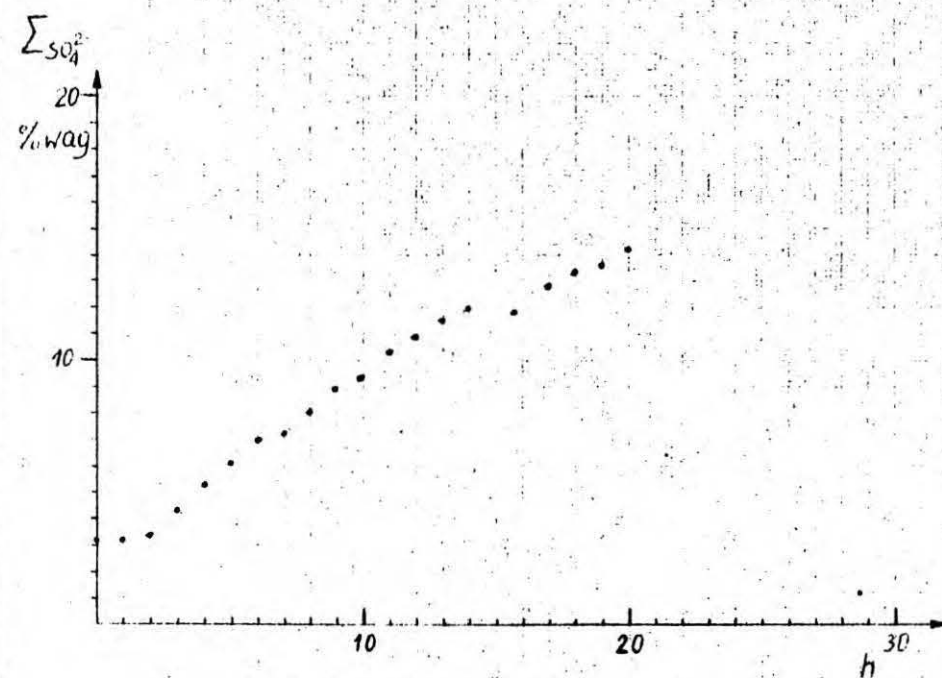
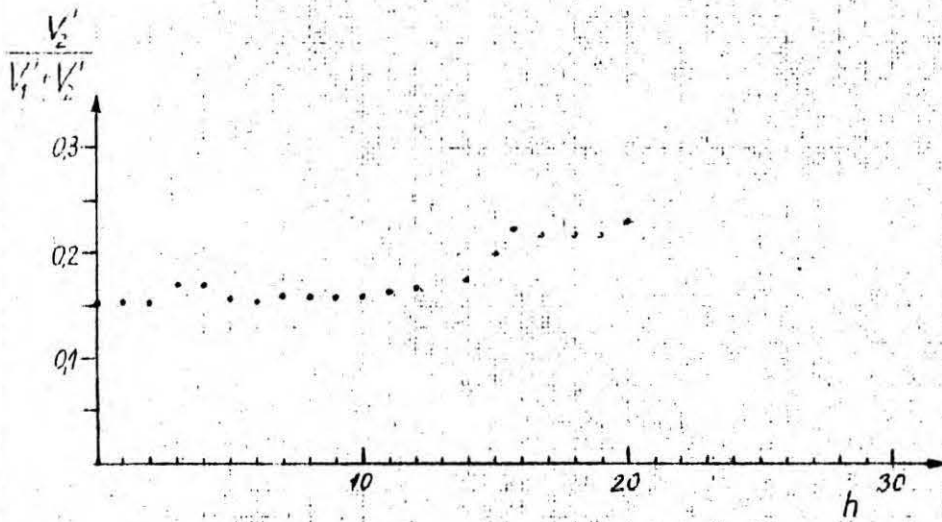
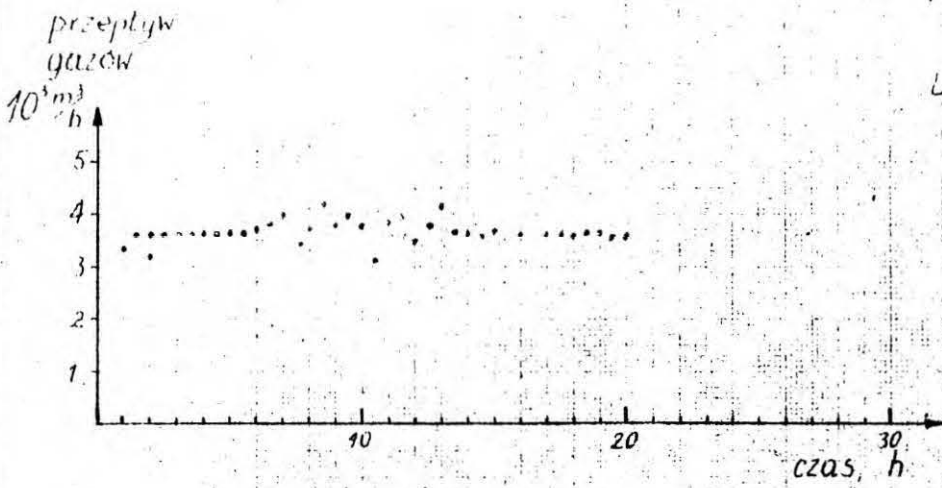


Aneks
Rys. 8



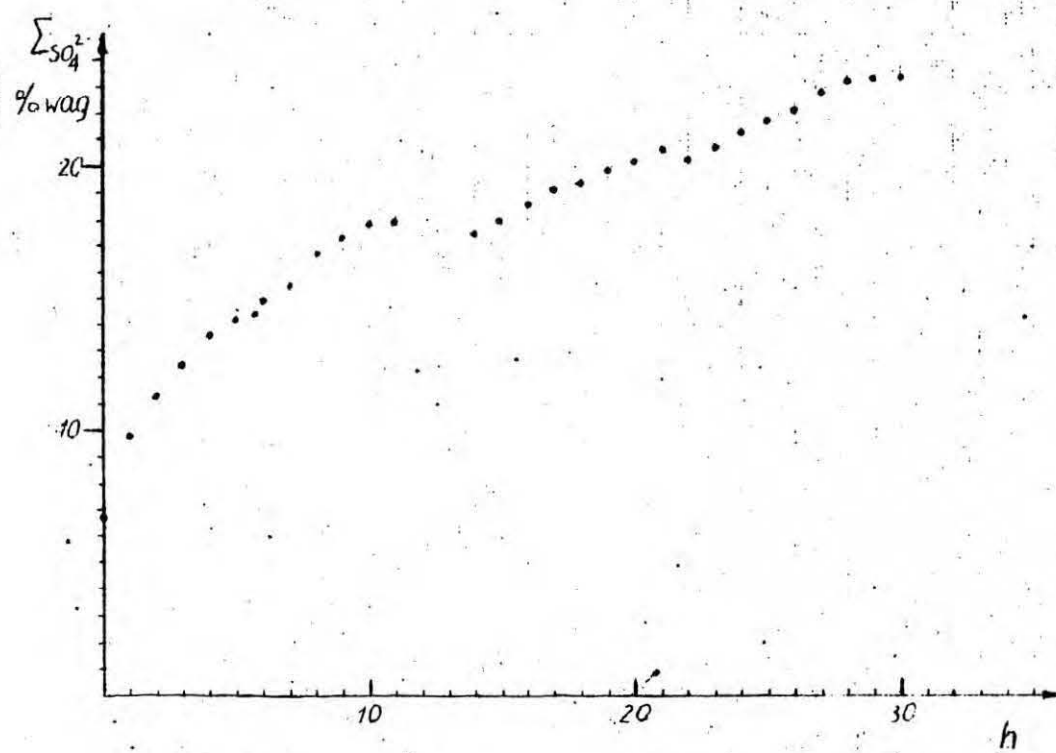
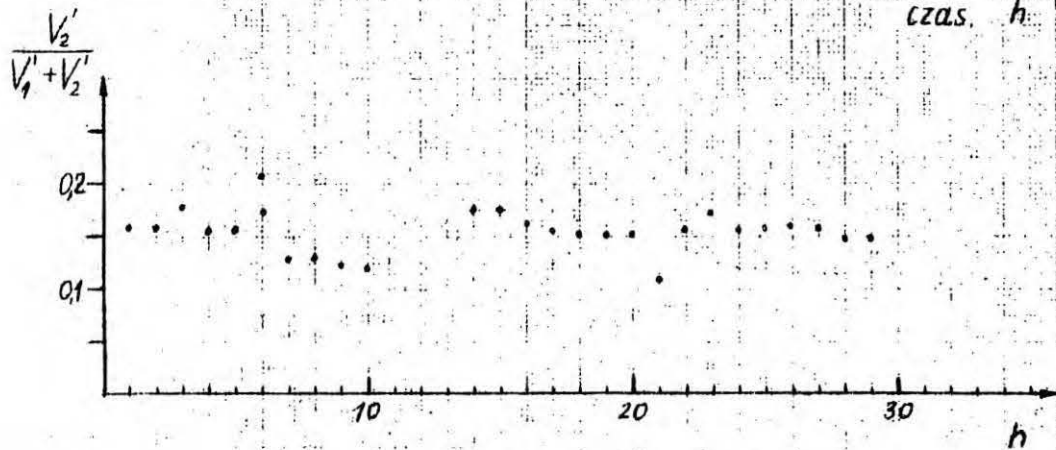
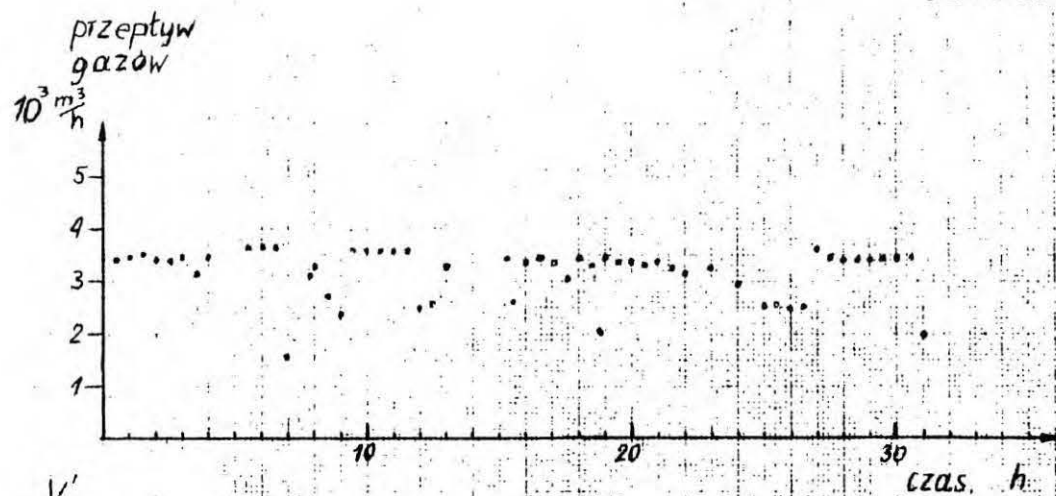
Aneks
Rys. 9

Doświadczenie 1



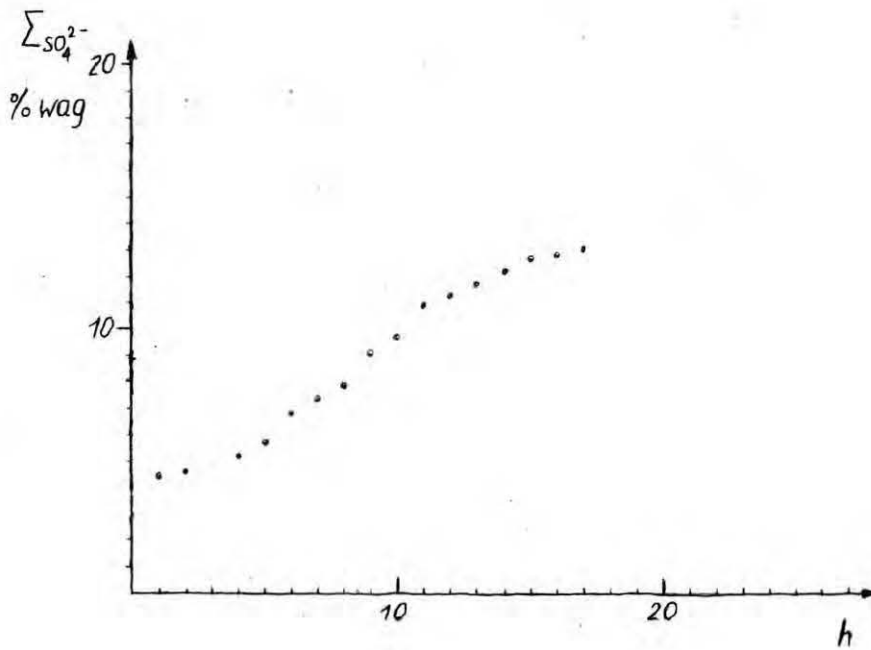
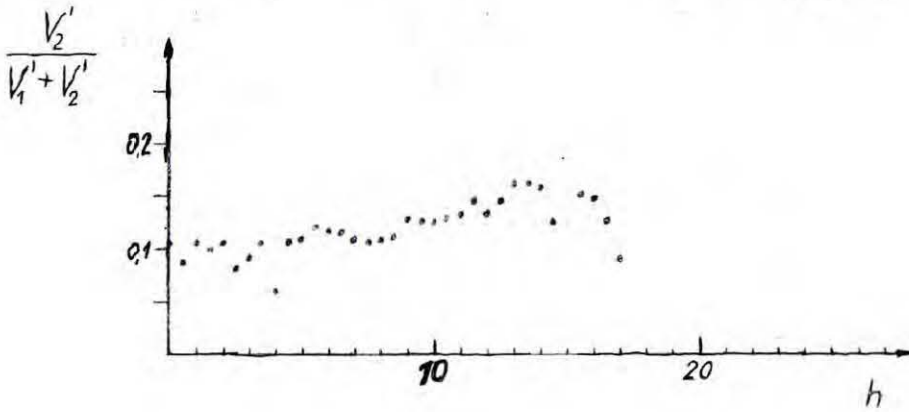
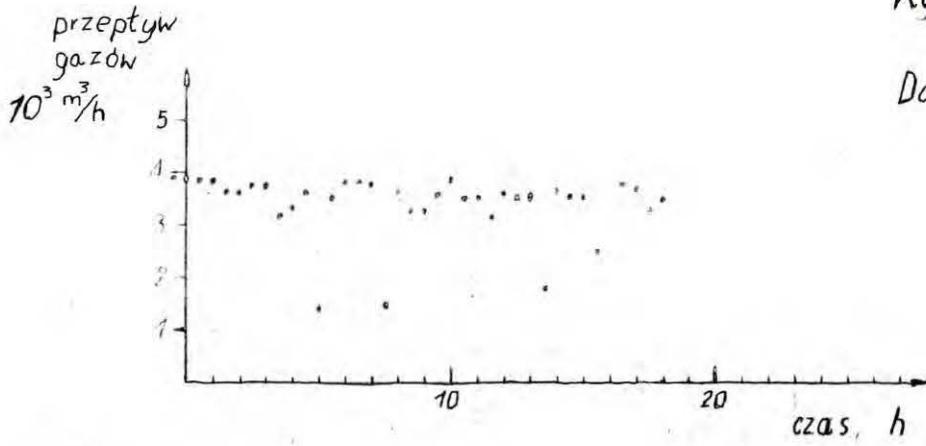
Aneks
Rys. 10

Doświadczenie 2



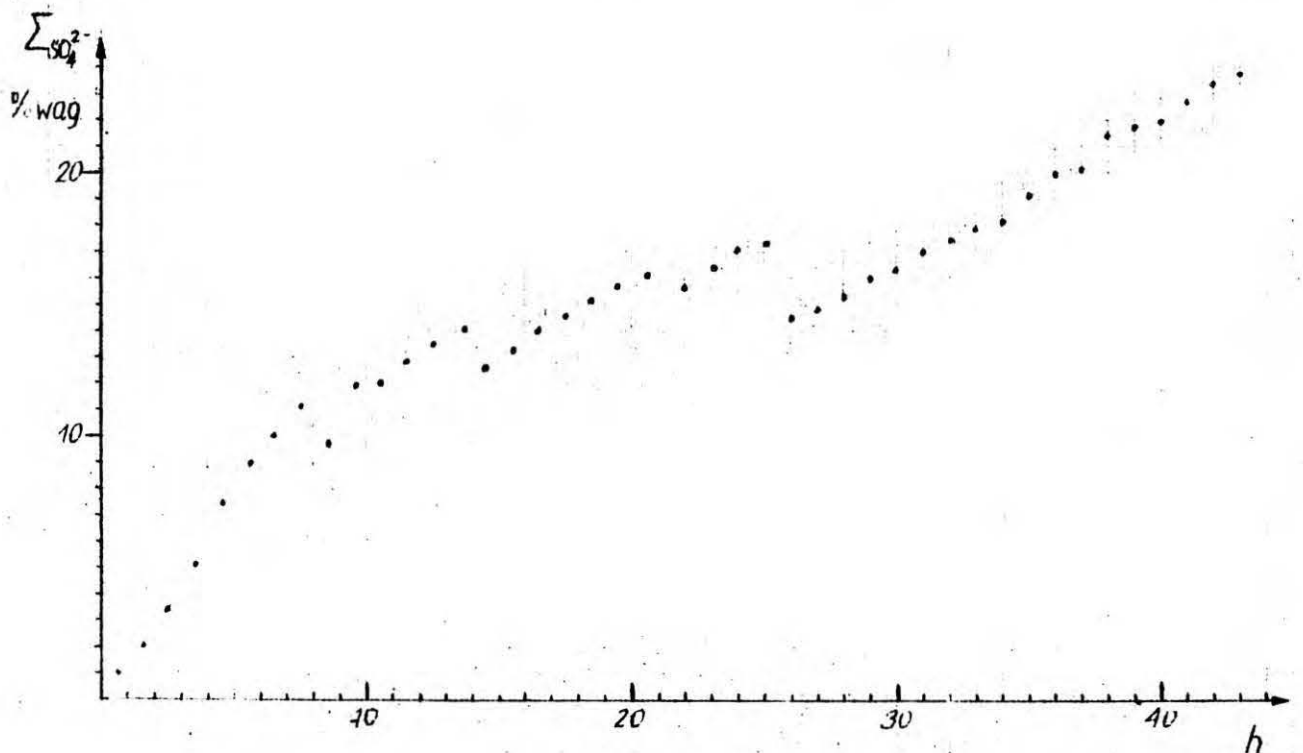
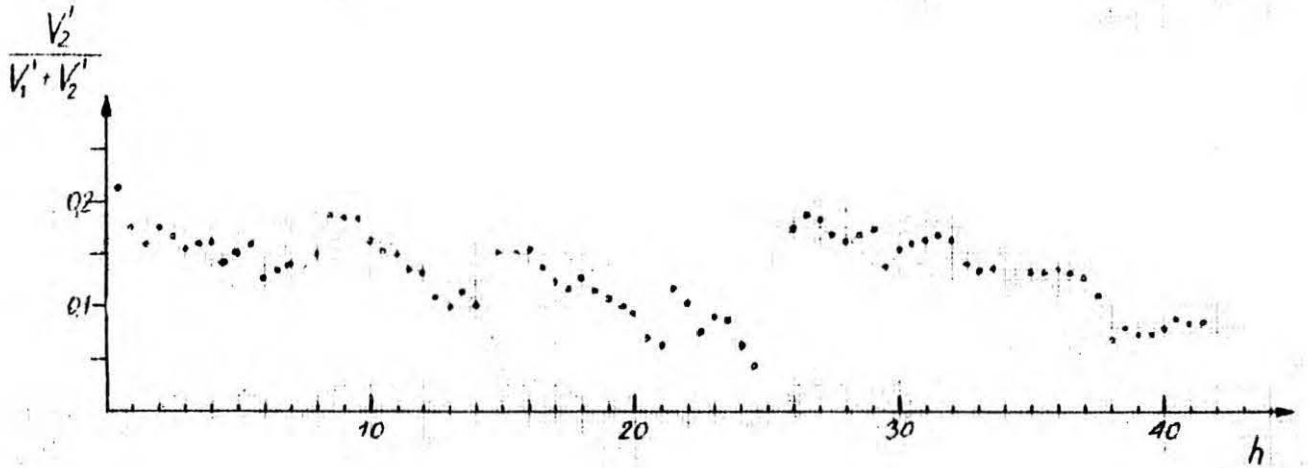
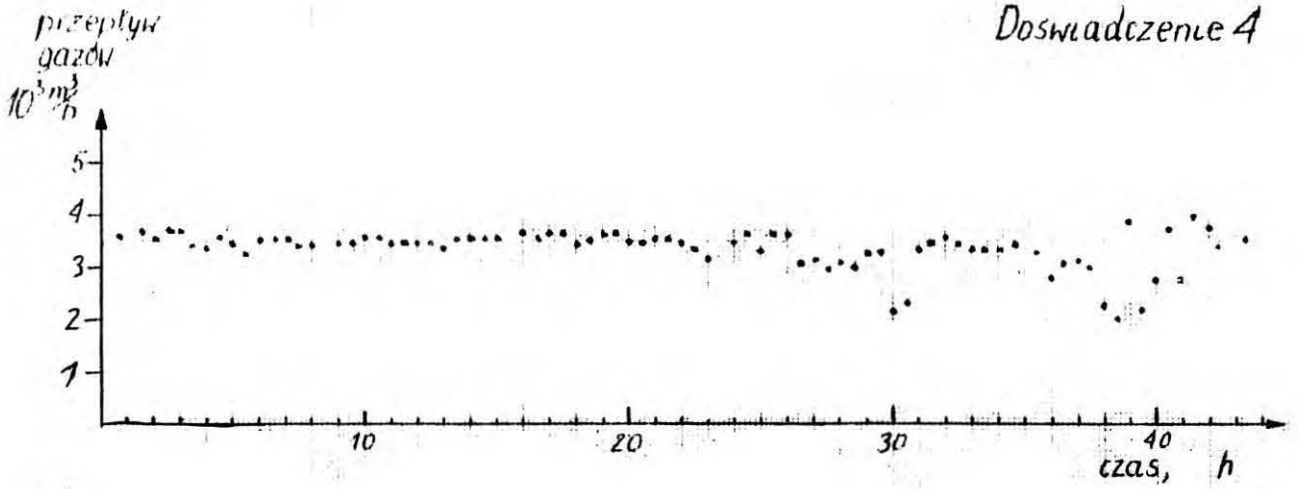
Aneks
Rys.11

Doświadczenie 3



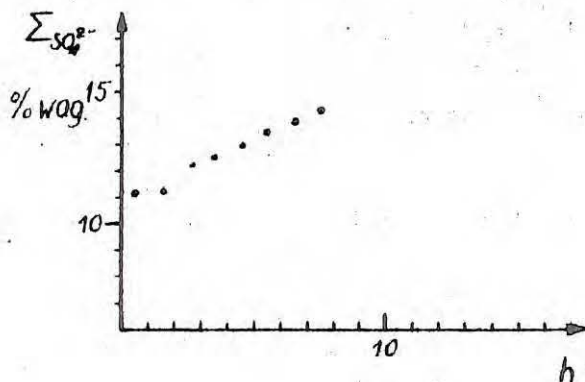
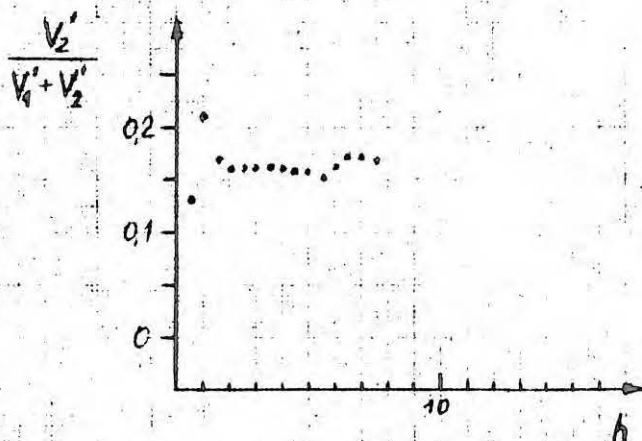
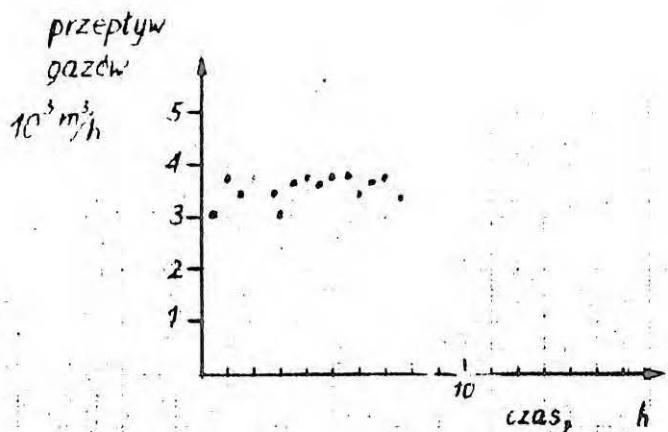
Aneks
Rys.12

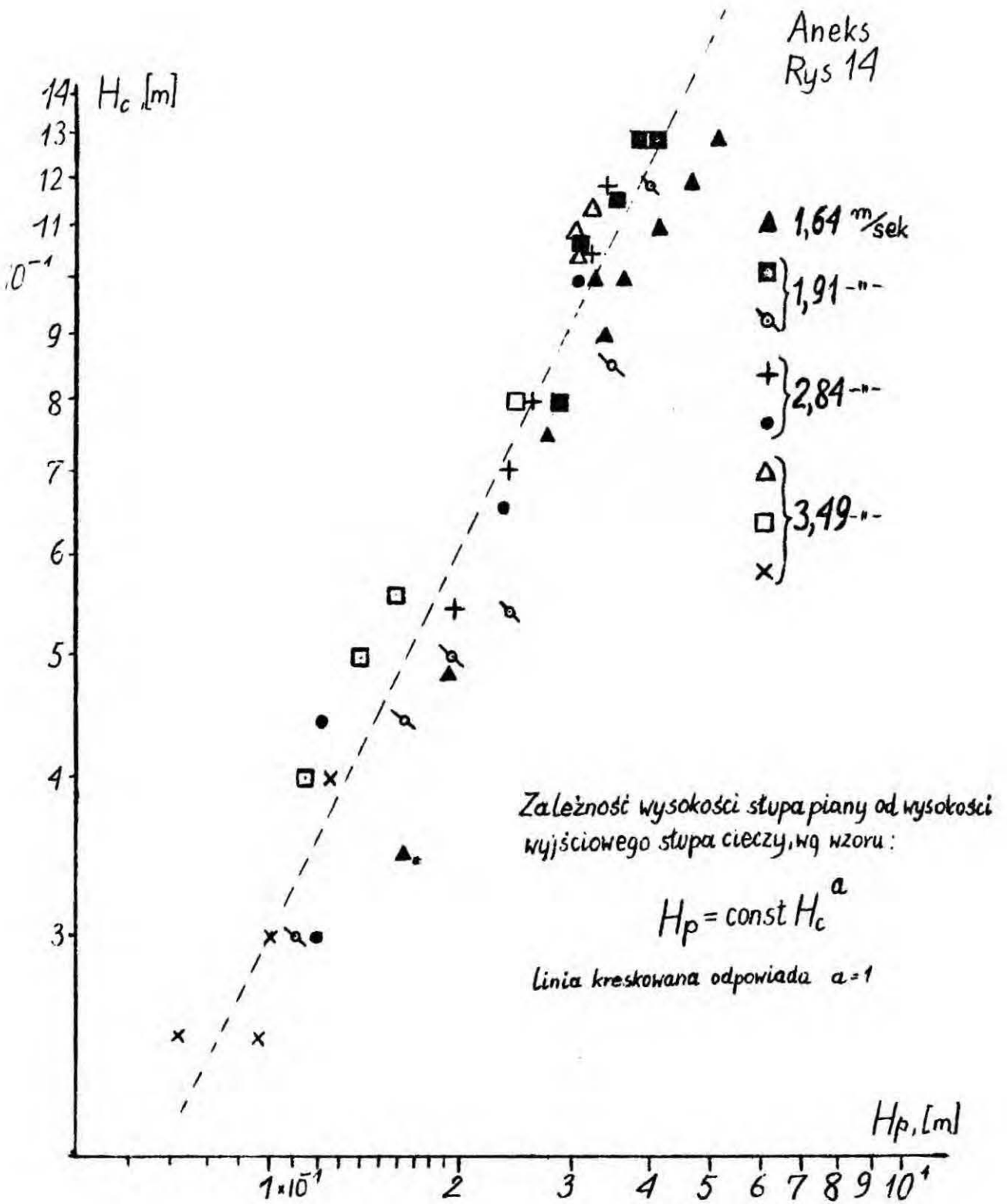
Doświadczenie 4



Aneks
Rys.13

Doświadczenie 5





Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.91/72



80000000080091