



A-21-7  
X-1-231

A-21-10  
K-g-170

Krzysztof Jan Rudziński

KINETYKA PROCESU DESORPCJI AZOTU  
Z RÓWNOCZESNĄ REAKCJĄ CHEMICZNĄ  
W WODNYCH ROZTWORACH SIARCZYNÓW  
I AZOTYNÓW

praca wykonana w  
Instytucie Chemii Fizycznej  
Polskiej Akademii Nauk,  
pod kierunkiem doc. dr. hab.  
inż. Wandy Pasiuk-Bronikowskiej

WARSZAWA, 1980

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.207/81**



70000000011104



B 207/81

## STRESZCZENIE

W rozprawie przedstawiono wyniki badań wyprzedzających opracowanie optymalnego procesu oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych z tlenków siarki i azotu, metodą równoczesnej ich absorpcji w roztworach wodnych. Badania dotyczą kinetyki złożonej reakcji chemicznej, która zachodzi w kwaśnych i obojętnych roztworach pomiędzy bezpośrednimi produktami absorpcji - azotynami i siarczynami. Wykazano, że nieznaną kinetyki tej reakcji może doprowadzić do wtórnego zatrucia środowiska ubocznymi i pośrednimi jej produktami. Równocześnie określono szczególne warunki, w których reakcja prowadzi do otrzymania, praktycznie wyłącznie, nieszkodliwych i ulegających samorzutnemu rozdzieleniu produktów końcowych - siarczanów i gazowego azotu. Opracowano w tym celu poznawczy model fizykochemiczny złożonej reakcji siarczynów z azotynami w kwaśnych i obojętnych roztworach wodnych. Składa się on z sieci równoległych i następczych reakcji chemicznych, z odpowiedniego układu formalnych równań kinetyki chemicznej oraz z opartego na bilansie populacji pęcherzyków równania, które opisuje szybkość desorpcji gazowego produktu. Na podstawie literatury oszacowano wartości niektórych parametrów empirycznych modelu. Zaproponowano i zilustrowano przykładami metodę doświadczalnego wyznaczania pozostałych, związanych z desorpcją, parametrów. Ponadto oceniono technologiczną przydatność złożonej reakcji siarczynów z azotynami i nakreślono kierunki dalszych jej badań. Wykazano doświadczalnie i fenomenologicznie występowanie metastabilnego stanu przesylenia azotu w roztworach wodnych. Zwięźle omówiono potencjalne zastosowania opracowanego modelu.

# SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	ii
SPIS SYMBOLI	vi
WSTĘP	1
ROZDZIAŁ 1. MECHANIZM CHEMICZNY I KINETYKA ZŁOŻONEJ REAKCJI SIARCZYNÓW Z AZOTYNAMI (PRZEMIANY S-A)	6
1.1. Sposób zapisywania równań kinetycznych dla reakcji chemicznych	6
1.2. Formalny opis kinetyki desorpcji gazu z cieczy	11
1.2.1. równania podstawowe desorpcji	13
1.2.2. bilans populacji pęcherzyków	14
1.2.3. szybkości zarodkowania, wzrostu i ucieczki pęcherzyków	16
1.2.4. użyte w pracy równania desorpcji	18
1.2.5. liczba, powierzchnia i objętość dyspersji pęcherzyków	20
1.3. Reakcje wchodzące w skład przemiany S-A	22
1.4. Ogólna kinetyka chemiczna przemiany S-A	30
1.5. Kinetyka chemiczna uproszczonej przemiany S-A	31
1.5.1. uproszczenie	31
1.5.2. równania kinetyczne	34
1.5.3. kontrola uproszczeń	37
1.6. Cyfrowa symulacja przebiegów uproszczonej przemiany S-A	39
1.7. Uproszczona przemiana S-A w warunkach szczególnych	57
1.7.1. kinetyka etapu R ( $\text{pH} = \text{const}$ )	57
1.7.2. kinetyka etapu U ( $\text{pH} = \text{const}$ , nadmiar siarczynu)	57
1.7.3. symulacja przebiegów etapów R i U	60
1.8. Omówienie symulowanych przebiegów uproszczonej przemiany S-A	65

ROZDZIAŁ 2. METODYKA DOŚWIADCZALNEGO BADANIA DESORPCJI GAZU Z CIECZY	67
2.1. Aparatura badawcza	68
2.1.1. ogólny schemat	68
2.1.2. reaktor	68
2.1.3. automatyczny przepływomierz pęcherzykowy	71
2.1.4. doświadczenie	73
2.2. Sposób opracowania wyników doświadczalnych	75
2.2.1. metoda oszacowania wartości parametrów modelu desorpcji	75
2.2.2. algorytm opracowania danych	76
2.3. Porównanie cyfrowej symulacji desorpcji azotu z rzeczywistym przebiegiem procesu	80
<b>ROZDZIAŁ 3. PODSUMOWANIE WYNIKÓW</b>	111
3.1. Wnioski	111
3.1.1. przemiana S-A	111
3.1.2. przesylenie i desorpcja azotu	113
3.1.3. absorpcja tlenków azotu i siarki	113
3.1.4. inne zastosowania technologiczne	114
3.1.5. zastosowania w analizie chemicznej	114
3.2. Potencjalne zastosowania formalnego opisu desorpcji gazu z cieczy	114
3.2.1. podstawowe badania desorpcji gazu	114
3.2.2. projektowanie procesów i aparatów	115
<b>SPIS LITERATURY</b>	116
<b>DODATEK A. MECHANIZMY I KINETYKA IZOLOWANYCH REAKCJI PRZEMIANY S-A</b>	121
A.1. Powstawanie hydroksyloaminodwusulfonianu	123
A.2. Zanik hydroksyloaminodwusulfonianu w reakcji z azotynem	125
A.3. Zanik nitrylotrój-sulfonianu w reakcji hydrolizy	126
A.4. Zanik imidodwusulfonianu w reakcji hydrolizy	127
A.5. Zanik kwasu sulfaminowego w reakcji hydrolizy	128
A.6. Zanik hydroksyloaminodwusulfonianu w reakcji hydrolizy	130

A.7. Zanik hydroksyloaminomonosulfonianu w reakcji z kwaśnym siarczynem	132
A.8. Zanik hydroksyloaminomonosulfonianu w reakcji hydrolizy	133
A.9. Zanik hydroksyloaminy w reakcji z kwaśnym siarczynem	134
A.10. Zanik hydroksyloaminy w reakcji z azotynem	136
A.11. Zanik kwasu sulfaminowego w reakcji z azotynem	139
A.12. Zanik hydroksyloaminomonosulfonianu w reakcji z azotynem	141
A.13. Równowagi kwasowo zasadowe	141
A.13.1. siarczyn	141
A.13.2. azotyn	143
A.13.3. siarczan	143
A.13.4. sulfaminian	144
A.13.5. hydroksyloamina	145
A.13.6. imidodwusulfonian	145
A.13.7. pozostałe reagenty	146
DODATEK B. METODA NUMERYCZNEGO ROZWIĄZYWANIA SZTYWNEGO UKŁADU ZWYCZAJNYCH RÓWNAŃ RÓŻNICZKOWYCH PIERWSZEGO RZĘDU	146
DODATEK C. ROZWIĄZANIE RÓWNIANIA BILANSU POPULACJI	148
DODATEK D. SZCZEGÓŁY NUMERYCZNE SYMULACJI PROCESU DESORPCJI	150

SPIS SYMBOLI

Symbole, które nie są uwzględnione w spisie, występują w pracy lokalnie i są objaśnione w tekście.

a	międzyfazowa powierzchnia właściwa	/dm
a <sub>b</sub>	międzyfazowa powierzchnia właściwa dyspersji pęcherzyków w cieczy	1/dm
a <sub>f</sub>	swobodna, międzyfazowa powierzchnia właściwa cieczy (stosunek swobodnej powierzchni cieczy do jej objętości)	1/dm
B <sub>1</sub>	parametr szybkości wzrostu pęcherzyka	mol <sup>1/2</sup> /(dm <sup>1/2</sup> ·s)
B <sub>2</sub>	parametr szybkości zarodkowania pęcherzyków	1/(mol·s)
B <sub>3</sub>	parametr szybkości ucieczki pęcherzyków	1/(dm·s)
B <sub>4</sub>	parametr swobodny modelu desorpcji	dm <sup>9/2</sup> /(mol <sup>3/2</sup> ·s <sup>4</sup> )
B <sub>5</sub>	parametr swobodny modelu desorpcji	dm <sup>3/2</sup> /(mol <sup>1/2</sup> ·s)
c <sub>...</sub>	stężenie molowe indywiduum "..."	mol/dm <sup>3</sup>
c <sub>...F</sub>	formalne (inaczej: analityczne) stężenie molowe indywiduum "..."	mol/dm <sup>3</sup>
c <sub>...</sub> <sup>0</sup>	wartość początkowa stężenia molowego	mol/dm <sup>3</sup>
c <sub>0</sub>	wirtualne stężenie azotu (równ. 51)	mol/dm <sup>3</sup>
f	funkcja modyfikująca w równ. (14)	1/s
F	molowa szybkość desorpcji gazu (molowy strumień desorbującego się gazu)	mol/s
F <sub>b</sub>	molowa szybkość pęcherzykowej desorpcji gazu	mol/s
F <sub>q</sub>	molowa szybkość swobodnej desorpcji gazu	mol/s



F/V	molowa szybkość desorpcji gazu, na jednostkę objętości cieczy	mol/(dm <sup>3</sup> ·s)
G	szybkość wzrostu średnicy pęcherzyka	dm/s
G <sub>L</sub>	∂G/∂L	1/s
I	siła jonowa roztworu	mol/dm <sup>3</sup>
k	stała szybkości reakcji chemicznej	
k <sup>o</sup>	termodynamiczna stała szybkości reakcji chemicznej	
K <sub>...</sub>	stała równowagi dysocjacji indywiduum "..."	mol/dm <sup>3</sup>
K <sup>o</sup> <sub>...</sub>	termodynamiczna stała dysocjacji	mol/dm <sup>3</sup>
K <sub>i</sub>	grupa stałych kinetycznych	
L	średnica pęcherzyka	dm
L <sub>max</sub>	największa średnica pęcherzyka w dyspersji	dm
M	masa molowa gazu	kg/mol
n	prędkość obrotowa mieszadła	1/min
n <sub>b</sub>	liczba pęcherzyków w jednostce objętości cieczy	1/dm <sup>3</sup>
N	jednostkowa szybkość desorpcji gazu (gęstość molowego strumienia desorbującego się gazu)	mol/(dm <sup>2</sup> ·s)
N <sub>b</sub>	jednostkowa szybkość pęcherzykowej desorpcji gazu	mol/(dm <sup>2</sup> ·s)
N <sub>q</sub>	jednostkowa szybkość swobodnej desorpcji gazu	mol/(dm <sup>2</sup> ·s)
N	szybkość zarodkowania pęcherzyków	1/(dm <sup>3</sup> ·s)
p	ciśnienie lub prężność pary (p <sub>p</sub> i p <sub>R</sub> w tab.10, str. 74)	mm Hg
r	szybkość reakcji chemicznej	mol/(dm <sup>3</sup> ·s) lub mol/(dm <sup>3</sup> ·min)
t	czas	s

$t_0$	parametr (równ. 17, dodatek C)	s
T	temperatura bezwzględna ( $T_p$ i $T_R$ w tab.10, str 74)	K
v	średnia, molowa szybkość desorpcji (średni, molowy strumień desorbującego się gazu, na jednostkę objętości cieczy)	mol/(dm <sup>3</sup> ·s)
$v_b$	stosunek objętości pęcherzyków w dyspersji do objętości cieczy	-
V	objętość cieczy	dm <sup>3</sup>
$V_p$	objętość kontrolna przepływomierza ( $V_{po}$ - par 2.1.3.)	dm <sup>3</sup>
z	przesycenie gazu w cieczy	mol/dm <sup>3</sup>
$z^0$	wartość początkowa przesycenia gazu w cieczy	mol/dm <sup>3</sup>
$\alpha$	konwersja desorpcji gazu	-
$\alpha'$	molowa konwersja desorpcji gazu	mol/dm <sup>3</sup>
$\alpha'_R$	molowa konwersja reakcji chemicznej	mol/dm <sup>3</sup>
$\zeta...$	bezwymiarowe stężenie molowe indywiduum "..."	-
$\rho$	gęstość gazu	kg/dm <sup>3</sup>
$\tau$	odstęp czasu (tab.10, str. 74)	s
$\psi$	gęstość liczbowego rozkładu rozmiarów średnic pęcherzyków (gęstość populacji pęcherzyków)	1/dm <sup>4</sup>

Niestandardowe oznaczenia symboliczne indywiduów chemicznych

A	jon azotynowy, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Ac	jon octanowy, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
H	jon wodorowy, H <sup>+</sup>
HA	kwasy azotawy, HNO <sub>2</sub>
HADS	jon hydroksyloaminodwusulfonianowy, HON(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>

HAM	hydroksyloamina, $\text{HONH}_2$
HAM+	jon hydroksyloamonowy, $\text{HONH}_3^+$
HAMS	jon hydroksyloaminomonosulfonianowy, $\text{HONH}(\text{SO}_3)^-$
HS	kwas siarkawy, $\text{H}_2\text{SO}_3$
IDS	jon imidodwusulfonianowy, $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^{2-}$
KS	kwaśny jon siarczynowy, $\text{HSO}_3^-$
KSA	jon siarczanowy, $\text{HSO}_4^-$
NH	jon amonowy, $\text{NH}_4^+$
NTS	jon nitrylotrójsulfonianowy, $\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-}$
S	jon siarczynowy, $\text{SO}_3^{2-}$
SA	kwas sulfaminowy, $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$
SA-	jon sulfaminianowy, $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$
W	woda, $\text{H}_2\text{O}$

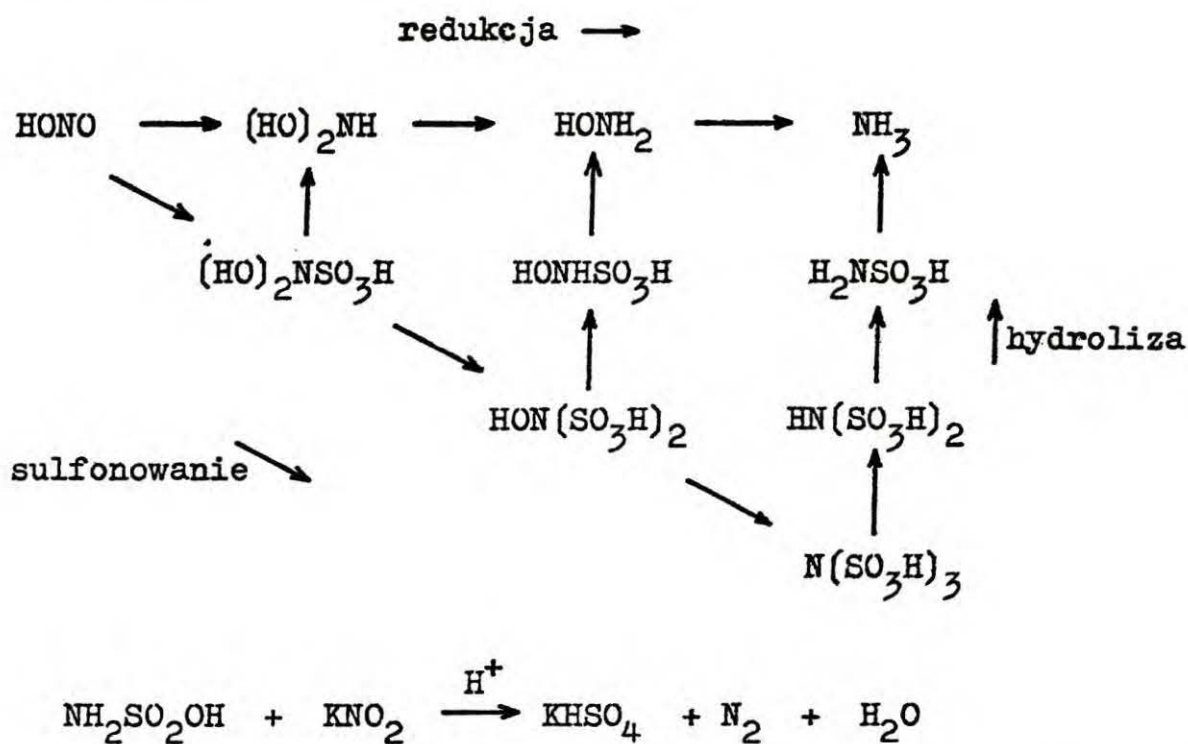
## WSTĘP

Współczesna cywilizacja zużywa na swój rozwój coraz większe ilości energii. Pomimo, iż fakt ten inspiruje intensywne poszukiwania nowych metod wytwarzania i magazynowania cennego "surowca", to podstawowym jego źródłem pozostaje wciąż spalanie węgla, ropy i gazu. Poza energią proces spalania dostarcza kilka niepożądanych produktów, a między nimi odprowadzane do atmosfery tlenki azotu i dwutlenek siarki. Światowa emisja tych zanieczyszczeń obliczana jest w milionach ton na rok:

	SO <sub>2</sub> 1970	NO <sub>x</sub> 1967	
w tym:	67	52.1	
spalanie węgla	47	26.9	10 <sup>9</sup> kg
spalanie ropy	13	22.3	
spalanie gazu		2.1	
	Higgins i Burns (1975)	Stern (1976)	

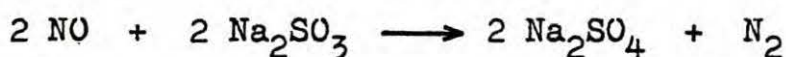
Skutki skażenia środowiska tlenkami siarki i azotu opisuje między innymi Stern (1977). Pomimo licznych badań nie znaleziono dotychczas wystarczająco skutecznej metody oczyszczania odlotowych gazów energetycznych z SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> (Bistroń, 1978).

Absorpcja tlenków azotu i dwutlenku siarki w wodnych roztworach alkaliów prowadzi bezpośrednio do powstawania azotynów i siarczynów. W podstawowej literaturze chemicznej (Latimer, 1952; Moeller, 1957; Bailar, 1973) podano, że pomiędzy azotynami i siarczynami zachodzi złożona reakcja chemiczna, a wśród różnych jej produktów otrzymuje się również siarczany i gazowy azot. Proces oczyszczania gazów oparty na takiej przemianie przewyższałby inne procesy tym, że końcowe jego produkty ulegają samoistnemu rozdzielaniu. Gazowy azot można odprowadzać do atmosfery bez obawy zatrucia środowiska, a siarczany nadają się do wykorzystania, na przykład jako składniki nawozów sztucznych. Informacje zawarte w cytowanych monografiach umożliwiają ułożenie schematu chemicznego złożonej reakcji azotynów z siarczynami. Załączek takiego schematu można znaleźć już w publikacji Audrietha i jego współpracowników (1940):



W ostatnich latach pojawiło się wiele publikacji i patentów, które dotyczą równoczesnej absorpcji tlenków azotu i dwutlenku siarki w wodnych roztworach siarczynów. Przedstawione w nich badania miały na celu przede wszystkim uzyskanie wysokiej efektywności pochłaniania tlenków. Znacznie

mniej uwagi poświęcano mechanizmowi przemian chemicznych, które towarzyszą absorpcji. Przyjmowano a priori, że siarczyny redukują zaabsorbowane tlenki azotu do azotu, który następnie desorbuje się z cieczy (Takeuchi, Ando i Kizawa, 1977; Takeuchi, Takahashi i Kizawa, 1977; Kutepova i współpr., 1978). Założenie to wyrażano niekiedy (SINCAT, 1968; Dietz i Chalupka, 1975; Takeuchi i Yamanaka, 1977) za pomocą całkowicie wirtualnych równań chemicznych:



Pogląd taki, w zestawieniu ze złożonym schematem przytoczonym uprzednio, wydaje się zbyt uproszczony i może doprowadzić do wtórnego zanieczyszczenia środowiska ubocznymi i pośrednimi produktami rzeczywistych przemian chemicznych. Uzasadnienie obaw znaleźć można w doniesieniach o otrzymaniu imidodwusulfonianu (Kashiwada i współpr., 1977) oraz hydroksyloaminodwusulfonianu (Noguchi i współpr., 1977) podczas absorpcji tlenków siarki i azotu. Niektórzy badacze wyraźnie zdawali sobie sprawę z niebezpieczeństwa wtórnego zanieczyszczenia. Kaneko i współpr. (1976) podjęli próbę opracowania procesu, w którym wszystkie produkty pośrednie absorpcji poddawane były wysokotemperaturowej hydrolizie do siarczanów (brak etapu desorpcji azotu). Oshima i współpr. (1977) oraz Shinoda i współpr. (1977) zaproponowali koncepcje procesów zapewniających całkowitą konwersję produktów pośrednich absorpcji do gipsu, siarczanu amonowego, podtlenu azotu i azotu. Wszystkie trzy patenty świadczą o tym, że ich autorzy dobrze orientowali się w złożonym charakterze przemian chemicznych. Niemniej, podobnie jak pozostałe cytowane prace, mają one charakter poszukiwań metodą prób i błędów, bez wystarczającego przygotowania badań. Żaden z autorów nie analizował kinetyki reakcji chemicznych, nikt też nie stwierdził doświadczalnie desorpcji azotu.

Niemożliwość przewidywania przebiegu reakcji chemicznych w roztworach utrudnia dobór odpowiedniej aparatury i parametrów procesowych, a tym samym optymalne projektowanie procesu równoczesnej absorpcji tlenków siarki i azotu. Szczególnie kłopotliwy jest brak sposobu określania składu ścieków poabsorpcyjnych, które, zawierając nieznanne produkty uboczne i pośrednie złożonej reakcji, mogą stać się groźne dla wód naturalnych.

Stan wiedzy o złożonej reakcji siarczynów z azotynami określony jest praktycznie przez stan wiedzy o izolowanych prostych reakcjach, które wchodzi w jej skład. Przegląd literatury dotyczący mechanizmów i kinetyki tych reakcji przedstawiony jest w dodatku A rozprawy.

Przeprowadziwszy analizę przedstawionych potrzeb, osiągnięć i wątpliwości sformułowano cel niezbędnych badań wyprzedzających opracowanie optymalnej metody oczyszczania gazów odlotowych z tlenków siarki i azotu:

Opracować formalny opis fizykochemiczny kinetyki procesu otrzymywania siarczanów i gazowego azotu jako praktycznie wyłącznych produktów złożonej reakcji azotynów z siarczynami w roztworach wodnych.

Zadanie zrealizowano konstruując i analizując numerycznie fizykochemiczny model kinetyczny złożonej reakcji siarczynów z azotynami. Model ten składa się z sieci równoległych i następczych reakcji składowych, z odpowiedniego układu formalnych równań kinetyki chemicznej oraz z równania, które opisuje kinetykę desorpcji gazowego produktu z cieczy. Jako podstawę wykorzystano opisane w literaturze badania eksperymentalne poszczególnych reakcji (dodatek A), które umożliwiły między innymi oszacowanie wartości liczbowych niektórych parametrów modelu. Do opisu desorpcji gazu zastosowano po raz pierwszy bilans populacji zarodkujących i wzrastających w cieczy pęcherzyków (krótki przegląd literatury obrazujący stan rozwoju zagadnienia oraz przyjętej

metody matematycznej zamieszczono bezpośrednio w podrozdziale 1.2). Zaproponowano ponadto sposób doświadczalnego wyznaczenia związanych bezpośrednio z desorpcją parametrów modelu i zilustrowało go przykładowymi wynikami liczbowymi.

Efektywne badania doświadczalne złożonej reakcji azotynów z siarczynami są niezwykle kłopotliwe ze względu na trudności w analizie chemicznej składu reagującej mieszaniny. Przedstawiony w rozprawie model umożliwia zastąpienie praktycznie niewykonalnych doświadczeń analizą numeryczną oraz stwarza dogodną podstawę do wyselekcjonowania takich warunków eksperymentalnych, w których możliwa byłaby stosunkowo prosta analiza składu, a tym samym weryfikacja modelu. Nie ma on charakteru ostatecznego, lecz poznawczy i posiada elastyczną strukturę umożliwiającą wprowadzanie niezbędnych zmian i poprawek.

Szczegółowe podsumowanie pracy oraz potencjalne zastosowania zaproponowanego modelu zawarto w rozdziale 3.



MECHANIZM CHEMICZNY I KINETYKA ZŁOŻONEJ REAKCJI  
SIARCZYNÓW Z AZOTYNAMI (PRZEMIANY S - A)

We wstępie do niniejszej rozprawy omówiono znaczenie złożonej reakcji siarczynów z azotynami (przemiany S - A) w projektowaniu procesów oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych z tlenków siarki i azotu. Wykazano także konieczność optymalizacji tych procesów przy użyciu fizykochemicznego modelu kinetycznego przemiany S - A. Z przeglądu literatury wynika, że model taki nie został dotychczas opisany. Znalezione natomiast liczne publikacje przedstawiające kinetykę prostych reakcji, które mogą wchodzić w skład przemiany. Oryginalne badania miały na celu przede wszystkim optymalizację syntezy hydroksyloaminy metodą Raschiga oraz optymalizację produkcji kwasu siarkowego metodą komorową. Na podstawie zebranych informacji (dodatek A) zbudowano chemiczny model kinetyczny przemiany S - A. Odrzucono przy tym wszelkie spekulacje nie poparte wystarczającymi dowodami eksperymentalnymi. Ponieważ niektóre reakcje prowadzą do otrzymania gazowych produktów, model chemiczny uzupełniono formalnym opisem kinetyki przemiany fazowej. Opis ten wykorzystuje deterministyczny bilans populacji pęcherzyków powstającego gazu.

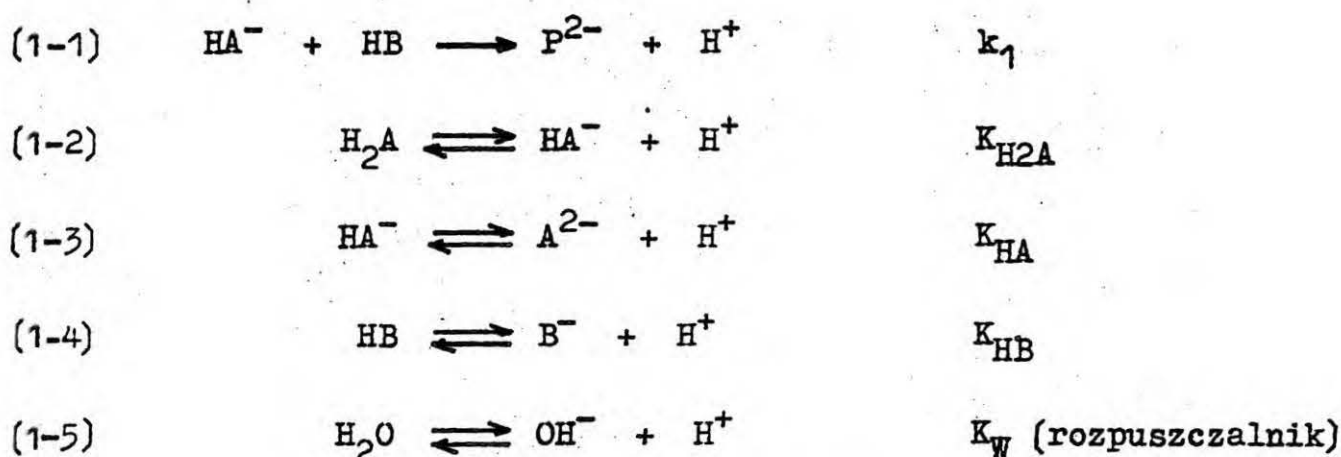
## 1. 1. SPOSÓB ZAPISYWANIA RÓWNAŃ KINETYCZNYCH DLA REAKCJI CHEMICZNYCH

Formalne równania kinetyczne mogą być zapisywane albo w kategoriach rzeczywistych stężeń reagentów, albo w kategoriach stężeń formalnych (inaczej: analitycznych). Obydwa sposoby są tożsamościowo jednoznaczne, jeżeli w reagującej

mieszanie nie występuje zjawisko asocjacji reagentów. W przeciwnym razie otrzymane równania różnią się pomiędzy sobą, choć oczywiście związane są ścisłą transformacją matematyczną. Nieuważne operowanie stężeniami formalnymi i rzeczywistymi w czasie interpretacji wyników badań doświadczalnych może doprowadzić do niepełnego lub niewłaściwego ich opracowania.

Na przykładzie prostej reakcji chemicznej przedstawiony zostanie przyjęty w tej pracy sposób formułowania równań kinetycznych, które uwzględniają równowagową asocjację niektórych reagentów. Równania wynikowe wyrażone będą dla wygody przy pomocy stężeń formalnych, gdyż najczęściej są to jedyne stężenia, jakie można oznaczać doświadczalnie.

Weźmy układ chemiczny (symbole reagentów mają znaczenie ogólne), w którym przebiega drugorzędowa reakcja chemiczna (1-1) oraz występują zasocjowane formy niektórych reagentów. Szybkość ustalania się równowag asocjacyjnych (1-2), (1-3) i (1-4) jest nieskończenie duża w odniesieniu do szybkości reakcji.



Przyjmijmy, że zmiany formalnego stężenia reagenta B opisane są równaniem

$$(2) \quad \frac{dc_{BF}}{dt} = -k_1 c_{HB} c_{HA}$$

oraz, że istnieje wystarczająco dokładny opis ilościowy równowag asocjacyjnych:

$$(3-1) \quad K_{H_2A} = \frac{c_H c_{HA}}{c_{H_2A}}$$

$$(3-2) \quad K_{HA} = c_H c_A / c_{HA}$$

$$(3-3) \quad K_{HB} = c_H c_B / c_{HB}$$

$$(3-4) \quad K_W = c_H c_{OH}$$

Stężenia formalne i rzeczywiste reagentów powiązane są ze sobą prostymi równaniami:

$$(4-1) \quad c_{AF} = c_{H2A} + c_{HA} + c_A$$

$$(4-2) \quad c_{HF} = c_H + c_{HA} + 2c_{H2A} + c_{HB} - c_{OH}$$

$$(4-3) \quad c_{BF} = c_{HB} + c_B$$

$$(4-4) \quad c_{H2OF} = c_{H2O} + c_{OH}$$

Formalne stężenie  $c_{HF}$  zdefiniowano tak (równ. 4-2), że nie obejmuje ono tej ilości jonu  $H^+$ , która wprowadzona została do układu jako składnik cząsteczek rozpuszczalnika.

Z równań (3) i (4) można wyznaczyć stężenia rzeczywiste jako funkcje stężeń formalnych:

$$(5-1) \quad c_{H2A} = \frac{c_H^2 c_{AF}}{K_{H2A} (K_{HA} + c_H + c_H^2 / K_{H2A})}$$

$$(5-2) \quad c_{HA} = \frac{c_H c_{AF}}{K_{HA} + c_H + c_H^2 / K_{H2A}}$$

$$(5-3) \quad c_A = \frac{K_{HA} c_{AF}}{K_{HA} + c_H + c_H^2 / K_{H2A}}$$

$$(5-4) \quad c_{HB} = \frac{c_H c_{BF}}{K_{HB} + c_H}$$

$$(5-5) \quad c_B = \frac{K_{HB} c_{BF}}{K_{HB} + c_H}$$

$$(6-6) \quad c_{HF} = c_H + \frac{c_H c_{AF}}{K_{HA} + c_H + c_H^2/K_{H2A}} + \frac{c_H c_{BF}}{K_{HB} + c_H} + \\ + 2 \frac{c_H^2 c_{AF}}{K_{H2A}(K_{HA} + c_H + c_H^2/K_{H2A})} - \frac{K_W}{c_H}$$

Wykorzystując zależności (2) i (5) oraz związki stechiometryczne dla reakcji (1-1), można napisać układ równań, który opisuje kinetykę przemiany (1) w kategoriach stężeń formalnych:

$$(6-1) \quad \frac{dc_{BF}}{dt} = -k_1 \frac{c_H c_{BF}}{K_{HB} + c_H} \cdot \frac{c_H c_{AF}}{K_{HA} + c_H + c_H^2/K_{H2A}}$$

(6-2) równanie (5-6) u góry tej stronicy

$$(6-3) \quad c_{AF} - c_{AF}^0 = c_{BF} - c_{BF}^0$$

$$(6-4) \quad c_{HF} - c_{HF}^0 = - (c_{BF} - c_{BF}^0)$$

$$(6-5) \quad t = 0 \quad \begin{array}{l} c_{AF} = c_{AF}^0 \\ c_{BF} = c_{BF}^0 \\ c_{HF} = c_{HF}^0 \end{array} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{warunek} \\ \text{początkowy} \end{array} \right]$$

W układzie równań (6) występuje zmienna  $c_H$ , która jest stężeniem rzeczywistym jonu  $H^+$ . Gdyby nie uwikłana postać równania (6-2) można by ją wyrugować z układu, sprowadzając tym samym zagadnienie do rozwiązania zwyczajnego równania różniczkowego z warunkiem początkowym.

Rozwiązywanie równań takich jak (6-2) względem niewiadomej  $c_H$  jest równoznaczne poszukiwaniu zer pewnego wielomianu stopnia  $n \geq 2$ . W praktyce problem ten rozwiązuje się numerycznie dla wszystkich  $n > 2$ . W wielu przypadkach można wykazać, że wielomian ma nie więcej niż jedno zero dla dodatnich wartości argumentu  $c_H$  (Mostowski i Stark, 1975).

Również rozwiązywanie samego równania (6-1) wymaga stosowania metod numerycznych, nawet wtedy, gdy istnieje rozwiązanie analityczne równania (6-2).

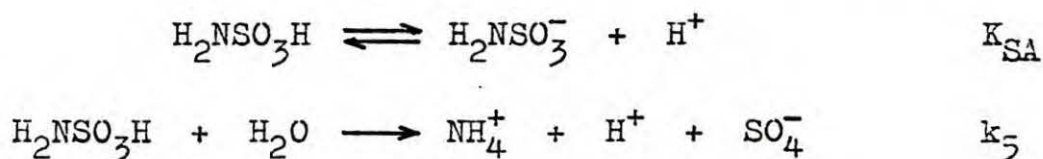
Przedstawiony sposób modelowania umożliwia zatem badanie kinetyki reakcji poprzez analizę szczególnych rozwiązań numerycznych układów równań takich jak układ (6). W zastosowaniu do reakcji w roztworach wodnych sposób ten nie ma korzystnej alternatywy. Symbol  $H^+$  oznacza wtedy jon wodorowy, którego stężenie ( $c_H$ ) może zmieniać się w zakresie kilku rzędów. Często spotykane przybliżenie równania (6-1) prostą i łatwą do scałkowania zależnością

$$dc_{BF}/dt = -k_1' c_{BF} c_{AF}$$

może okazać się zbyt niedokładne. Uzupełnienie równania (7) poprawną zależnością stałej  $k_1'$  od pH lub  $c_H$  sprowadza zagadnienie z powrotem do układu (6). Dla przykładu można przytoczyć tutaj doświadczalne dane Notleya (1973), który zbadał hydrolizę kwasu sulfaminowego w pewnym zakresie pH i podał równanie kinetyczne

$$(8) \quad dc_{SAF}/dt = -k c_{SAF}$$

oraz zbiór wartości stałej  $k$ . Ponieważ hydrolizie ulega tylko niezdisocjowana cząsteczka kwasu (Candlin i Wilkins, 1960) to jej mechanizm można przedstawić w postaci równań



którym odpowiada formalne równanie kinetyczne

$$(9) \quad dc_{SAF}/dt = -k_5 c_{SAF} c_H / (K_{SA} + c_H)$$

Porównując równania (8) i (9) można wyznaczyć zależność pomiędzy stałymi  $k$  i  $k_5$ :

$$(10) \quad k_5 = k (K_{SA} + c_H) / c_H$$

Wykorzystując wartości stałej  $K_{SA}$  ekstrapolowane według Kinga i King (1952) oraz zależność  $c_H = 10^{-pH}$  obliczono odpowiadające danym Notleya (1973) wartości stałej  $k_5$ . Porównanie obydwu stałych przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Hydroliza kwasu sulfaminowego - porównanie stałych szybkości w równaniach (8) i (9).

temp. °C	Notley (1973)		równ. (10)	$c_H = 10^{-pH}$ mol/dm <sup>3</sup>	$K_{SA}$ mol/dm <sup>3</sup>
	pH	$k \cdot 10^4$ 1/h	$k_5 \cdot 10^3$ 1/h		
50	1.14	5.81	1.3875	0.07244	0.10056
	1.80	1.28	0.94015	0.01525	
	2.50	0.458	1.5022	0.003162	
60	1.30	18.6	4.7948	0.05012	0.07908
	1.94	5.46	4.3056	0.01148	
	2.20	3.02	4.0871	0.006310	
70	1.05	8	13.858	0.05012	0.06526
	1.05	7.5	12.992	0.05012	
	1.38	4.95	12.699	0.04169	
	1.38	4.80	12.314	0.04169	
	1.44	3.50	9.7909	0.03631	
	1.98	1.43	10.342	0.01047	
	2.50	0.418	9.0443	0.003162	

Z tabeli widać, że równanie (9) poprawnie opisuje kinetykę hydrolizy kwasu sulfaminowego, a jego uproszczona forma (8) może być stosowana jedynie przy niewielkich wahaniach pH. Uzależnienie stałej  $k$  od stężenia  $c_H$  (równ. 10) przekształca równanie (8) w równanie (9).

Przedstawiony przykład potwierdza słuszność dokonanego w rozprawie wyboru metody opisywania kinetyki reakcji chemicznych w roztworach wodnych.

## 1.2. FORMALNY OPIS KINETYKI DESORPCJI GAZU Z CIECZY

Realizacja celu rozprawy wymagała ilościowego opisanie kinetyki desorpcji gazu powstającego w cieczy w wyniku reakcji chemicznej. Znane są dwa mechanizmy desorpcji (Weiland, Thuy i Liveris, 1977). Jeden z nich to przemiana fazowa na swobodnej powierzchni cieczy (desorpcja swobodna), a drugi

to zarodkowanie, wzrost i ucieczka z cieczy pęcherzyków gazu (desorpcja pęcherzykowa). Lektura najnowszych przeglądów osiągnięć w badaniu desorpcji (Shah i Sharma, 1976; Thuy i Weiland, 1976) oraz przegląd nowszej literatury specjalistycznej prowadzą do wniosku, że nie opracowano dotychczas modelu kinetycznego, który ujmuje obydwie mechanizmy. W tej pracy skonstruowano taki model, opierając go na deterministycznym bilansie populacji pęcherzyków powstającego gazu. Zastosowany formalizm matematyczny jest szczególnie przydatny do opisu populacji obiektów policzalnych według jakiejś cechy charakterystycznej. Użyty początkowo w biologii (Cushing, 1977), na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych został wprowadzony do inżynierii chemicznej i inżynierii reakcji chemicznych (krystalizacja - Saeman, 1956; reaktory fluidyzacyjne - Behnken, Horowitz i Katz, 1963; teoria - Hulburt i Katz, 1964; Randolph, 1964). W roku 1971 pojawiła się monografia Randolpha i Larsona, która systematycznie przedstawia teorię bilansu populacji oraz jego zastosowanie do modelowania krystalizacji i, zwięźle, innych procesów. Linek (1969) oraz Linek i Mayrhoferova (1969, 1971) wykorzystali metodę bilansowania populacji do oceny chemicznej metody wyznaczania powierzchni międzyfazowej w zdyspergowanych układach gaz-ciecz, a Resnick i Gal-Or (1968) pokazali ogólny sposób użycia rozwiązań bilansu populacji (t.zn. liczbowego rozkładu rozmiarów pęcherzyków) do opisu wymiany ciepła i masy w takich układach. Warto wspomnieć, że w najnowszych podręcznikach teorii i projektowania reaktorów chemicznych (Froment i Bischoff, 1978) metodzie bilansowania populacji poświęcono osobne rozdziały.

Przedstawiony dalej model opracowany został w celu opisu desorpcji gazu powstającego w reakcji chemicznej (Pasiuk-Bronikowska i Rudziński, 1979, 1980). Niemniej można go również wykorzystać do modelowania desorpcji związanej z innymi procesami, takimi jak obniżanie ciśnienia, zmiany temperatury, kawitacja lub wysalanie. Ponieważ desorpcja gazu z cieczy jest częstym procesem w technologii chemicznej (Shah i Sharma, 1976), można oczekiwać szerszego zastosowania modelu.

Założenia i uproszczenia opisu, w kolejności ich wprowadzania, są następujące:

założenia o znaczeniu ogólnym

- idealne mieszanie w fazie ciekłej
- kulista symetria pęcherzyków
- odniesienie gęstości populacji do objętości cieczy
- odpływ pęcherzyków wyłącznie poprzez ucieczkę przez swobodną powierzchnię cieczy (szybkość ucieczki określona jest równaniem 14)
- brak koalescencji i rozdrabniania pęcherzyków
- brak dopływu pęcherzyków o skończonych rozmiarach (zachodzi tylko zarodkowanie)
- brak odpływu zarodków (zachodzi tylko wzrost)

założenia dla użytej w pracy wersji opisu

- stałe ciśnienie i temperatura
- szybkość zarodkowania określona wzorem  $\mathcal{N} = B_2 z$
- gaz idealny
- pominięcie nadciśnienia sił powierzchniowych w bardzo małych pęcherzykach
- pominięcie parowania rozpuszczalnika
- jednostkowa szybkość desorpcji pęcherzykowej i swobodnej określona wzorem  $N = B_1 \sqrt{z}$  (szybkość wzrostu średnicy pęcherzyka  $G = (2M/\rho) B_1 \sqrt{z}$ ) •
- Szybkość ucieczki pęcherzyków z cieczy proporcjonalna do liczby i średnicy pęcherzyków (równ. 14 i 21)
- Obydwie szybkości desorpcji wyrażono tym samym wzorem z powodu limitu pamięci urządzenia liczącego. Ograniczenie jest słabe i łatwe do ewentualnego usunięcia.

1. RÓWNANIA PODSTAWOWE DESORPCJI. Proces desorpcji gazu z cieczy można przedstawić jako zmiany przesylenia rozpuszczonego gazu, które wynikają z różnicy pomiędzy szybkością produkcji gazu w cieczy i szybkością jego desorpcji. Dla idealnie mieszanej cieczy zmiany te opisuje równanie

$$(1-1) \quad dz/dt = r(z,t) - F(z,t)/V(t)$$

$$(1-2) \quad z(0) = z^0$$



W przypadku, gdy desorpcja spowodowana jest skokową zmianą jakiejś wielkości (tzn. szybkość produkcji gazu jest nieskończenie duża) należy z równania (11-1) usunąć składnik  $r(z,t)$  i odpowiednio dobrać warunek początkowy (11-2).

Przyjęto, nie wprowadzając żadnych ograniczeń, że funkcje  $r(z,t)$  i  $V(t)$  są zdefiniowane i znane. Szybkość desorpcji w równaniu (11-1) jest sumą szybkości desorpcji swobodnej i pęcherzykowej. Tę ostatnią można obliczyć jedynie przy użyciu gęstości liczbowego rozkładu rozmiarów średnic pęcherzyków. Wynika to z faktu, że jednostkowa szybkość desorpcji (molowa gęstość strumienia desorbującego się gazu) może być funkcją średnicy pęcherzyka. Ogólnie, dla dyspersji kulistych pęcherzyków można napisać

$$(12) \quad F/V = \left[ F_q(z,t) + F_b(z,t) \right] / V(t) \\ = N_q(z,t) a_f(t) + \int_0^{L_{\max}(t)} N_b(z,t,L) \pi L^2 \psi(L,t) dL$$

gdzie  $L_{\max}(t)$  - średnica największego w chwili  $t$  pęcherzyka.

Postaci funkcji  $N_q(z,t)$  i  $N_b(z,t)$  omówiono w paragrafie 1.2.3, łącznie z zagadnieniem wzrostu pęcherzyków, a sposób obliczania funkcji  $\psi(L,t)$  przedstawiono w paragrafie 1.2.2.

1.2.2. BILANS POPULACJI PĘCHERZYKÓW. Gęstość liczbowego rozkładu średnic pęcherzyków jest znajdywana jako rozwiązanie równania bilansu populacji pęcherzyków. Jej ogólna definicja jest taka, że

$$(13) \quad \left[ \begin{array}{l} \text{liczba pęcherzyków o średnicach} \\ L \in [L_1, L_2], \text{ w jednostce obję-} \\ \text{tości cieczy, w chwili } t \end{array} \right] = \int_{L_1}^{L_2} \psi(L,t) dL$$

Wyprowadzając równanie bilansu populacji założono, że jedynym sposobem odpływu pęcherzyków jest ich ucieczka przez swobodną powierzchnię cieczy. Szybkość ucieczki, która ma

po części przypadkowy charakter, określono w tej pracy modyfikując oryginalną funkcję rozkładu:

$$(14) \quad \left[ \begin{array}{l} \text{szybkość ucieczki pęcherzyków o} \\ \text{średnicach } L \in [L_1, L_2] \text{ z jed-} \\ \text{nostki objętości cieczy,} \\ \text{w chwili } t \end{array} \right] = \int_{L_1}^{L_2} f(L, t) \psi(L, t) dL$$

Uniknięto w ten sposób kłopotliwych spekulacji na temat mechanizmu ucieczki pęcherzyków. Postać funkcji modyfikującej podana jest w paragrafie 1.2.3.

Zakładając brak koalescencji, rozdrabniania oraz innego poza zarodkowaniem dopływu pęcherzyków sformułowano bilans ich liczby w pewnej objętości cieczy:

$$(15-1) \quad \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L v(t) \psi(L', t) dL' = - \int_0^L v(t) f(L', t) \psi(L', t) dL'$$

$$(15-2) \quad \psi(L, 0) = 0$$

$$(15-3) \quad \psi(0, t) = \mathcal{N}(t)/G(0, t) \quad \left[ G \equiv dL/dt \right]$$

Warunek początkowy (15-2) jest oczywisty, a warunek brzegowy (15-3) wynika z bilansu zarodków, tj. pęcherzyków o zerowej średnicy (zakłada się tutaj, że zarodki nie mogą odpływać z cieczy).

Po wykonaniu przekształceń (różniczkowanie w równ. 15-1 oraz obustronne zróżniczkowanie wyniku względem  $L$ ) otrzymuje się ostateczną postać bilansu:

$$(16-1) \quad \frac{\partial}{\partial t} [v(t) \psi(L, t)] + \frac{\partial}{\partial L} [G(L, t) v(t) \psi(L, t)] = \\ = - f(L, t) v(t) \psi(L, t)$$

$$(16-2) \quad \psi(L, 0) = 0$$

$$(16-3) \quad \psi(0, t) = \mathcal{N}(t)/G(0, t)$$

Stosując standardową technikę analityczną (dodatek C) można przekształcić równania (16) w wygodniejszy układ roboczy:

$$\begin{aligned}
 (17-1) \quad & \left\{ \begin{aligned} & \psi(L, t, t_0) = \\ & = \frac{V(t_0) \mathcal{N}(t_0)}{V(t) G(\theta, t_0)} \exp \left[ - \int_{t_0}^t (f[L(t', t_0), t'] + G_L[L(t', t_0), t']) dt' \right] \end{aligned} \right. \\
 (17-2) \quad & \left\{ \begin{aligned} & dL/dt = G(L, t) && t_0 \in (0, t] \\ & L(t_0) = 0 && t > 0 \end{aligned} \right. && [G_L \equiv \partial G / \partial L] \\
 (17-3) \quad & \\
 (17-4) \quad & \left\{ \begin{aligned} & \psi(L, t) = 0 && t = 0 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Parametr  $t_0$  ma ścisły sens fizyczny - jest to moment, w którym powstają te pęcherzyki, które w chwili  $t$  osiągają rozmiar  $L(t, t_0)$ .

Dla zachowania czytelności równań (15), (16) i (17) pominięto w nich zależność szybkości zarodkowania  $\mathcal{N}$  i wzrostu  $G$  od przesycenia gazu w cieczy,  $z(t)$ . Jeżeli jednak konkretna postać funkcji  $z(t)$  jest niezbędna do rozwiązania równania (17-2), to wtedy równania (17), (11) i (12) muszą być rozwiązywane równocześnie.

### 1.2.3. SZYBKOŚCI ZARODKOWANIA, WZROSTU I UCIECZKI PĘCHERZYKÓW.

Wyznaczenie szczególnych rozwiązań równań (17), (11) i (12) jest możliwe dopiero po zdefiniowaniu funkcji  $f(L, t)$  oraz funkcji określających szybkości zarodkowania i wzrostu pęcherzyków. Ponieważ dokładne postaci tych funkcji nie są dotychczas znane, przybliżono je w tej pracy za pomocą prostych jednoparametrowych wyrażeń.

Zarodkowanie pęcherzyków gazu od dawna jest przedmiotem teoretycznych i doświadczalnych badań nad wrzeniem cieczy. Wyniki licznych prac podsumowali ostatnio Cole (1974) oraz Blander (1979). Należy jednak pamiętać o tym, że zarodkowanie w reagujących roztworach elektrolitów może wymagać nieco innego niż przy wrzeniu podejścia. W tej pracy założono, że szybkość zarodkowania jest wielokrotnie różniczkowalną funkcją przesycenia gazu w cieczy. Funkcję tę rozwinięto w szereg Maclaurina, który następnie obcięto po pierwszym niezerowym składniku:

$$(18) \quad \mathcal{N} \approx B_2 z$$

Stały parametr  $B_2$  może zależeć od własności roztworu, na przykład od siły jonowej. Wzór (18) jest zgodny z wyrażeniem, które, dla opisu szybkości zarodkowania dyfuzyjnego, wyprowadzili Blander, Hengstenberg i Katz (1971) (Blander, 1979).

Wzrost sferycznych pęcherzyków gazu (pary) również jest tematem licznych prac nad wrzeniem (Bankoff, 1966). Tao (1978) wykazał, że wyniki tych prac często nadają się do opisu desorpcji gazu. Jednakże nie są znane badania wzrostu pęcherzyka w polu stężeń, które niezależnie zmienia się w czasie. Przyjęto zatem, że w takim przypadku szybkość wzrostu średnicy pęcherzyka zależy jedynie od przesylenia gazu w cieczy -  $G := G(z)$ . W stosunku do funkcji  $G(z)$  można zastosować podobną procedurę jak w przypadku zarodkowania. Ponieważ w rozwiązaniach zbliżonych zagadnień występuje jednakże kwadratowy pierwiastek z siły napędowej (Astarita, 1962, 1967; Scriven, 1959), wydaje się rozsądne użycie odpowiedniego podstawienia, które uzupełnia szereg potęgowy o wykładniki ułamkowe:  $1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$ . Zakładając dodatkowo przybliżenie gazu doskonałego (dzięki czemu szybkość wzrostu średnicy różni się tylko o stały czynnik od jednostkowej szybkości desorpcji pęcherzykowej) można ostatecznie napisać

$$(19) \quad N_b \approx B_1 \sqrt{z}$$

$$(20) \quad G \approx (2M/\rho) N_b = (2M/\rho) B_1 \sqrt{z}$$

Wzory (19) i (20) pomijają wpływ nadciśnienia powstającego w bardzo małych pęcherzykach w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego. Z reguły jednak udział takich pęcherzyków w przenoszeniu masy jest znikomy.

Pomimo istotnych różnic w geometrii i ruchliwości powierzchni gaz-ciecz proponuje się użycie podobnego przybliżenia (równ. 19) dla jednostkowej szybkości desorpcji swobodnej.

Ucieczka pęcherzyków gazu z cieczy opisana jest równaniem (14). Jako pierwsze przybliżenie funkcji modyfikującej



w tym równaniu rozkład średnic przyjęto

$$(21) \quad \dot{r} \approx B_3 L$$

Tym samym szybkość ucieczki pęcherzyków o pewnej średnicy będzie proporcjonalna do ich liczby oraz do wartości średnicy.

Zaproponowane w tym paragrafie wyrażenia wymagają weryfikacji doświadczalnej. Parametry  $B_1, B_2$  i  $B_3$  mają na razie charakter empiryczny, ale dalsze badania teoretyczne odpowiednich zjawisk mogą doprowadzić do wyjaśnienia ich sensu fizycznego.

1.2.4. UŻYTE W PRACY RÓWNANIA DESORPCJI. Jeżeli założyć, że szybkość wzrostu średnicy pęcherzyka nie zależy od jego rozmiaru, to równanie bilansu populacji (16) ma jawne rozwiązanie parametryczne:

$$(22-1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi(L, t, t_0) = \frac{V(t_0)N(t_0)}{V(t)G(t_0)} \exp \left[ - \int_{t_0}^t f[L(t', t_0), t'] dt' \right] \end{array} \right.$$

$$(22-2) \quad \left\{ \begin{array}{l} L(t, t_0) = \int_{t_0}^t G(t') dt' \\ t_0 \in (0, t] \\ t > 0 \end{array} \right.$$

$$(22-3) \quad \psi(L, t) = 0 \quad t = 0$$

Ponadto w równaniu (12), określającym szybkość desorpcji, można w sposób jawny wprowadzić powierzchnię międzyfazową dyspersji pęcherzyków:

$$(23) \quad \begin{aligned} F/V &= N_q(t)a_f(t) + N_b(t)a_o(t) \\ &= N_q(t)a_f(t) + N_b(t) \int_0^{L_{\max}} \pi L^2 \psi(L, t) dL \end{aligned}$$

$$= N_q(t)a_f(t) + N_b(t) \int_0^t \pi L^2 G(t_0) \psi(L, t) dt_0$$

Podstawiając do równania (23) zależności (18) - (22) i przyjmując w celu uproszczenia późniejszych obliczeń numerycznych to samo wyrażenie dla opisu jednostkowych szybkości desorpcji pęcherzykowej i swobodnej, otrzymuje się ostatecznie

$$(24) \quad F/V = N_b(t) [a_f + a_b(t)] \\ = B_1 \sqrt{z} a_f + \\ + B_4 \sqrt{z} \int_0^t \left[ \int_{t_0}^t \sqrt{z(t')} dt' \right]^2 z(t_0) \exp \left[ - B_5 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \sqrt{z(t'')} dt'' dt' \right] dt_0$$

$$\text{gdzie } B_4 = B_1 \pi (2B_1 M / \rho)^2 B_2$$

$$B_5 = B_3 B_1 M / \rho$$

Wyprowadzone w tym podrozdziale równania (11) i (24) użyte zostały w dalszej części rozprawy do opisu kinetyki desorpcji powstającego w przemianach chemicznych azotu.

Równanie (24) zawiera trzy parametry empiryczne (swobodne)  $B_1, B_4$  i  $B_5$ . Liczba parametrów maleje do dwóch ( $B_4, B_5$ ), jeżeli równanie wykorzystuje się do opisu układów o odpowiednio małej właściwej powierzchni swobodnej  $a_f$ .

Stała  $B_1$  pochodzi bezpośrednio z przybliżonej formuły na jednostkową szybkość desorpcji (równ. 19). Parametr  $B_4$  grupuje stałe  $B_1$  i  $B_2$  (zarodkowanie, równ. 18) oraz czynnik  $\pi(2B_1 M / \rho)^2$  wynikający z założenia o sferycznej geometrii pęcherzyków. Przy stałym przesyleniu gazu szybkość desorpcji wzrasta z wartością  $B_4$ .

Parametr  $B_5$  jest miarą szybkości ucieczki pęcherzyków o pewnej średnicy  $L$  z cieczy. W przybliżony sposób można wykazać, że argument funkcji  $e^x$  w równaniu (24) decyduje o wartości stosunku liczby pęcherzyków o średnicy  $L$  do liczby

zarodków, z których te pęcherzyki powstały. Chociaż przyjęty sposób opisu populacji nie umożliwia ścisłego określenia liczby pęcherzyków o średnicy dokładnie równej  $L$ , to można przyjąć, że jest ona w przybliżeniu równa

$$n(L, t) = \psi(L, t) \Delta L$$

dla bardzo małego  $\Delta L$ . Analogicznie, szybkość odpływu pęcherzyków o średnicy  $L$  z cieczy można wyrazić równaniem

$$dn(L, t)/dt = - f(L, t) \psi(L, t) \Delta L$$

Ponadto, niech w chwili  $t_0$ , takiej że  $t_0 > t$ , będzie w układzie pewna liczba zarodków:

$$n_0 \equiv n(0, t_0)$$

Z połączenia trzech powyższych zależności wynika równanie

$$dn(L, t)/dt = - f(L, t) n(L, t)$$

$$n(0, t_0) = n_0$$

które można łatwo scałkować. Wynik jest identyczny z czynnikiem typu  $e^x$  w równaniu (22-1), (a po wykonaniu odpowiednich podstawień, także w równaniu 24):

$$\frac{n(L, t)}{n(0, t_0)} = \exp \left[ - \int_{t_0}^t f(L, t') dt' \right] = \exp \left[ - B_5 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \sqrt{z(t'')} dt'' dt' \right]$$

Wartość stosunku  $n/n_0$  maleje ze wzrostem wartości parametru  $B_5$ .

## 2.5. LICZBA, POWIERZCHNIA I OBJĘTOŚĆ DISPERSJI PĘCHERZYKÓW.

Znając, np. z równ. (22), gęstość rozkładu średnic pęcherzyków, można obliczyć trudne do eksperymentalnego wyznaczenia parametry dyspersji - liczbę, powierzchnię oraz objętość pęcherzyków. W przypadku, gdy przesycenie gazu ma wartość

stałą w czasie, układ równań (22) upraszcza się do postaci

$$(25-1) \quad \left\{ \begin{aligned} \psi(L, t, t_0) &= \frac{V(t_0)N}{V(t)G} \exp\left[- (B_3 NM/\rho)(t - t_0)^2\right] \end{aligned} \right.$$

$$(25-2) \quad \left\{ \begin{aligned} L(t, t_0) &= (2NM/\rho)(t - t_0) && t_0 \quad [0, t] \\ & && t > 0 \end{aligned} \right.$$

$$(25-3) \quad \psi(L, t) = 0 \quad t = 0$$

Parametry dyspersji dają się wtedy wyrazić jako proste funkcje czasu. Dla każdej wielkości przedstawiono kolejno całkę ogólną, całkę przekształconą przez zamianę zmiennych całkowania wg. układu równań (22) [ $dL \equiv -G(t_0)dt_0$ ] oraz kwadraturę całki obliczoną przy użyciu rozkładu (25) (tzn. dla  $z = \text{const}$ ):

$$(25) \quad \begin{aligned} n_b &= \int_0^{L_{\max}} \psi(L, t) dL = \int_0^t G(t_0) \psi(L, t) dt_0 = \\ &= N \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{(-B_3 NM/\rho)^i}{(2i+1)i!} t^{(2i+1)} \end{aligned}$$

$$(27) \quad \begin{aligned} a_b &= \int_0^{L_{\max}} \pi L^2 \psi(L, t) dL = \int_0^t \pi L^2 G(t_0) \psi(L, t) dt_0 \\ &= \pi (2NM/\rho)^2 N \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{(-B_3 NM/\rho)^i}{(2i+3)i!} t^{(2i+3)} \end{aligned}$$

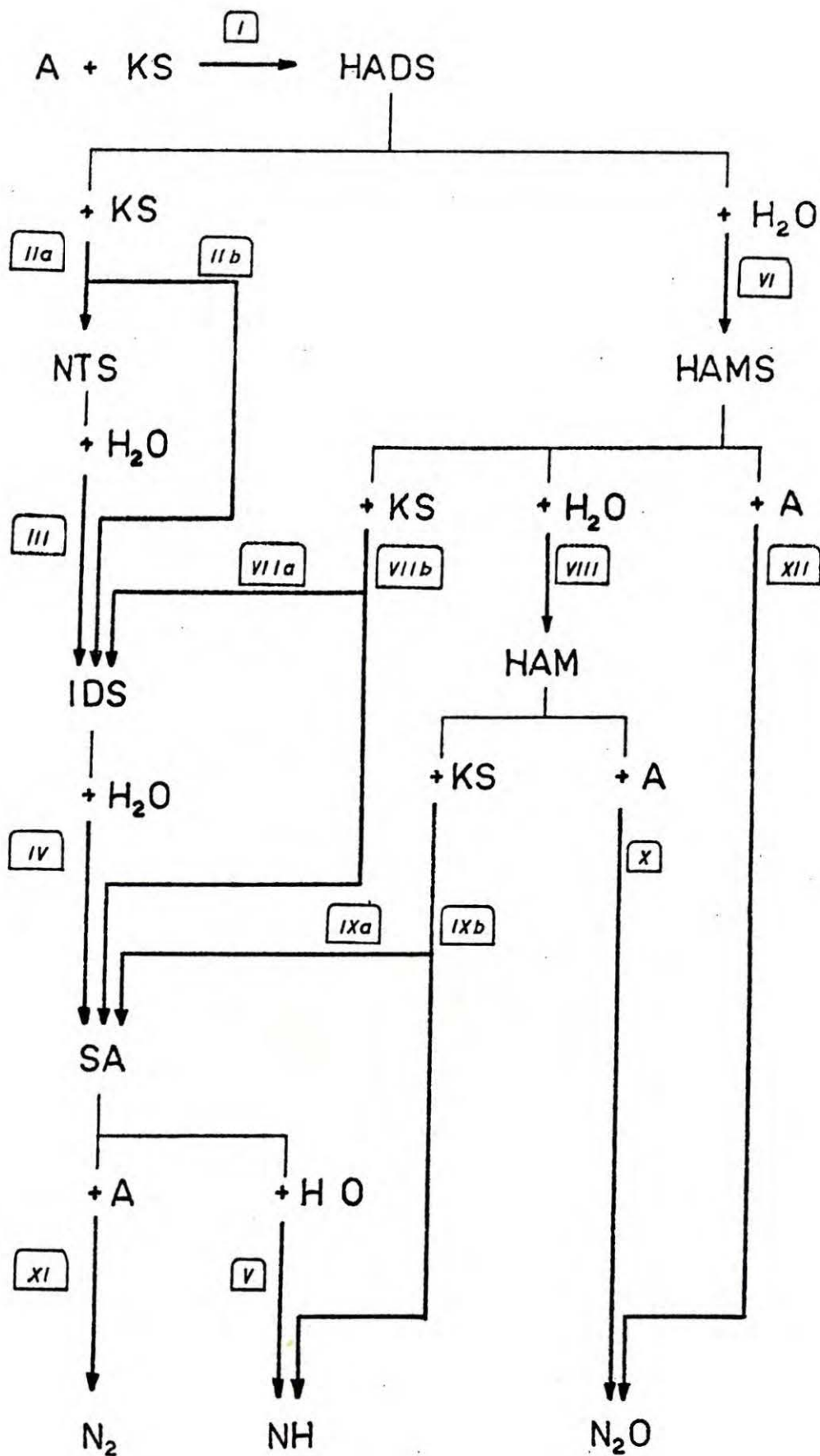
$$(23) \quad \begin{aligned} v_b &= \int_0^{L_{\max}} (\pi/6) L^3 \psi(L, t) dL = \int_0^t (\pi/6) L^3 G(t_0) \psi(L, t) dL \\ &= \frac{(\pi/6)(2NM/\rho)^3 N}{2(-B_3 NM/\rho)^2} \left[ 1 + \left( (-B_3 NM/\rho)t^2 - 1 \right) \exp(X) \right] \end{aligned}$$

$$\text{gdzie} \quad X = - (B_3 NM/\rho)t^2$$



### 1.3. REAKCJE WCHODZĄCE W SKŁAD PRZEMIANY S - A

Rysunek 1 przedstawia poglądowy schemat złożonej reakcji siarczynów z azotynami w kwaśnych i obojętnych roztworach wodnych (przemiana S-A), który uwzględnia jedynie główne reagenty. Pełne równania chemiczne poszczególnych reakcji zebrane są w tabeli 2, a równania równowag kwasowo - zasadowych w tabeli 3. Jeżeli w literaturze nie było informacji o dysocjacji jakiegoś związku chemicznego, to przyjmowano, że występuje on tylko w jednej, określonej postaci. W tabeli 4 zebrane są równania kinetyczne izolowanych reakcji przemiany S-A. Wykonane przekształcenia równań, ograniczenia ich stosowalności oraz źródła, z których pochodzą przedstawiono w dodatku A. Niezależnie od ograniczeń wybrany został zbiór wzorów określających liczbowe wartości stałych szybkości i równowagi. Zbiór, przedstawiony w tabeli 5, wykorzystany został w rozprawie do dalszych obliczeń.



1. Poglądowy schemat złożonej reakcji siarczynów z azotynami w środowisku kwaśnym i obojętnym (przemiana S-A). (pełne reakcje podano w tab. 2, skróty w spisie symboli)

Tabela 2. Nieodwracalne reakcje wchodzące w skład przemiany S-A.

I	$3\text{H}^+ + 2\text{SO}_3^{2-} + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
II a	$\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} \xrightarrow{3/4} \text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
b	$\xrightarrow{1/4} \text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
III	$\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
IV	$\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
V	$\text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
VI	$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONH}(\text{SO}_3)^- + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
VII a	$\text{HONH}(\text{SO}_3)^- + \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{3/4} \text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
b	$\xrightarrow{1/4} \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
VIII	$\text{HONH}(\text{SO}_3)^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONH}_2 + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
IX a	$\text{HONH}_2 + \text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{0.9} \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
b	$\xrightarrow{0.1} \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
X	$\text{HONH}_2 + \text{H}^+ + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
XI	$\text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{N}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
XII	$\text{HONH}(\text{SO}_3)^- + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Tabela 3. Nieskończenie szybkie reakcje równowagowe wchodzące w skład przemiany S-A.

XIII a	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$		
b	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$		
XIV	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$		
XV	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ przyjęto, że cząsteczki $\text{H}_2\text{SO}_4$ są całkowicie zdysocjowane		
XVI	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{NSO}_3^-$		
XVII	$\text{HONH}_3^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HONH}_2$ pominięto dysocjację cząsteczki $\text{HONH}_2$		
<p>Ze względu na brak informacji o dysocjacji pozostałych reagentów przyjęto, że występują one stale w jednakowych postaciach:</p>			
HADS	$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$	NTS	$\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-}$
HAMS	$\text{HONH}(\text{SO}_3)^-$	IDS	$\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-}$

Tabela 4. Równania kinetyczne izolowanych reakcji przemiany S-A.

reakcja	równanie kinetyczne	$r_i dt =$	równ. w dodatku A
I	$r_1 = k_{1N} c_H^2 c_{AF} / (K_{HA} + c_H) +$ $+ \frac{k_{1S} c_H c_{AF} c_{SF}}{(K_{HA} + c_H)(K_{KS} + c_H + c_H^2 / K_{HS})}$	$-0.5 dc_{SF}; (-1/3) dc_{HF}$ $-dc_{AF}; dc_{HADS}$	4
II	$r_2 = \frac{k_2 c_{HADS} c_{SF}}{K_{KS} + c_H + c_H^2 / K_{HS}}$	$-dc_{SF}; (-4/3) dc_{HF}$ $-dc_{HADS}; (4/3) dc_{NTS}$ $4dc_{KSAF}; 4dc_{IDS}$	11
II'	$r_2' = r_2$	$-dc_{SF}; -dc_{HADS}$ $dc_{KSAF}; dc_{IDS}$	
III	$r_3 = k_3 c_H c_{NTS}$	$-dc_{NTS}; dc_{HF}$ $dc_{IDS}; dc_{KSAF}$	14
IV	$r_4 = k_4 c_H c_{IDS}$	$-dc_{IDS}; dc_{HF}$ $dc_{SAF}; dc_{KSAF}$	17
V	$r_5 = \frac{k_5 c_H c_{SAF}}{K_{SA} + c_H}$	$-dc_{SAF}; dc_{KSAF}$ $dc_{NH}$	21
VI	$r_6 = (k_6 c_H + k_6') c_{HADS}$	$-dc_{HADS}; dc_{HF}$ $dc_{HAMS}; dc_{KSAF}$	23
VII	$r_7 = \frac{k_7 c_{HAMS} c_{SF}}{K_{KS} + c_H + c_H^2 / K_{HS}}$	$-dc_{HAMS}; (-4/3) dc_{HF}$ $-dc_{SF}; (4/3) dc_{IDS}$ $4dc_{KSAF}; 4dc_{SAF}$	29
VIII	$r_8 = k_8 c_H c_{HAMS}$	$-dc_{HAMS}; dc_{HAMF}$ $dc_{KSAF}; dc_{HF}$	31

cd.

Tabela 4. Cd.

reakcja	równanie kinetyczne	$r_i dt =$	równ. w dodatku A
IX	$r_9 = \frac{k_9 c_H c_{HAMF} c_{SF}}{(K_{HAM} + c_H)(K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS})}$	$-dc_{HAMF};$ $-dc_{SF}$ $-dc_{HF}; (10/9) dc_{SAF}$ $10dc_{KSAF};$ $10dc_{NH}$	38
X	$r_{10} = k_{10} c_H^2 c_{AF}^2 / (K_{HA} + c_H)^2 +$ $+ \frac{c_H^2 c_{AF} c_{HAMF}}{(k'_{10} + k''_{10} c_H)(K_{HA} + c_H)(K_{HAM} + c_H)}$	$-dc_{AF};$ $-dc_{HAMF}$ $-dc_{HF};$ $dc_{N20}$	43
XI	$r_{11} = \frac{k_{11} K_{SA} c_H^2 c_{AF} c_{SAF}}{(K_{HA} + c_H)(K_{SA} + c_H)}$	$-dc_{SAF};$ $-dc_{AF}$ $dc_{KSAF};$ $dc_{N2}$	48
XII	$r_{12} = \frac{k_{12} c_H^2 c_{AF}}{K_{HA} + c_H}$	$-dc_{HAMS};$ $-dc_{AF}$ $dc_{KSAF};$ $dc_{N20}$	51

- Obliczona wartość  $r_i$  jest różna od zera dla zerowego stężenia substratu, który nie bierze udziału w etapie określającym szybkość reakcji. W takim przypadku należy podstawić  $r_i = 0$ .

tabela 5. Stałe szybkości i stałe równowagi w równaniach kinetycznych z tabeli 4.

reakcja	stała	równ. w dodatku A	
		wymiar	
I	$k_{1S} = 2.190 \cdot 10^9 \exp(-5000/T)$ $k_{1N} = 3.0636 \cdot 10^{12} \exp(-5000/T)$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	6
II	$\lg(k_2) = 11.63 - 3943/T$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	13
III	$\lg(k_3/k_3^0) = -2.036\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	15
	$\lg(k_3^0/0.06) = 19.45 - 4330/T$		16
IV	$\lg(k_4/k_4^0) = -2.026\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) + \beta I$	$\beta_{25^\circ\text{C}} = 0.092$	18
	$k_4^0 = 1.524 \cdot 10^{16} \exp(-11826/T)$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	19
V	$k_5 = 1.8632 \cdot 10^{11} \exp(-11842/T)$	$1/\text{min}$	22
VI	$\lg(k_6/k_6^0) = -2\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - 3.4I$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	24
	$k_6^0 = 10^{13.1} \exp(-8857/T)$		25
	$k_6' = 2.1 \cdot 10^{-4}$	$1/\text{min}$	24
	$k_6'^0 = 10^{13} \exp(-11574/T)$		25
VII	$\lg(k_7) = 15.08 - 5240/T$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	30
VIII	$k_8 = 0.1k_6$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	32
IX	$k_9 = 2.09 \cdot 10^{-3}/K_{\text{HS}}$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	39
X	$k_{10} = 1.20129 \cdot 10^{14} \exp(-7883/T)$	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	44
	$k_{10}' = 0.01$	$\text{mol} \cdot \text{min}/\text{dm}^3$	
	$k_{10}'' = 3.22 \cdot 10^3$	$\text{min}$	
XI	$k_{11} = 4.76403 \cdot 10^{13} \exp(-6081/T)$	$\text{dm}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$	47

cd.

Tabela 5. Cd.

reakcja	stała		równ. w dodatku A		
			wymiar		
XII	$k_{12} = 1.5 \times 10^5$ $= 0.5 \times 10^5$ $= 0.3 \times 10^5$	zakres mol/dm <sup>3</sup>		dm <sup>3</sup> /(mol·min)	52
		$c_{\text{HAMS}}$	$c_{\text{AF}}$		
		0.5-1	0.5-1		
		0.5-1	0.025-0.05		
		0.02	0.02		
XIIIa	$\lg(K_{\text{HS}}^{\circ}) = 6.7369 - 770.5/T - 0.01986T$		mol/dm <sup>3</sup>		53
XIIIb	$K_{\text{KS}} = 3.252 \times 10^{-7}$		mol/dm <sup>3</sup>		
XIV	$K_{\text{HA}} = 5.1 \times 10^{-4}$		mol/dm <sup>3</sup>		
XV	$\lg(K_{\text{KSA}}/K_{\text{KSA}}^{\circ}) = 2.026\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - 0.137I$				60
	$\lg(K_{\text{KSA}}^{\circ}/\rho_{\text{W}}) = 1.15612\lg(T) +$ $- 1387.6/T - 1.355 \times 10^{-5} +$ $+ 3.8182 \times 10^{-5}T^2$		mol/dm <sup>3</sup>		58
XVI	$\lg(K_{\text{SA}}^{\circ}/\rho_{\text{W}}) = 24.122 - 3792.8/T +$ $- 0.041544T$		mol/dm <sup>3</sup>		61
XVII	$K_{\text{HAM}}^{\circ} = 1.04 \times 10^{-6}$		mol/dm <sup>3</sup>		



#### 1.4. OGÓLNA KINETYKA CHEMICZNA PRZEMIANY S - A

Ogólny układ równań kinetycznych dla przemiany S-A sformułowano na podstawie schematu 1 oraz tabel 2,3 i 4. Założono, że reakcje przebiegają w stałej w czasie i idealnie mieszanej objętości cieczy.

Otrzymano liniowo niezależny układ równań (29), który określa zależność dwunastu zmiennych ( $c_{SF}$ ,  $c_{AF}$ ,  $c_{SAF}$ ,  $c_{HAMF}$ ,  $c_{HADS}$ ,  $c_{NTS}$ ,  $c_{IDS}$ ,  $c_{HAMS}$ ,  $c_{NH}$ ,  $c_H$ ,  $c_{HF}$ ,  $c_{KSAF}$ ) od czasu. Układ zawiera dziewięć zwyczajnych równań różniczkowych pierwszego rzędu (niezależne liniowo zależności kinetyczne) oraz jedno nieliniowe i dwa liniowe równania algebraiczne (równowaga dysocjacji kwasowo - zasadowej i dwa związki stechiometryczne).

$$(29-1) \quad dc_{SF}/dt = -2r_1 - r_2 - r_7 - r_9$$

$$(29-2) \quad dc_{AF}/dt = -r_1 - r_{10} - r_{11} - r_{12}$$

$$(29-3) \quad dc_{SAF}/dt = r_4 - r_5 + 0.25r_7 + 0.9r_9 - r_{11}$$

$$(29-4) \quad dc_{HAMF}/dt = r_8 - r_9 - r_{10}$$

$$(29-5) \quad dc_{HADS}/dt = r_1 - r_2 - r_6$$

$$(29-6) \quad dc_{NTS}/dt = 0.75r_2 - r_3$$

$$(29-7) \quad dc_{IDS}/dt = 0.25r_2 + r_3 - r_4 + 0.75r_7$$

$$(29-8) \quad dc_{HAMS}/dt = r_6 - r_7 - r_8 - r_{12}$$

$$(29-9) \quad dc_{III}/dt = r_5 + 0.1r_9$$

$r_i$ dane w tabeli 4
-----------------------

$$(29-10) \quad c_{HF} = c_H + \frac{c_H c_{AF}}{K_A + c_H} + \frac{c_H c_{SF}}{K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS}} + \frac{c_H c_{KSAF}}{K_{KSA} + c_H} + \frac{2c_H^2 c_{SF}}{K_{HS}(K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS})} + \frac{c_H c_{SAF}}{K_{SA} + c_H} + \frac{c_H c_{HAMF}}{K_{HAM} + c_H} - \frac{K_W}{c_H}$$

$$(29-11) \quad c_{HF}^{\circ} - c_{HF} = c_{AF}^{\circ} - c_{AF} + c_{SAF} - c_{SAF}^{\circ} + c_{NH}^{\circ} - c_{NH} + \\ + 2c_{HADS} - 2c_{HADS}^{\circ} + 3c_{NTS} - 3c_{NTS}^{\circ} + \\ + 2c_{IDS} - 2c_{IDS}^{\circ} + c_{HAMS} - c_{HAMS}^{\circ}$$

$$(29-12) \quad c_{KSAF}^{\circ} - c_{KSAF} = c_{SAF} - c_{SAF}^{\circ} + c_{HAMS} - c_{HAMS}^{\circ} + \\ + c_{SF} - c_{SF}^{\circ} + 2c_{IDS} - 2c_{IDS}^{\circ} + \\ + 2c_{HADS} - 2c_{HADS}^{\circ} + 3c_{NTS} - 3c_{NTS}^{\circ}$$

$$(29-13) \quad t = 0 \quad \begin{array}{ll} c_{SF} = c_{SF}^{\circ} & c_{NTS} = c_{NTS}^{\circ} \\ c_{AF} = c_{AF}^{\circ} & c_{IDS} = c_{IDS}^{\circ} \\ \left[ \begin{array}{l} \text{warunek} \\ \text{początkowy} \end{array} \right] & c_{SAF} = c_{SAF}^{\circ} & c_{HAMS} = c_{HAMS}^{\circ} \\ & c_{HAMF} = c_{HAMF}^{\circ} & c_{NH} = c_{NH}^{\circ} \\ & c_{HADS} = c_{HADS}^{\circ} & c_{HF} = c_{HF}^{\circ} \\ & & c_{KSAF} = c_{KSAF}^{\circ} \end{array}$$

Szybkość produkcji azotu i podtlenku azotu w roztworze oblicza się niezależnie, po rozwiązaniu układu (29):

$$(30) \quad r_{N2} = r_{11}$$

$$(31) \quad r_{N2O} = r_{10} + r_{12}$$

W rozprawie nie rozwiązano układu (29) lecz uproszczono go w sposób zgodny z założonym wykorzystaniem przemiany S-A.

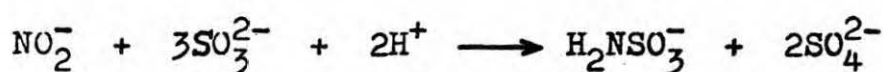
## 1.5. KINETYKA CHEMICZNA UPROSZCZONEJ PRZEMIANY S - A

1.5.1. UPROSZCZENIE. Specyficzny charakter określonego we Wstępie celu rozprawy umożliwia uproszczenie układu równań kinetycznych przemiany S-A. Głównym produktem, który powinien być otrzymywany obok siarczanów, jest gazowy azot. Ze schematu 1 wynika, że azot może powstawać jedynie w bezpośredniej reakcji sulfaminianu z azotynem. Drugi, niepożądany produkt gazowy powstaje wyłącznie w reakcjach azotynu z hydroksyloaminą i z hydroksyloaminodwusulfonianem.

W celu wyeliminowania tych ubocznych reakcji zaproponowano następujący sposób prowadzenia przemiany:

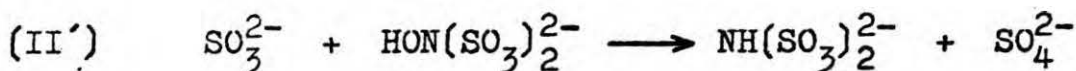
- R Rozpocząć przemianę w takich warunkach, aby cała początkowa ilość azotynu przereagowała bezpośrednio z siarczynem w reakcji I, zanim w roztworze zaczną biec dalsze reakcje.
- U Prowadzić przemianę dalej, aż do otrzymania roztworu zawierającego tylko siarczan i sulfaminian (ponieważ w roztworze nie ma już praktycznie azotynu, można pominąć reakcje I, X, XI i XII, w których jest on niezbędnym substratem).
- D Po zakończeniu przebiegu części U przemiany dodać do roztworu odpowiednią ilość azotynu, która przereaguje z sulfaminianem do gazowego azotu (reakcja XI i desorpcja). W roztworze pozostanie praktycznie wyłącznie siarczan.

Dwa pierwsze etapy (R i U) takiego przebiegu przemiany można przedstawić w postaci wirtualnego równania chemicznego



Spełnienie ogólnych warunków stechiometrycznych dla etapów R i U wymaga zatem aby początkowe stężenie siarczynu przewyższało trzykrotnie, a początkowe stężenie formalne jonu  $\text{H}^+$  co najmniej dwukrotnie, początkowe stężenie azotynu.

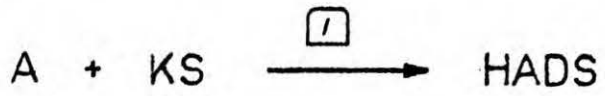
Uproszczoną, trój etapową przemianę S-A przedstawiono na schemacie (rys. 2) oraz w tabeli 6. Wykorzystano dodatkowo znaczną różnicę w szybkościach reakcji III i sąsiadujących z nią w schemacie 1 reakcji II i IV, wprowadzając reakcję zastępczą II':



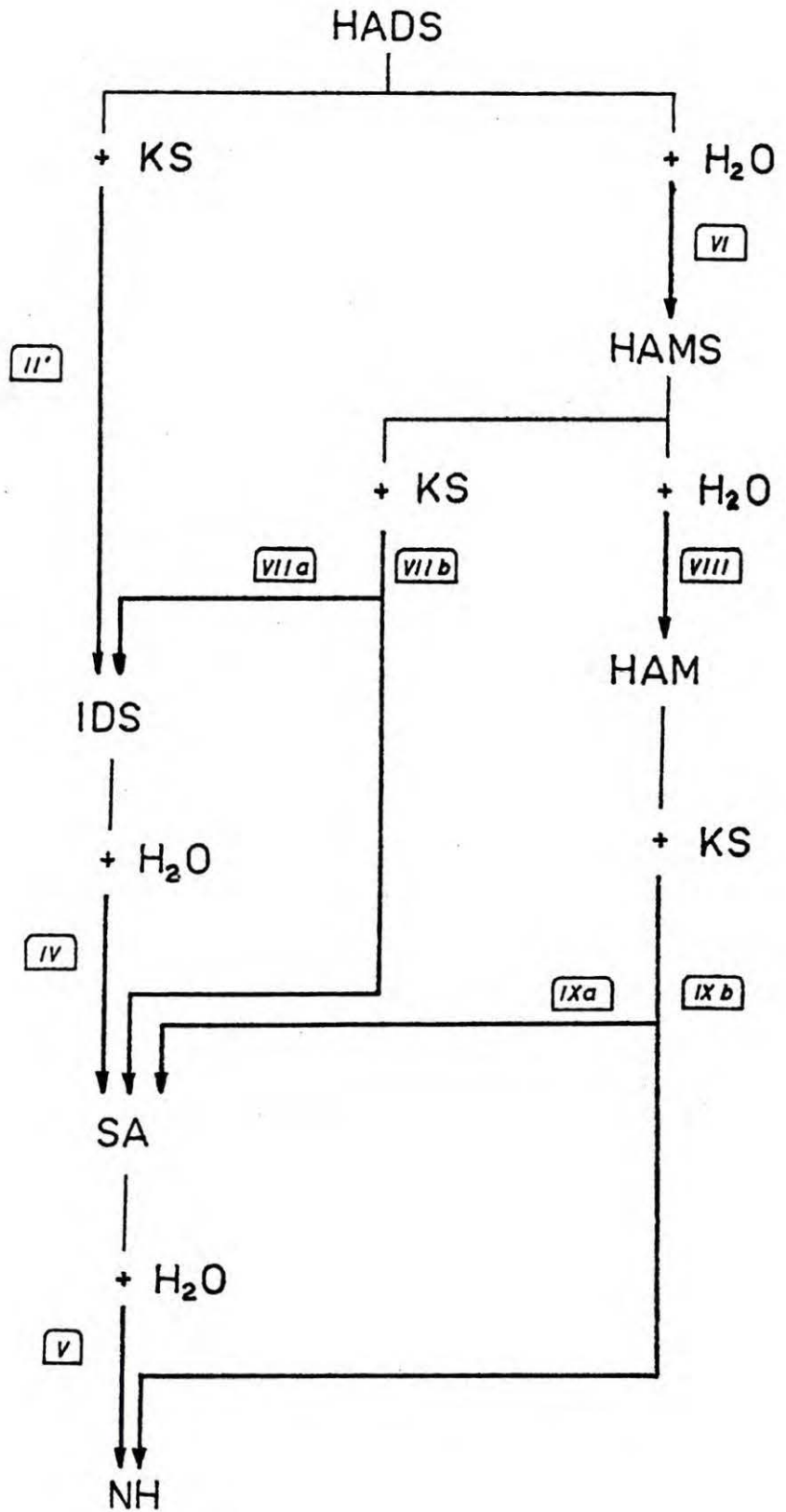
Poszczególne etapy przemiany oznaczono symbolami R (reakcja I), U (układ reakcji) i D (desorpcja).

Niezbędne równowagi kwasowo - zasadowe, równania kinetyczne i wartości stałych przedstawiono uprzednio w tabelach 3, 4 i 5.

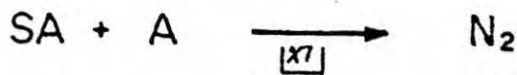
(R)



(U)



(D)



Rys. 2. Schemat uproszczonej przemiany S-A.

Tablica 6. Reakcje wchodzące w skład uproszczonej przemiany S-A.

R	I	$3\text{H}^+ + 2\text{SO}_3^{2-} + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
U	II'	$\text{SO}_3^{2-} + \text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} \longrightarrow \text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
	IV	$\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	V	$\text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	VI	$\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONH}(\text{SO}_3)^- + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	VIIa	$\text{HONH}(\text{SO}_3)^- + \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{3/4} \text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
	b	$\xrightarrow{1/4} \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	VIII	$\text{HONH}(\text{SO}_3)^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONH}_2 + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	IXa	$\text{HONH}_2 + \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{0.9} \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
b	$\xrightarrow{0.1} \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$	
D	XI	$\text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{N}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

1.5.2. RÓWNANIA KINETYCZNE<sub>3</sub> Etap R uproszczonej przemiany S-A opisany jest układem równań, który zawiera jedno nieliniowe zwyczajne równanie różniczkowe pierwszego rzędu (równanie kinetyczne) oraz jedno nieliniowe i trzy liniowe równania algebraiczne (równowaga kwasowo - zasadowa i trzy związki stechiometryczne):

$$(32-1) \quad \frac{dc_{\text{HADS}}}{dt} = \frac{k_{1N}c_{\text{H}}^2c_{\text{AF}}}{K_{\text{HA}} + c_{\text{H}}} + \frac{k_{1S}c_{\text{H}}^2c_{\text{AF}}c_{\text{SF}}}{(K_{\text{HA}} + c_{\text{H}})(K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2/K_{\text{HS}})}$$

$$(32-2) \quad c_{\text{AF}} - c_{\text{AF}}^0 = c_{\text{HADS}}^0 - c_{\text{HADS}}$$

$$(32-3) \quad c_{\text{SF}} - c_{\text{SF}}^0 = 2c_{\text{HADS}}^0 - 2c_{\text{HADS}}$$

$$(32-4) \quad c_{\text{HF}} - c_{\text{HF}}^0 = 3c_{\text{HADS}}^0 - 3c_{\text{HADS}}$$

$$(32-5) \quad c_{HF} = c_H + \frac{c_H c_{AF}}{K_{HA} + c_H} + \frac{c_H c_{SF}}{K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS}} + \\ + \frac{2c_H^2 c_{SF}}{K_{HS}(K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS})} - \frac{K_W}{c_H}$$

$$(32-6) \quad t = 0 \quad c_{HADS} = c_{HADS}^0 \quad c_{AF} = c_{AF}^0 \\ \left[ \begin{array}{l} \text{warunek} \\ \text{początkowy} \end{array} \right] \quad c_{SF} = c_{SF}^0 \quad c_{HF} = c_{HF}^0$$

Dla etapu U przemiany otrzymano układ równań z dziesięcioma zmiennymi zależnymi ( $c_{HADS}$ ,  $c_{SF}$ ,  $c_{IDS}$ ,  $c_{HAMF}$ ,  $c_{NH}$ ,  $c_{HF}$ ,  $c_H$ ,  $c_{SAF}$ ,  $c_{HAMS}$ ,  $c_{KSAF}$ ), który składa się z pięciu nieliniowych zwyczajnych równań różniczkowych pierwszego rzędu (liniowo niezależne równania kinetyczne) oraz z jednego nieliniowego i czterech liniowych równań algebraicznych (równowaga kwasowo - zasadowa i związki stechiometryczne):

$$(33-1) \quad dc_{HADS}/dt = -r_2' - r_6$$

$$(33-2) \quad dc_{SF}/dt = -r_2' - r_7 - r_9$$

$$(33-3) \quad dc_{IDS}/dt = r_2' - r_4 + 0.75r_7$$

$$(33-4) \quad dc_{HAMF}/dt = r_8 - r_9$$

$$(33-5) \quad dc_{NH}/dt = r_5 + 0.1r_9$$

$r_i$ dane w tabeli 4
-----------------------

$$(33-6) \quad c_{HF} = c_H + \frac{c_H c_{HAMF}}{K_{HAM} + c_H} + \frac{c_H c_{SAF}}{K_{SA} + c_H} + \frac{c_H c_{KSAF}}{K_{KSA} + c_H} + \\ + \frac{c_H c_{SF}}{K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS}} + \frac{2c_H^2 c_{SF}}{K_{HS}(K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS})} - \frac{K_W}{c_H}$$

$$(33-7) \quad c_{SAF} - c_{SAF}^0 = c_{SF}^0 - c_{SF} + c_{NH}^0 - c_{NH} + c_{IDS}^0 - c_{IDS}$$

$$(33-8) \quad c_{HAMS} - c_{HAMS}^0 = c_{HADS}^0 - c_{HADS} + c_{SF} - c_{SF}^0 + \\ + c_{HAMF}^0 - c_{HAMF}$$

$$(33-9) \quad c_{KSAF} - c_{KSAF}^0 = c_{HADS}^0 - c_{HADS} + c_{IDS}^0 - c_{IDS} + \\ + c_{HAMEF} - c_{HAMEF}^0 + c_{NH} - c_{NH}^0$$

$$(33-10) \quad c_{HF} - c_{HF}^0 = c_{HADS}^0 - c_{HADS} + c_{IDS}^0 - c_{IDS} + c_{HAMEF} - c_{HAMEF}^0$$

$$(33-11) \quad t = 0 \quad \begin{array}{ll} c_{HADS} = c_{HADS}^0 & c_{SAF} = c_{SAF}^0 \\ c_{SF} = c_{SF}^0 & c_{HAMS} = c_{HAMS}^0 \\ c_{IDS} = c_{IDS}^0 & c_{KSAF} = c_{KSAF}^0 \\ c_{HAMEF} = c_{HAMEF}^0 & c_{HF} = c_{HF}^0 \\ c_{NH} = c_{NH}^0 & \end{array}$$

[warunek początkowy]

Etap D przemiany opisany jest układem równań o strukturze podobnej do układu (32):

$$(34-1) \quad dc_{SAF}/dt = -k_{11}K_{SA}c_H^2c_{AF}c_{SAF}/[(K_{HA} + c_H)(K_{SA} + c_H)]$$

$$(34-2) \quad c_{HF} = c_H + \frac{c_H c_{KSAF}}{K_{KSA} + c_H} + \frac{c_H c_{AF}}{K_{HA} + c_H} + \frac{c_H c_{SAF}}{K_{SA} + c_H} - \frac{K_W}{c_H}$$

$$(34-3) \quad c_{KSAF} - c_{KSAF}^0 = c_{SAF}^0 - c_{SAF}$$

$$(34-4) \quad c_{AF} - c_{AF}^0 = c_{SAF} - c_{SAF}^0$$

$$(34-5) \quad c_{HF} = c_{HF}^0$$

$$(34-6) \quad t = 0 \quad \begin{array}{ll} c_{SAF} = c_{SAF}^0 & c_{AF} = c_{AF}^0 \\ c_{KSAF} = c_{KSAF}^0 & c_{HF} = c_{HF}^0 \end{array}$$

[warunek początkowy]

szybkość produkcji azotu w roztworze jest równa

$$(35) \quad r_{N_2} = -dc_{SAF}/dt$$

Warunki początkowe dla układów równań (32), (33) i (34) zostały sformułowane ogólnie. Należy jednak pamiętać, że założenia upraszczające, które umożliwiły przedstawienie przemiany S-A w postaci sekwencji trzech etapów, nakładają na te warunki pewne ograniczenia liczbowe.

W równaniach (36) określono związki pomiędzy początkowymi wartościami zmiennych w układach (32), (33) i (34), które wykorzystano w rozprawie do dalszych obliczeń.

$$(36-1) \quad (c_{SF}^0)_R = 3(c_{AF}^0)_R \neq 0$$

$$(36-2) \quad (c_{HF}^0)_R \geq 2(c_{AF}^0)_R$$

$$(36-3) \quad (c_{HADS}^0)_R = 0$$

$$(36-4) \quad (c_{HADS}^0)_U = (c_{AF}^0)_R$$

$$(36-5) \quad (c_{SF}^0)_U = (c_{SF}^0)_R - 2(c_{AF}^0)_R$$

$$(36-6) \quad (c_{HF}^0)_U = (c_{HF}^0)_R - 3(c_{AF}^0)_R$$

$$(36-7) \quad (c_{IDS}^0 = c_{HAMF}^0 = c_{NH}^0 = c_{SAF}^0 = c_{HAMS}^0 = c_{KSAF}^0)_U = 0$$

$$(36-8) \quad (c_{HF}^0)_D = (c_{SAF}^0)_D = (c_{AF}^0)_D \neq 0$$

$$(36-9) \quad (c_{KSAF}^0)_D = 0$$

Warunki początkowe dla etapu D, nie są zgodne ze stechiometrią przemiany S-A ponieważ etap ten był badany osobno, z wykorzystaniem handlowego kwasu sulfaminowego.

1.5.3. KONTROLA UPROSZCZEŃ. Podczas rozwiązywania układów równań (32) i (33) należy kontrolować dopuszczalność wykonanych uproszczeń przemiany S-A. Na podstawie przebiegu etapu R można obliczyć pozorną szybkość zaniku hydroksyloaminodwusulfonianu w reakcjach II' i VI. Scałkowanie otrzymanej zależności umożliwi oszacowanie z nadmiarem rzeczywistej ilości HADS, która zanikła podczas przebiegu etapu R. Jeżeli znaleziona wartość nie przekracza 1% początkowej ilości azotynu, to wykonany podział przemiany na etapy można uznać za dozwolony, w sensie zachowania wystarczającej dokładności opisu. Dla drugiego uproszczenia (pominięcie reakcji III) wyprowadzono ścisłe kryterium dopuszczalności. Równanie kinetyczne (29-6), które określa zmiany stężenia nitrylotrójsulfonianu w pełnej przemianie S-A, przyjmuje,



po podstawieniu zależności z tabeli 4, postać

$$(37) \quad \frac{dc_{\text{NTS}}}{dt} = \frac{0.75k_2c_{\text{H}}c_{\text{SF}}c_{\text{HADS}}}{K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2/K_{\text{HS}}} - k_3c_{\text{H}}c_{\text{NTS}}$$

Nitrylotrójsulfonian zanika, jeżeli spełniony jest warunek

$$(38) \quad \frac{0.75k_2c_{\text{SF}}c_{\text{HADS}}}{k_3c_{\text{NTS}}(K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2/K_{\text{HS}})} < 1$$

Zamieniając nierówność (38) na równanie i podstawiając w nim taki zbiór wartości  $[c_{\text{SF}}(t), c_{\text{HADS}}(t), c_{\text{H}}(t)]$ , że wyraz  $c_{\text{SF}}c_{\text{HADS}}/(K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2/K_{\text{HS}})$  ma wartość maksymalną w danym przebiegu przemiany, można oszacować z nadmiarem największą możliwą w tym przebiegu wartość  $c_{\text{NTS}}$ . Badając pomijalność reakcji III w etapie U przemiany, należy użyć początkowych wartości zmiennych:

$$(39) \quad (c_{\text{NTS}})_{\text{max}} = \frac{0.75k_2(c_{\text{SF}}^0)_U(c_{\text{HADS}}^0)_U}{k_3[K_{\text{KS}} + (c_{\text{H}}^0)_U + (c_{\text{H}}^0)_U^2/K_{\text{HS}}]}$$

Przyjęto, że reakcja III może być pominięta, jeżeli spełniony jest warunek

$$(39a) \quad Kr = (c_{\text{NTS}})_{\text{max}}/(c_{\text{HADS}}^0)_U < 0.01$$

W rzeczywistości maksymalne stężenie  $C_{\text{NTS}}$ , które pojawiłoby się w obliczeniach przy uwzględnieniu reakcji III może być znacznie mniejsze od wartości oszacowanej w równaniu (39). Wynika to ze skończonej szybkości wzrostu wartości  $c_{\text{NTS}}$  (od zera w chwili  $t=0$ ) przy równoczesnym monotonicznym spadku wartości wyrażenia  $c_{\text{SF}}c_{\text{HADS}}/(K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2/K_{\text{HS}})$ .

## 1.6. CYFROWA SYMULACJA PRZEBIEGÓW UPROSZCZONEJ PRZEMIANY S - A

Zasadniczym celem symulacji było określenie warunków, w których przebieg przemiany S-A jest zgodny z przyjętym a priori uproszczonym przebiegiem trój etapowym. Zgodnie z założeniami podziału przemiany azotyn powinien praktycznie całkowicie przereagować w etapie R. Ponieważ azotyn jest niezbędnym reagentem w etapie D, to wyodrębnienie tego etapu z przemiany jest oczywistą konsekwencją wyodrębnienia etapu R. Dlatego też możliwe było przeniesienie symulacji przebiegów etapu D z niniejszego podrozdziału do rozdziału 2, który poświęcony jest doświadczalnemu badaniu desorpcji gazu z reakcją chemiczną.

Przebiegi etapów R i U przemiany symulowano rozwiązując układy równań (32) i (33) z warunkami początkowymi dobranymi według równań (36). Ponieważ obydwa układy mogą być sztywne, zastosowano półjawny algorytm Rungego - Kuty opracowany przez Michelsena (dodatek B). Rezultaty wykonanych obliczeń przedstawiono w postaci wykresów porównujących przebiegi obydwu etapów przemiany w różnych warunkach. Dla ułatwienia porównań użyto bezwymiarowych stężeń reagentów:

$$\begin{array}{ll}
 (40-1) \quad \text{etap R} & \zeta_{AF} = c_{AF}/c_{AF}^{\circ} \qquad \zeta_{SF} = c_{SF}/c_{SF}^{\circ} \\
 & \zeta_{HF} = c_{HF}/c_{HF}^{\circ} \qquad \zeta_{HADS} = c_{HADS}/c_{AF}^{\circ} \\
 (40-2) \quad \text{etap U} & \zeta_{SF} = c_{SF}/c_{SF}^{\circ} \qquad \zeta_{HADS} = c_{HADS}/c_{HADS}^{\circ} \\
 & \zeta_{HAMS} = (c_{HAMS} - c_{HAMS}^{\circ})/c_{SAF}^{\circ} \qquad \zeta_{NH} = (c_{NH} - c_{NH}^{\circ})/c_{SAF}^{\circ} \\
 & \zeta_{HAME} = (c_{HAME} - c_{HAME}^{\circ})/c_{SAF}^{\circ} \qquad \zeta_{HF} = (c_{HF} - c_{HF}^{\circ})/c_{SAF}^{\circ} \\
 & \zeta_{SAF} = (c_{SAF} - c_{SAF}^{\circ})/c_{SAF}^{\circ} \qquad \zeta_{IDS} = (c_{IDS} - c_{IDS}^{\circ})/c_{SAF}^{\circ} \\
 & \zeta_{KSAF} = (c_{KSAF} - c_{KSAF}^{\circ})/c_{SAF}^{\circ}
 \end{array}$$

gdzie  $c_{SAF}^{\circ} = \min[c_{SF}^{\circ}, c_{HADS}^{\circ}]$  - stężenie odpowiadające maksymalnej możliwej do otrzymania ilości kwasu sulfaminowego.

Wnioski wynikające z przeprowadzonych porównań omówiono w podrozdziale 1.8. .

Tabele 7 i 8 przedstawiają dane wyjściowe do wykonanych symulacji. Obliczenia przeprowadzono przy ustalonej wartości siły jonowej, dla uproszczenia i przyspieszenia programów. Pominięto również dysocjację wody, opuszczając człon  $K_W/c_H$  w równaniach (32-5) i (33-2).

Podczas symulacji przeprowadzana była weryfikacja uproszczeń przemiany S-A. (paragraf 1.5.3.). W tabeli 8 podano wartości  $K_r$  obliczone według równań (39) i (39a). Krzyżykami oznaczono przypadki, w których przyjęte kryterium pomijalności reakcji III nie było spełnione, przy czym jeden krzyżyk oznacza błąd mniejszy od 6% ( $0.01 < K_r < 0.06$ ), a dwa krzyżyki błąd większy od 10% ( $K_r > 0.1$ ). W tabeli 9 przedstawiono wyniki kontroli dopuszczalności podziału przemiany. Gwiazdkami oznaczono te obliczenia, w których podczas trwania etapu R więcej niż 1% powstałego HADS przereagował do innych substancji (oszacowanie z nadmiarem). Jeżeli wśród tych substancji znalazło się więcej niż 1% związków, które mogą reagować z azotynem (HAMS, HAM, SA), to obliczenie oznaczono dwiema gwiazdkami (oszacowanie z niedomiarem, na podstawie odpowiedniego przebiegu etapu U).

Tabela 7. Dane wyjściowe do symulacji przebiegów etapu R uproszczonej przemiany S-A.

	nr obl.	T K	I mol/l	c <sup>o</sup> , mol/dm <sup>3</sup>				pH
				AF	SF	HF	inne	
	1-R	303	0.08	0.01	0.03	0.04	0	var
	2-R	333	0.08	0.01	0.03	0.04	0	var
**	3-R	303	0.08	0.01	0.03	0.038	0	var
**	4-R	333	0.08	0.01	0.03	0.038	0	var
	5-R	303	0.08	0.01	0.03	0.05	0	var
	6-R	303	0.08	0.01	0.03	-	0	4.00
	7-R	303	0.20	0.01	0.07	0.08	0	var
	8-R	303	0.35	0.01	0.12	0.13	0	var
*	9-R	333	0.35	0.01	0.12	0.13	0	var
**	10-R	333	0.35	0.01	0.12	0.11	0	var
	11-R	333	0.08	0.01	0.03	0.05	0	var
*	12-R	303	0.35	0.01	0.12	0.11	0	var
**	13-R	303	0.08	0.01	0.03	-	0	6.00
**	14-R	303	0.08	0.01	0.03	-	0	5.00
*	15-R	333	0.35	0.001	0.102	-	0	4.00
	16-R	303	0.20	0.01	0.07	-	0	4.00
	17-R	303	0.35	0.001	0.102	-	0	4.00
	18-R	303	0.35	0.01	0.12	-	0	4.00
*	19-R	303	0.35	0.01	0.12	-	0	5.00

Znaczenie gwiazdek objaśniono w tekście.

tabela 8. Dane wyjściowe do symulacji przebiegów etapu U uproszczonej przemiany S-A.

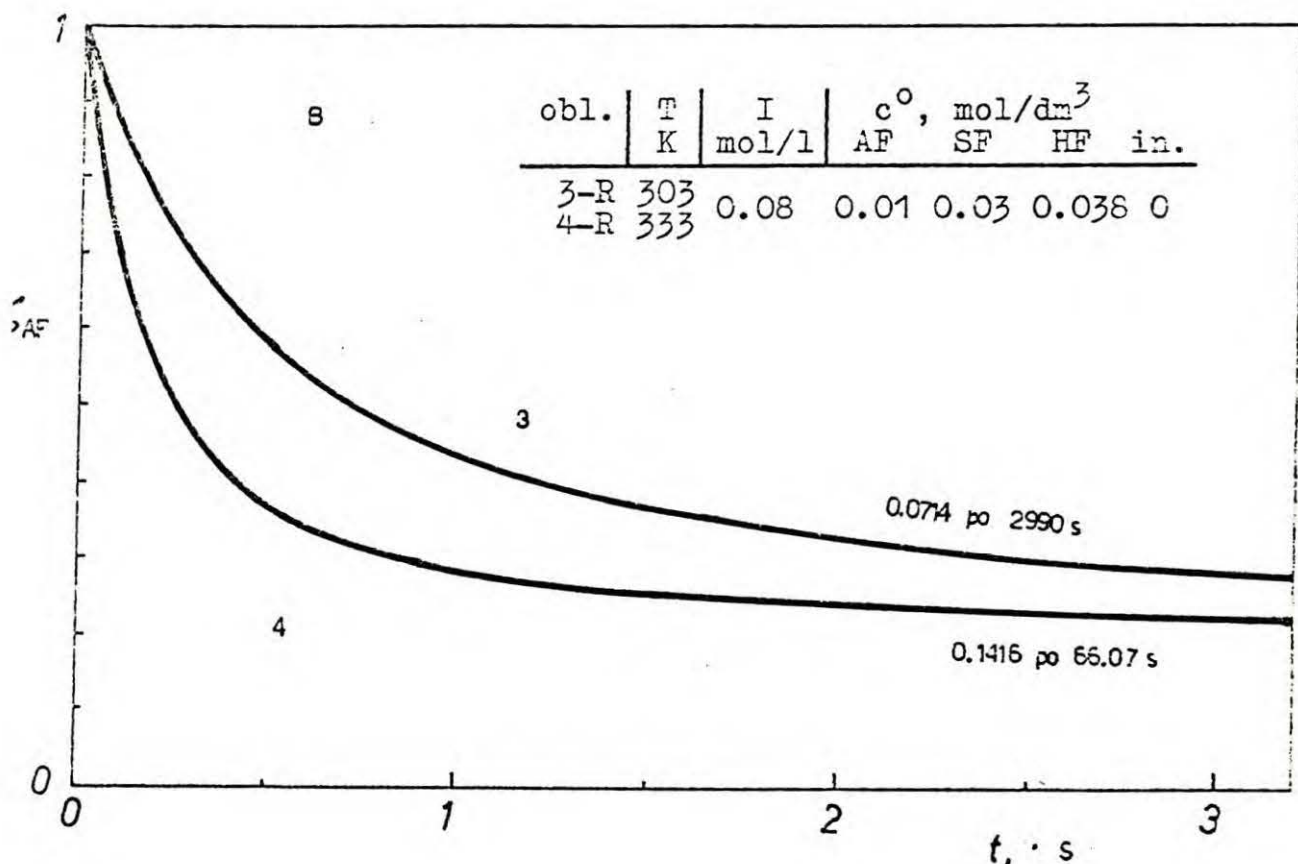
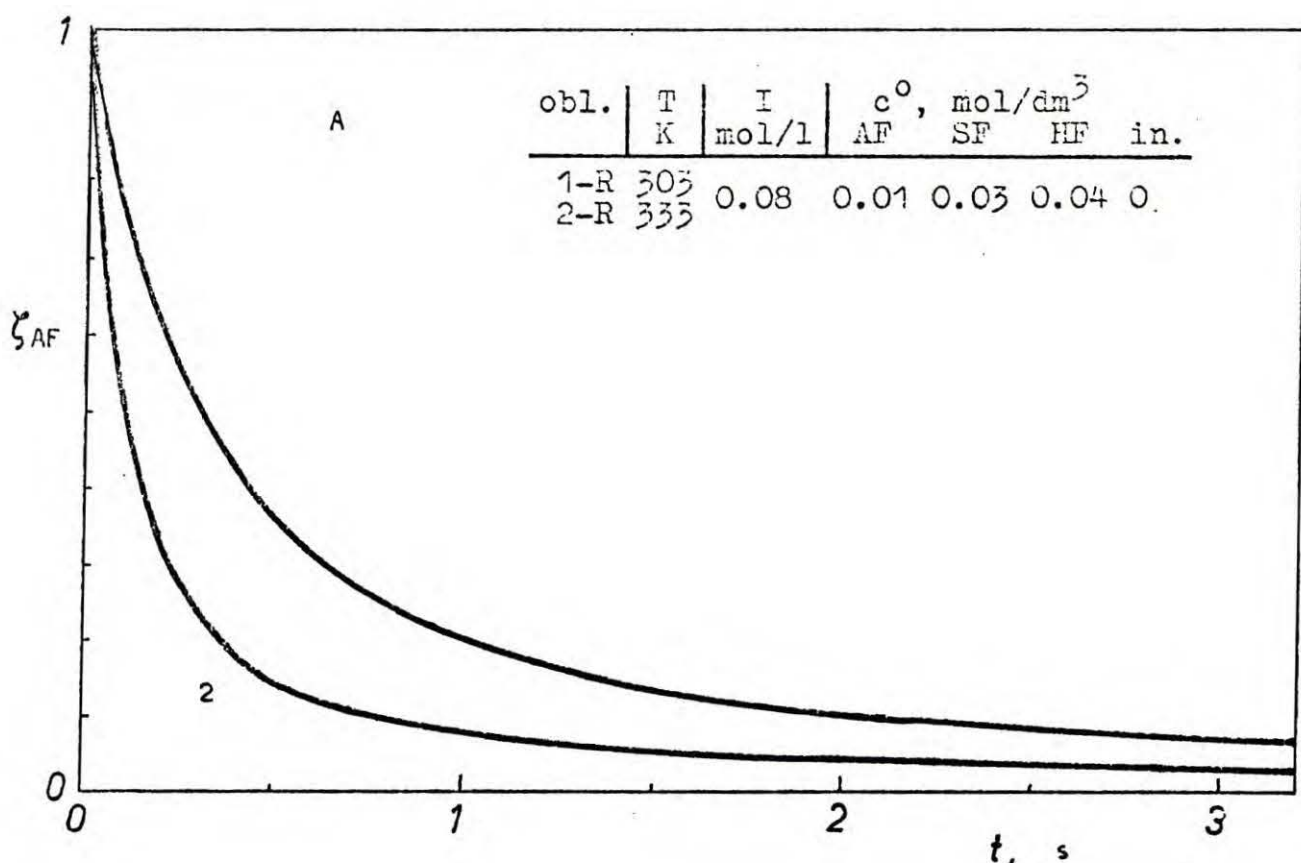
nr obl.	T K	I mol/l	c <sup>0</sup> , mol/dm <sup>3</sup>				pH	Kr*10 <sup>2</sup> równ.39a
			HADS	SF	HF	inne		
1-U	303	0.04	0.01	0.01	0.01	0	var	0.18
2-U	333	0.04	0.01	0.01	0.01	0	var	0.17
3-U	303	0.04	0.01	0.01	0.008	0	var	+ 4.85
4-U	333	0.04	0.01	0.01	0.008	0	var	+ 3.71
5-U	303	0.04	0.01	0.01	0.02	0	var	<0.01
6-U	303	0.04	0.01	0.01	-	0	4.00	0.08
7-U	303	0.08	0.01	0.05	0.05	0	var	0.81
8-U	303	0.13	0.01	0.10	0.10	0	var	+ 1.78
9-U	333	0.13	0.01	0.10	0.10	0	var	+ 2.11
10-U	333	0.13	0.01	0.10	0.08	0	var	++ 58.8
11-U	333	0.04	0.01	0.01	0.02	0	var	<0.01
12-U	303	0.13	0.01	0.10	0.08	0	var	++ 76.8
13-U	303	0.04	0.01	0.01	-	0	6.00	+ 5.90
14-U	303	0.04	0.01	0.01	-	0	5.00	0.76
15-U	333	0.13	0.001	0.10	-	0	4.00	0.94
16-U	303	0.08	0.01	0.05	-	0	4.00	0.45
17-U	303	0.13	0.001	0.10	-	0	4.00	+ 1.23
18-U	303	0.13	0.01	0.10	-	0	4.00	+ 1.23
19-U	303	0.13	0.01	0.10	-	0	5.00	++ 12.0

tabela 9. Weryfikacja podziału przemiany S-A na etapy.

R			nr obl.	U			
konwer- sja A %	czas s	pozorny zanik HADS %		czas min	konwersja, %		
				HADS	HAMS	HAMF	SAF
99.06	26.38	0.038	1	1.2	0.10	0.05	
98.59	6.76	0.218	2	0.4	0.74	0.50	
92.86	2990.	3.780	3***	50.0	3.00	2.00	
85.84	66.07	1.931	4***	1.2	2.10	1.44	
99.08	0.24	0.001	5	0.01	0.007	0.01	<0.01
99.19	77.55	0.098	6	1.2	0.11	0.06	
99.21	40.99	0.161	7	1.2	0.30	0.05	
99.20	40.63	0.285	8	1.2	0.54	0.05	
99.19	17.82	2.040	9*	0.4	2.87	0.48	
88.90	674.2	49.386	10***	10.8	48.64	8.58	0.24
99.46	0.08	0.005	11	0.01	0.081	0.08	
69.82	1267.	4.193	12*	21.0	7.00	0.70	
43.76	6510.	3.046	13***	110.0	7.00	4.00	0.01
99.41	4229.	5.171	14***	75.0	5.50	3.00	
99.28	12.00	-	15*	0.4	2.87	0.16	
99.52	70.00	-	16	1.2	0.30	0.05	
99.05	50.00	-	17	1.2	0.54	0.05	
99.38	53.90	0.333	18	1.2	0.54	0.05	
99.02	933.6	5.560	19*	18.0	7.00	1.00	

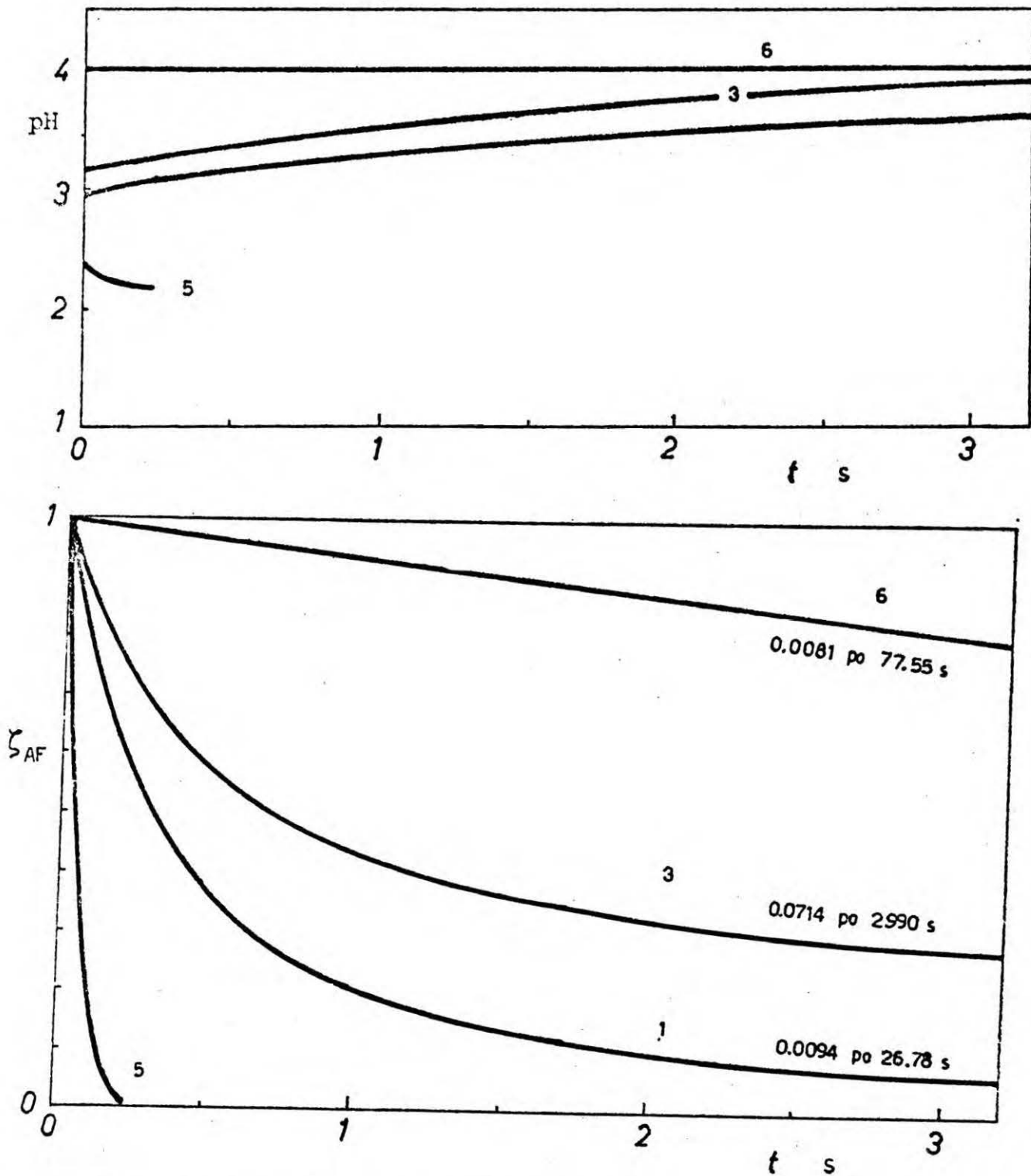
Znaczenie gwiazdek i krzyżyków objaśniono w tekście.

1.6.1. WYKRESY PRZEBIEGÓW ETAPU R. Przedstawiono zmiany stężenia  $\zeta_{AF}$  w czasie przebiegów etapu R. Stężenia pozostałych reagentów określone są przez proste zależności (32-3,4,5).



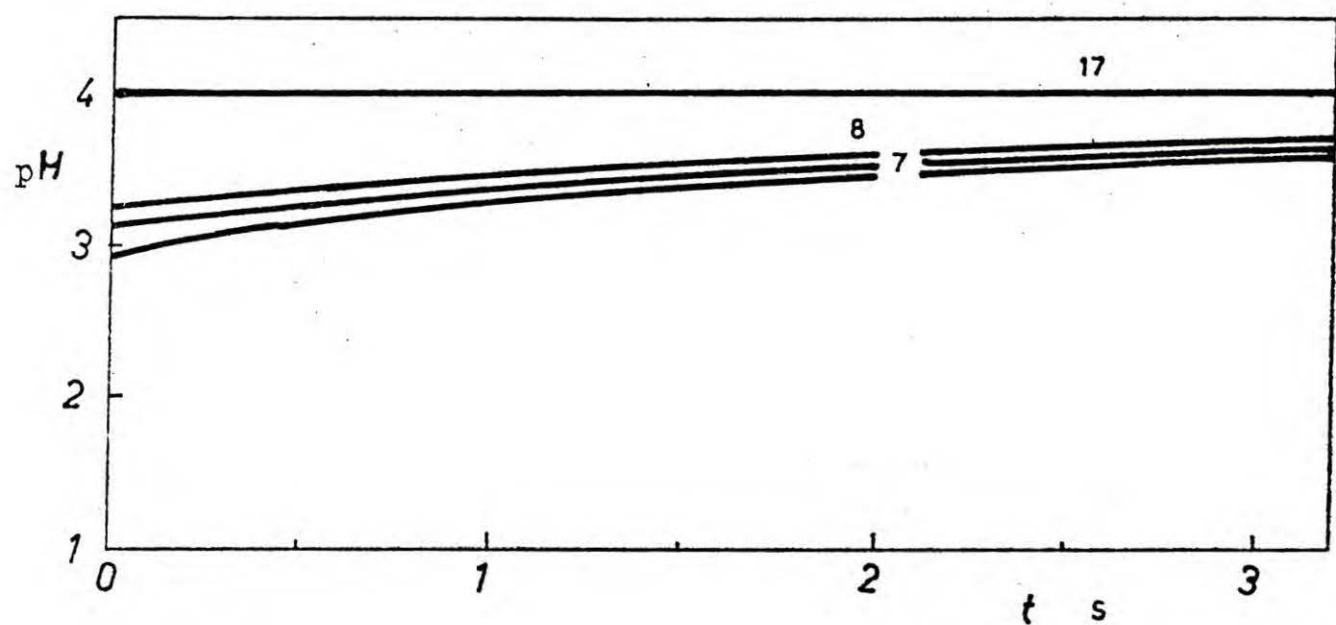
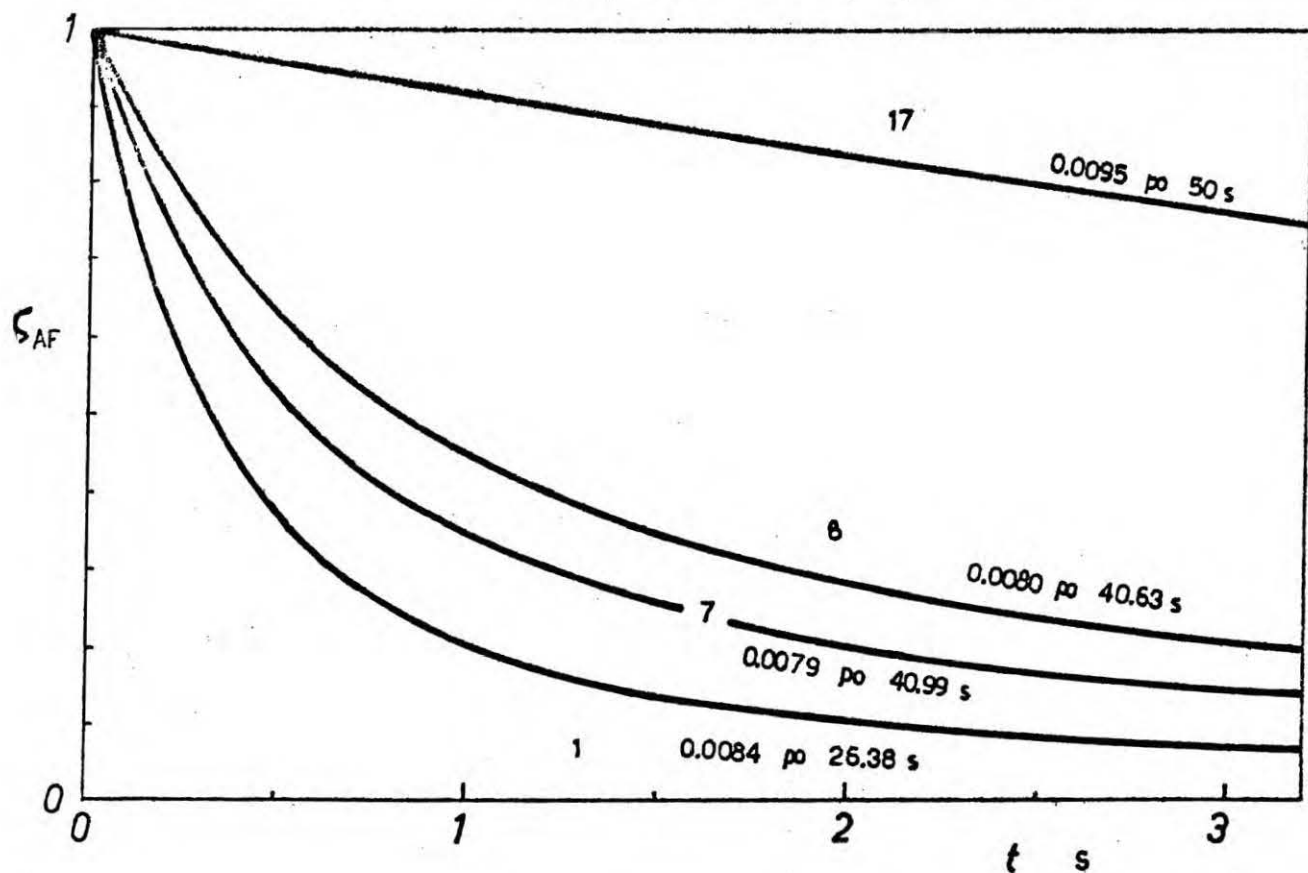
Rys. 3. Wpływ temperatury na szybkość zaniku azotynu w etapie R.

obl.	T K	I mol/l	c <sup>0</sup> , mol/dm <sup>3</sup>			uwagi
			AF	SF	HF	
5-R					0.05	
1-R	303	0.08	0.01	0.03	0.04	0
3-R					0.038	0
6-R					-	pH=4



rys. 4. Wpływ pH oraz  $c_{HF}^0$  na szybkość zaniku azotynu w etapie R.

obl.	T K	I mol/l	$c^0$ , mol/dm <sup>3</sup>			uwagi
			AF	SF	HF	
1-R	303	0.08		0.03	0.04	0 pH=4
7-R		0.2	0.01	0.07	0.08	
8-R		0.35		0.12	0.13	
17-R		0.35	0.001	0.102	-	

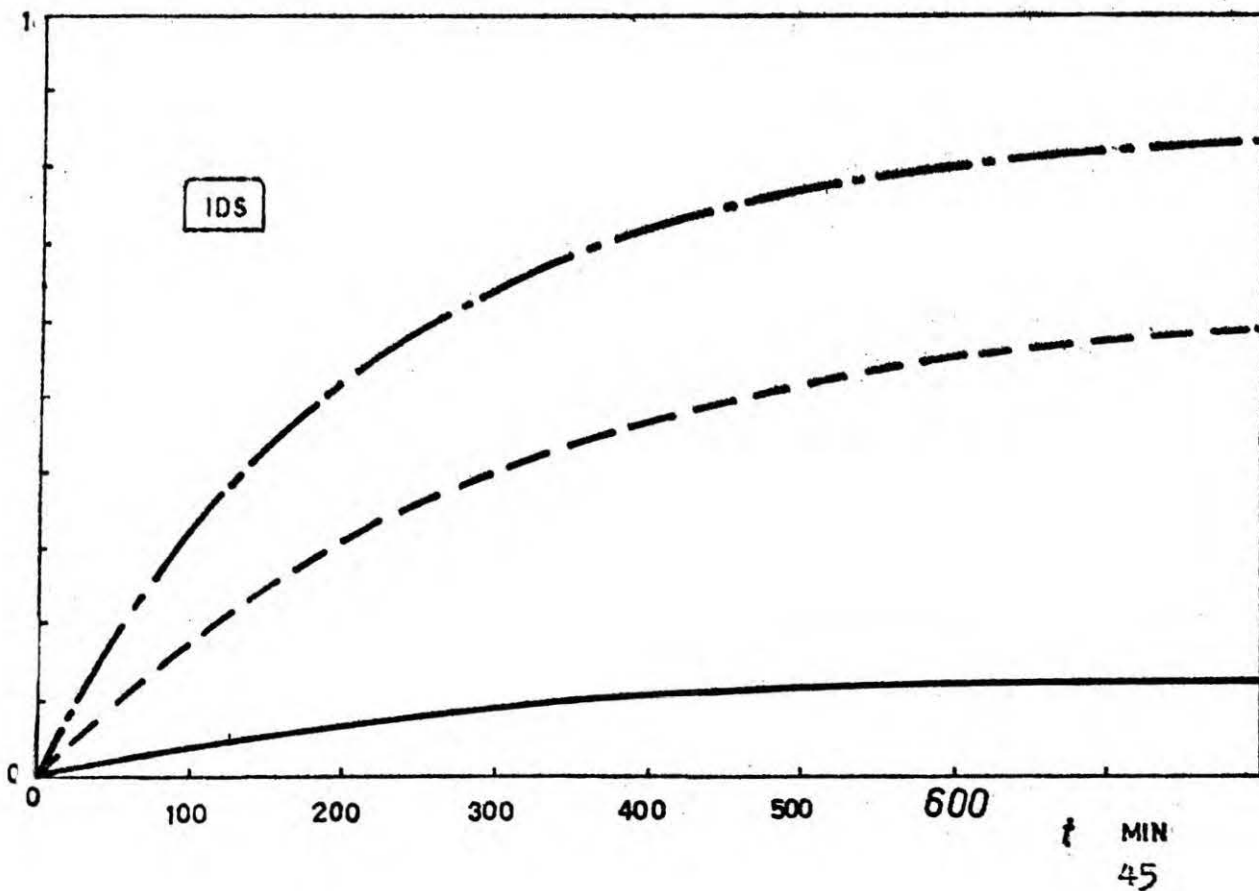
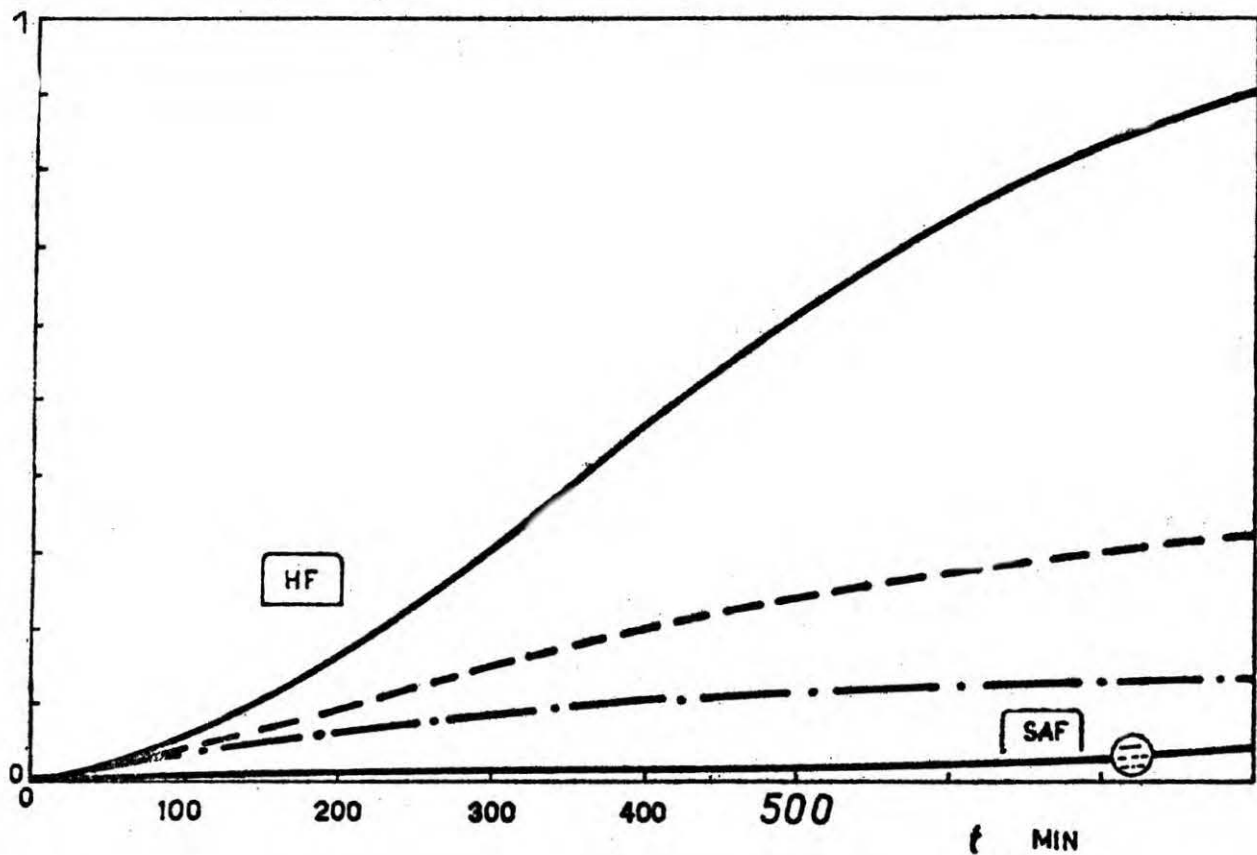


5. Wpływ nadmiaru siarczynu ( $c_{SF}^0 > 3c_{AF}^0$ ) i siły jonowej na szybkość zaniku azotynu w etapie R.

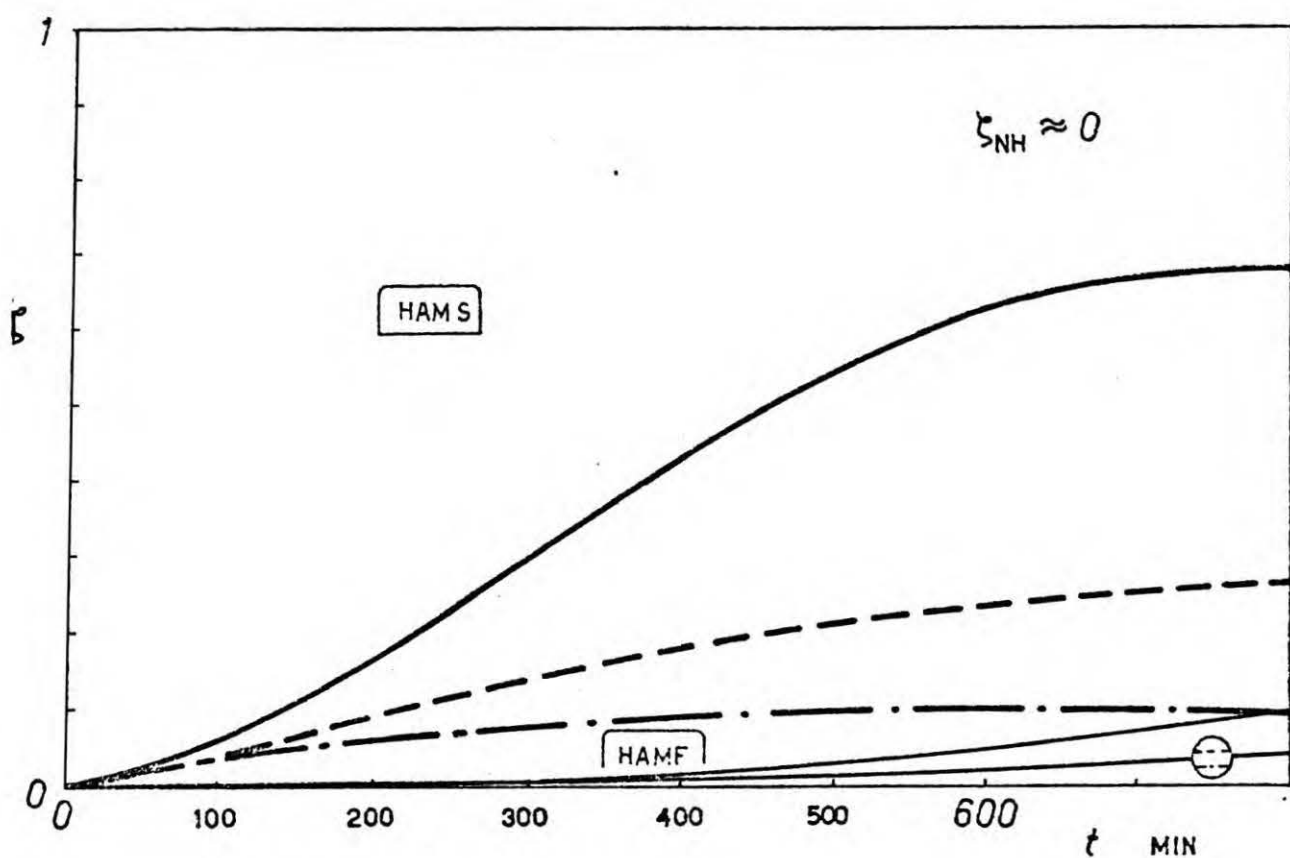
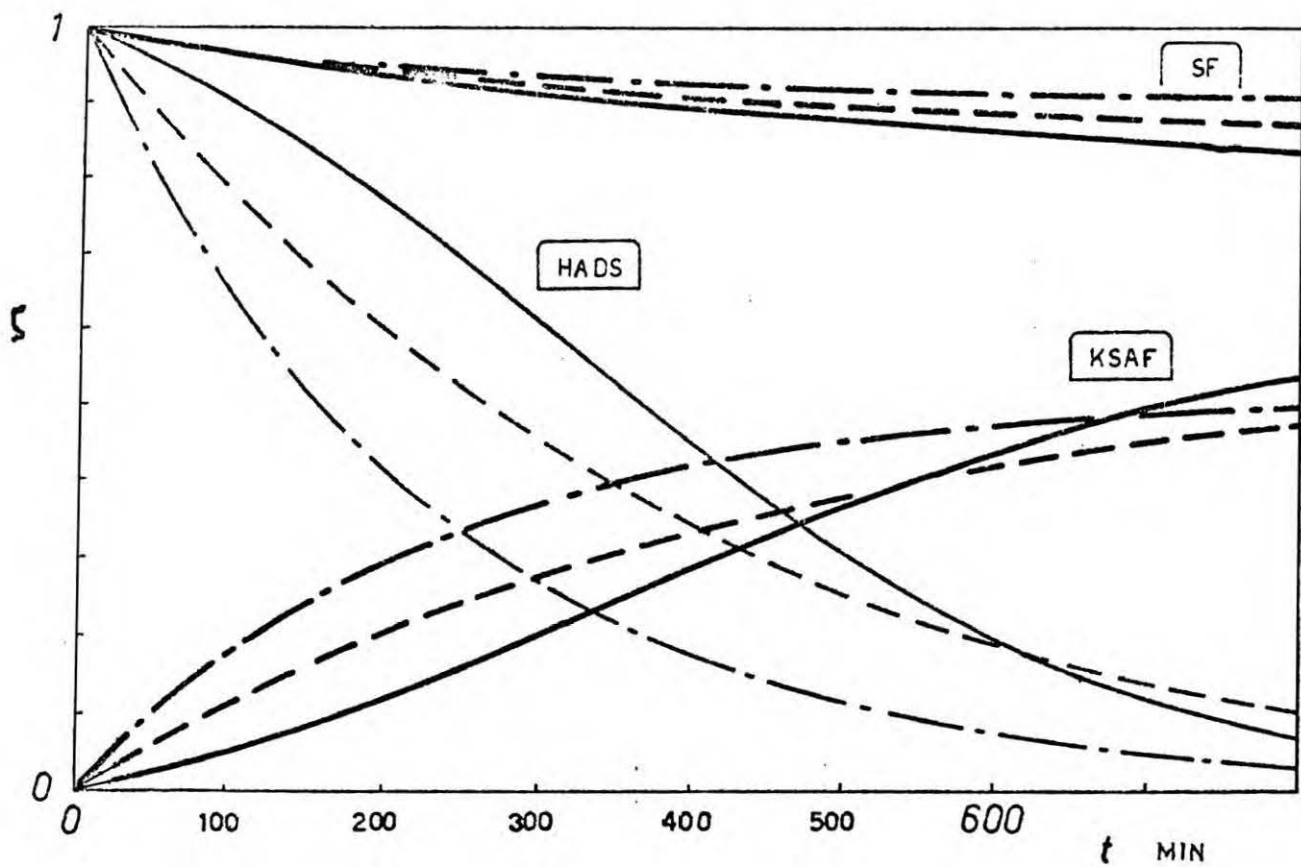
1.6.2. WYKRESY PRZEBIEGÓW ETAPU U.

(Rys. 6.)

	obl.	T K	I mol/l	$c^0$ , mol/dm <sup>3</sup>			in.
				SF	HADS	HF	
—	1-U		0.04	0.01		0.01	
- - -	7-U	303	0.08	0.05	0.01	0.05	0
- . -	8-U		0.13	0.1		0.1	



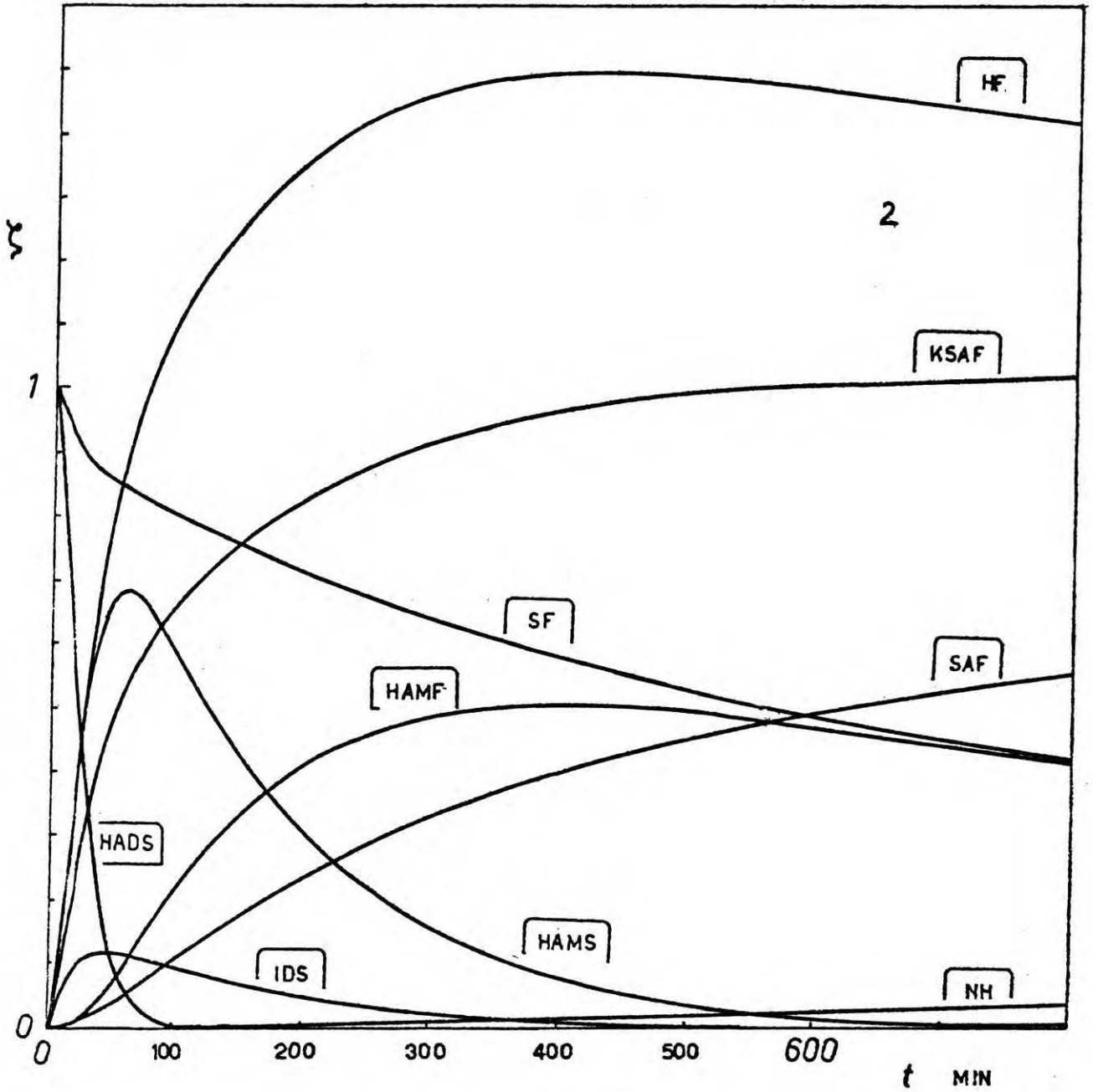


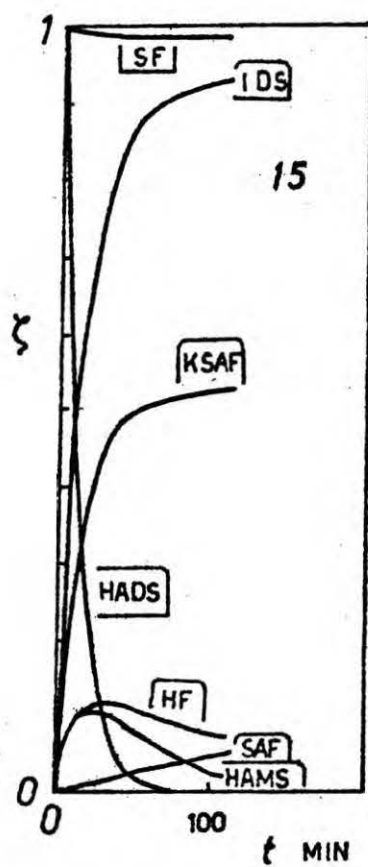
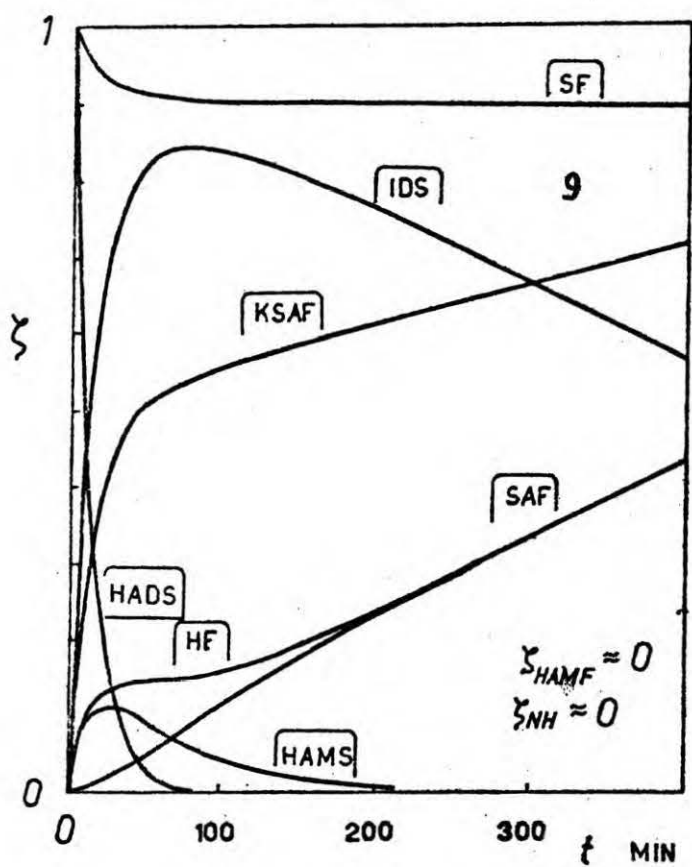


rys. 6. Wpływ nadmiaru siarczyny ( $c_{SF}^0 > c_{HADS}^0$ ) na przebieg etapu U.

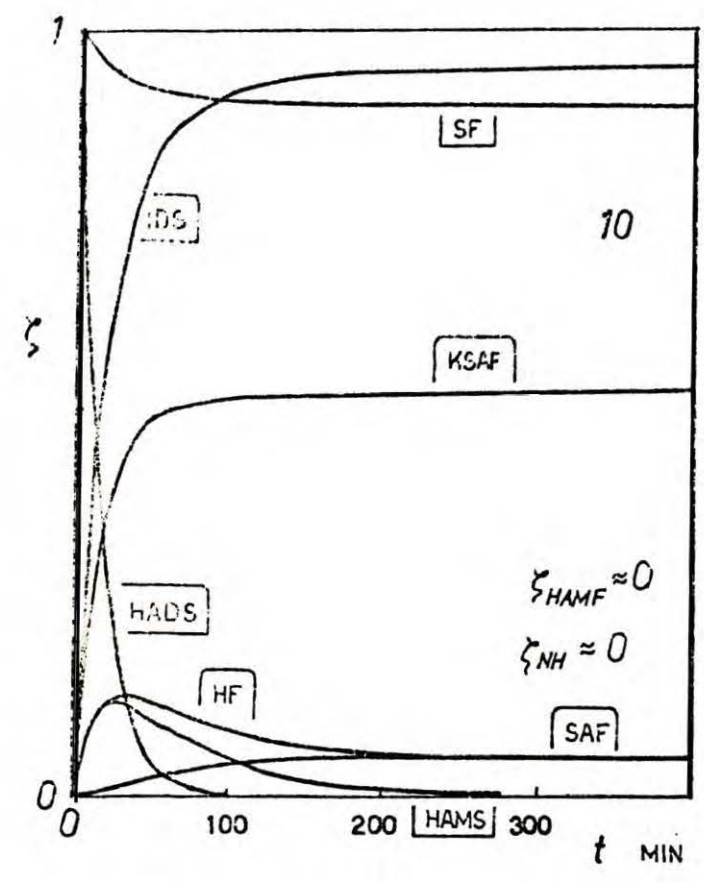
(Rys.7.)

obl.	T K	I mol/l	c <sup>o</sup> , mol/dm <sup>3</sup>			in.	uwagi
			SF	HADS	HF		
2-U		0.04	0.01	0.01	0.01		
9-U	333	0.13	0.10	0.01	0.10	0	
15-U		0.13	0.10	0.001	-		pH=4



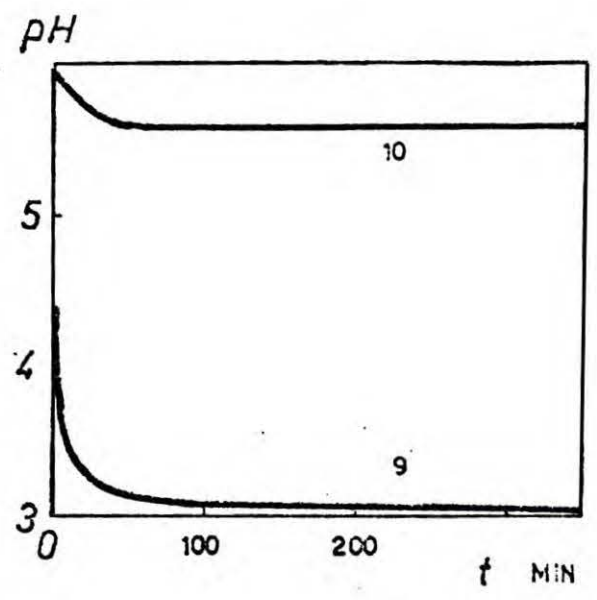
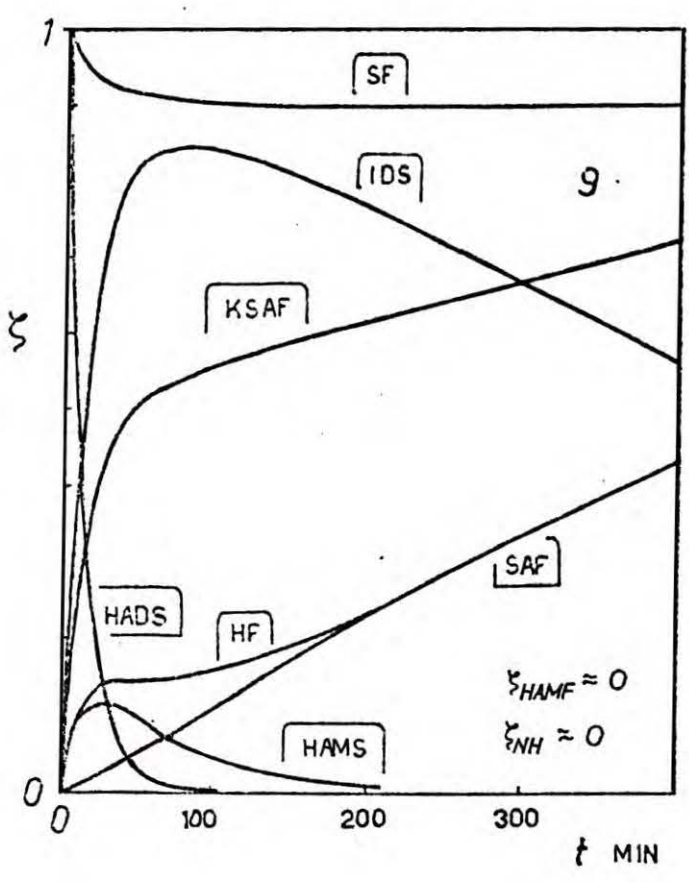


rys. 7. Wpływ nadmiaru siarczynu ( $c_{SF}^0 > c_{HADS}^0$ ) i siły jonowej na przebieg etapu U.



obl.	$c^0, \text{mol/dm}^3$			in.
	SF	HADS	HF	
10-U	0.10	0.01	0.08	0
9-U	0.10	0.01	0.10	

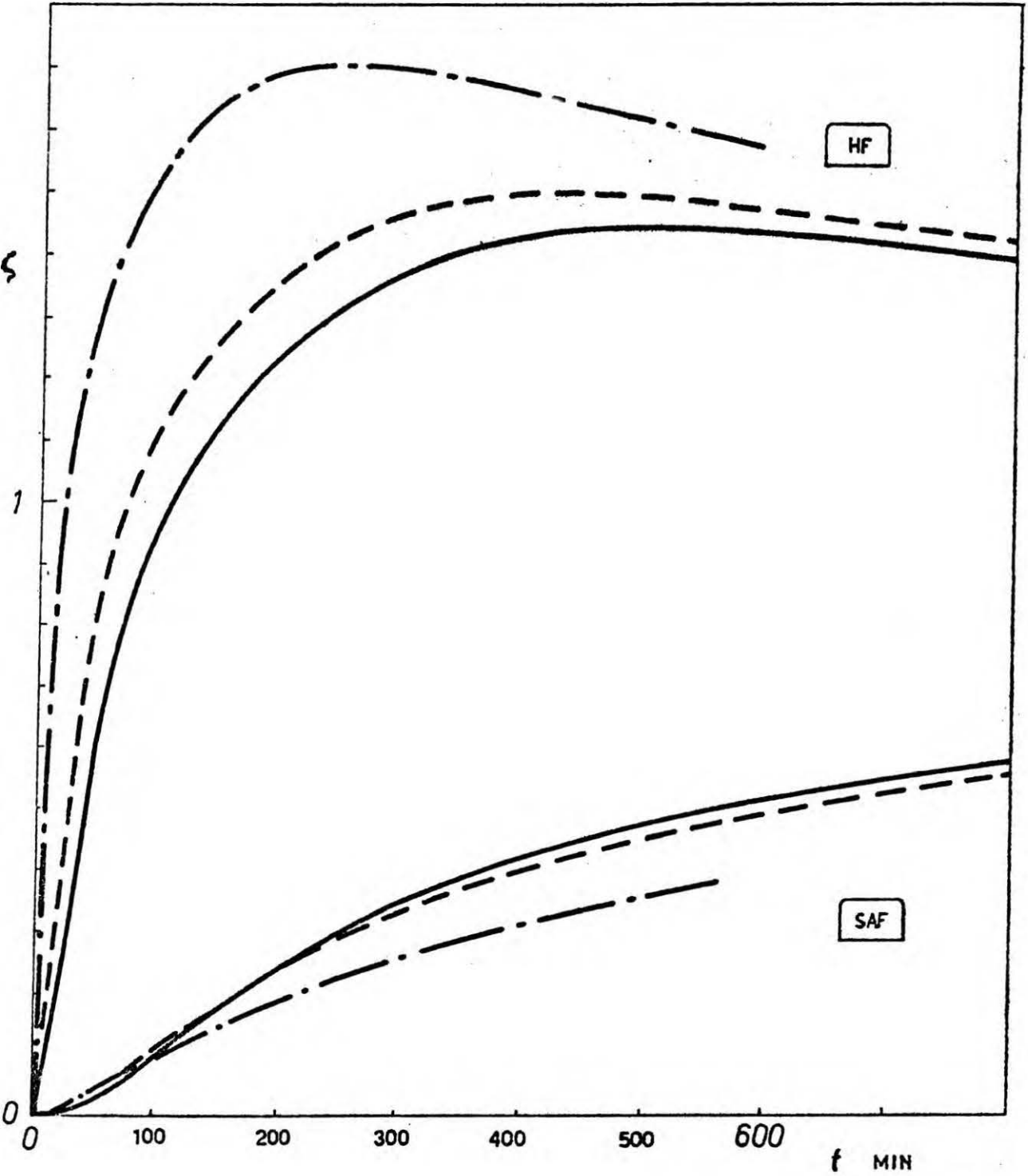
$I = 0.13 \text{ mol/dm}^3$   
 $T = 333 \text{ K}$

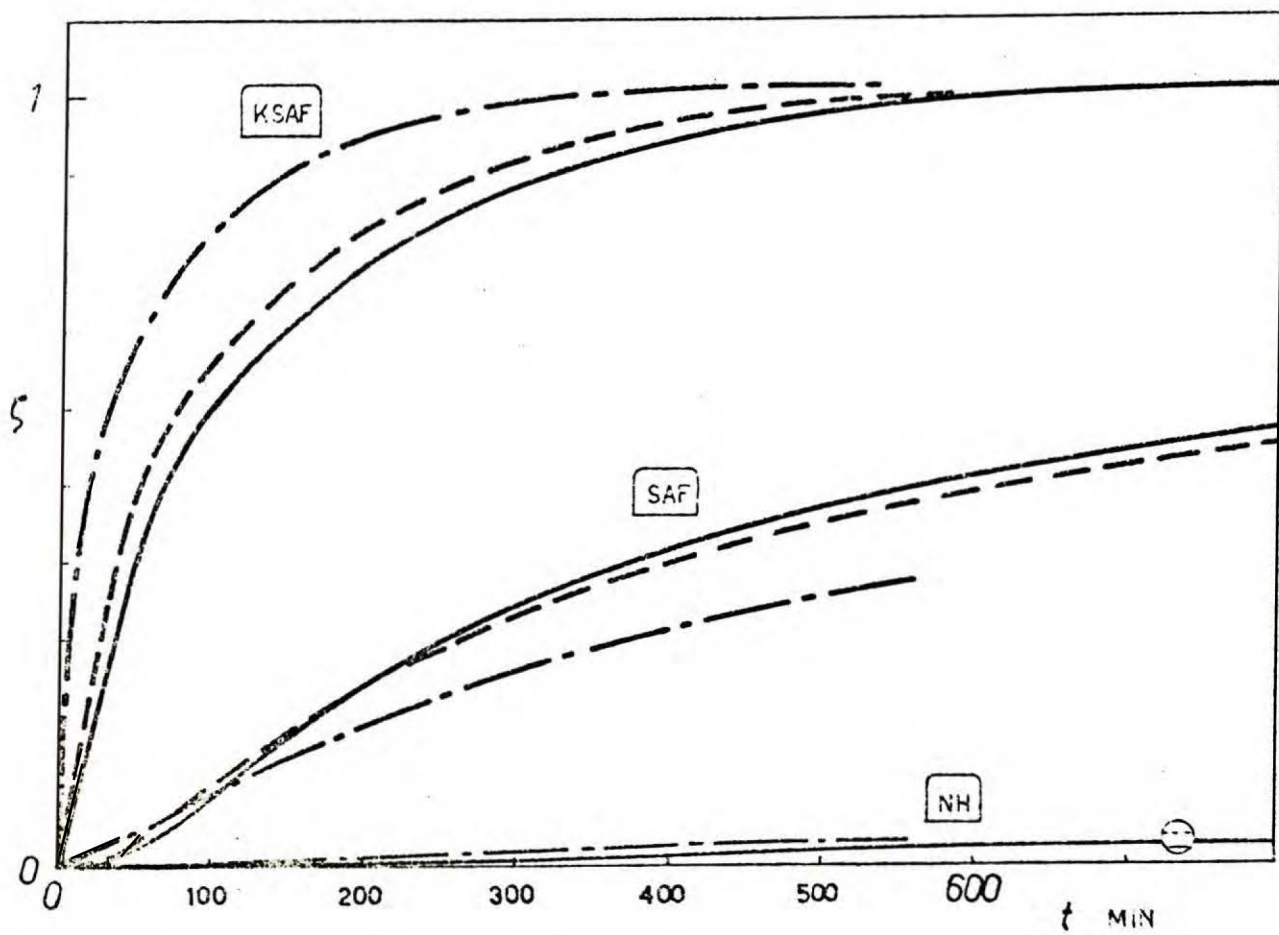
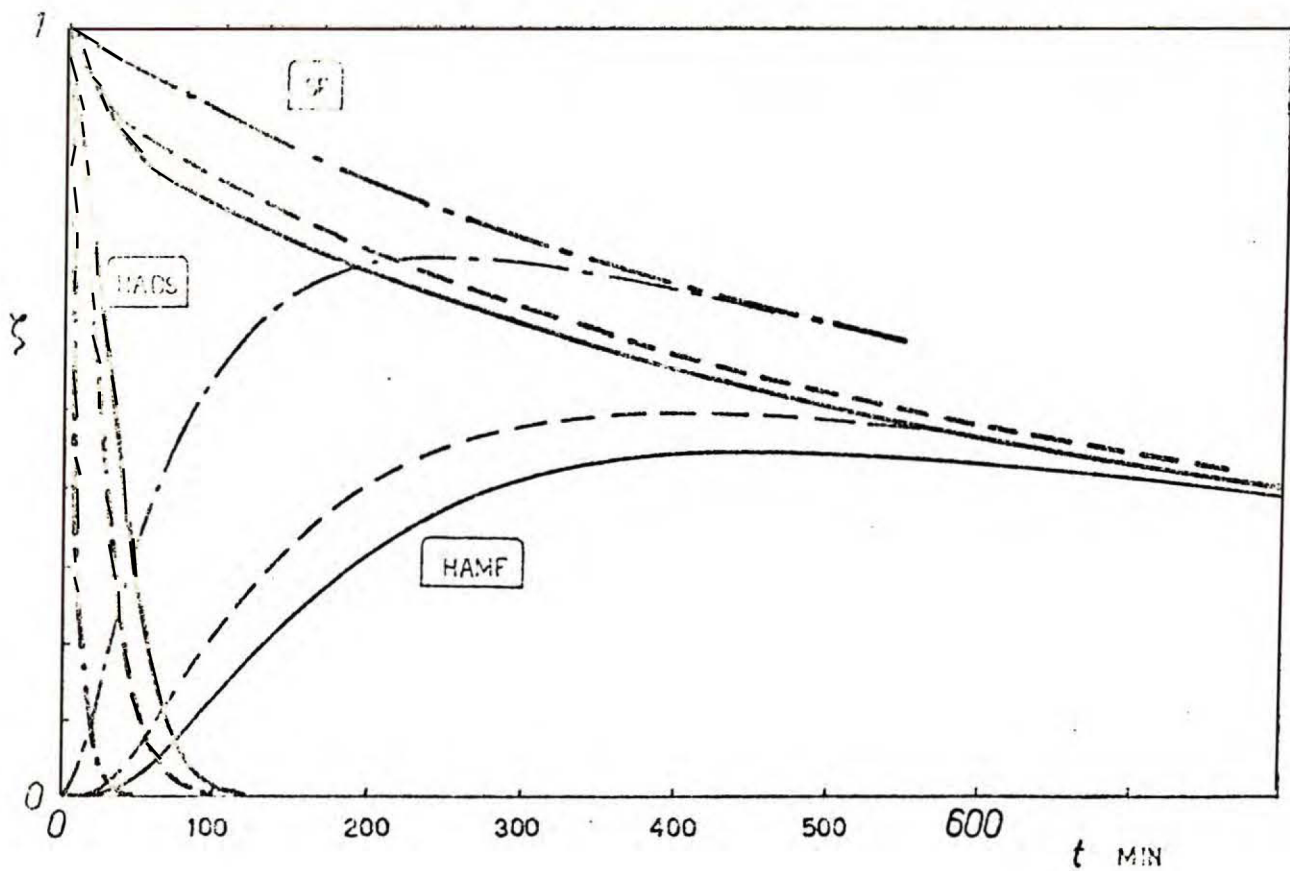


rys. 8. Wpływ początkowej wartości stężenia jonów wodorowych na przebieg etapu U.

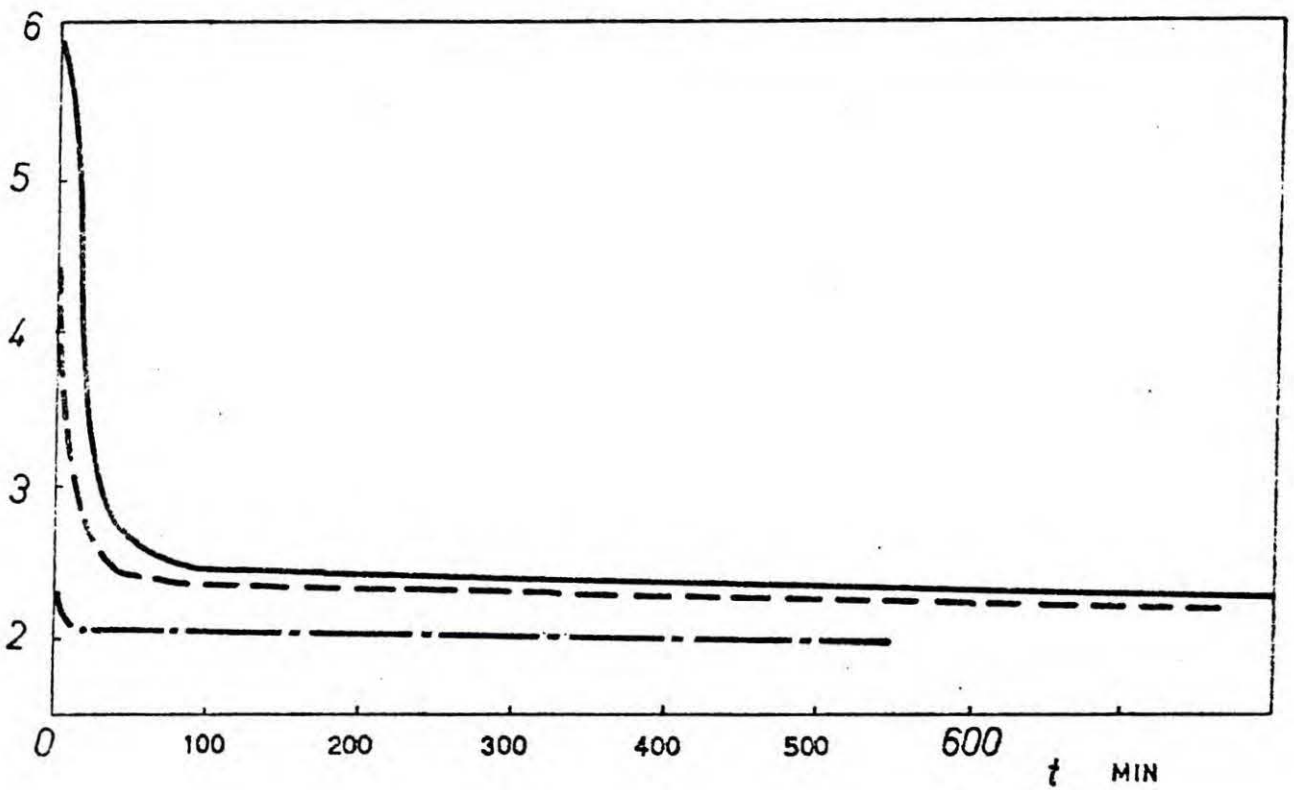
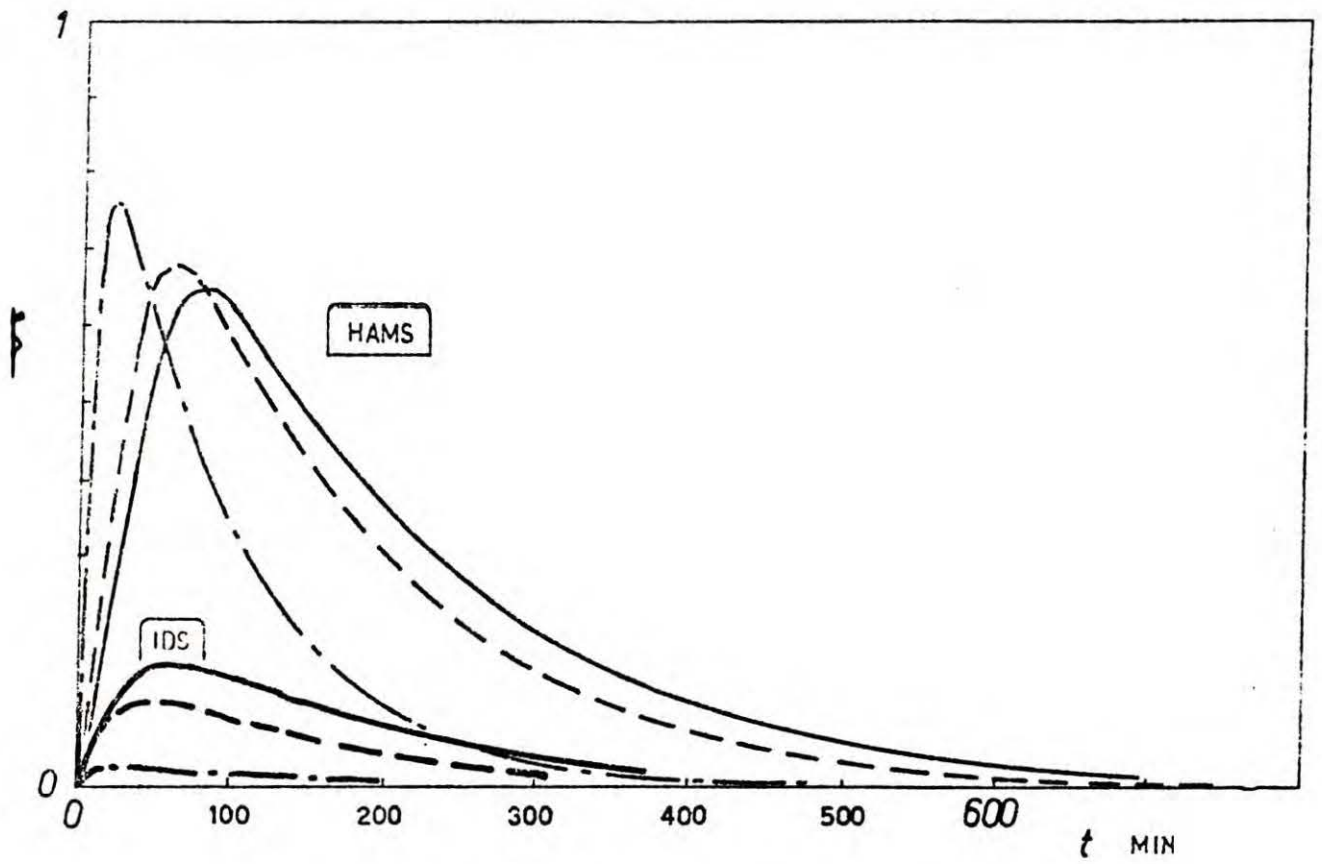
(Rys. 9.)

obl.	T K	I mol/l	c <sup>0</sup> , mol/dm <sup>3</sup>			in.
			SF	HADS	HF	
—	4-U				0.008	
- - -	2-U	333	0.04	0.01	0.01	0.010
- · -	11-U					0.020

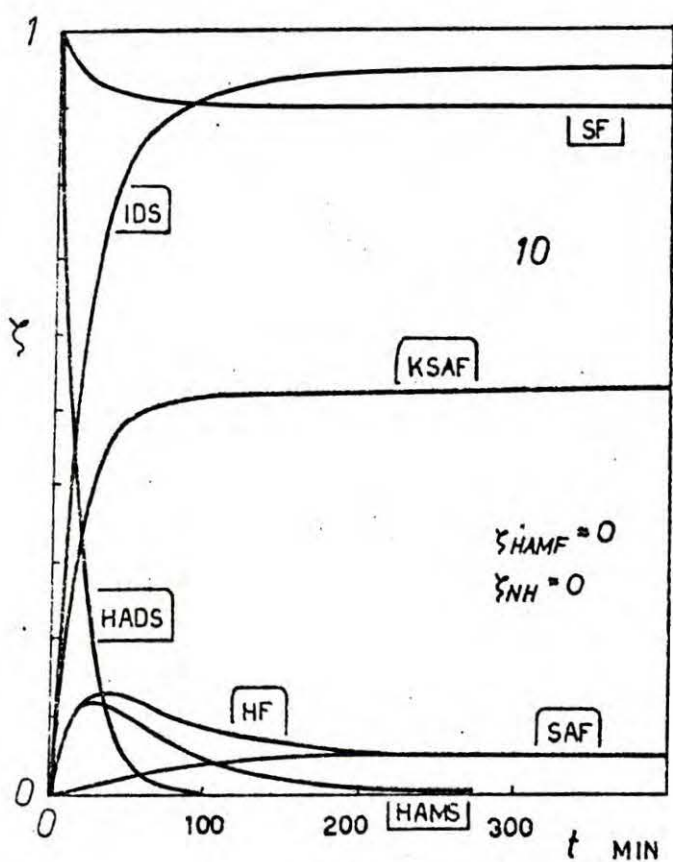
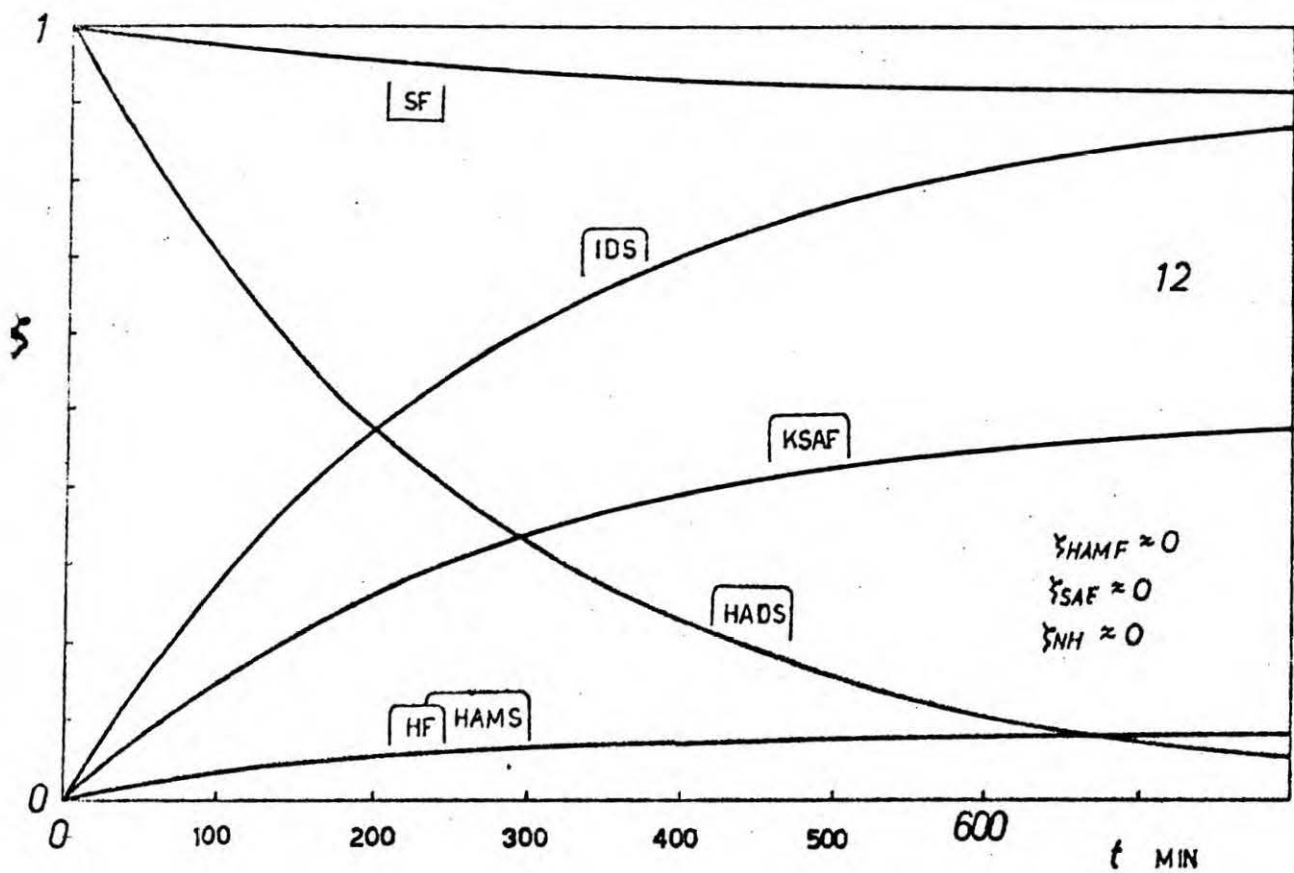




(Rys. 9.)



rys. 9. Wpływ początkowej wartości stężenia jonów wodorowych na przebieg etapu U.



obl.	T K	$c^0, \text{ mol/dm}^3$			
		SF	HADS	HF	in.
12-U	303	0.10	0.01	0.08	0
10-U	333	0.10	0.01	0.08	0

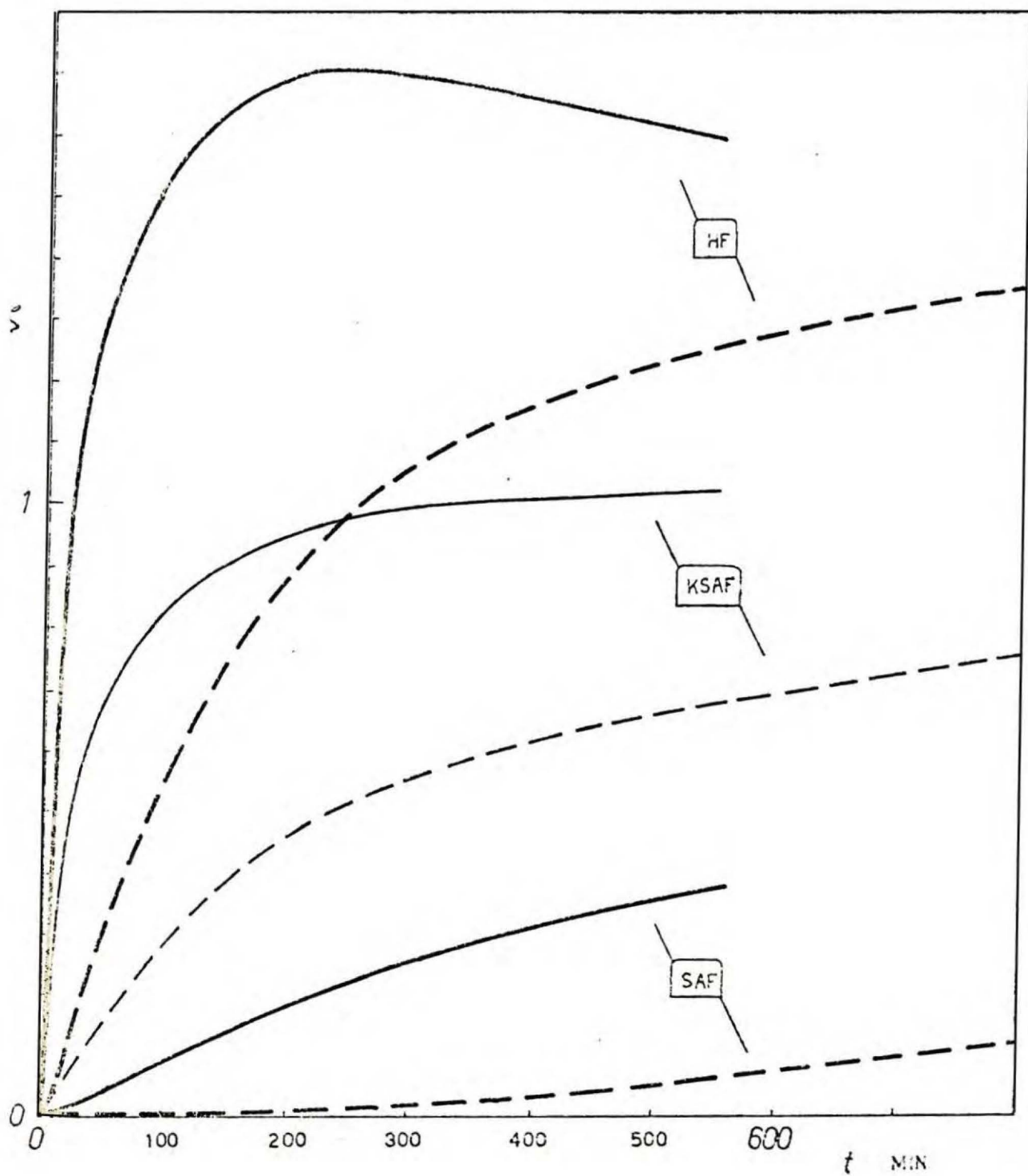
$I = 0.13 \text{ mol/dm}^3$

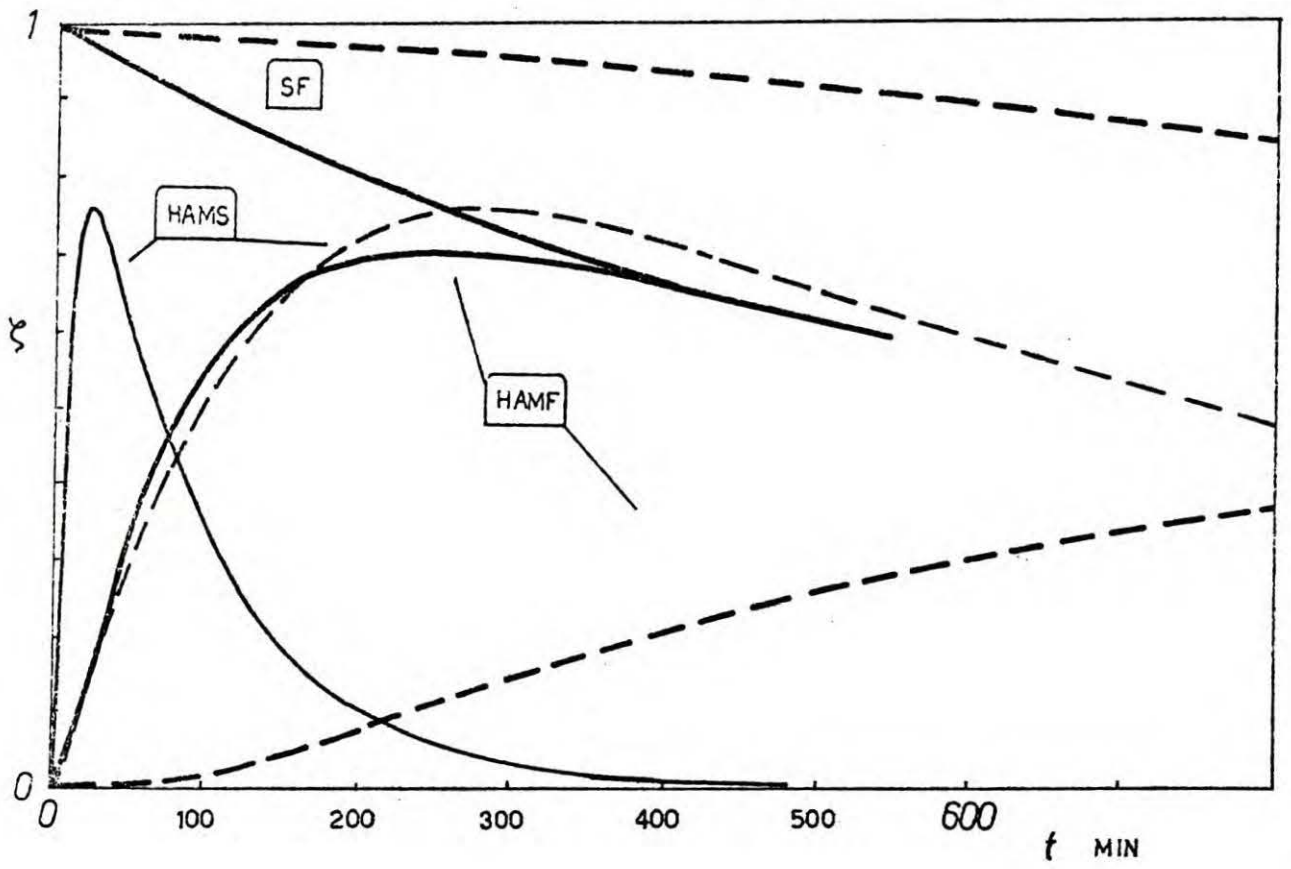
rys. 10. Wpływ temperatury na przebieg etapu U.



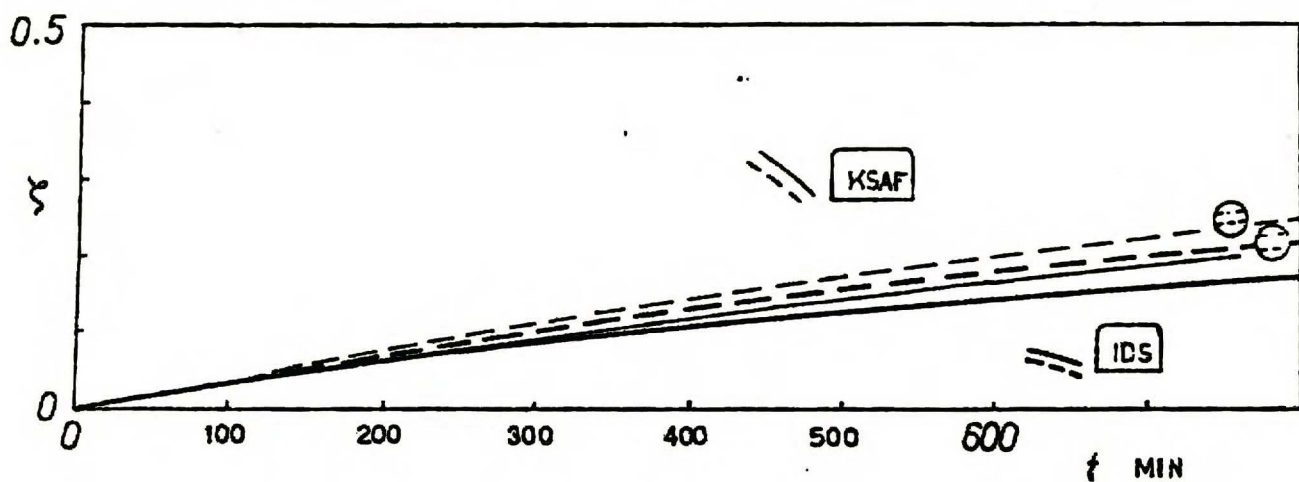
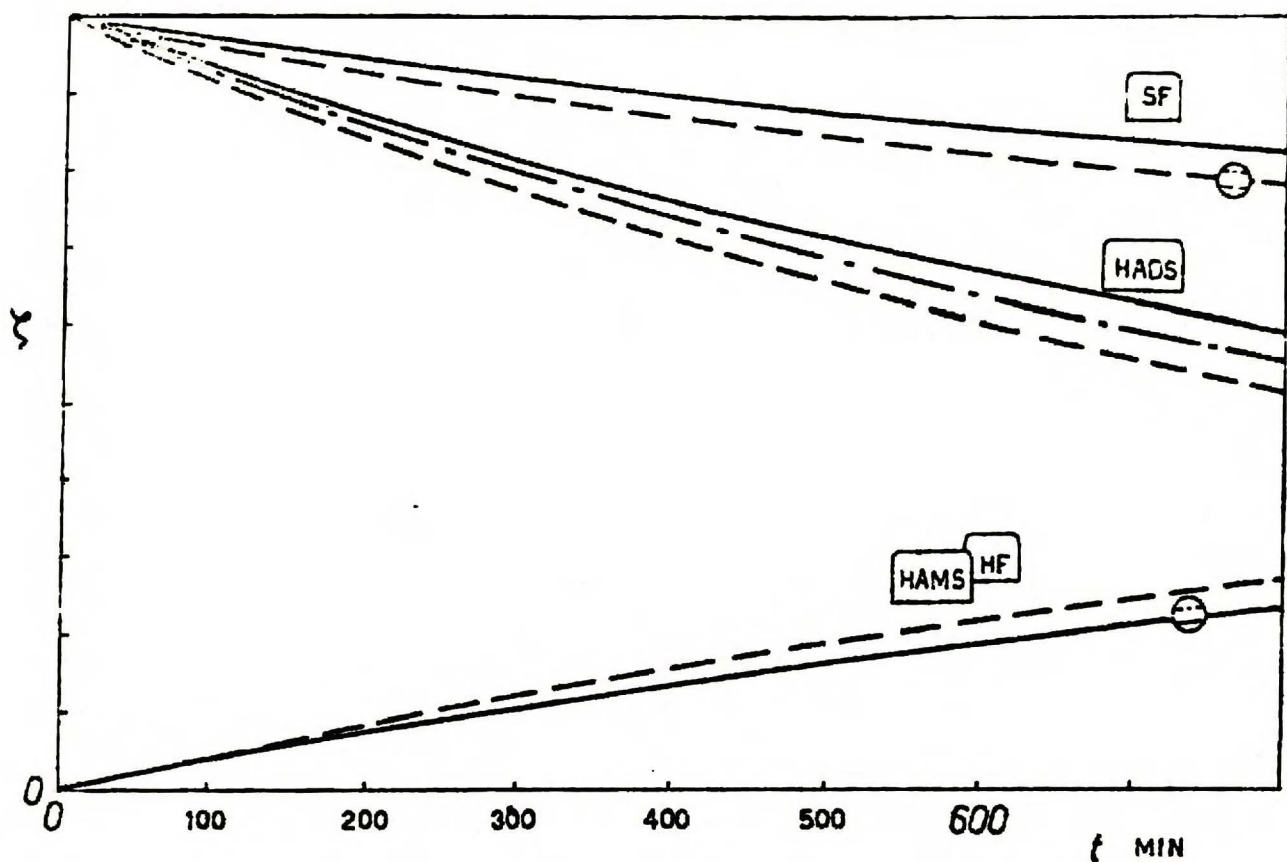
(Rys. 11.)

obl.	T K	I mol/l	c <sup>0</sup> , mol/dm <sup>3</sup>			in.
			SF	HADS	HF	
—	333	0.04	0.01	0.01	0.02	0
- - -	303	0.04	0.01	0.01	0.02	0





ry. 11. Wpływ temperatury na przebieg etapu U.



obl.	T	I	$c^0, \text{mol/dm}^3$			pH	
	K	mol/l	SF	HADS	in.		
—	13-U					6	
- - -	14-U	303	0.04	0.01	0.01	0	5
- . -	6-U						4

rys. 12. Wpływ pH środowiska (wartość stała w czasie) na przebieg etapu U.

## 1.7. UPROSZCZONA PRZEMIANA S - A W WARUNKACH SZCZEGÓLNYCH

1.7. KINETYKA ETAPU R (pH = const). Jeżeli założy się, że roztwór, w którym przebiega etap R przemiany, ma stałe pH (czyli że stężenie  $c_H = \text{const}$ ), to układ równań (32), opisujący kinetykę etapu, upraszcza się do postaci

$$(41-1) \quad dc_{AF}/dt = -k_N c_{AF} - k_S c_{SF} c_{AF}$$

$$(41-2) \quad c_{HADS} - c_{HADS}^0 = c_{AF}^0 - c_{AF}$$

$$(41-3) \quad c_{SF} - c_{SF}^0 = 2c_{AF} - 2c_{AF}^0$$

$$(41-4) \quad \begin{array}{l} t = 0 \\ \left[ \begin{array}{l} \text{warunek} \\ \text{początkowy} \end{array} \right] \end{array} \quad \begin{array}{l} c_{AF} = c_{AF}^0 \\ c_{SF} = c_{SF}^0 \end{array} \quad c_{HADS} = c_{HADS}^0$$

gdzie  $k_N = k_{1N} c_H^2 / (K_{HA} + c_H) = \text{const}$

$$k_S = \frac{k_{1S} c_H^2}{(K_{HA} + c_H)(K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS})} = \text{const}$$

Układ równań (41) można bez trudu rozwiązać analitycznie. Dla stężenia azotynu otrzymuje się równanie

$$(42) \quad c_{AF} = \frac{c_{AF}^0 (k_{NS} - 2k_S)}{k_{NS} \exp[c_{AF}^0 (k_{NS} - 2k_S)t] - 2k_S}$$

gdzie  $k_{NS} = (k_N + k_S c_{SF}^0) / c_{AF}^0$

Pozostałe stężenia oblicza się z zależności (41-2) i (41-3).

1.7.2. KINETYKA ETAPU U (pH = const, nadmiar siarczynu). Założenie stałej wartości pH roztworu, w którym przebiega etap U przemiany, nie wystarcza do uzyskania jawnego opisu matematycznego tego etapu. Trzeba dodatkowo przyjąć, że siarczyn użyty został w wystarczającym nadmiarze (w stosunku do HADS), aby można było pominąć wpływ zmian jego stężenia na szybkości poszczególnych reakcji chemicznych w przemianie.

W odpowiednich zależnościach kinetycznych zastępuje się wtedy stężenie  $c_{SF}$  początkową jego wartością  $c_{SF}^0$ .

Obydwa założenia ( $c_H = \text{const}$  i  $c_{SF}^0 \gg c_{HADS}^0$ ) umożliwiają przybliżenie układu równań (33), który opisuje kinetykę etapu U, rozwiązywalnym analitycznie układem

$$43-1) \quad dc_{HADS}/dt = -K'_2 c_{HADS}$$

$$43-2) \quad dc_{HAMS}/dt = K_6 c_{HADS} - K'_7 c_{HAMS}$$

$$43-3) \quad dc_{HAMF}/dt = K_8 c_{HAMS} - K_9 c_{HAMF}$$

$$43-4) \quad dc_{IDS}/dt = K_2 c_{HADS} - K_4 c_{IDS} + 0.75 K_7 c_{HAMS}$$

$$43-5) \quad dc_{SAF}/dt = K_4 c_{IDS} - K_5 c_{SAF} + 0.25 K_7 c_{HAMS} + 0.9 K_9 c_{HAMF}$$

$$43-6) \quad c_{SF} - c_{SF}^0 = c_{HAMS} - c_{HAMS}^0 + c_{HADS} - c_{HADS}^0 + \\ + c_{HAMF} - c_{HAMF}^0$$

$$43-7) \quad c_{NH} - c_{NH}^0 = c_{SF}^0 - c_{SF} + c_{IDS}^0 - c_{IDS} + c_{SAF}^0 - c_{SAF}$$

$$43-8) \quad c_{KSAF} - c_{KSAF}^0 = c_{HADS}^0 - c_{HADS} + c_{IDS}^0 - c_{IDS} + \\ + c_{HAMF} - c_{HAMF}^0 + c_{NH} - c_{NH}^0 + c_{SF} - c_{SF}^0$$

$$43-9) \quad t = 0 \quad \begin{array}{ll} c_{HADS} = c_{HADS}^0 & c_{SAF} = c_{SAF}^0 \\ c_{HAMS} = c_{HAMS}^0 & c_{SF} = c_{SF}^0 \\ c_{HAMF} = c_{HAMF}^0 & c_{NH} = c_{NH}^0 \\ c_{IDS} = c_{IDS}^0 & c_{KSAF} = c_{KSAF}^0 \end{array}$$

[warunek początkowy]

Stałe kinetyczne w równaniach (43) określone są wzorami

$$(44-1) \quad K_2 = k_2 c_H c_{SF}^0 / (K_{KS} + c_H + c_H^2 / K_{HS})$$

$$(44-2) \quad K_4 = k_4 c_H$$

$$(44-3) \quad K_5 = k_5 c_H / (K_{SA} + c_H)$$

$$(44-4) \quad K_6 = k_6 c_H + k'_6$$

$$41-5) \quad K_7 = k_7 c_H c_{SF}^0 / (K_{KS} + c_H + c_H^2 / K_{HS})$$

$$41-6) \quad K_8 = k_8 c_H$$

$$44-7) \quad K_9 = k_9 c_H^2 c_{SF}^0 / [(K_{HAM} + c_H)(K_{KS} + c_H + c_H^2 / K_{HS})]$$

$$44-8) \quad K'_2 = K_2 + K_6$$

$$44-9) \quad K'_7 = K_7 + K_8$$

Równania (43) można rozwiązać pojedynczo, w kolejności ich przedstawienia:

$$45-1) \quad c_{HADS} = c_{HADS}^0 \exp(-K'_2 t)$$

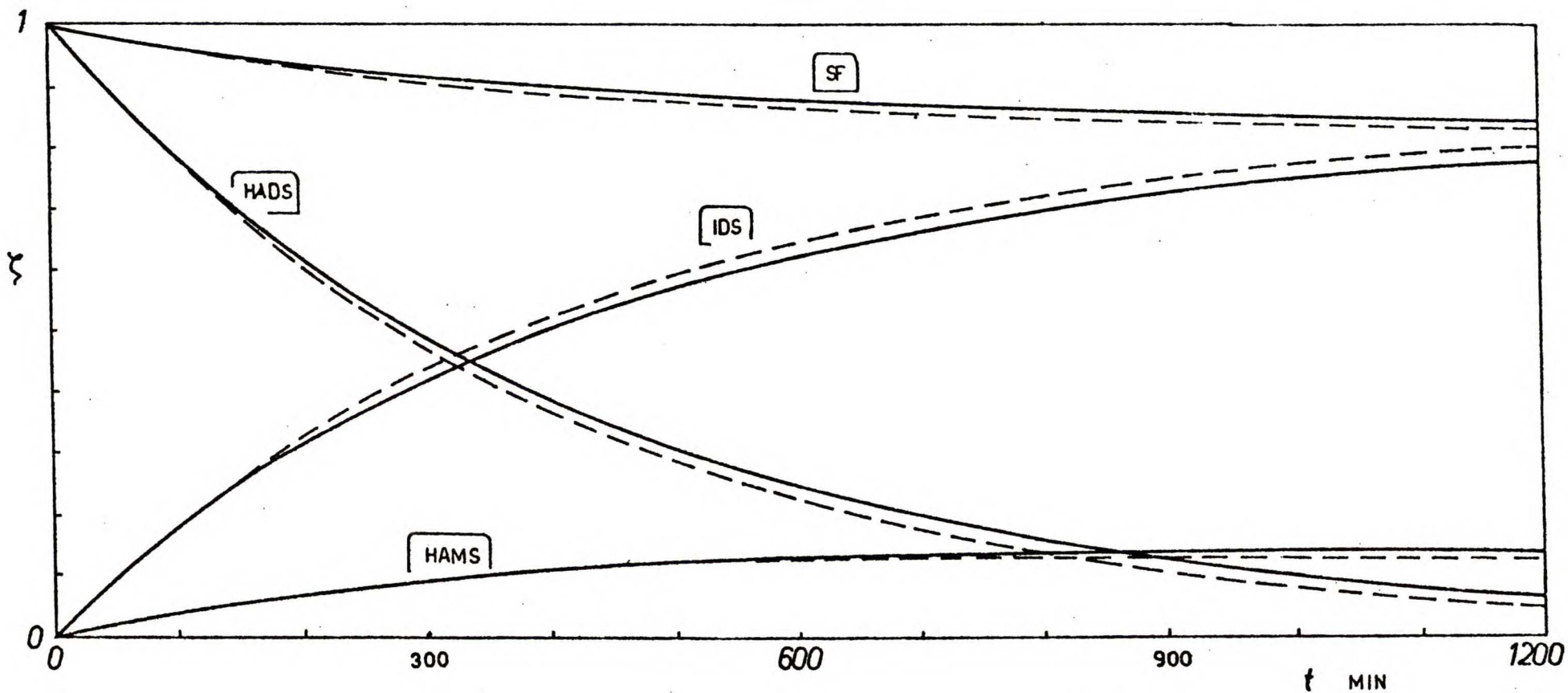
$$45-2) \quad c_{HAMS} = \exp(-K'_7 t) \left[ c_{HAMS}^0 + K_6 \frac{\exp[(K'_7 - K'_2)t] - 1}{K'_7 - K'_2} c_{HADS}^0 \right]$$

$$45-3) \quad c_{HAMF} = \exp(-K_9 t) \left( c_{HAMF}^0 + K_8 \frac{\exp[(K_9 - K'_7)t] - 1}{K_9 - K'_7} c_{HAMS}^0 + \right. \\ \left. + \frac{K_6 K_8}{K'_7 - K'_2} \left[ \frac{\exp[(K_9 - K'_2)t] - 1}{K_9 - K'_2} - \frac{\exp[(K_9 - K'_7)t] - 1}{K_9 - K'_7} \right] c_{HADS}^0 \right)$$

$$45-4) \quad c_{IDS} = \exp(-K_4 t) \left( c_{IDS}^0 + 0.75 K_7 \frac{\exp[(K_4 - K'_7)t] - 1}{K_4 - K'_7} c_{HAMS}^0 + \right. \\ \left. + \left[ K_2 + \frac{0.75 K_7 K_6}{K'_7 - K'_2} \right] \frac{\exp[(K_4 - K'_2)t] - 1}{K_4 - K'_2} c_{HADS}^0 + \right. \\ \left. - \frac{0.75 K_7 K_6}{K'_7 - K'_2} \frac{\exp[(K_4 - K'_7)t] - 1}{K_4 - K'_7} c_{HADS}^0 \right)$$

$$\begin{aligned}
(45-5) \quad c_{SAF} = & \exp(-K_5 t) \left( c_{SAF}^0 + K_4 \frac{\exp[(K_5 - K_4) t] - 1}{K_5 - K_4} \times \right. \\
& \times \left[ c_{IDS}^0 - \frac{0.75K_7}{K_4 - K_7} c_{HAMS}^0 + \frac{0.75K_7K_6 - K_2(K_4 - K_7)}{(K_4 - K_7)(K_4 - K_2)} c_{HADS}^0 \right] + \\
& + \frac{\exp[(K_5 - K_7) t] - 1}{K_5 - K_7} \left[ K_7 \frac{K_4 - 0.25K_7}{K_4 - K_7} + \frac{0.9K_9K_8}{K_9 - K_7} \right] \times \\
& \times \left[ c_{HAMS}^0 - \frac{K_6}{K_7 - K_2} c_{HADS}^0 \right] + \frac{\exp[(K_5 - K_2) t] - 1}{K_5 - K_7} \times \\
& \times \left[ \frac{K_4K_2}{K_4 - K_2} + \frac{K_6}{K_7 - K_2} \left( K_7 \frac{K_4 - 0.25K_2}{K_4 - K_2} + \frac{0.9K_9K_8}{K_9 - K_2} \right) \right] c_{HADS}^0 + \\
& + 0.9K_9 \frac{\exp[(K_5 - K_9) t] - 1}{K_5 - K_9} \left[ c_{HAMS}^0 - \frac{K_8}{K_9 - K_7} c_{HAMS}^0 + \right. \\
& \left. + \frac{K_6K_8}{(K_9 - K_7)(K_9 - K_2)} c_{HADS}^0 \right] \Big)
\end{aligned}$$

1.7.3. SYMULACJA PRZEBIEGÓW ETAPÓW R i U. Obliczone numerycznie przebiegi etapu R przemiany przy stałym pH (podrozdział 1.6) są doskonale zgodne z przebiegami dokładnymi, wyznaczonymi według układu równań (41) (zrezygnowano zatem z prezentacji porównania przebiegów). Przybliżenie kinetyki etapu U (przy stałym pH i  $c_{SF}^0 \gg c_{HADS}^0$ ) za pomocą równań (43) okazało się, w porównaniu z odpowiednimi rozwiązaniami numerycznymi (podrozdział 1.6.), całkiem dobre nawet przy niedużym, pięciokrotnym nadmiarze siarczynu w stosunku do HADS (rys. 15). Przykładowe przebiegi obydwu etapów przedstawiono na rysunku (14) (etap R) oraz na rysunkach (15) i (16) (etap U).



Rys. 13. Przebieg etapu U przy stałym pH i przy nadmiarze siarczynu.

— rozwiązanie numeryczne układu (33)  
 - - - wzory (45)

obl.	T	I	$c^0, \text{mol/dm}^3$			pH
	K	mol/l	SF	HADS	in.	
16-U	303	0.08	0.05	0.01	0	4



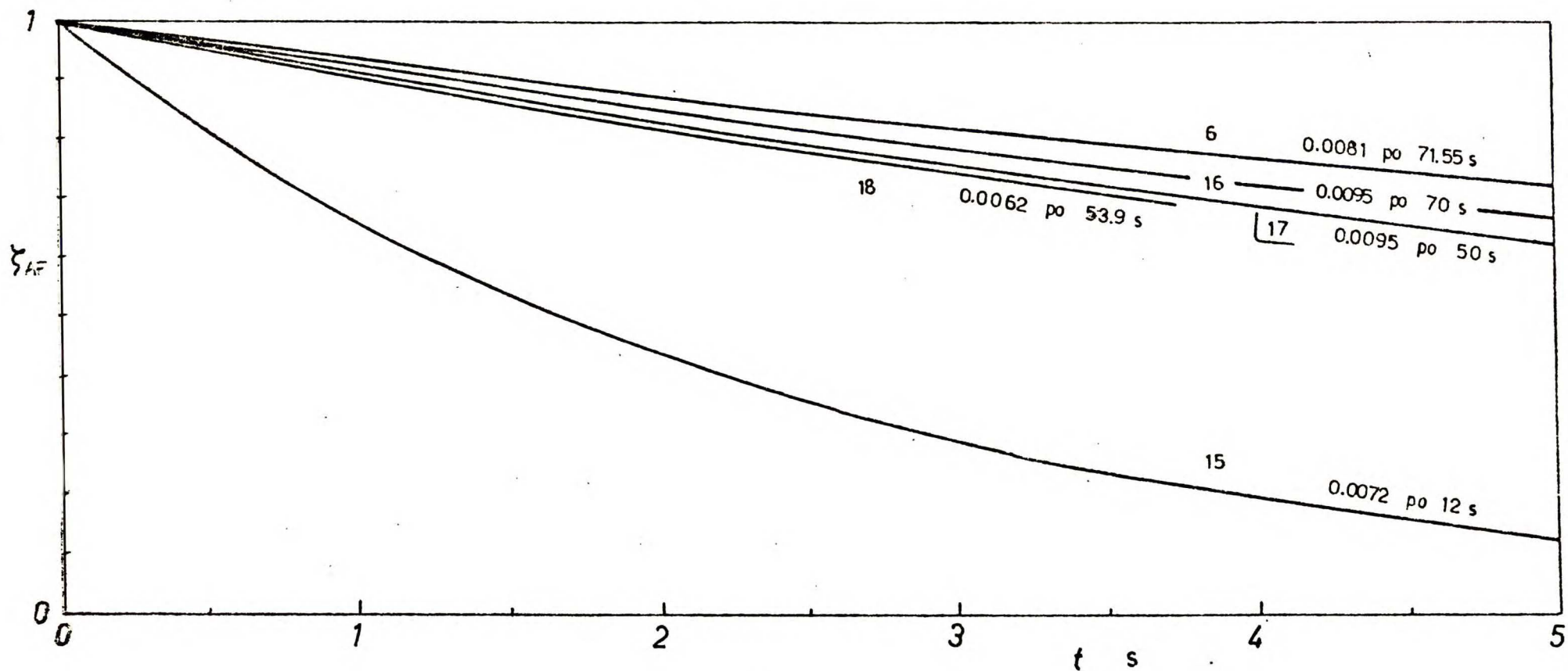
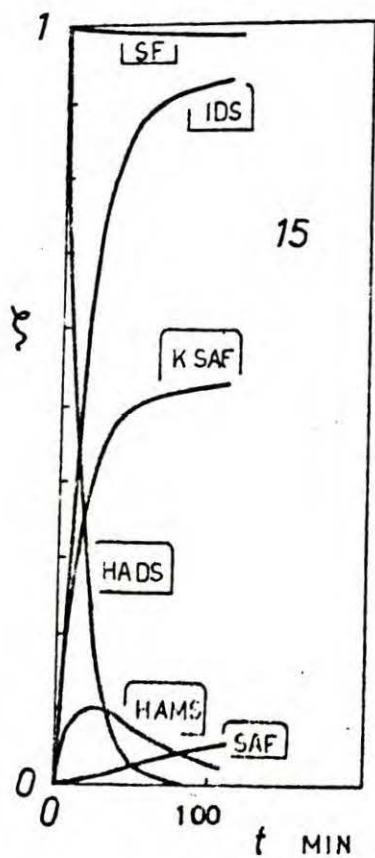
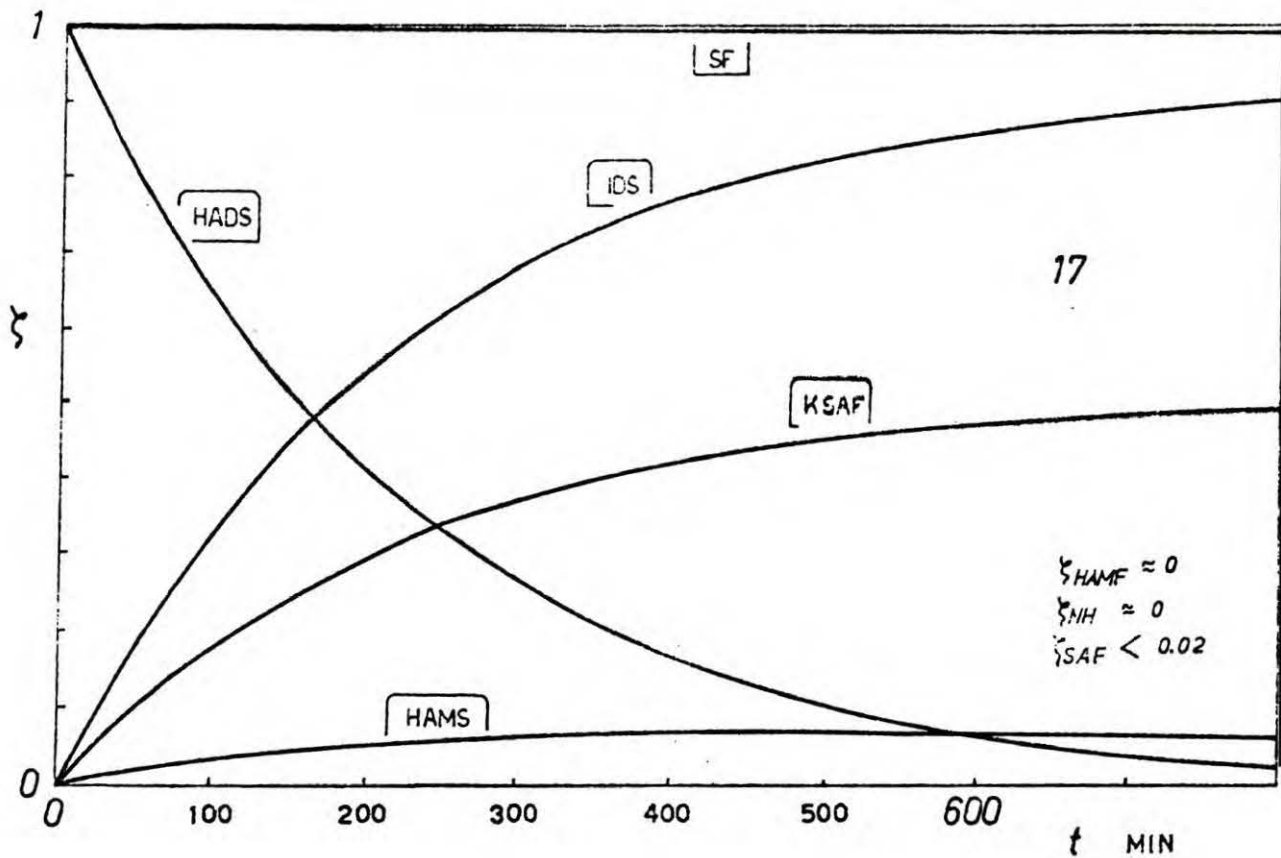


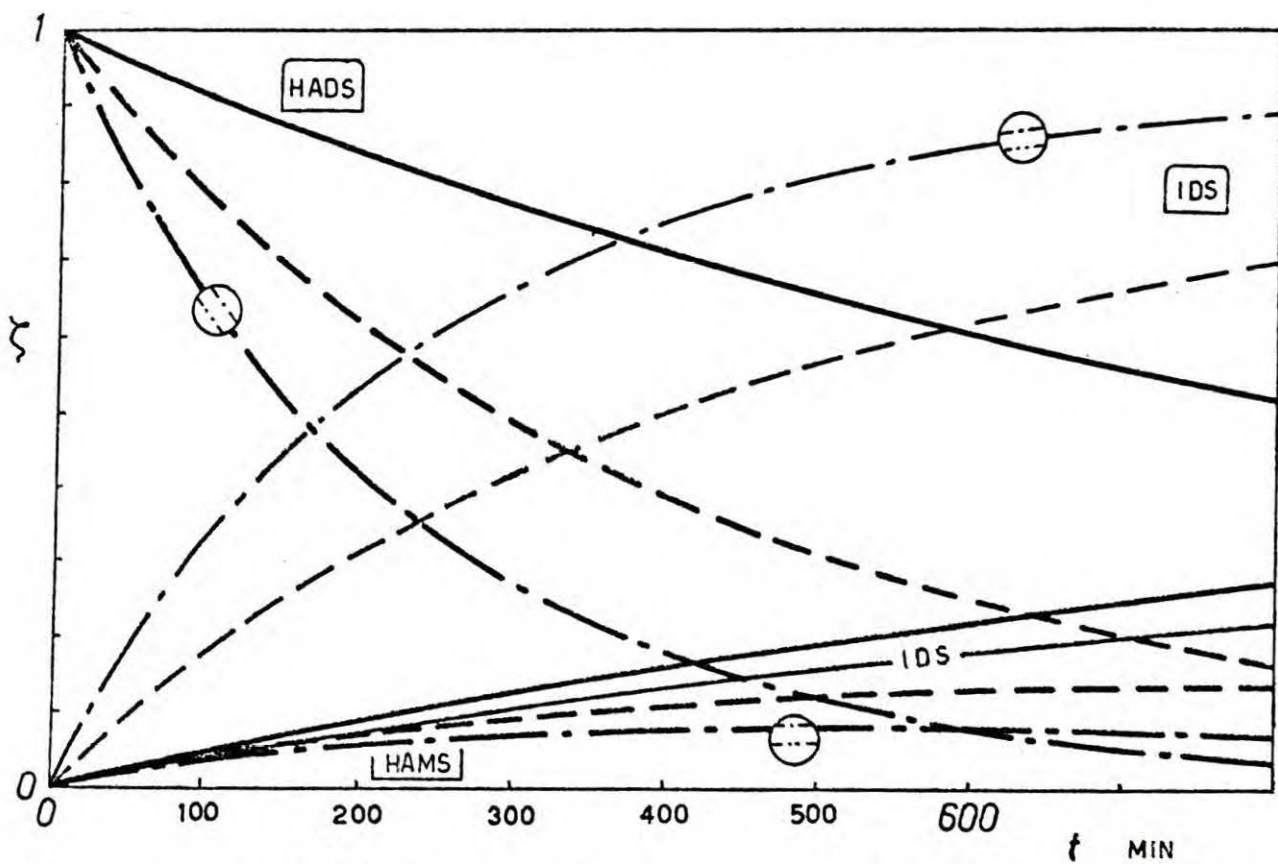
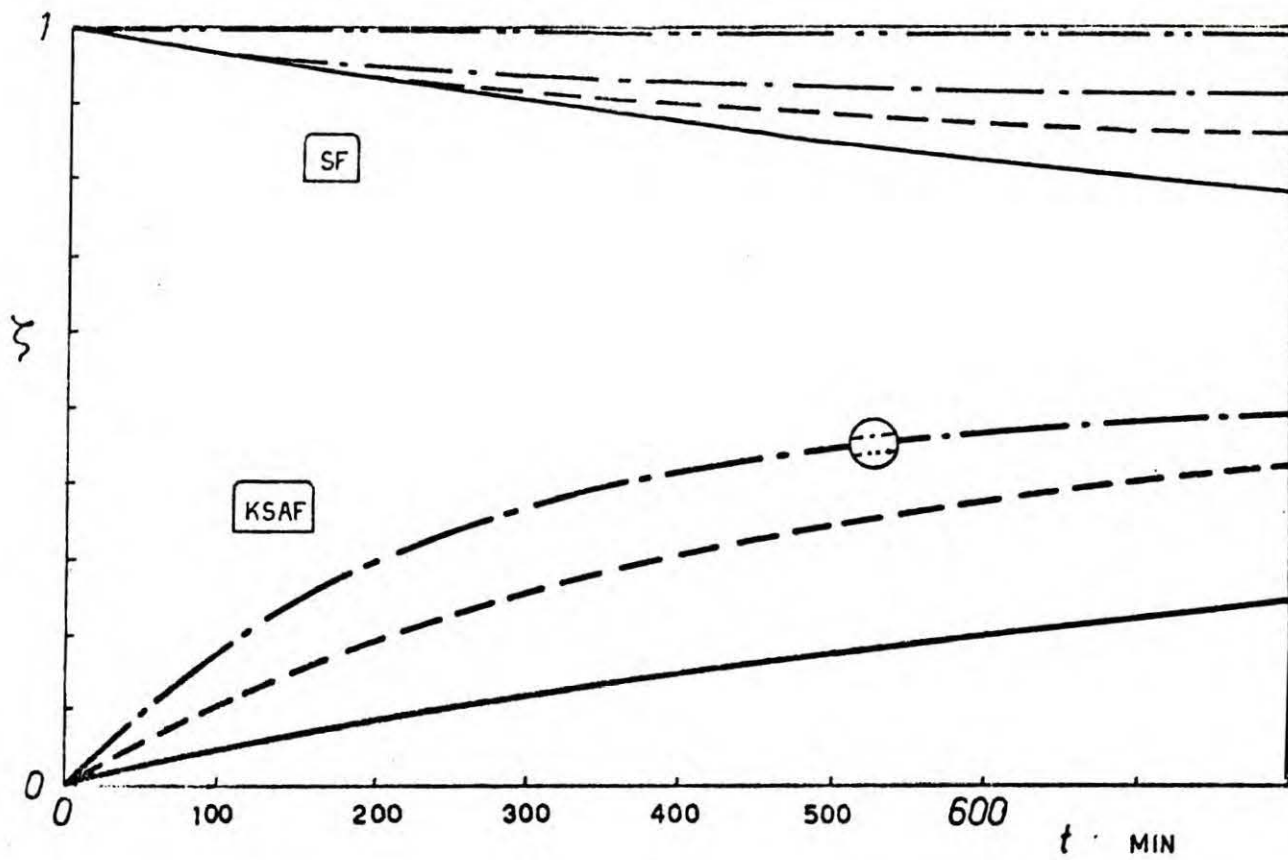
Fig. 14. Szybkość zaniku azotynu w etapie R, przy stałym pH i przy nadmiarze siarczynu ( $c_{SF}^0 > 3c_{AF}^0$ ).

obl.	T K	I mol/l	$c^0$ , mol/dm <sup>3</sup>		pH
			AF	SF in.	
6-R	303	0.08	0.01	0.03	0 4
18-R	303	0.35	0.01	0.13	
16-R	303	0.2	0.01	0.07	
17-R	303	0.35	0.001	0.102	
15-R	333	0.35	0.001	0.102	



obl.	T K	I mol/l	$c^0$ , mol/dm <sup>3</sup>			pH
			SF	HADS	in.	
17-U	303		0.10	0.001	0	4
15-U	333	0.13	0.10	0.001	0	4

rys. 15. Wpływ temperatury na przebieg etapu U, przy stałym pH i przy nadmiarze siarczynu ( $c_{SF}^0 > c_{HADS}^0$ ).  
(rozwiązania układu 33)



rys. 16. Wpływ nadmiaru siarczynu ( $c_{SF}^0 > c_{HADS}^0$ ) na przebieg etapu U, prz  $pH = 4$  i w temperaturze  $T = 303$  K.

obl.	I mol/l	$c^0, \text{mol/dm}^3$		
		SF	HADS	in.
—	6-U 0.04	0.01	0.01	
- - -	16-U 0.08	0.05	0.01	
- · -	18-U 0.13	0.10	0.01	0
- · · -	17-U 0.13	0.10	0.001	

## 1.8. OMÓWIENIE SYMULOWANYCH PRZEBIEGÓW UPROSZCZONEJ PRZEMIANY S - A

Analizując przedstawione w podrozdziałach 1.6. i 1.7. przebiegi etapów R i U przemiany S-A, stwierdzono, że w przebadanym zakresie temperatur i stężeń, wyodrębnienie etapu R jest dopuszczalne (w sensie kryteriów z paragrafu 1.5.3.) jeżeli spełnione są warunki

$$\begin{array}{l}
 (46-1) \quad (c_{SF}^0)_R \geq 3(c_{AF}^0)_R \\
 (46-2) \quad (c_{HF}^0)_R \geq 4(c_{AF}^0)_R \\
 (46-3) \quad (c_{HF}^0)_R > (c_{SF}^0)_R
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} (46-1) \\ (46-2) \\ (46-3) \end{array}} \right\} \text{ lub } 2 < \text{pH} < 4.5$$

Jeżeli warunki (46) są spełnione, to szybkość powstawania HADS w etapie R (równoważna tutaj szybkości całkowitego zaniku azotynu) jest na tyle większa od szybkości zaniku HADS w etapie U, że obydwa etapy można rozpatrywać oddzielnie. Kryterium (46-1) dopuszcza użycie nadmiaru siarczynu (ostra nierówność), ale w takim przypadku po zakończeniu etapu U w roztworze, obok siarczanów i sulfaminianu, muszą znaleźć się również siarczyny.

Szybkość etapu R silnie zależy od kwasowości środowiska. Dla wartości pH roztworu od 2 do 3 już po kilku sekundach konwersja osiąga ponad 90% (rys. 4). Utrzymywanie stałej wartości pH = 4 przedłuża ten czas do kilkadziesiątu sekund (rys. 14, tab. 9). Zwiększenie pH powyżej wartości 5 powoduje znaczne obniżenie szybkości etapu R (tab. 9 - obl. 13, 14 i 19). Podwyższenie temperatury korzystnie przyspiesza przebieg etapu, zwłaszcza w jego początkowym stadium (rys. 3). Użycie nadmiaru siarczynu (nadmiar oznacza tu początkową ilość siarczynu przewyższającą więcej niż trzykrotnie początkową ilość azotynu) nie powoduje spodziewanego wzrostu szybkości etapu, ze względu na hamujący wpływ siły jonowej (rys. 5 i 14).

Przebieg etapu U przemiany zależy inaczej od nadmiaru siarczynu (nadmiar oznacza tu początkową ilość siarczynu większą od początkowej ilości HADS). Faworyzowana jest reakcja II', co, przy porównywalnej kwasowości roztworu, powoduje przyspieszenie produkcji imidodwusulfonianu (rys. 6, 7 i 16). Dodatkowe zwiększenie początkowej wartości  $c_{HF}$  albo obniżenie pH roztworu powoduje wzrost szybkości hydrolizy

IDS, a tym samym wzrost szybkości produkcji sulfaminianu (rys. 8). Bez nadmiaru siarczynu wzrost kwasowości środowiska faworyzuje reakcję VI, przyspieszając jednocześnie zanik HADS i zmniejszając szybkość powstawania sulfaminianu (rys.9). Utrzymywanie stałej wartości  $\text{pH} > 4$  jest zdecydowanie niekorzystne ze względu na znaczne obniżenie szybkości reakcji (rys. 12). Podwyższenie temperatury przyspiesza wszystkie reakcje wchodzące w skład etapu U (rys. 10, 11 i 15).

W przeprowadzonej symulacji wykorzystano wartości parametrów kinetycznych oparte na danych literaturowych, które niekiedy ekstrapolowano. Niezbędna jest zatem eksperymentalna weryfikacja przebiegów przemiany oraz warunków (46). Wykonano doświadczenia wstępne, które jakościowo potwierdzają poprawność rozwiązań numerycznych (charakter zmian  $\text{pH}$  roztworu w czasie reakcji oraz występowanie desorpcji azotu po powtórnym dodaniu azotynu - co świadczy o obecności sulfaminianu). Eksperymentów tych nie opisano szczegółowo w rozprawie ze względu na ich rozpoznawczy charakter oraz brak możliwości wykonania miarodajnych analiz chemicznych składu roztworów.

METODYKA DOŚWIADCZALNEGO BADANIA DESORPCJI  
GAZU Z CIECZY

W poprzednim rozdziale przedstawiono mechanizm chemiczny i kinetykę przemiany S-A. Zaproponowano szczególny sposób prowadzenia przemiany, który umożliwia jej uproszczenie i podział na trzy etapy. Droga numerycznej analizy modelu kinetycznego dwóch pierwszych etapów (R i U) określono warunki dopuszczające wykonany podział. Zbadanie kinetyki trzeciego etapu (D) wymagało nie tylko sformułowania matematycznego opisu kinetyki desorpcji gazu poprzedzonej reakcją chemiczną (podrozdział 1.2.), lecz także opracowania nowej metody doświadczalnej wraz ze sposobem wykorzystania danych. Ponieważ desorpcja gazu stanowi ciekawy problem badawczy z zakresu podstaw technologii chemicznej (Shah i Sharma, 1976; Thuy i Weiland, 1976; Weiland, Thuy i Liveris, 1977), postanowiono poświęcić jej osobny rozdział niniejszej rozprawy.

Do zbadania przydatności zaproponowanego w podrozdziale 1.2. formalnego opisu desorpcji najlepiej nadaje się izotermiczny reaktor z idealnym mieszaniami cieczy. Dobór wielkości wyznaczanych eksperymentalnie zależy od użytego sprzętu pomiarowego. Mogą to być szybkość lub konwersja desorpcji oraz szybkość produkcji gazu w cieczy lub przesylenie gazu w cieczy. Opracowanie danych doświadczalnych wymaga bardzo dużej liczby operacji arytmetycznych, ze względu na konieczność wielokrotnego obliczania całek funkcji dyskretnych. Przedstawiony tutaj prosty algorytm może być jednak

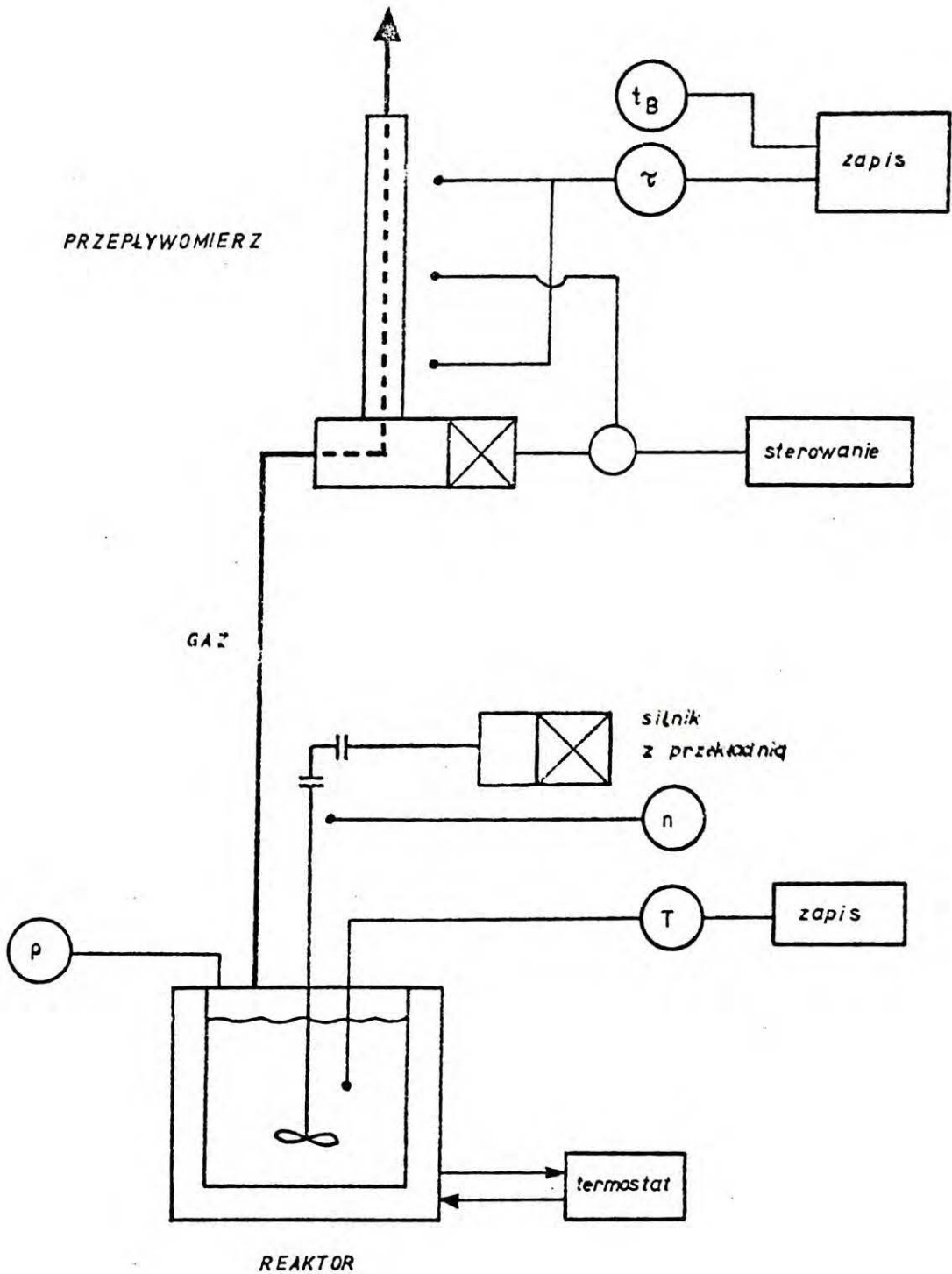
realizowany nawet w małym kalkulatorze o pamięci operacyjnej 8000 słów szesnastobitowych, bez konieczności współpracy z pamięcią zewnętrzną.

## 2.1. APARATURA BADAWCZA

2.1.1. OGÓLNY SCHEMAT. Aparatura do badania kinetyki desorpcji gazu z cieczy przedstawiona jest schematycznie na rys. 17. Składa się ona z termostatowanego reaktora z mieszadłem oraz z automatycznego przepływomierza pęcherzykowego. Mieszadło napędzane jest silnikiem elektrycznym poprzez wielostopniową przekładnię pasową. Jego prędkość obrotowa kontrolowana jest za pomocą stroboskopu. W reaktorze mierzone są temperatura i ciśnienie. Możliwy jest także pomiar pH roztworu. Powstający w reaktorze gaz odprowadzany jest poprzez przepływomierz do atmosfery.

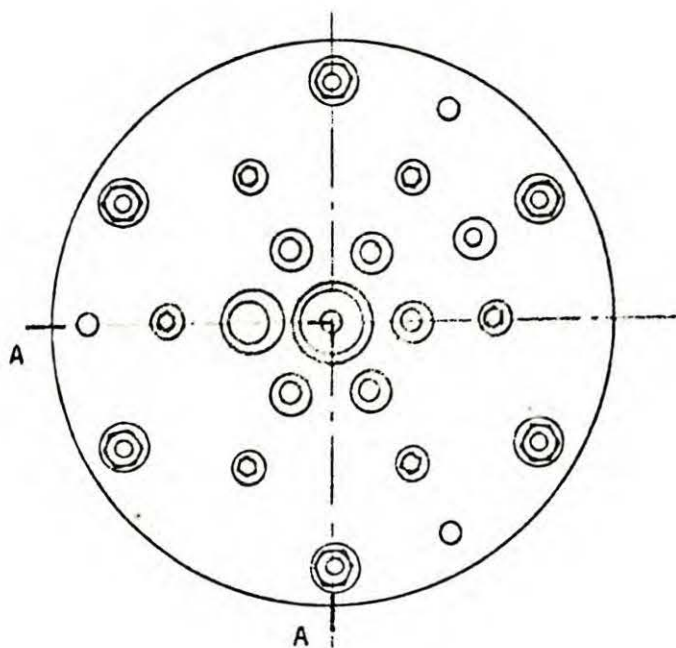
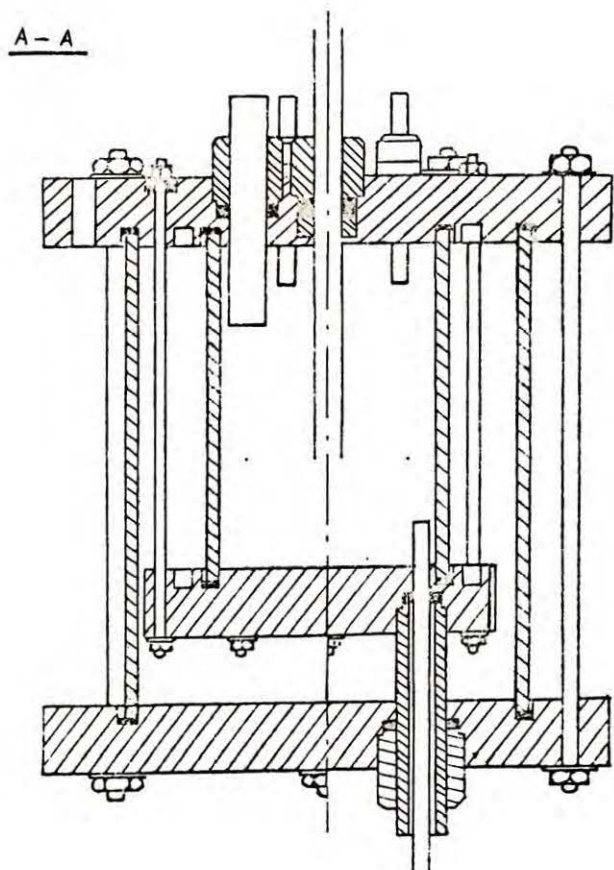
2.1.2. REAKTOR. Cylindryczny reaktor z płaskim dnem wykonany jest ze szkła i metaplexu, co umożliwia wizualną obserwację dyspersji gaz - ciecz. Elementy budowy reaktora przedstawiono na rys. 18. Całkowita pojemność naczynia wynosi  $0.66 \text{ dm}^3$  lub  $0.88 \text{ dm}^3$ , w zależności od średnicy użytego płaszczka wewnętrznego. Płaszcz zewnętrzny umożliwia termostatowanie reaktora wodą. W pokrywie znajdują się otwory manipulacyjne o różnej średnicy oraz dławnica mieszadła z pierścieniem Simmera. Zastosowano mieszadło turbinowe z sześcioma łopatkami prostymi oraz cztery przegrody tłumiące (wymiary standardowe - Stręk, 1971). Prędkość obrotowa mieszadła może być dobierana w sposób dyskretny z zakresu 18 - 1125 1/min. Jakość mieszania oceniono wizualnie wykorzystując reakcję pomiędzy HCl i NaOH w obecności oranżu metylowego. Nie stwierdzono istotnych odchyłeń od idealnego mieszania cieczy.

Opisany reaktor może również pracować w układzie przepływowym oraz nadaje się do badania kinetyki etapów R i U przemiany S-A.



rys.17. Poglądowy schemat aparatury do badania desorpcji gazu.

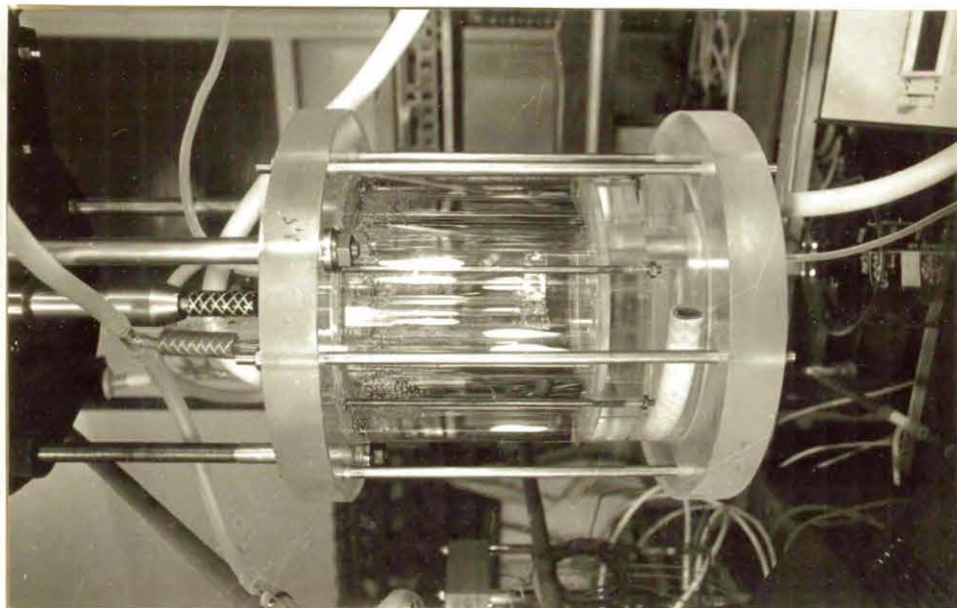




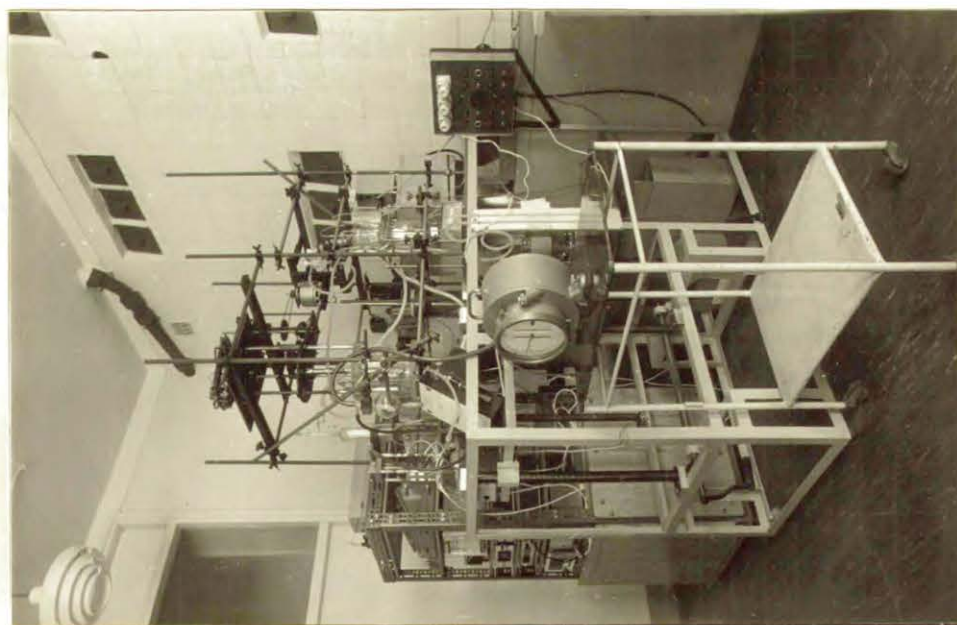
. 18. Reaktor do badania kinetyki desorpcji gazu.

APARATURA DO BADANIA KINETYKI DESORPCJI GAZU Z CIECZY

- i. widok ogólny
- ii. reaktor



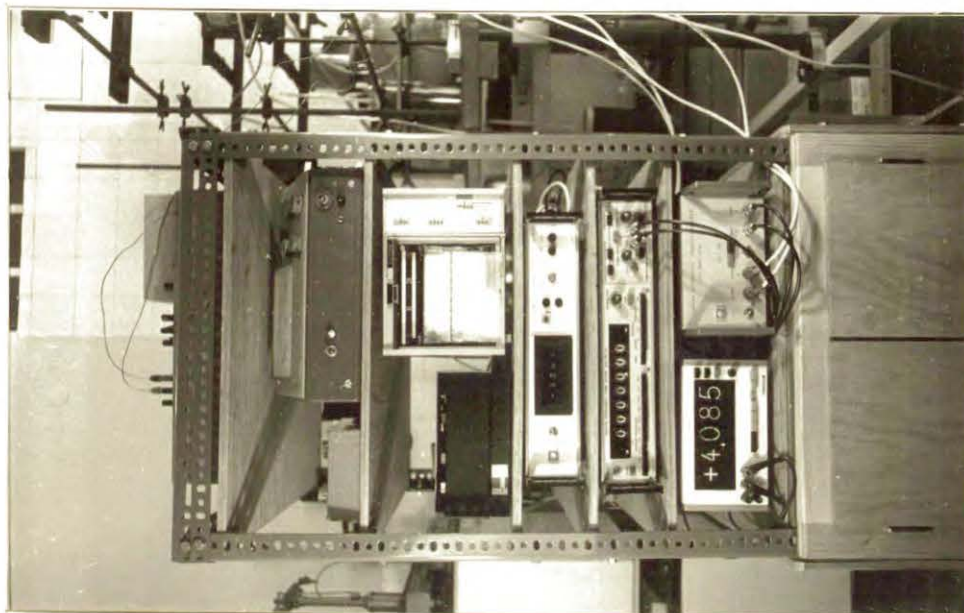
ii



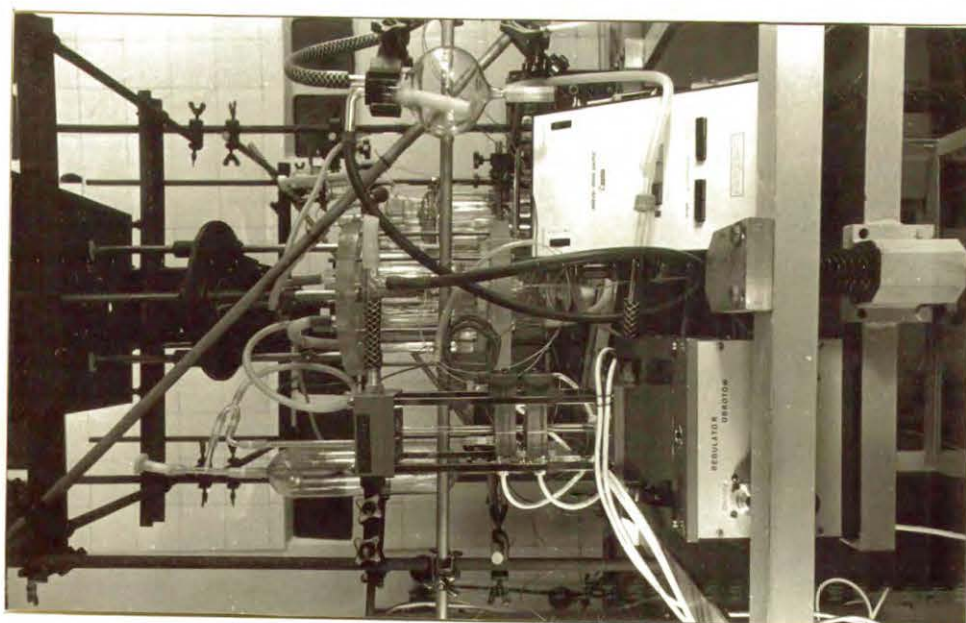
APARATURA DO BADANIA KINETYKI DESORPCJI GAZU Z CIECZY

iii. przepływomierz

iv. zespół elektroniczny



iv



iii

2.1.3. AUTOMATYCZNY PRZEPLYWOMIERZ PECHERZYKOWY. Zasada działania przepływomierza pęcherzykowego opisana jest szeroko w literaturze fachowej. W celu uniknięcia kłopotliwego ręcznego odczytu wskazań przyrządu zastosowano odczyt fotoelektryczny z automatyczną rejestracją czasów przepływu pęcherzyków ( $\tau_i$ ) oraz czasu zegarowego ( $t_{Bi}$ ). Dodatkowy czujnik umożliwia automatyzację układu wytwarzania pęcherzyków. Zakres pomiarowy przyrządu można zmieniać poprzez dobór objętości kontrolnej. Dolna jego granica określona jest szybkością wysychania, a górna - wytrzymałością pęcherzyka mydlanego.

Rysunek 19 przedstawia poglądowo interpretację rejestrogramu pomiarowego (tj. szeregu par liczb [ $\tau_i, t_{Bi}$ ]). Można równocześnie obliczać dwie wielkości: średnią objętościową szybkość przepływu gazu oraz konwersję (całkę z szybkości) przepływu. W przedziałach czasu  $\tau_i$  (oraz w przedziale  $[0, t_{B1} - \tau_1]$ , o ile w chwili  $t_B = 0$  na rurkę pomiarową naciągnięty był pęcherzyk mydlany) pomiar jest dokładny.

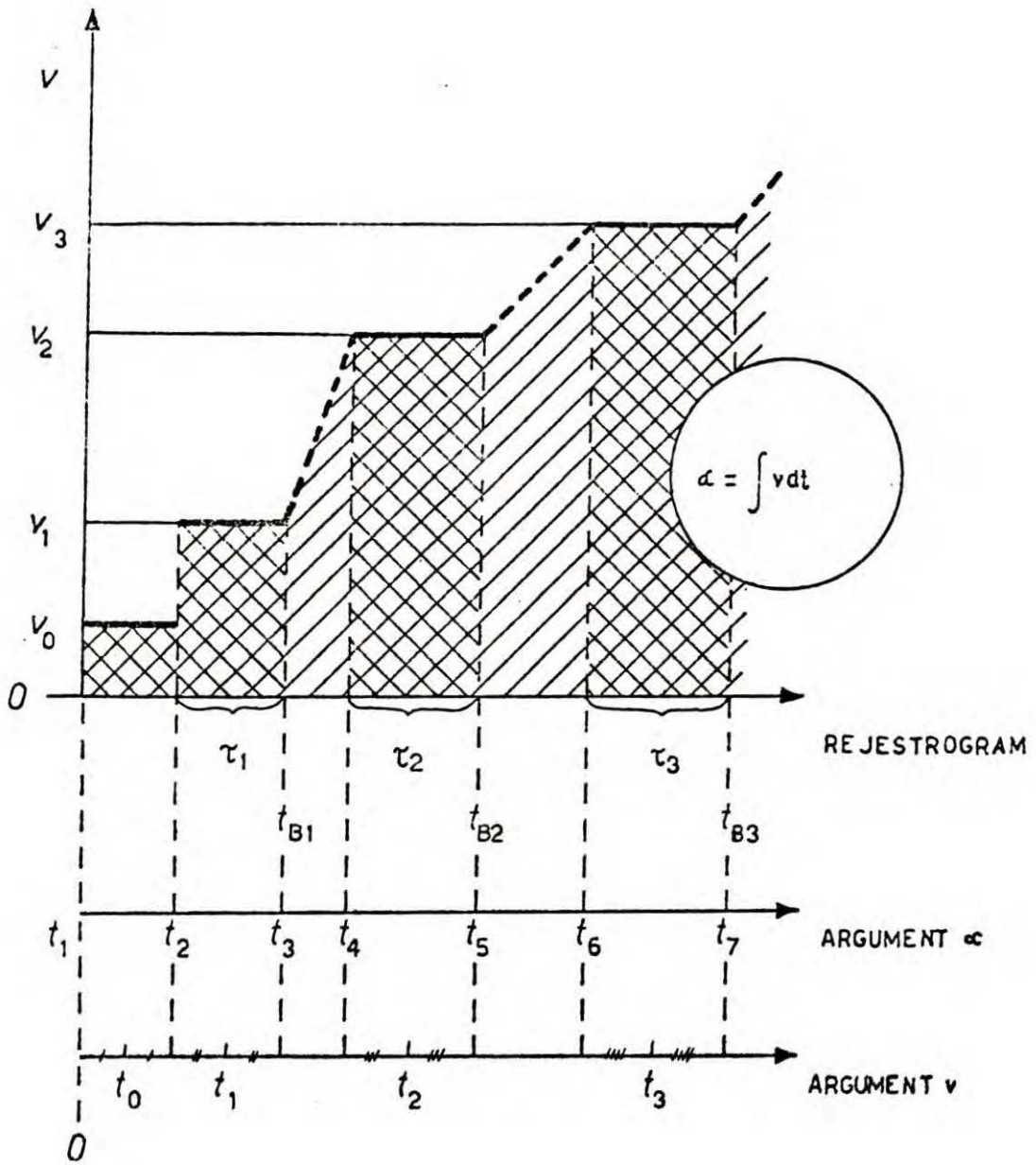
W martwych przedziałach czasu  $[t_{Bi}, t_{Bi+1} - \tau_{i+1}]$ , które są znikomo małe w porównaniu z przedziałami  $\tau_i$ , stosuje się liniową aproksymację szybkości przepływu. Poniżej przedstawiono współzależność zmiennych na rys. 19:

czas - średnia objętościowa szybkość przepływu



$(t_{B1} - \tau_1)/2$	$v_0$
$t_{B1} - \tau_1/2$	$v_1$
$t_{B2} - \tau_2/2$	$v_2$
.....	
$t_{Bi} - \tau_i/2$	$v_i$

czas - konwersja przepływu całka z szybkości

$t_1 = 0$	$\alpha'_1 = 0$
$t_2 = t_{B1} - 1$	$\alpha'_2 = v_0 (t_{B1} - \tau_1)$
$t_3 = t_{B1}$	$\alpha'_3 = v_0 (t_{B1} - \tau_1) + v_1 \tau_1$
$t_4 = t_{B2} - 2$	$\alpha'_4 = v_0 (t_{B1} - \tau_1) + v_1 \tau_1 +$ $+ (v_1 + v_2)(t_{B2} - \tau_2 - t_{B1})/2$



rys.19. Wyznaczanie szybkości i konwersji przepływu gazu na podstawie rejestrogramu z przepływomierza pęcherzykowego.

-  pomiar
-  aproksymacja

$$t_5 = t_{B2} \quad \alpha'_5 = v_0(t_{B1} - \tau_1) + v_1\tau_1 + \\ + (v_1 + v_2)(t_{B2} - \tau_2 - t_{B1})/2 + v_2\tau_2$$

.....

$$t_{2k} = t_{Bk} - \tau_k \quad \alpha'_{2k} = v_0(t_{B1} - \tau_1) + \sum_{i=1}^{i=k-1} v_i\tau_i + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=k-1} (v_i + v_{i+1})(t_{B_{i+1}} - t_{B_i} - \tau_{i+1})$$

$$t_{2k+1} = t_{Bk} \quad \alpha'_{2k+1} = v_0(t_{B1} - \tau_1) + \sum_{i=1}^{i=k} v_i\tau_i + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=k-1} (v_i + v_{i+1})(t_{B_{i+1}} - t_{B_i} - \tau_{i+1})$$

$$k = 1, 2, 3, \dots$$

2.1.4. DOŚWIADCZENIE. Doświadczenie z desorpcją gazu polegało na zmierzeniu szybkości wydzielania się gazu, który powstawał w reakcji kwasu sulfaminowego z azotynem. Proces przebiegał w stałej temperaturze i przy praktycznie stałym ciśnieniu (różnica pomiędzy ciśnieniem w reaktorze a ciśnieniem otoczenia nie przekraczała 10 mm H<sub>2</sub>O). Reaktor pracował w sposób okresowy, przy stałej objętości cieczy, ze swobodnym odpływem gazu. Umieszczano w nim roztwór jednego z reagentów (kwas sulfaminowy) i po ustaleniu się temperatury wprowadzano impulsowo niewielką objętość cieczy zawierającą odpowiednią ilość drugiego reagenta. Moment wprowadzenia przyjmowano za początek doświadczenia. Rozpoczynała się desorpcja gazu i pomiar jego przepływu. Doświadczenie trwało do chwili, w której praktycznie ustawało wydzielanie się gazu. Tabela 10 przedstawia zbiór wielkości mierzonych i wyznaczanych w każdym doświadczeniu.

Tabela 10. Wielkości mierzone i wyznaczone w doświadczeniu z desorpcją gazu.

$\{\tau_i\}$	s	zbiór wartości czasów przepływu kolejnych pęcherzyków mydlanych przez objętość kontrolną przepływomierza;
$\{t_{Bi}\}$	s	zbiór wartości bieżącego czasu doświadczenia, $t_{Bi}$ odpowiada prawemu końcowi przedziału $\tau_i$ ;
$T_p$	K	średnia temperatura w rurce pomiarowej przepływomierza;
$p_p$	mm Hg	ciśnienie w przepływomierzu, praktycznie równe ciśnieniu w reaktorze i ciśnieniu zewnętrznemu;
$T_R$	K	temperatura w reaktorze;
$P_R$	mm Hg	prężność nasyconej pary wodnej w temperaturze $T_R$ ;
$V$	dm <sup>3</sup>	objętość cieczy w reaktorze;
$V_p$	dm <sup>3</sup>	objętość kontrolna przepływomierza (objętość rurki pomiarowej pomiędzy czujnikami);
$V_{po}$	dm <sup>3</sup>	objętość rurki pomiarowej pomiędzy jej dolnym końcem a dolnym czujnikiem;
$n$	1/min	prędkość obrotowa mieszadła;
$c_{AF}^o$	mol/dm <sup>3</sup>	początkowe stężenie formalne azotynu;
$c_{SAF}^o$	mol/dm <sup>3</sup>	początkowe stężenie formalne kwasu sulfaminowego;
$c_{HF}^o$	mol/dm <sup>3</sup>	początkowe stężenie formalne jonu wodorowego;

## 2.2. SPOSÓB OPRACOWANIA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

### 2.2.1. METODA OSZACOWANIA WARTOŚCI PARAMETRÓW MODELU DESORPCJI.

Opisany w podrozdziale 1.2. model desorpcji gazu z cieczy (równania 11 i 24) jest silnie nieliniowy i zawiera kilka poziomów całkowania. Konieczność numerycznego obliczania całek powoduje drastyczny wzrost liczby operacji arytmetycznych przy stosowaniu standardowych metod dopasowania danych, na przykład nieliniowej metody najmniejszych kwadratów. Zaproponowano zatem algorytm, który wykorzystując dane o położeniu maksimum szybkości desorpcji w czasie do wyznaczenia jednego z parametrów, umożliwia linearyzację metody najmniejszych kwadratów (dla pozostałych parametrów). Niezbędny jest następujący zestaw danych doświadczalnych:

$F(t)/V$	- zależność szybkości desorpcji od czasu
$t_m$	- chwila, w której $F/V$ ma maksimum
$z(t)$	- zależność przesylenia gazu od czasu
$(dz/dt)_m$	- pochodna przesylenia po czasie w chwili $t_m$

Funkcje  $F(t)$  i  $z(t)$  mają postać dyskretną. W przypadku, gdy zbiory wartości funkcji są zbyt rzadkie aby umożliwić całkowanie numeryczne, należy je zagęścić stosując odpowiednią metodę interpolacji.

Parametr  $B_5$  wyznacza się z warunku istnienia maksimum funkcji  $F/V$  przy dodatkowym założeniu, że składnik  $B_1\sqrt{z}a_f$  w równaniu (24) (tj. szybkość desorpcji przez powierzchnię swobodną cieczy) nie ma istotnego wpływu na położenie tego maksimum. Przyrównanie w chwili  $t_m$  pochodnej czasowej drugiego składnika w równaniu (24) do zera prowadzi do algebraicznego równania z jedną niewiadomą  $B_5$ :

$$(47) \quad 0 = \int_0^{t_m} L_m^3 z(t_0) \exp \left[ - B_5 \int_{t_0}^{t_m} \int_{t_0}^{t'} \sqrt{z(t'')} dt'' dt' \right] \times \\ \times \left[ \frac{(dz/dt)_m}{2z(t_m)L_m} + \frac{2\sqrt{z(t_m)}}{L_m^2} - B_5 \right] dt_0$$

gdzie  $L_m = \int_{t_0}^{t_m} \sqrt{z(t')} dt'$



Dodatnie rozwiązanie równania (47) wyznaczano każdorazowo z dokładnością do pięciu cyfr znaczących metodą prób i błędów. Nie badano warunków istnienia i jednoznaczności rozwiązań, ale charakter zmian wartości liczbowych całki w równaniu (47) wskazywał na istnienie jednego tylko dodatniego pierwiastka.

Po znalezieniu wartości współczynnika  $B_5$  można oszacować wartości pozostałych parametrów dopasowując doświadczalne i przewidywane (równ. 24) zależności szybkości desorpcji od czasu liniową metodą najmniejszych kwadratów.

Jeżeli znana jest swobodna powierzchnia cieczy w reaktorze (np. jako powierzchnia przekroju naczynia), to można obliczyć wartości parametrów pierwotnych modelu,  $B_1, B_2$  i  $B_3$ . Usunięcie słabego ograniczenia równania (24) przez wprowadzenie dwóch różnych funkcji opisujących jednostkowe szybkości desorpcji pęcherzykowej i swobodnej zwiększa liczbę parametrów pierwotnych do czterech. Dla jednego zestawu danych doświadczalnych i jednego zbioru parametrów swobodnych istnieje wtedy nieskończenie wiele zbiorów parametrów pierwotnych. Tym samym przywrócony zostaje "przypadkowy" charakter modelu opisany wcześniej dla prostszego wariantu (Pasiuk-Bronikowska i Rudziński, 1980).

## 2.2.2. ALGORYTM OPRACOWANIA DANYCH.

### I. Opracowanie wstępne

#### I.1. Obliczyć zależność średniej molowej szybkości desorpcji gazu od czasu.

Obliczenia wykonuje się według wzoru, który wyprowadzono zakładając, że mieszanina gazu i pary wodnej zachowuje się jak mieszanina gazów doskonałych:

$$(48) \quad \{v_i\} := v_i = \frac{273.15}{760 \times 22.4} \frac{p_p - p_R}{T_p V} \frac{V_p}{\tau_i} \quad \text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$$

dla przedziału czasu  $[t_{Bi} - \tau_i, t_{Bi}]$

Jeżeli w momencie rozpoczęcia doświadczenia na dolny koniec rurki pomiarowej przepływomierza był naciągnięty pęcherzyk

mydlany, to można obliczyć dodatkową wartość średniej szybkości desorpcji:

$$(49) \quad v_0 = \frac{273.15}{760 \cdot 22.4} \frac{P_p - P_R}{T_p V} \frac{V_{po}}{t_{B1} - \tau_1}$$

dla przedziału czasu  $[0, t_{B1} - \tau_1]$

Zależność średniej molowej szybkości desorpcji od czasu można przedstawić graficznie tak jak na rys. 19 lub jako zbiór punktów  $\{v_i, t_{Bi} - \tau_i/2\}$  (rysunki w podrozdziale 2.3.).

I.2. Obliczyć konwersję desorpcji gazu,  $\alpha'$ .

Konwersję desorpcji gazu oblicza się całkując wyznaczoną w punkcie I.1. dyskretną zależność średniej molowej szybkości desorpcji gazu od czasu. Współzależność zmiennych przedstawiona jest w paragrafie 2.1.3., a obliczenia wykonuje się według wzorów

$$(50) \quad \begin{aligned} t_1 &= 0 & \alpha'_1 &= 0 & \text{mol/dm}^3 \\ t_{2i} &= t_{Bi} - \tau_i & \alpha'_{2i} &= v_0 (t_{B1} - \tau_1) + \sum_{k=1}^{i-1} v_k \tau_k + \\ & & & + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{i-1} (v_k + v_{k+1}) (t_{E_{k+1}} - t_{E_k} - \tau_{k+1}) \\ t_{2i+1} &= t_{Bi} & \alpha'_{2i+1} &= v_0 (t_{B1} - \tau_1) + \sum_{k=1}^i v_k \tau_k + \\ & & & + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^i (v_k + v_{k+1}) (t_{E_{k+1}} - t_{E_k} - \tau_{k+1}) \end{aligned}$$

$i = 1, 2, 3, \dots$  aż do wyczerpania danych  $v$ ,  $t_B$  i  $\tau$ .

I.3. Obliczyć bezwymiarową konwersję desorpcji gazu,  $\alpha$ .

Wirtualne stężenie azotu równoważne całkowitej jego ilości, która może powstać w reakcji chemicznej XI, określone jest równaniem

$$(51) \quad c_0 = \min [c_{SAF}^0, c_{AF}^0] \quad \text{mol/dm}^3$$

Znając wartość  $c_0$  oraz obliczone w punkcie I.2. tabele  $\{\alpha'_i\}$  i  $\{t_i\}$  można wyznaczyć dyskretną zależność bezwymiarowej konwersji desorpcji od czasu:

$$(52) \quad \{t_i\} \quad \alpha_i := \{\alpha_i\} = \alpha'_i/c_0$$

## II. Rozszerzenie danych doświadczalnych

II.1. Obliczyć dyskretną zależność konwersji desorpcji od czasu, ze stałym, odpowiednio małym krokiem.

Obliczenie wykonuje się za pomocą metod interpolacyjnych, na podstawie znalezionych w punkcie I.2. tabel  $\{\alpha'_i\}$  i  $\{t_i\}$ . Dla odróżnienia nowe tabele oznaczone będą indeksami  $j$ :  $\{\alpha'_j\}$  i  $\{t_j\}$ . W tej pracy zastosowano interpolację metodą Lagrange'a z czterech punktów w całym zakresie zależności poza samym jej początkiem. Aby uniknąć wystąpienia ujemnych wartości  $\alpha'_j$ , zastosowano tam aproksymację funkcją wykładniczą  $\alpha' = bt^a$ .

II.2. Obliczyć zależność szybkości powstawania azotu w reakcji XI oraz zależność konwersji tej reakcji od czasu

Szybkość produkcji azotu w reakcji azotynu z kwasem sulfaminowym oblicza się według równań (34) i (35) (paragraf 1.5.2.) stosując algorytm numeryczny opisany w dodatku B. Otrzymuje się nieregularnie rozrzucony w czasie zbiór wartości  $r_i$ , który przekształca się następnie za pomocą interpolacji w zbiór  $\{r_j\}$  odpowiadający czasom  $t_j$  z punktu II.1.. Całkując zależność  $\{r_j\}$ ,  $\{t_j\}$  oblicza się konwersję reakcji względem azotu,  $\{\alpha'_{Rj}\}$ , mol/dm<sup>3</sup>.

II.3. Obliczyć zależność przesyecenia gazu w cieczy od czasu. Dyskretną zależność oblicza się z konwersji znalezionych w punktach II.1. i II.2.:

$$(53) \quad \{t_j\} \quad \{z_j\} := z_j = \alpha'_{Rj} - \alpha'_j \quad \text{mol/dm}^3$$

II.4. Obliczyć zależność molowej szybkości desorpcji azotu od czasu.

Dyskretna zależność obliczana jest na podstawie tabel  $\{\alpha'_j\}$  i  $\{t_j\}$  z punktu II.1.:

$$(54) \quad \{t_j\} \quad \{(F/V)_j\} := (F/V)_j = \frac{\alpha'_{j+1} - \alpha'_{j-1}}{t_{j+1} - t_{j-1}} \quad \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}}$$

III. Wyznaczenie wartości parametrów matematycznego modelu desorpcji gazu z cieczy

III.1. Wyznaczyć parametr  $B_5$ .

W tablicy  $\{t_j\}$  należy znaleźć wartość czasu  $t_m$ , dla której funkcja  $\{(F/V)_j\}$  określona równaniem (54) ma maksimum.

Następnie oblicza się pochodną przesycenia gazu po czasie w chwili  $t_m$ . W tej pracy wykorzystano do tego tabele  $\{z_j\}$  i  $\{t_j\}$  z punktu II.3.:

$$(55) \quad (dz/dt)_m = \frac{1}{2} \left[ \frac{z_j - z_{j-1}}{t_j - t_{j-1}} + \frac{z_{j+1} - z_j}{t_{j+1} - t_j} \right], \quad t_j = t_m$$

Istnieje również inny sposób, polegający na wykorzystaniu równania (11), lecz może on być mniej dokładny:

$$(56) \quad (dz/dt)_m = r_j - (F/V)_j, \quad t_j = t_m$$

Po znalezieniu wartości  $t_m$  i  $(dz/dt)_m$  rozwiązuje się równanie (47) względem  $B_5$ . Zastosowana metoda rozwiązania (paragraf 2.2.4.) jest prymitywna lecz szybka i jak dotąd jedyna. Całki oblicza się numerycznie z tabel  $\{z_j\}$  i  $\{t_j\}$ , które pochodzą z punktu II.3..

III.2. Wyznaczyć parametry  $B_4$  i  $B_1 a_f$ .

Parametry  $B_4$  i  $B_1 a_f$  wyznacza się dopasowując teoretyczną zależność  $F(t)/V$  (równ. 24) do dyskretniej zależności doświadczalnej, którą wyznaczono w punkcie II.4.. Wykorzystuje się do tego liniową metodę najmniejszych kwadratów. Niezbędne całki numeryczne oblicza się na podstawie tabel  $\{z_j\}$  i  $\{t_j\}$  z punktu II.3..

### 2.3. PORÓWNANIE CYFROWEJ SYMULACJI DESORPCJI AZOTU Z RZECZYWISTYM PRZEBIEGIEM PROCESU

W opisanej wcześniej (podrozdział 2.1.) aparaturze przeprowadzono doświadczenia wstępne, które posłużyły do sprawdzenia poprawności metodyki eksperymentalnej oraz przydatności zaproponowanego modelu kinetycznego (podrozdział 1.2.) do badania desorpcji gazu z cieczy. Poszczególne przebiegi procesu w sposób powtarzalny zależały od warunków początkowych. Dla kilku wybranych doświadczeń (tabela 11) przedstawiono porównanie rzeczywistych i symulowanych cyfrowo przebiegów desorpcji. Do opracowania danych wykorzystano algorytm podany w podrozdziale 2.2..

Tabela 11. Dane wyjściowe dla doświadczeń z desorpcją azotu.

nr dośw.	$c_{SAF}^o = c_{AF}^o$ mol/dm <sup>3</sup>	V dm <sup>3</sup>	Vc <sub>o</sub> mol	T <sub>p</sub> K	p <sub>p</sub> mmHg	T <sub>R</sub> K	p <sub>R</sub> mmHg	n 1/min
1	0.00674	0.503	0.00339	298	760	296	21	375
2	0.01050	0.505	0.00530	297.8	760	297	21.8	375
3	0.01250	0.506	0.00633	300	760	298	24	360
4	0.00840	0.504	0.00423	297.5	760	298	24	355
5	0.00420	0.502	0.00211	296.9	760	298	24	393
6	0.00840	0.504	0.00423	295	760	299	25.2	720
c <sub>o</sub> określone w równ. (51)								
a <sub>f</sub> V = 0.554 dm <sup>2</sup>				V <sub>p</sub> = 3 × 10 <sup>-3</sup> dm <sup>3</sup>				
				V <sub>po</sub> = 1.75 × 10 <sup>-3</sup> dm <sup>3</sup>				

Wyniki doświadczeń przedstawiono w postaci wykresów. Dla uproszczenia podpisów pod rysunkami przyjęto następujące oznaczenia:

- ory dane doświadczone obliczone w punkcie I algorytmu,  $\alpha$  i F/V;
- ext dane rozszerzone, obliczone w punkcie II algorytmu, F/V, z i r;
- fit 3p dane obliczone na podstawie doświadczalnych wartości przesycenia z<sub>ext</sub> oraz parametrów modelu wyznaczonych w punkcie III algorytmu;

- IDE 3p dane uzyskane z symulacji cyfrowej (równ. 11 i 24) w oparciu o parametry wyznaczone w punkcie III algorytmu;
- fit 2p tak jak 3p, lecz obliczone dla prostszego wariantu modelu, który całkowicie pomija transport masy przez swobodną powierzchnię cieczy (Pasiuk-Bronikowska i Rudziński, 1980);
- IDE 2p

Rysunek 20 przedstawia doświadczalne zależności konwersji desorpcji od czasu, a rysunek 21 zależności szybkości desorpcji od czasu (dane ory). Na rysunkach 22 i 23 pokazano obliczone niezależnie od procesu desorpcji szybkości powstawania azotu w reakcji chemicznej, dla warunków odpowiadających wykonanym doświadczeniom (dane ext). Zmiany przesylenia azotu w cieczy w zależności od czasu przedstawiono na rysunkach 24 i 25. Wartości przesylenia są dość duże w porównaniu z rozpuszczalnością azotu, która dla czystej wody wynosi około  $6.55 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> w 25°C (wg. Poradnika Fizykochemicznego, 1974). Na uwagę zasługuje fakt wystąpienia stacjonarnego stanu przesylenia w doświadczeniu 6, które różni się od pozostałych większą prędkością obrotową mieszadła.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono wyniki opracowania danych doświadczalnych oraz wyniki symulacji cyfrowych odpowiadających poszczególnym doświadczeniom. Wartości wyznaczonych parametrów modeli oraz średnie różnice pomiędzy wielkościami  $(F/V)_{ext}$  i  $(F/V)_{fit}$  zebrane są w tabeli 12. Ponieważ prezentowane doświadczenia miały na celu sprawdzenie metody badawczej a nie ilościowe studia nad procesem desorpcji, to przy omawianiu rysunków ograniczono się jedynie do niezbędnego komentarza.

Wykorzystując dane z doświadczenia 2 pokazano różnicę pomiędzy modelem pełnym (równ. 11 i 24) i uproszczonym (2p). Porównując rysunki 31 i 32 można stwierdzić, że model pełny umożliwia lepsze dopasowanie teoretycznej szybkości desorpcji do danych doświadczalnych. Pominięcie swobodnej powierzchni cieczy (model uproszczony) powoduje zaniżanie szybkości desorpcji na początku i na końcu doświadczenia (mała populacja pęcherzyków) oraz jej zawyżanie w środkowej

fazie doświadczenia (rozwinięta populacja pęcherzyków). Model uproszczony może być zatem użyty do opisu układów, w których albo z jakiegokolwiek przyczyny nie zachodzi transport masy przez powierzchnię swobodną cieczy, albo stosunek tej powierzchni do objętości cieczy jest bardzo mały.

Na przykładzie doświadczenia 3 pokazano trudności w dopasowaniu danych w przypadku, gdy przepływomierz dostarcza nierzetelnych wartości szybkości desorpcji (praca przy górnej granicy danego zakresu pomiarowego). Nie można dokładnie oszacować wartości i położenia maksimum funkcji  $F/V$  (rys. 21) a tym samym wyznaczyć parametrów swobodnych modelu. W symulacji użyto parametry pierwotne, ekstrapolowane z równań podanych na rys. 46 i w tabeli 12. Uzyskane wyniki są słabo zgodne z danymi doświadczalnymi (3) ale tworzą logiczną sekwencję z wynikami pozostałych doświadczeń (1,2,4 i 5).

Wpływ nieuwzględnionych w modelu zjawisk na dopasowanie danych pokazano na przykładzie doświadczenia 6. Szybkość obrotowa mieszadła była dwukrotnie większa niż w pozostałych doświadczeniach i mogły wystąpić nowe zjawiska - mechaniczne rozdrabnianie pęcherzyków oraz zapowietrzanie roztworu przez mieszadło.

Na rysunku 46 przedstawiono próbę korelacji parametrów pierwotnych modelu z wirtualnym stężeniem azotu  $c_o$ , które w wykonanych doświadczeniach było równe stężeniom  $c_{SAF}^o$  i  $c_{AF}^o$  (równ. 51). Taki sposób opisanie parametrów może znaleźć praktyczne zastosowanie do czasu wyjaśnienia ich sensu fizycznego. Współczynniki w równaniach korelacyjnych wyznaczono metodą regresji liniowej z danych doświadczalnych 1,2 i 5.

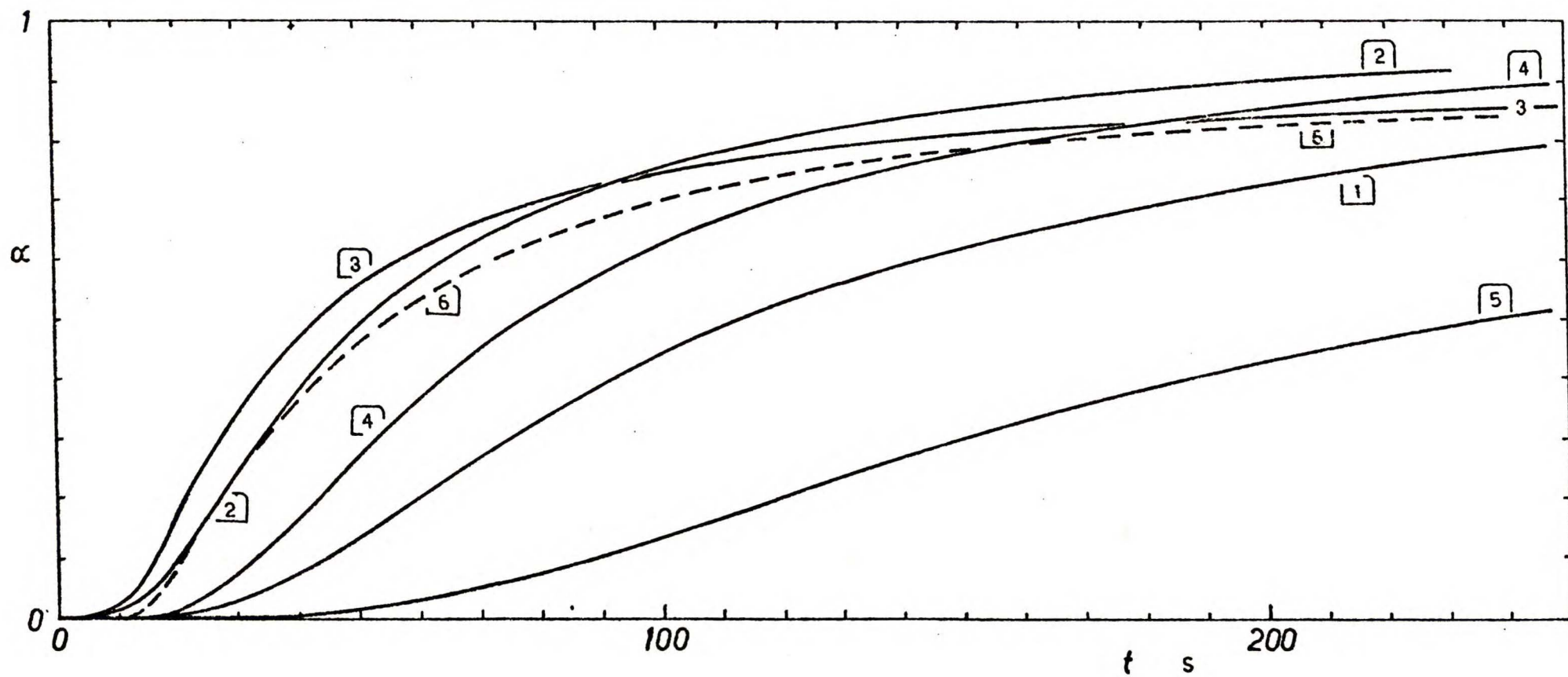
Podczas symulacji cyfrowej obliczano, poza przedstawionymi już funkcjami, powierzchnię międzyfazową oraz gęstość rozkładu liczbowego średnic pęcherzyków. Przykładowe zależności pokazano na rysunkach 47,48 i 49.

tabela 12. Parametry modeli desorpcji gazu z cieczy wyznaczone z danych doświadczalnych.

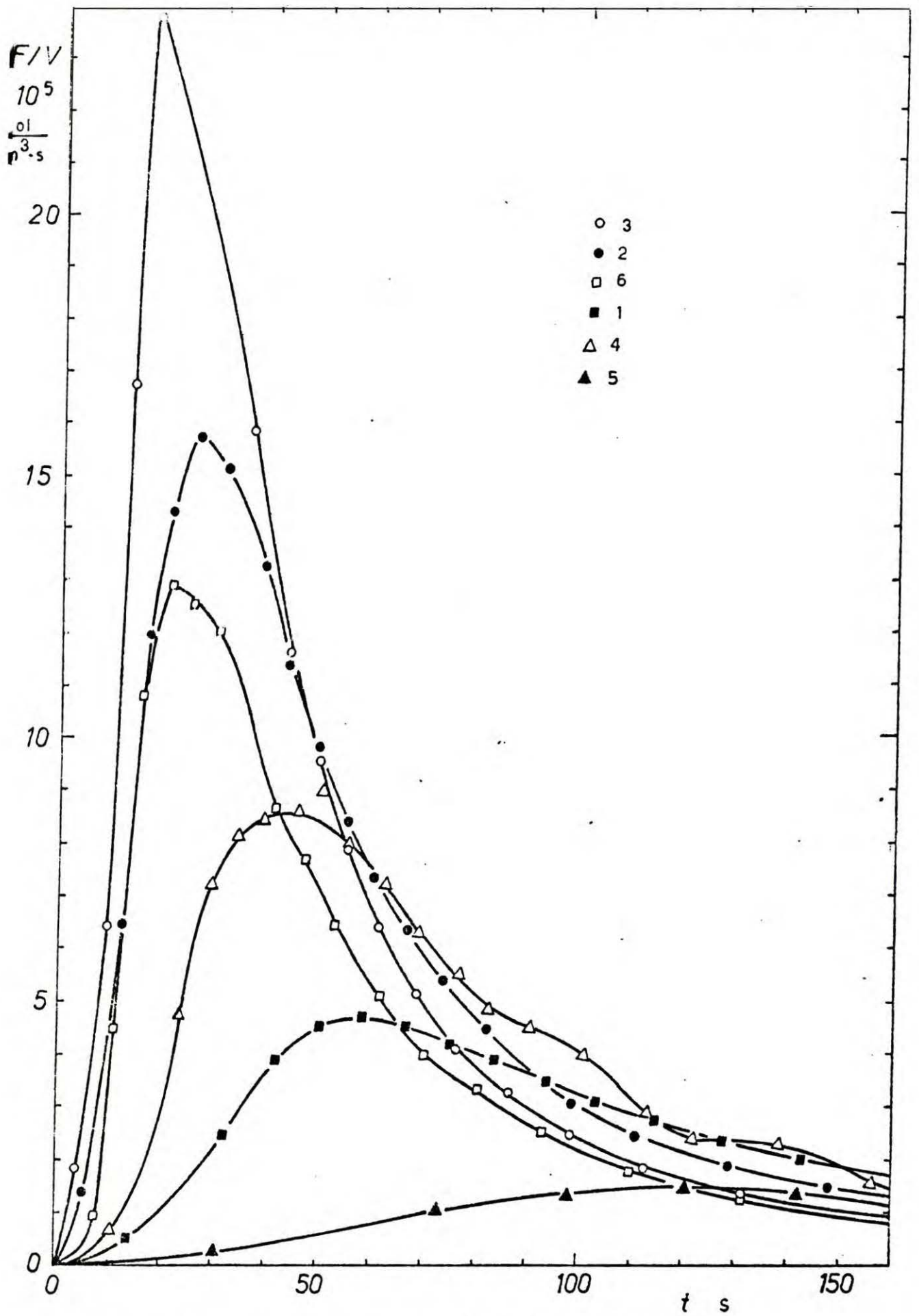
model		parametry swobodne			$(F/V) \cdot 10^5$ •	
		$B_4$ $\frac{\text{dm}^{9/2}}{\text{mol}^{3/2} \cdot \text{s}^4}$	$B_5$ $\frac{\text{dm}^{3/2}}{\text{mol}^{1/2} \cdot \text{s}^2}$	$B_1 a_f \cdot 10^4$ $\frac{\text{mol}^{1/2}}{\text{dm}^{3/2} \cdot \text{s}}$	$\Delta$	max
1	3p	0.22451	0.16760	1.8557	0.11344	4.70792
2	3p	4.3624	0.98820	4.3924	0.20333	15.7260
2	2p	5.2407	0.98820	-	0.55330	15.7260
3	3p	17.48412	2.17659	6.7897	-	-
4	3p	3.5436	0.25120	2.1808	0.32901	9.06442
5	3p	0.016064	0.03649	1.1217	0.08522	1.47046
6	3p	14.913	1.1858	6.5727	1.3818	12.9046
		parametry pierwotne				
		$B_1 \cdot 10^4$ $\frac{\text{mol}^{1/2}}{\text{dm}^{1/2} \cdot \text{s}}$	$B_2 \cdot 10^{-6}$ $\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$B_3$ $\frac{1}{\text{dm} \cdot \text{s}}$	$c_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	
1	3p	1.6910	7.3752	22.141	0.00674	
2	3p	4.0026	10.806	55.153	0.01050	
2	2p ▼	4.0026	12.982	55.153	0.01050	
3	3p ■	6.187	11.73	78.59	0.01250	
4	3p	1.9873	7.1723	28.238	0.00840	
5	3p	1.0222	2.4042	7.9749	0.00420	
6	3p	5.9894	8.9432	44.228	0.00840	
		$B_1 = 2.7410 \cdot 10^2 c_0^3 + 8.3364 \cdot 10^{-5}$ $B_2 = 1.6434 \cdot 10^7 - 5.8856 \cdot 10^4 / c_0 \quad (\text{rys. 46})$ $B_3 = 5.0940 \cdot 10^5 c_0^2 - 1.0064$				

- ▼ możliwe są inne wartości parametrów;
- parametry obliczono z podanych w tabeli równań;
- $\Delta$  oznacza średnią wartość  $|(F/V)_{\text{ext}} - (F/V)_{\text{fit}}|$ , a max największą z wartości  $(F/V)_{\text{ext}}$ ;

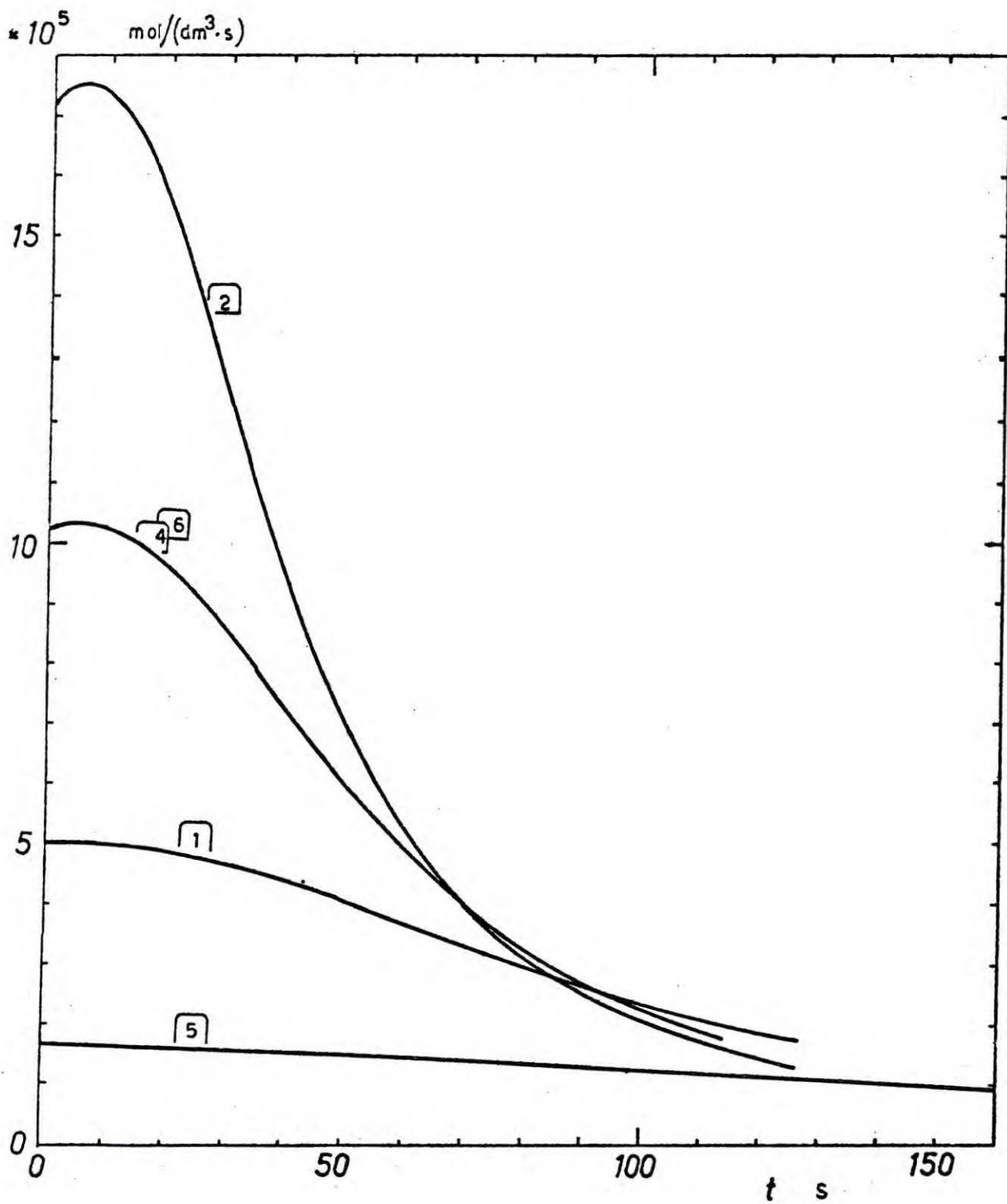




Rys. 20. Zależność konwersji desorpcji azotu od czasu  
w doświadczeniach 1 - 6 (dane ory).



rys. 21. Zależność szybkości desorpcji azotu od czasu w doświadczeniach 1 - 6 (dane ory).



rys. 22. Zależność szybkości powstawania azotu w reakcji XI od czasu, w doświadczeniach 1,2,4,5,6 (dane ext).

$r \cdot 10^5$   
mol/(dm<sup>3</sup>·s)

25

20

15

10

5

0

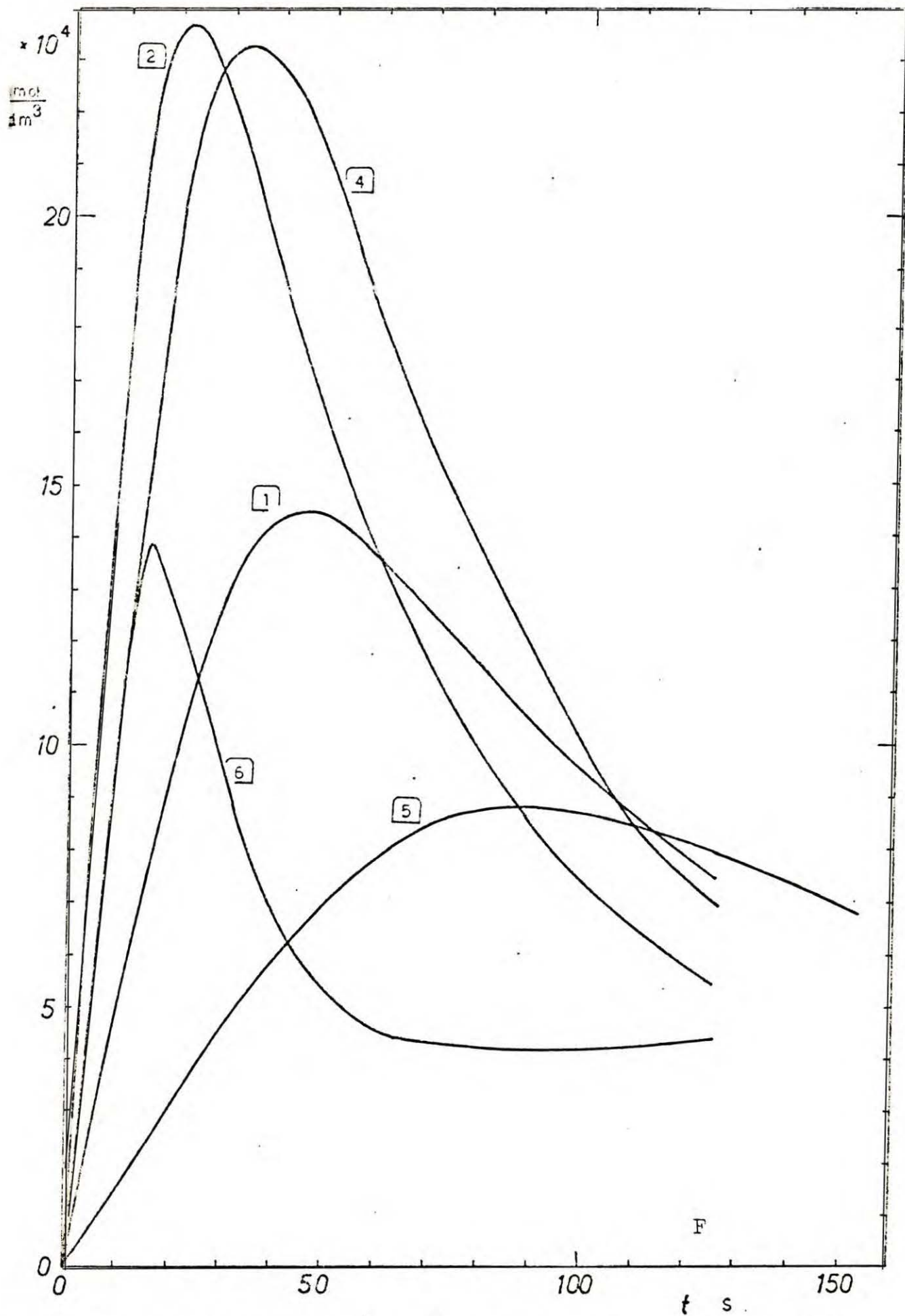
50

100

t s

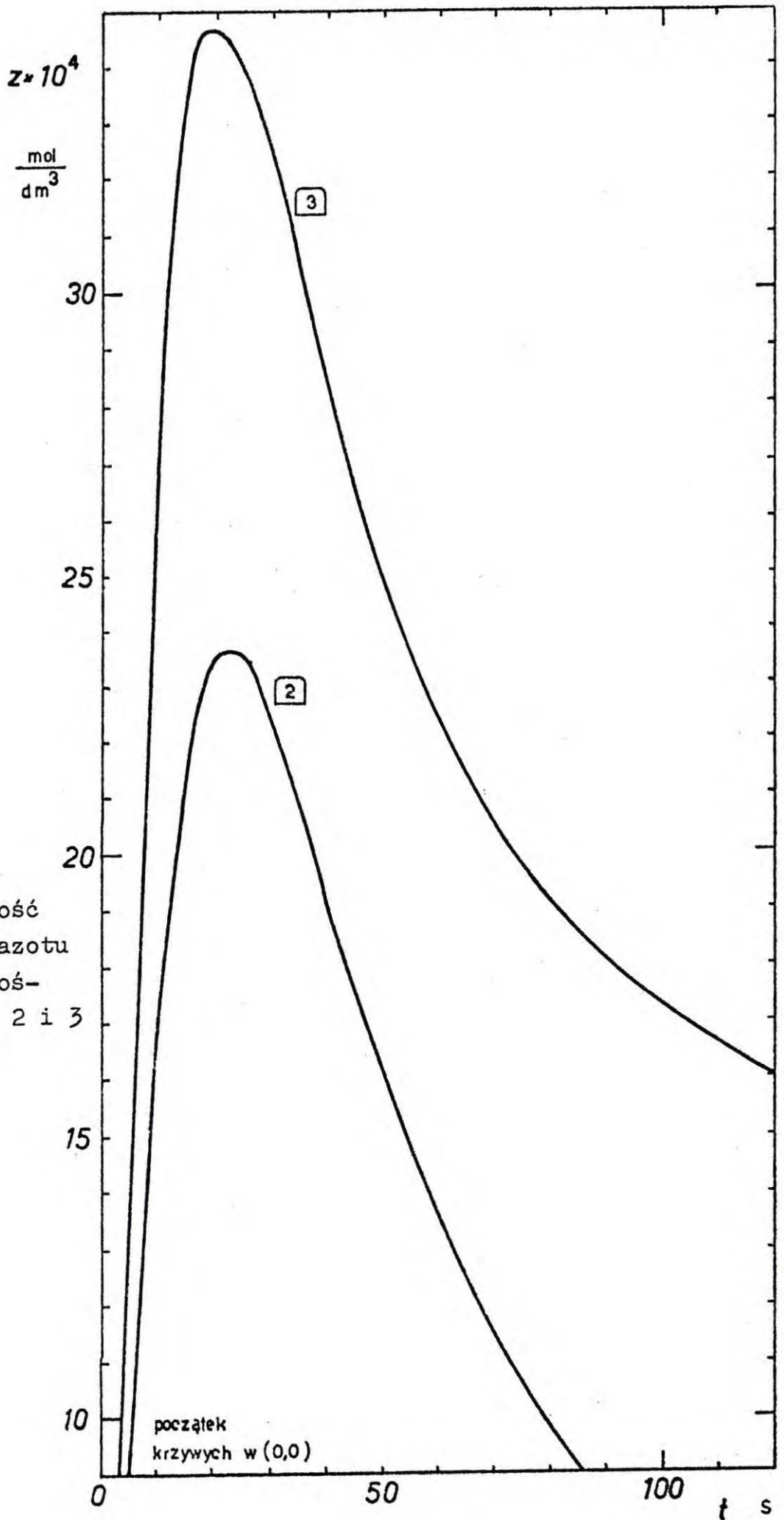
87

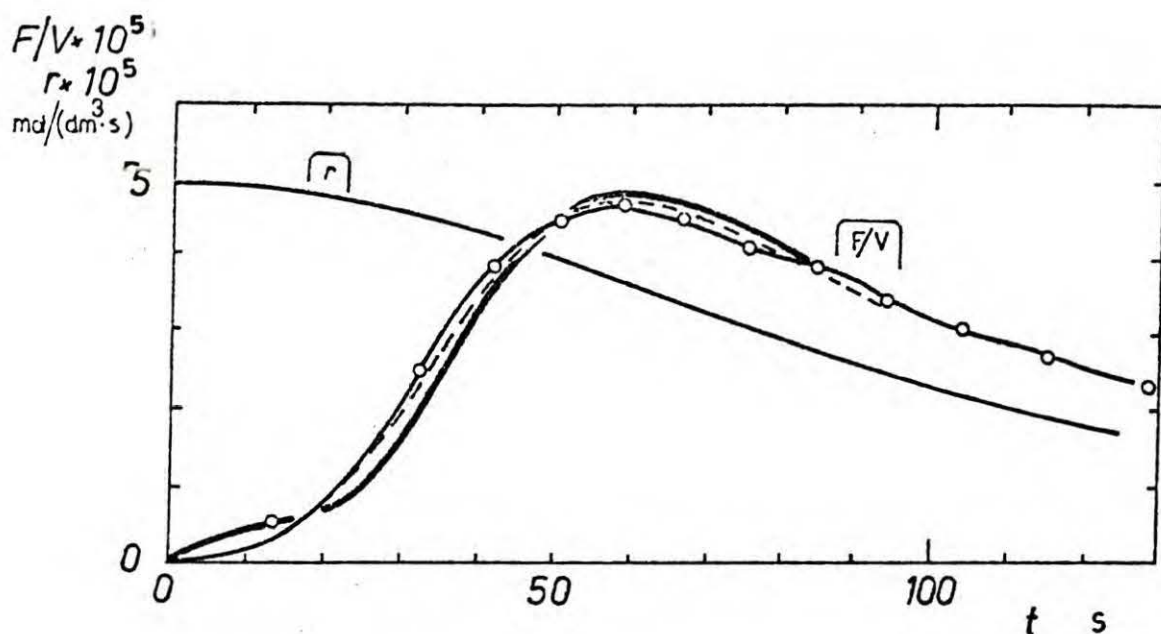
rys. 23. Zależność szybkości powstawania azotu w reakcji XI od czasu, w doświadczeniach 2 i 3 (dane ext).



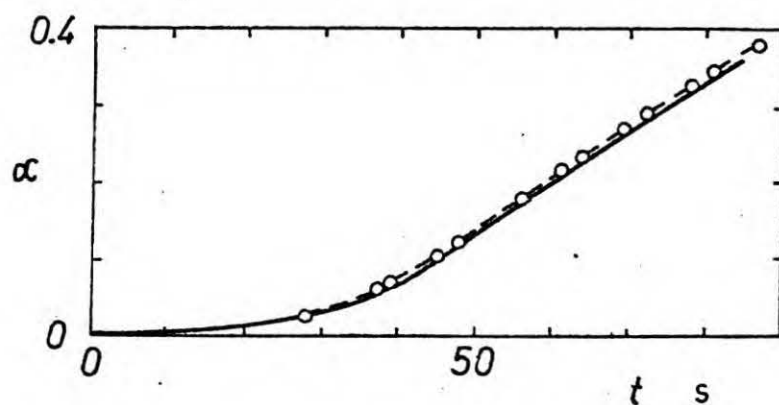
rys. 24. Zależność przesylenia azotu od czasu w doświadczeniach 1, 2, 4, 5 i 6 (dane ext).

rys. 25. Zależność  
przesycenia azotu  
od czasu w doś-  
wiadczeniach 2 i 3  
(dane ext).

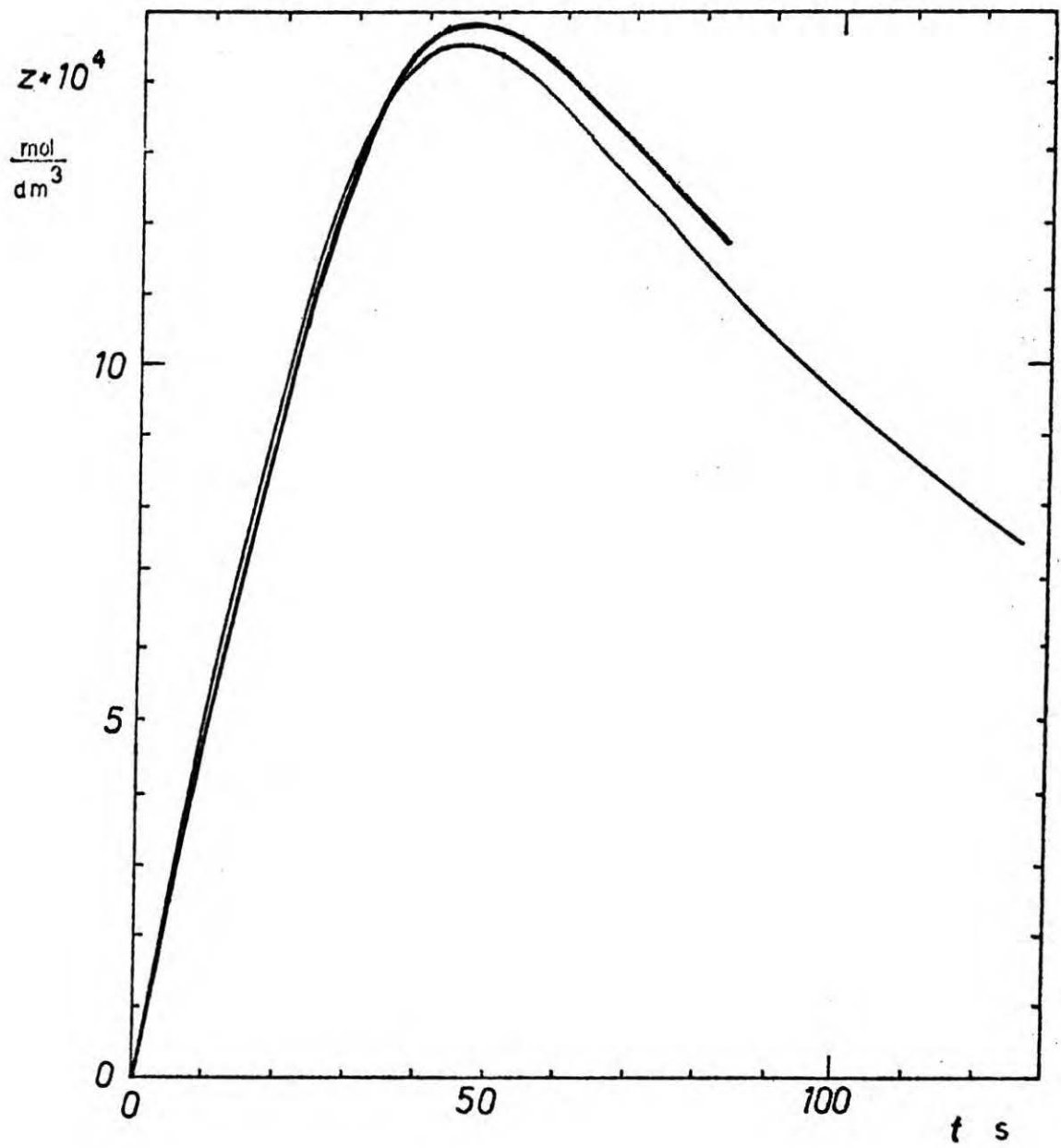




rys. 26. Doświadczenie 1, Szybkość desorpcji azotu ( $F/V$ ) oraz szybkość powstawania azotu w reakcji XI ( $r$ ).  
 Dane:  $\circ$  ory, — ext, --- fit 3p, — IDE 3p.

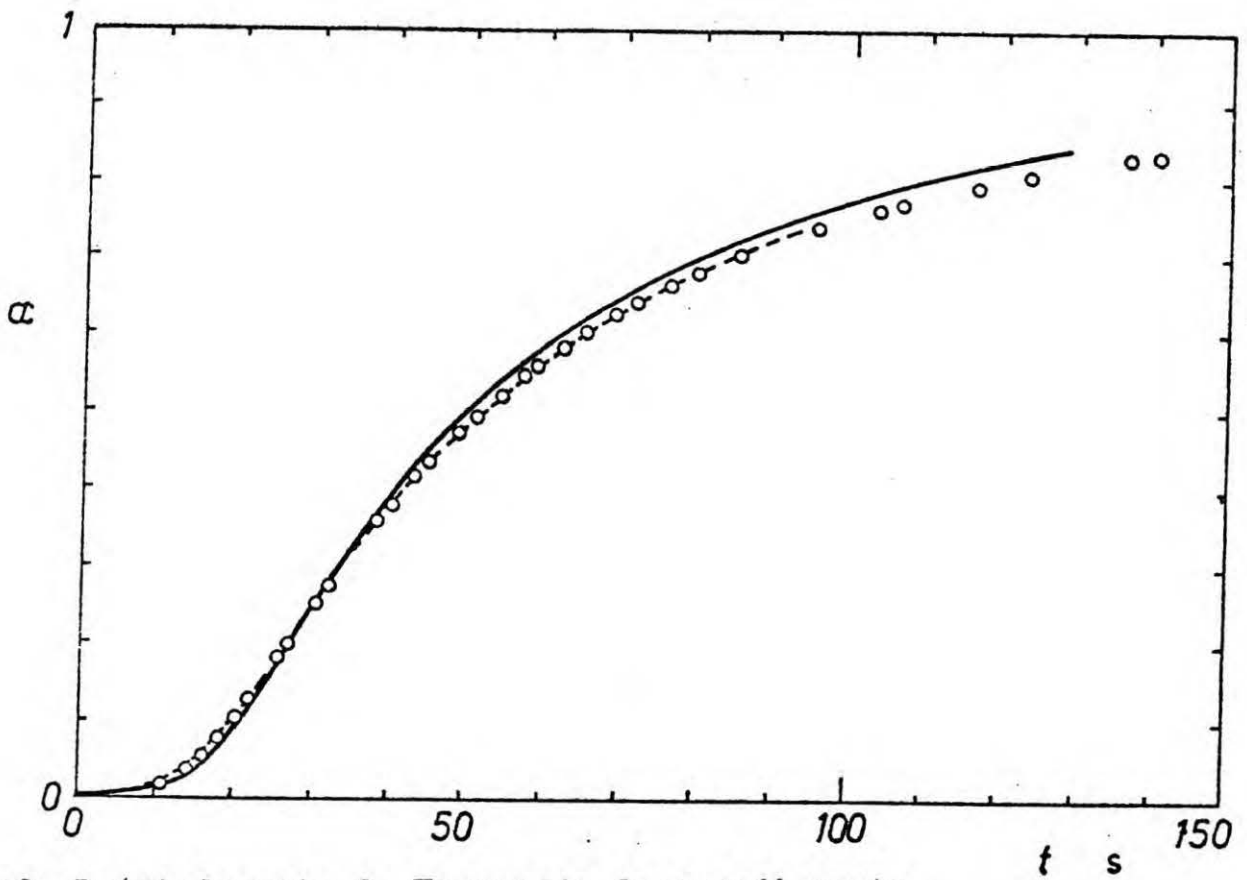


rys. 27. Doświadczenie 1. Konwersja desorpcji azotu.  
 Dane:  $\circ$  ory, --- fit 3p, — IDE 3p.



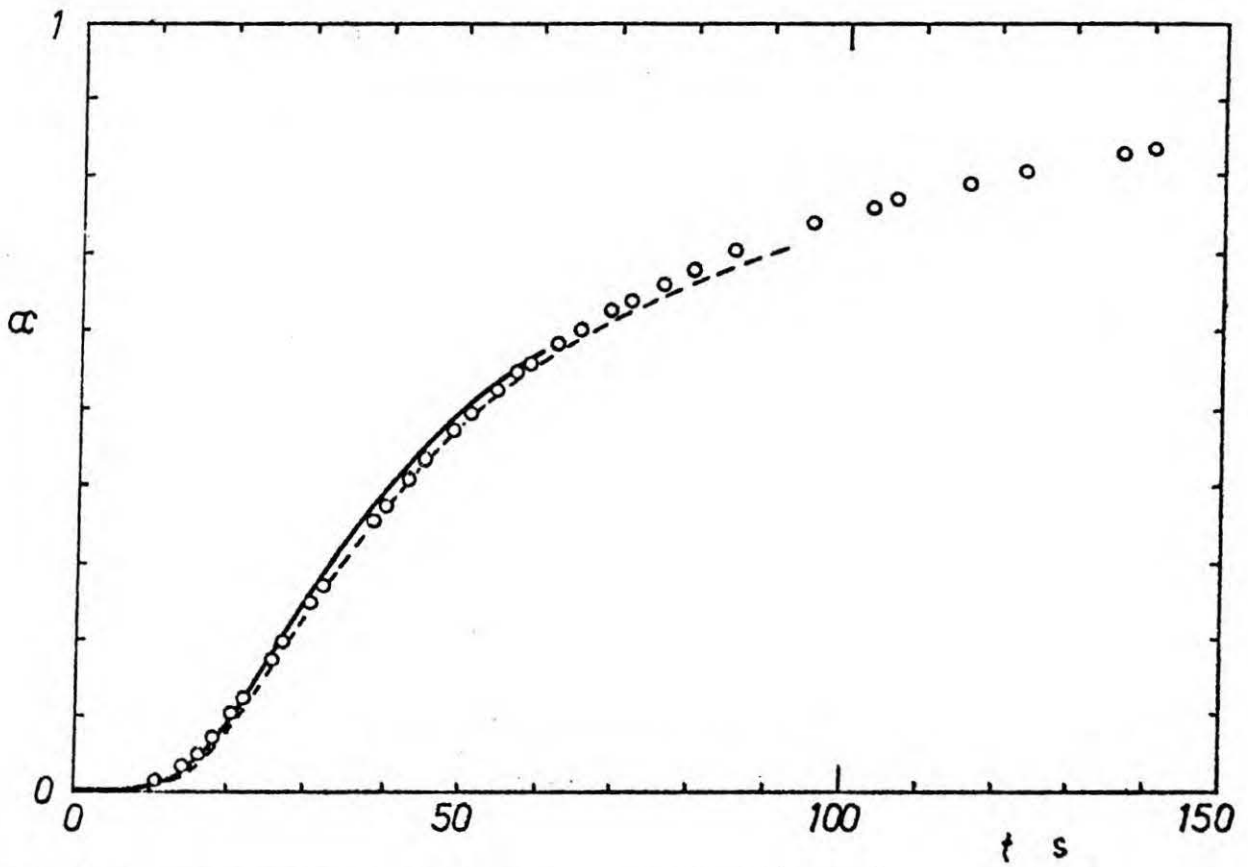
rys. 28. Doświadczenie 1. Przesycenie azotu.  
 dane: — ext, — IDE 3p.





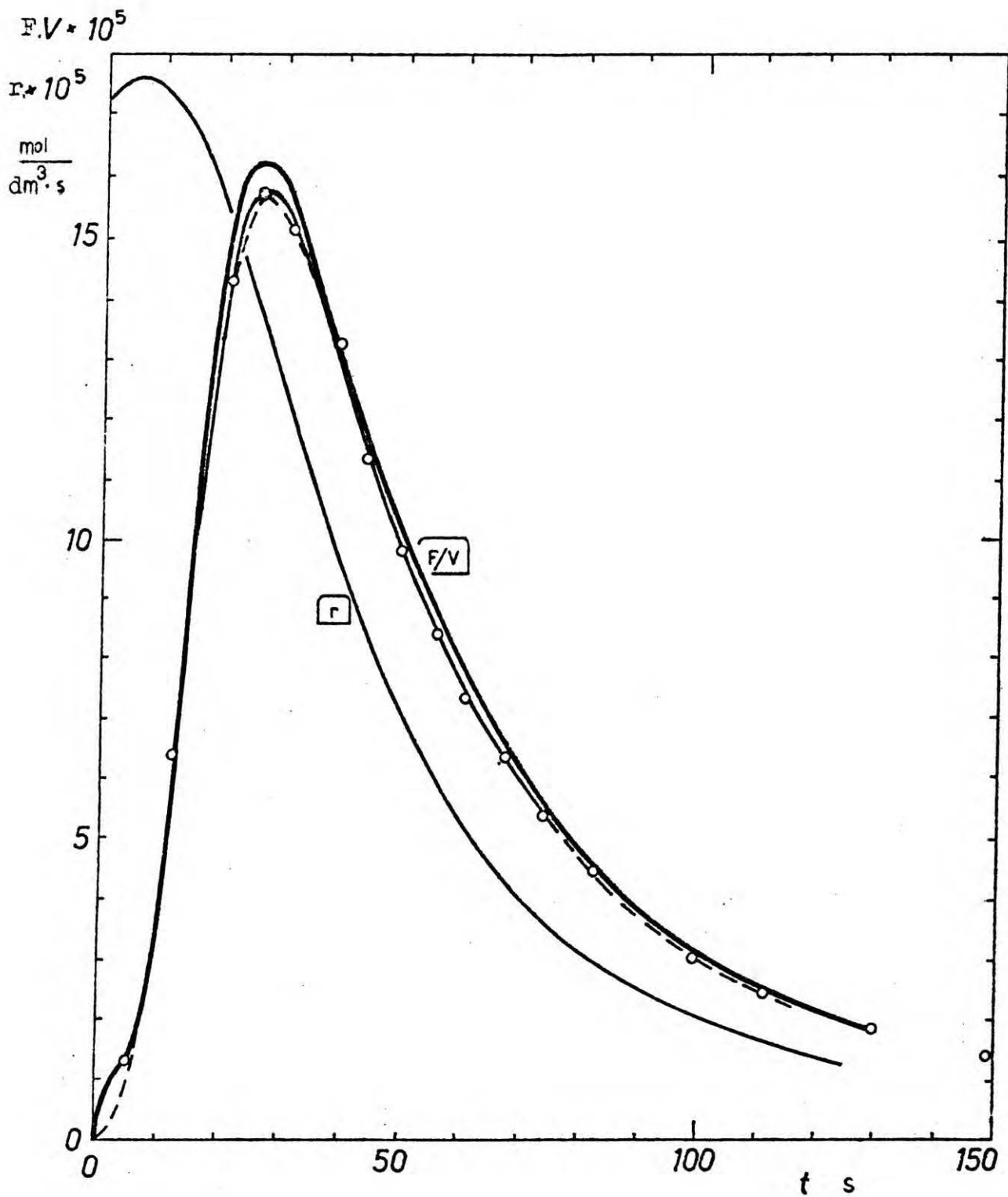
rys. 29. Doświadczenie 2. Konwersja desorpcji azotu.

dane: ○ ory, --- fit 3p, — IDE 3p.



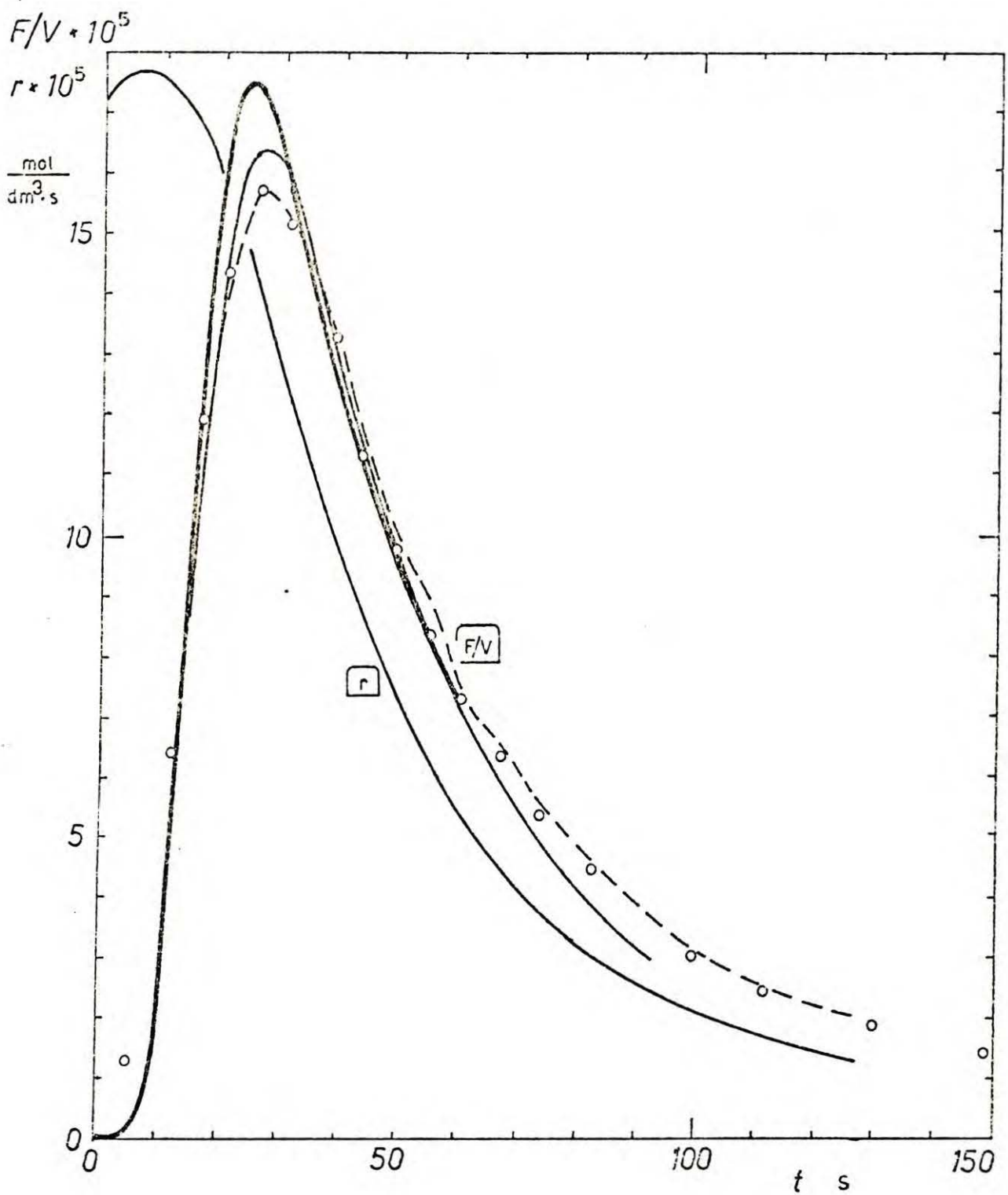
rys. 30. Doświadczenie 2. Konwersja desorpcji azotu.

dane: ○ ory, --- fit 2p, — IDE 2p.

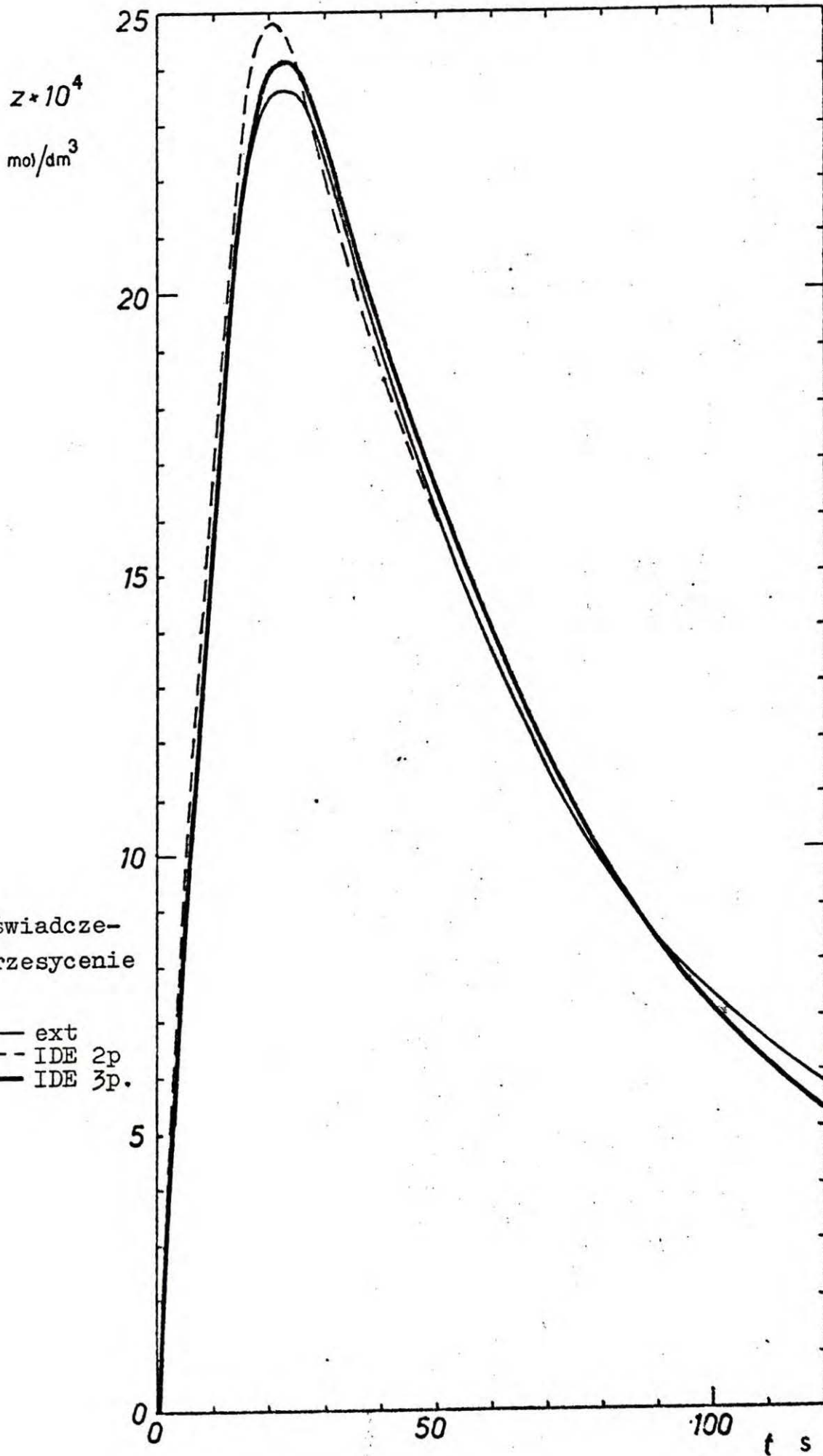


31. Doświadczenie 2. Szybkość desorpcji azotu ( $F/V$ ) oraz szybkość powstawania azotu w reakcji XI ( $r$ ).

dane:  $\circ$  ory, --- ext, — fit 3p, — IDE 3p.

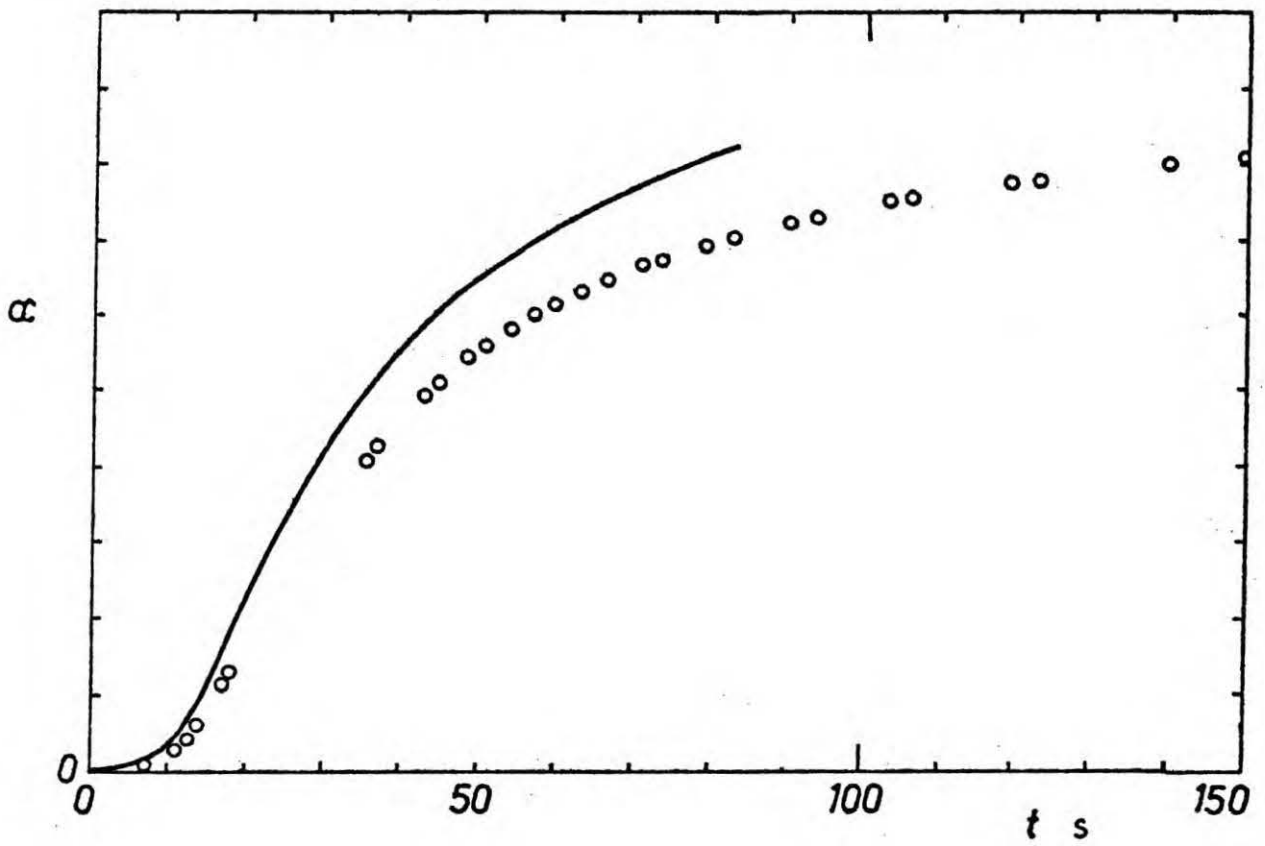


rys. 32. Doświadczenie 2. Szybkość desorpcji azotu ( $F/V$ ) oraz szybkość powstawania azotu w reakcji XI ( $r$ ).  
 dane:  $\circ$  ory, --- ext, — fit 2p, — IDE 2p.



rys. 33. Doświadczenie 2. Przesycenie azotu.

dane: — ext  
 --- IDE 2p  
 — IDE 3p.

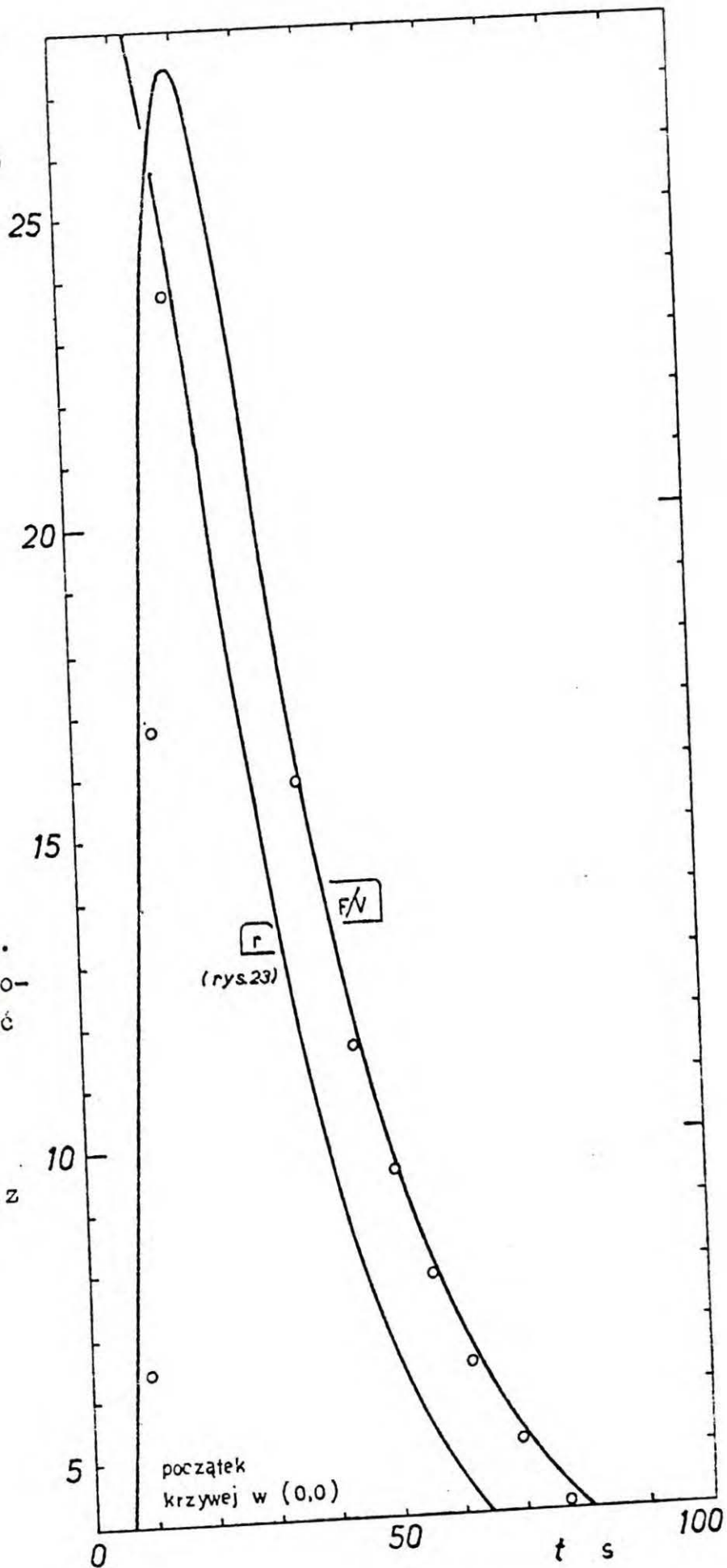


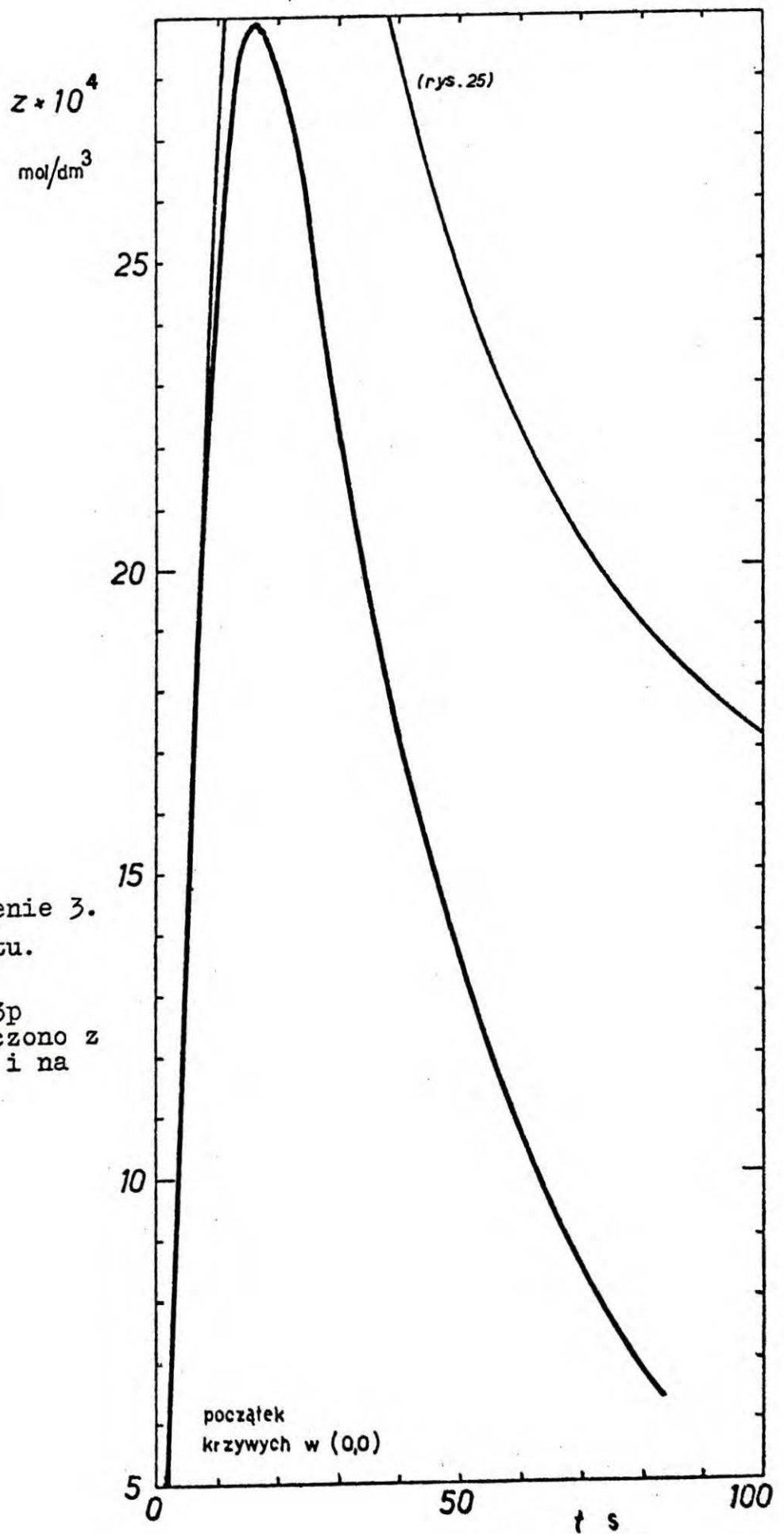
rys. 34. Doświadczenie 3. Konwersja desorpcji azotu.

dane: ○ ory, — IDE 3p (parametry obliczono z równań w tab.12 i na rys.46).

$F/V \times 10^5$   
 $r \times 10^5$   
 $\text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$

rys. 35. Doświadczenie 3.  
 Szybkość desorpcji azo-  
 tu ( $F/V$ ) oraz szybkość  
 powstawania azotu w  
 reakcji XI ( $r$ ).  
 Dane:  $\circ$  ory,  
 — IDE 3p  
 (parametry obliczono z  
 równań w tab.12 i na  
 rys.46).





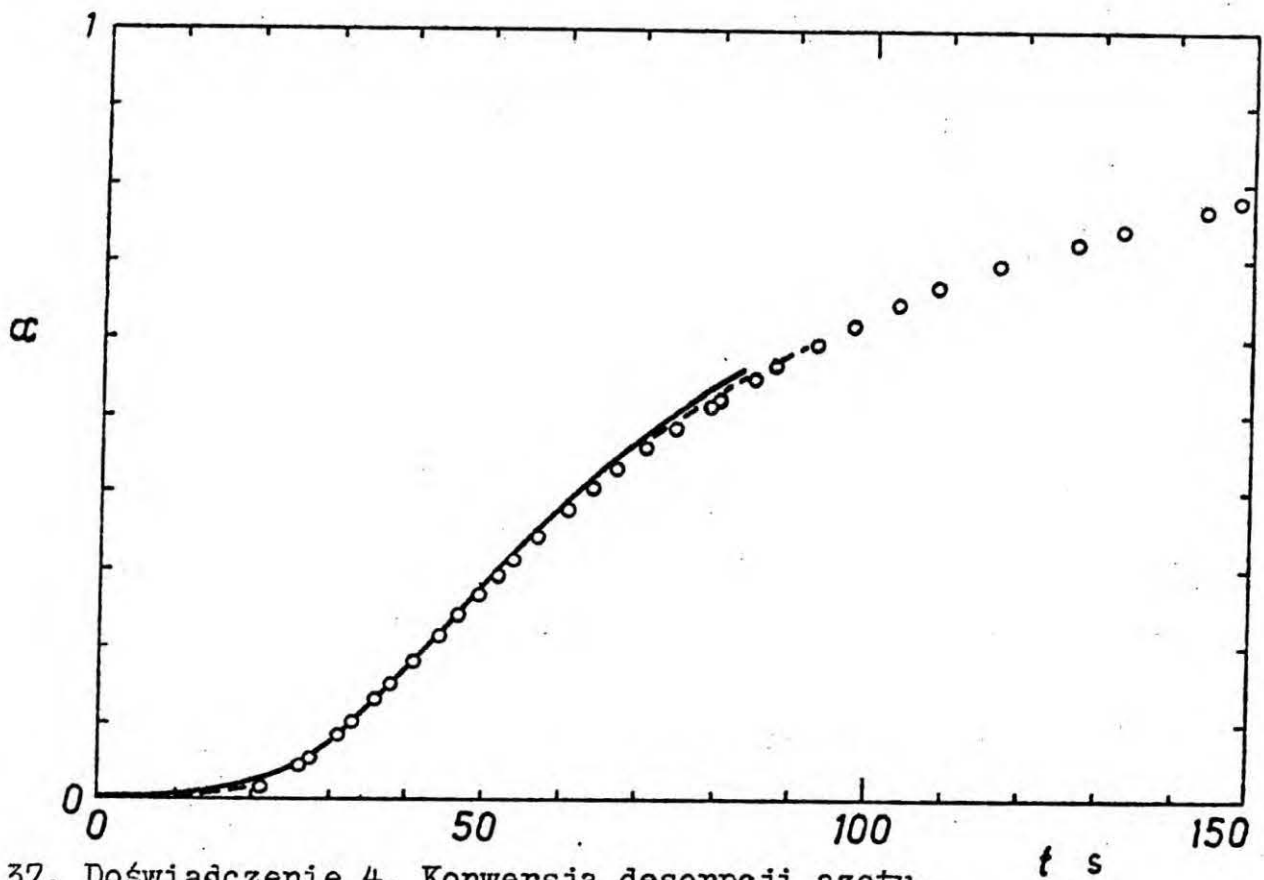
Rys. 36. Doświadczenie 3.

Przesycenie azotu.

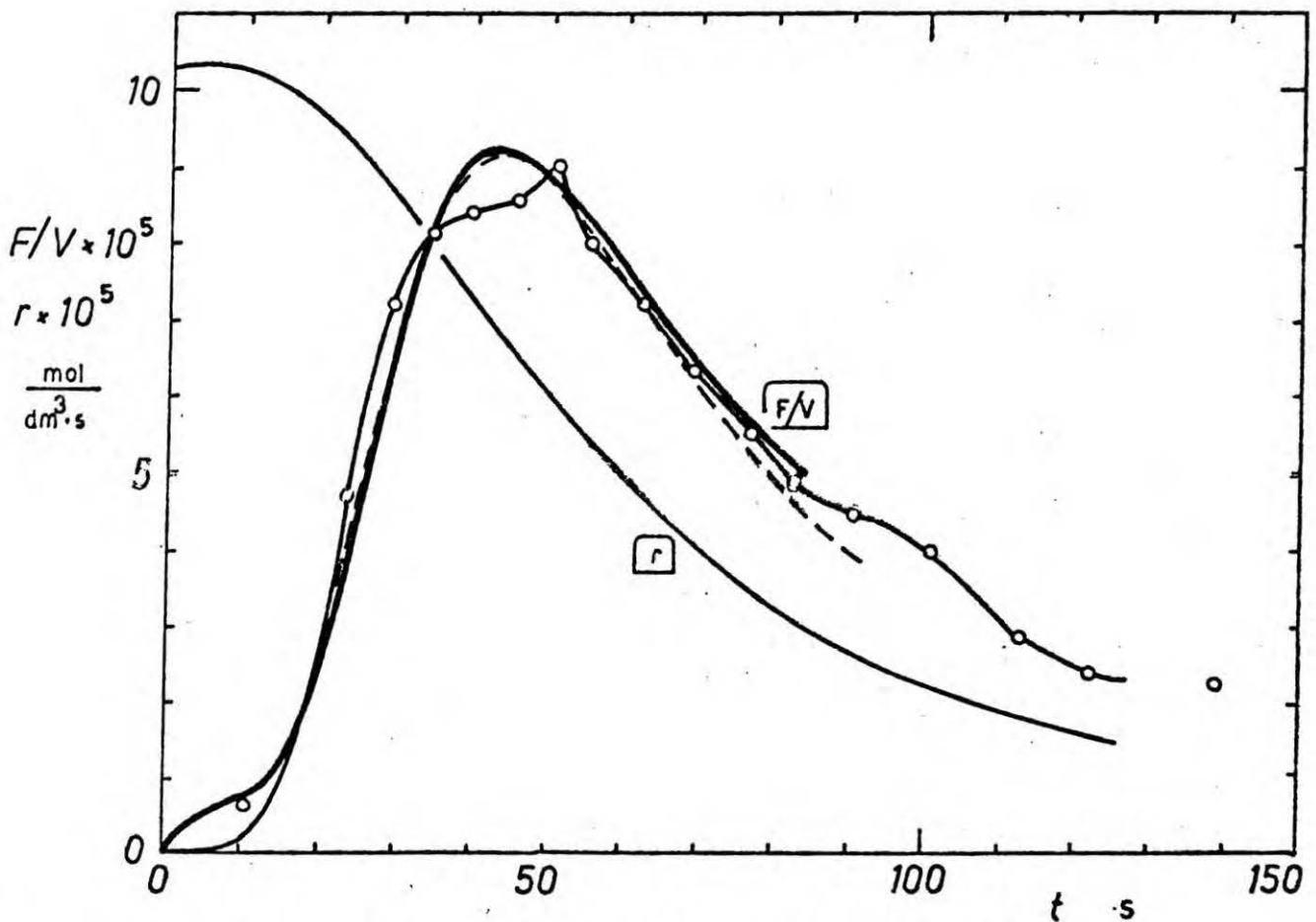
dane: — ext,

— IDE 3p

(parametry obliczono z  
równań w tab.12 i na  
rys.46).

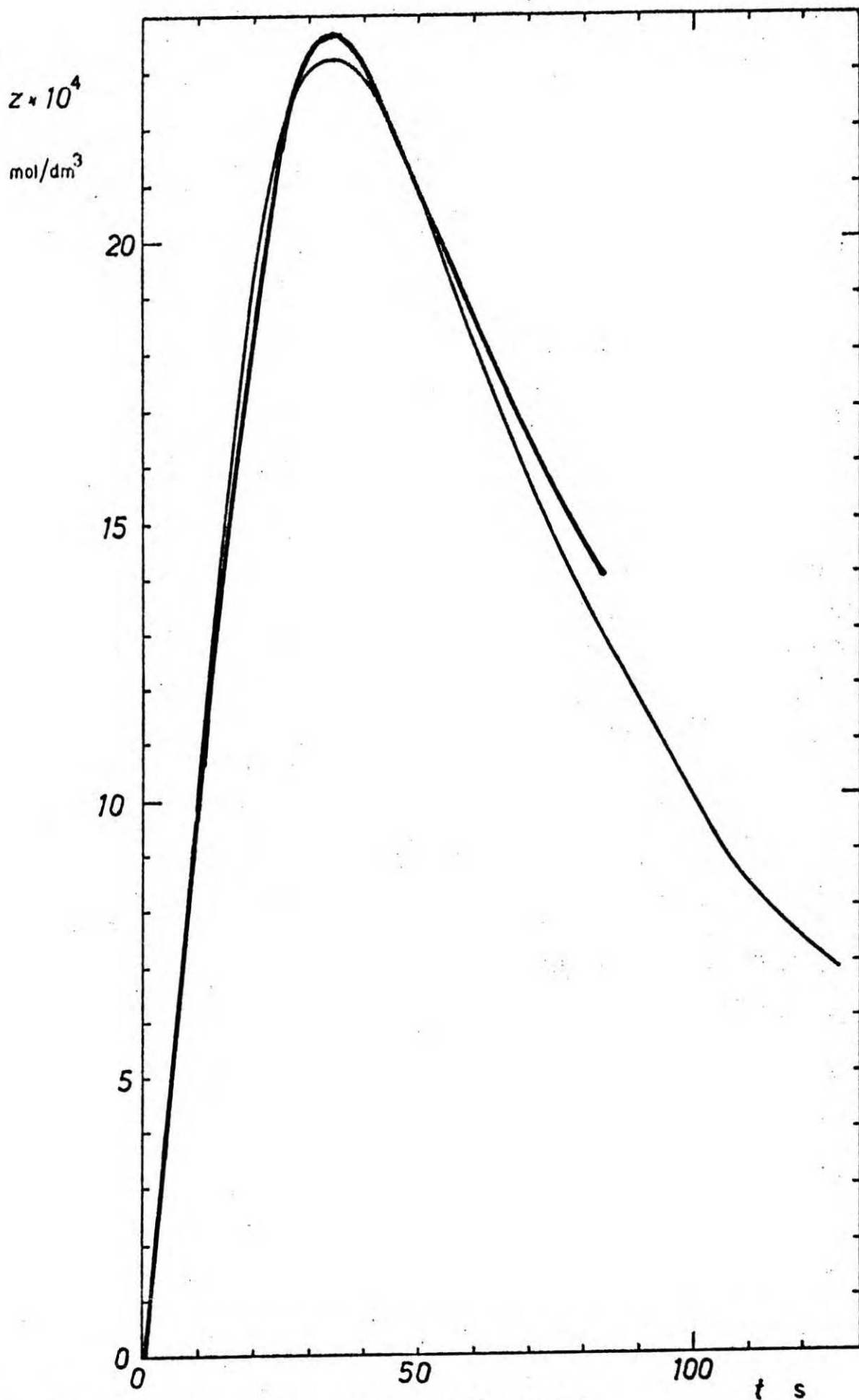


Rys. 37. Doświadczenie 4. Konwersja desorpcji azotu.  
 dane:  $\circ$  ory, --- fit 3p, — IDE 3p.

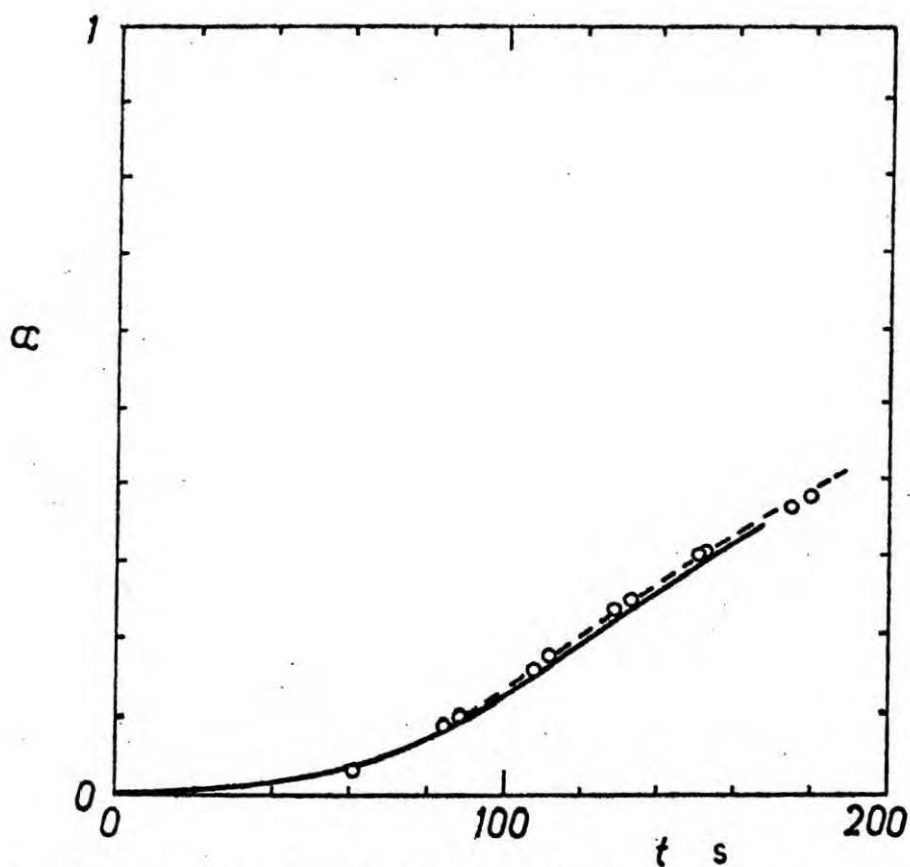


Rys. 38. Doświadczenie 4. Szybkość desorpcji azotu ( $F/V$ ) oraz szybkość powstawania azotu w reakcji XI ( $r$ ).  
 dane:  $\circ$  ory, — ext, --- fit 3p, — IDE 3p.

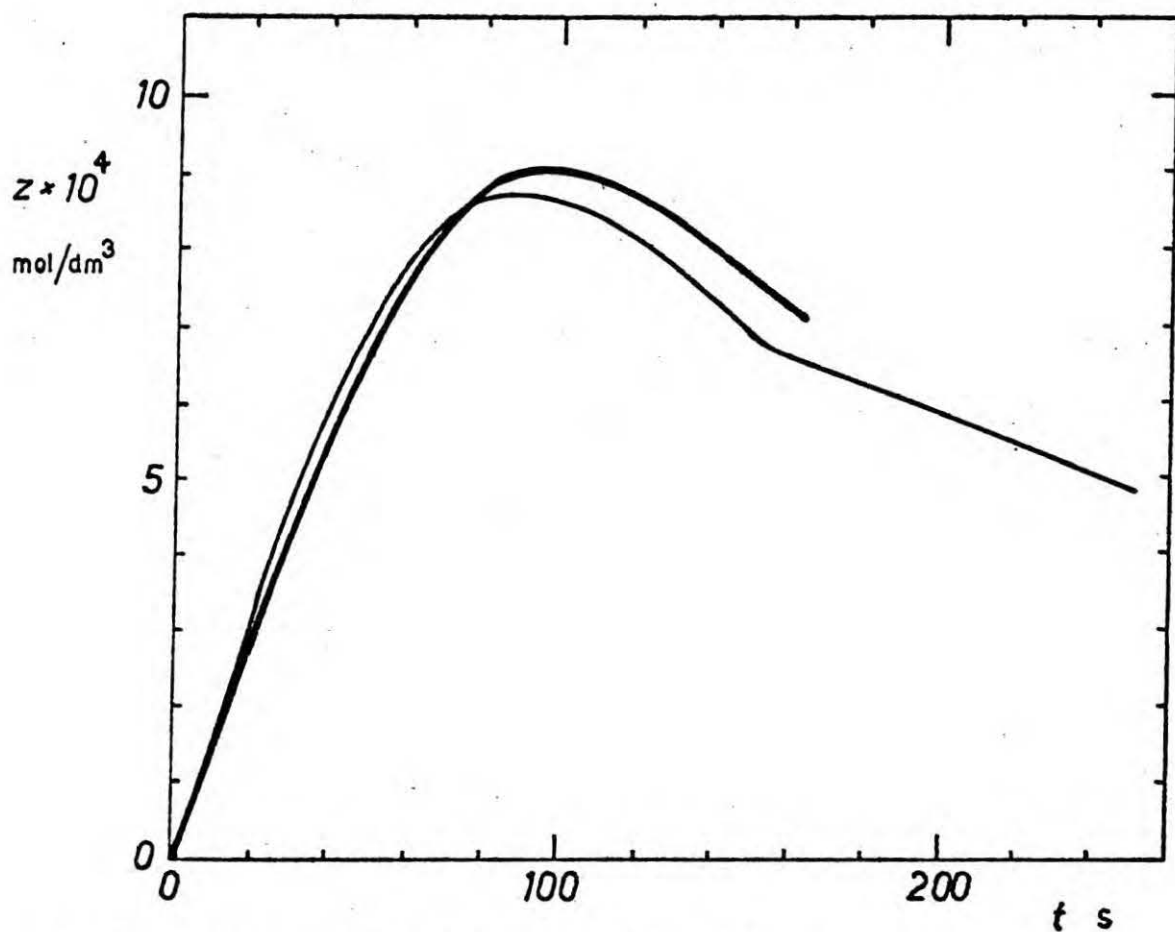




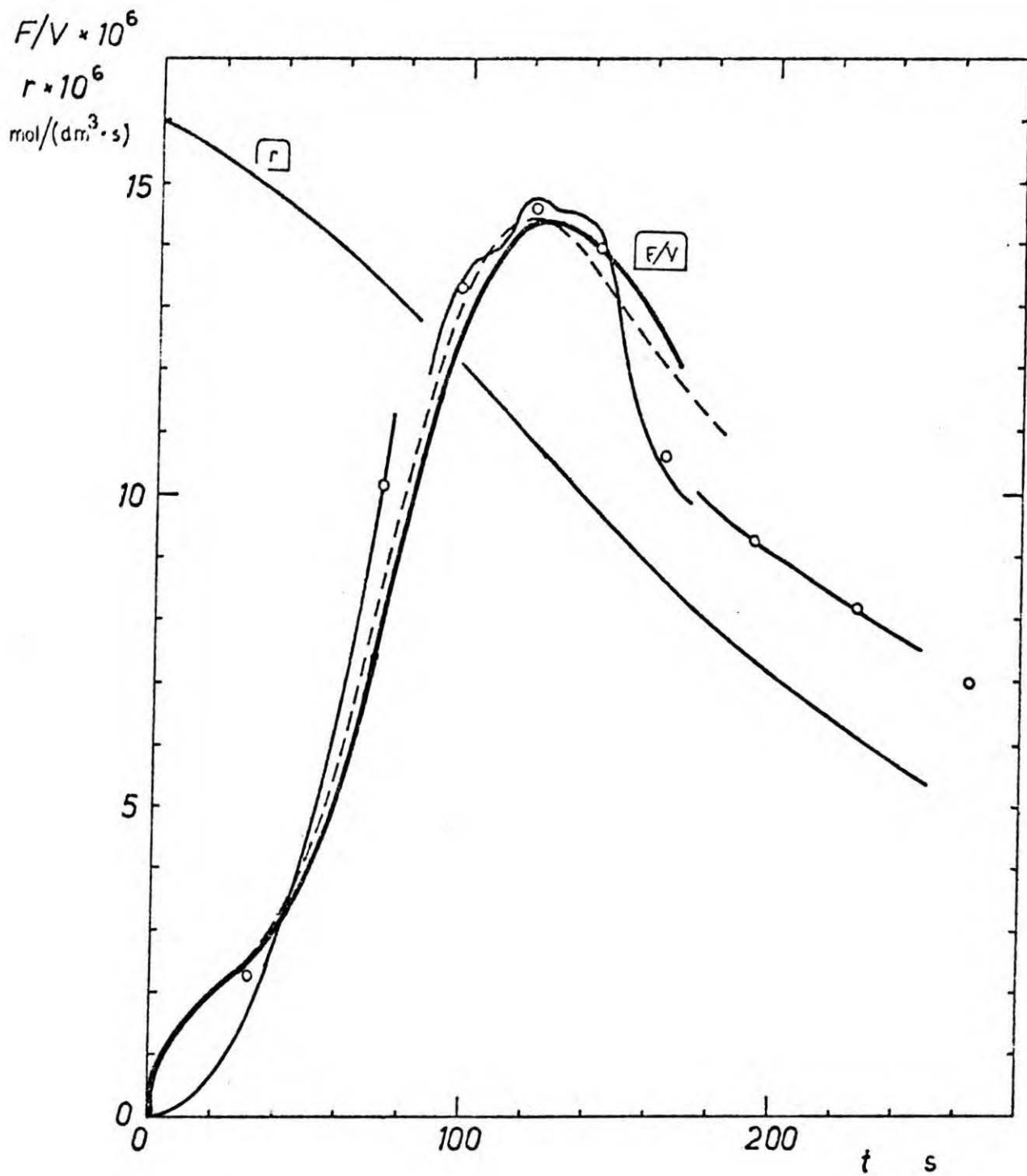
Rys. 39. Doświadczenie 4. Przesycenie azotu.  
 dane: — ext, — IDE 3p.



Rys. 40. Doświadczenie 5. Konwersja desorpcji.  
 dane:  $\circ$  ory, --- fit 3p, — IDE 3p.

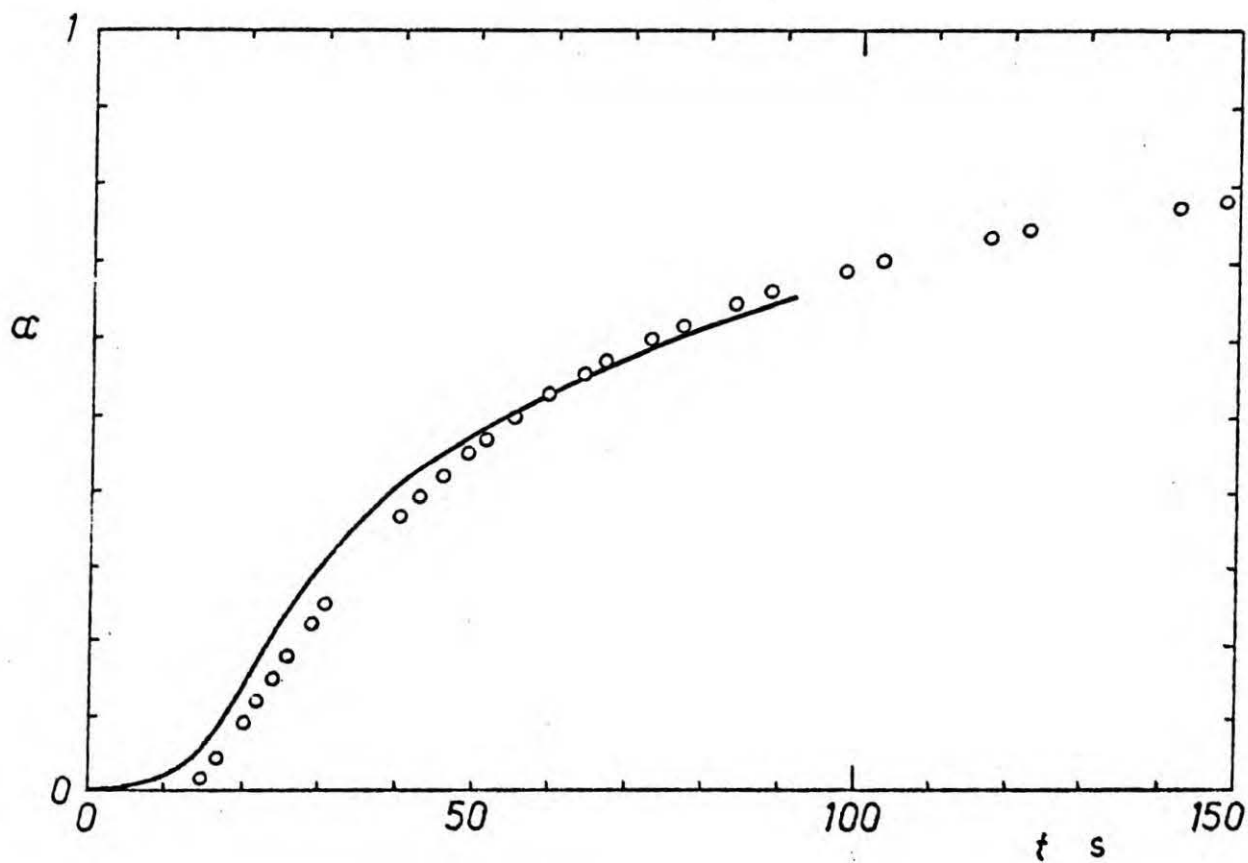


Rys. 41. Doświadczenie 5. Przesycenie azotu.  
 dane: — ext, — IDE 3p.



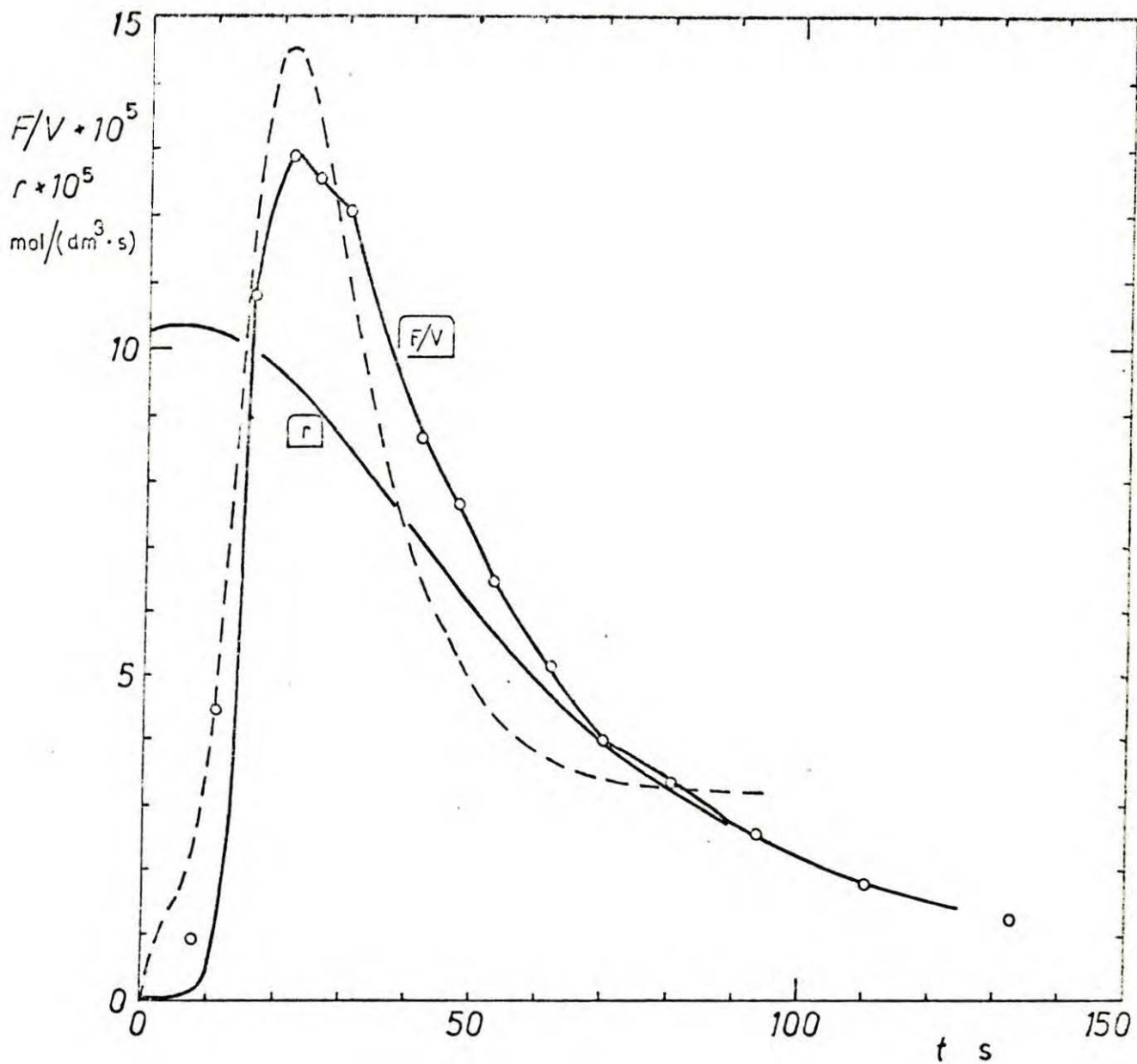
rys. 42. Doświadczenie 5. Szybkość desorpcji azotu ( $F/V$ ) oraz szybkość powstawania azotu w reakcji XI ( $r$ ).

dane:  $\circ$  ory, — ext, --- fit 3p, — IDE 3p.



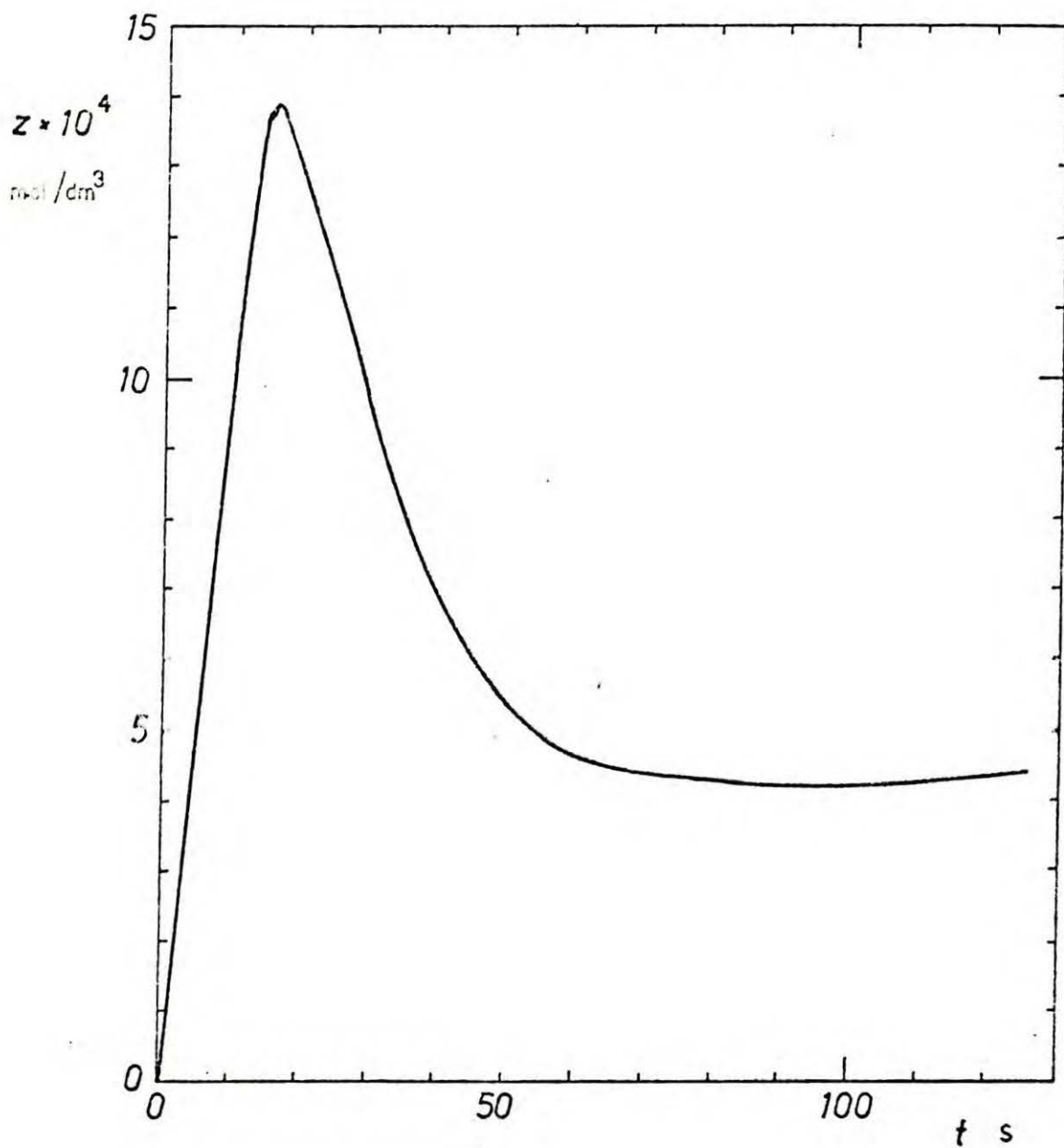
rys. 43. Doświadczenie 6. Konwersja desorpcji azotu.

dane: ○ ory, — fit 3p.



rys. 44. Doświadczenie 6. Szybkość desorpcji azotu ( $F/V$ ) oraz szybkość powstawania azotu w reakcji XI ( $r$ ).

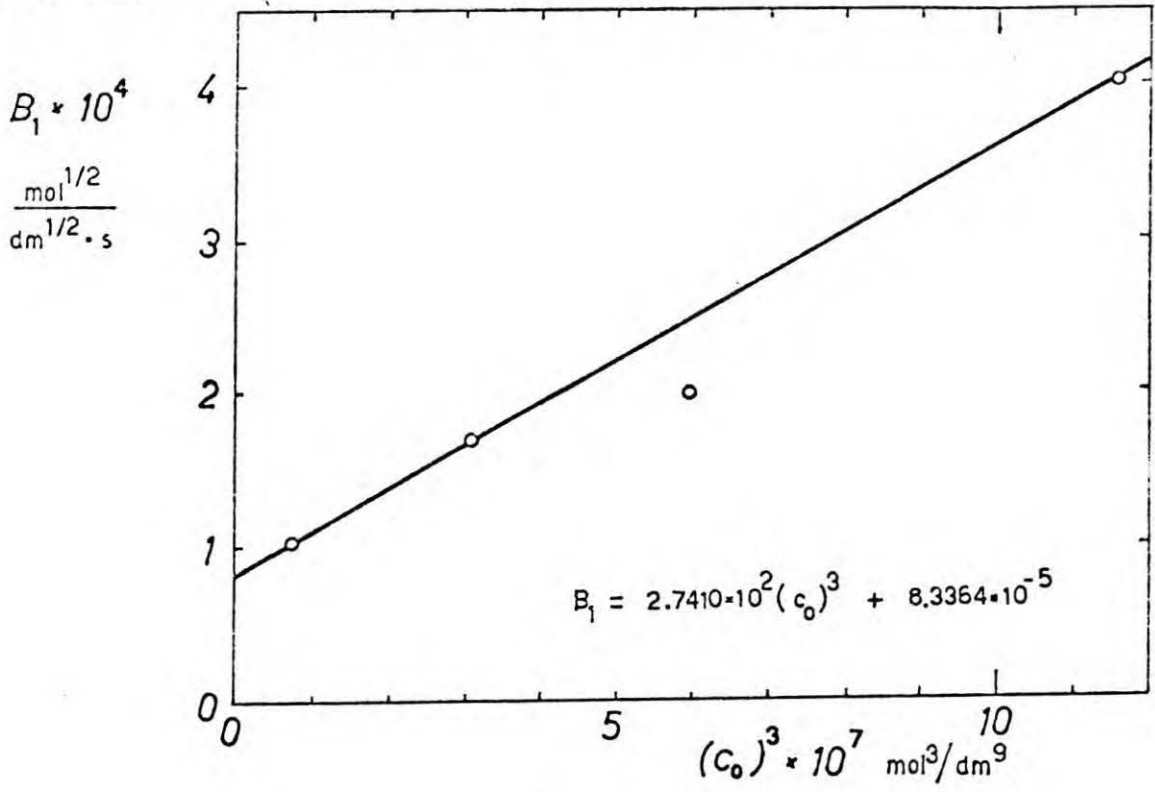
dane:  $\circ$  ory, — ext, --- fit 3p.



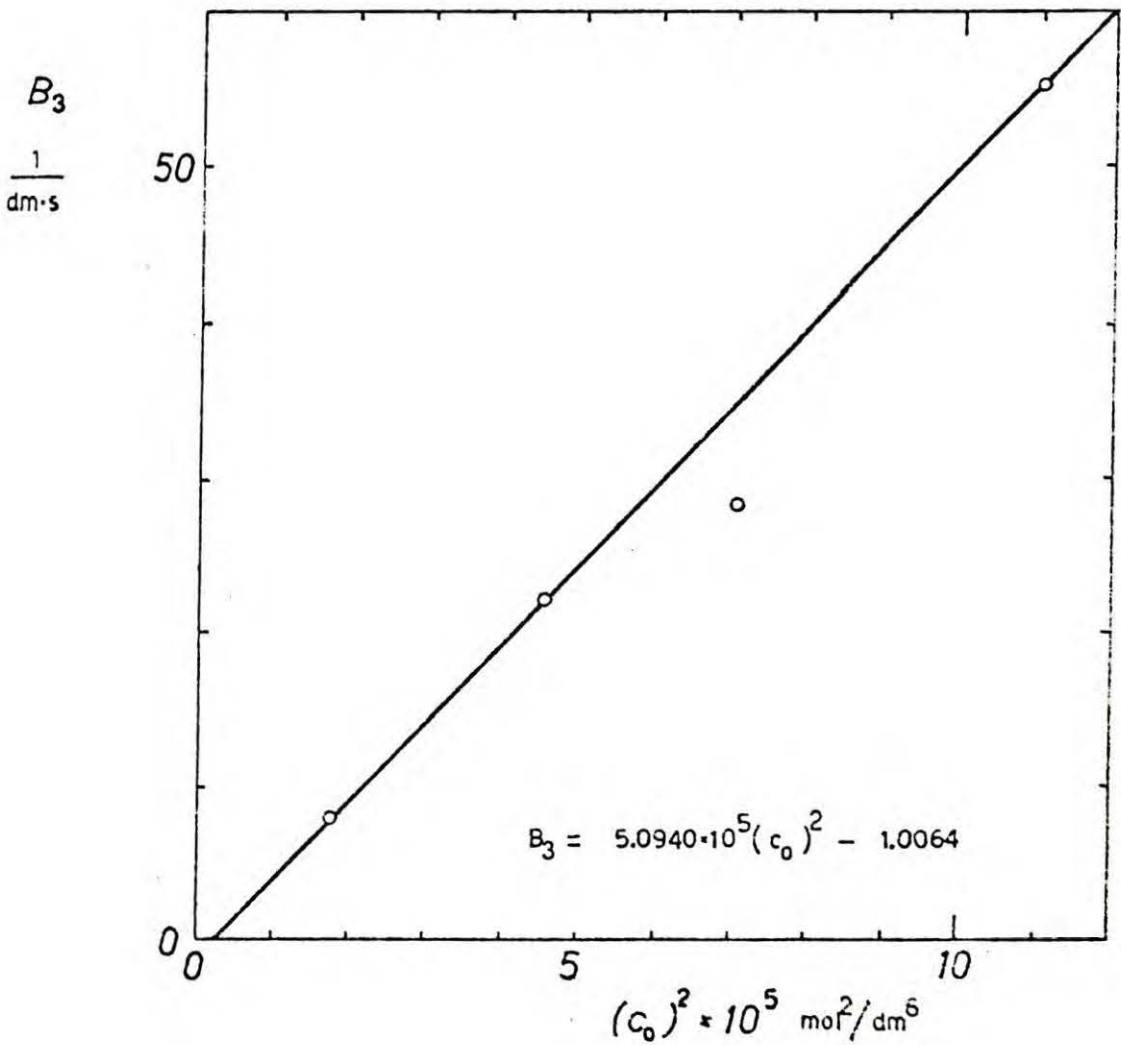
rys. 45. Doświadczenie 6. Przesycenie azotu (dane ext).

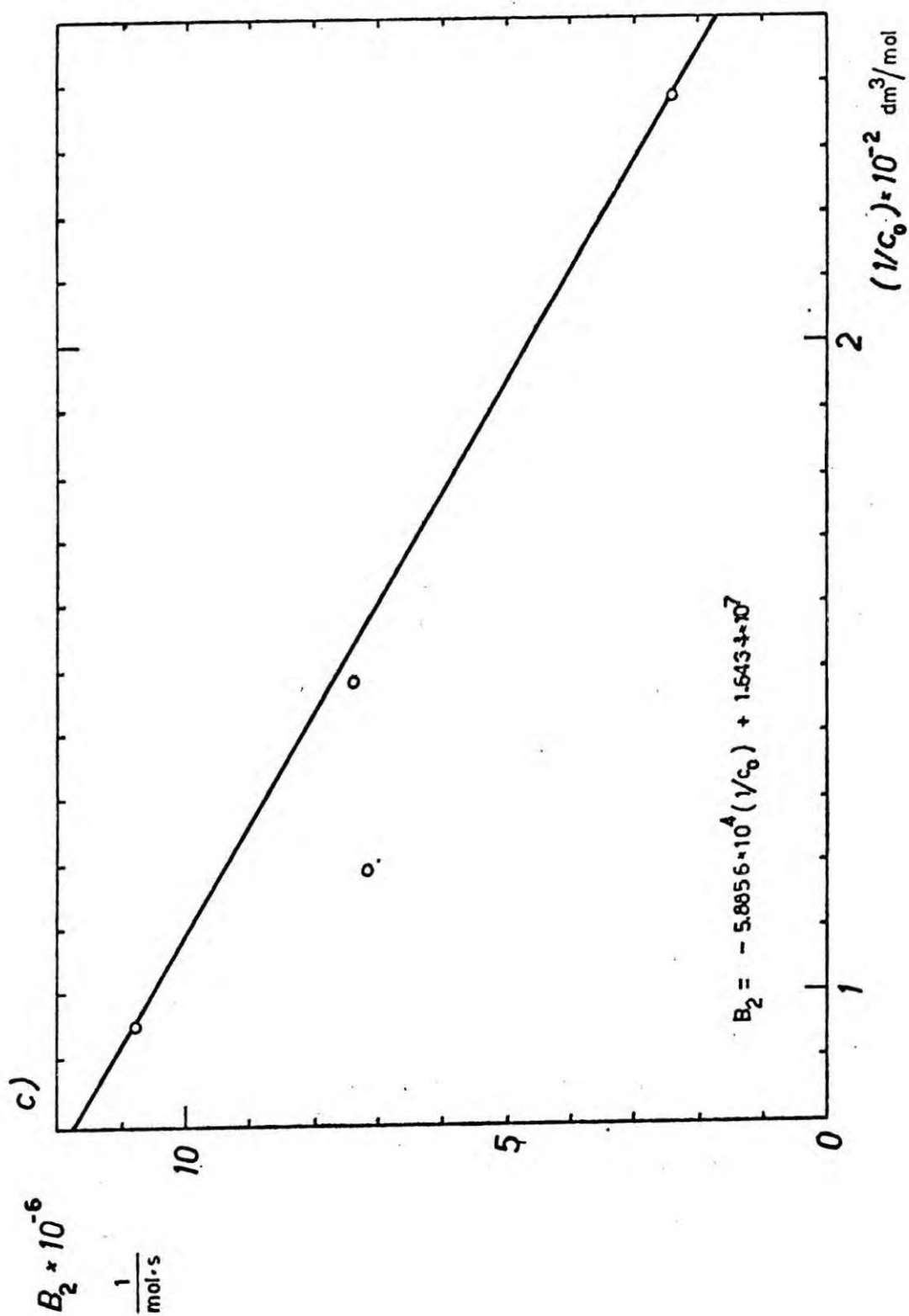
[Rys. 46]

a)



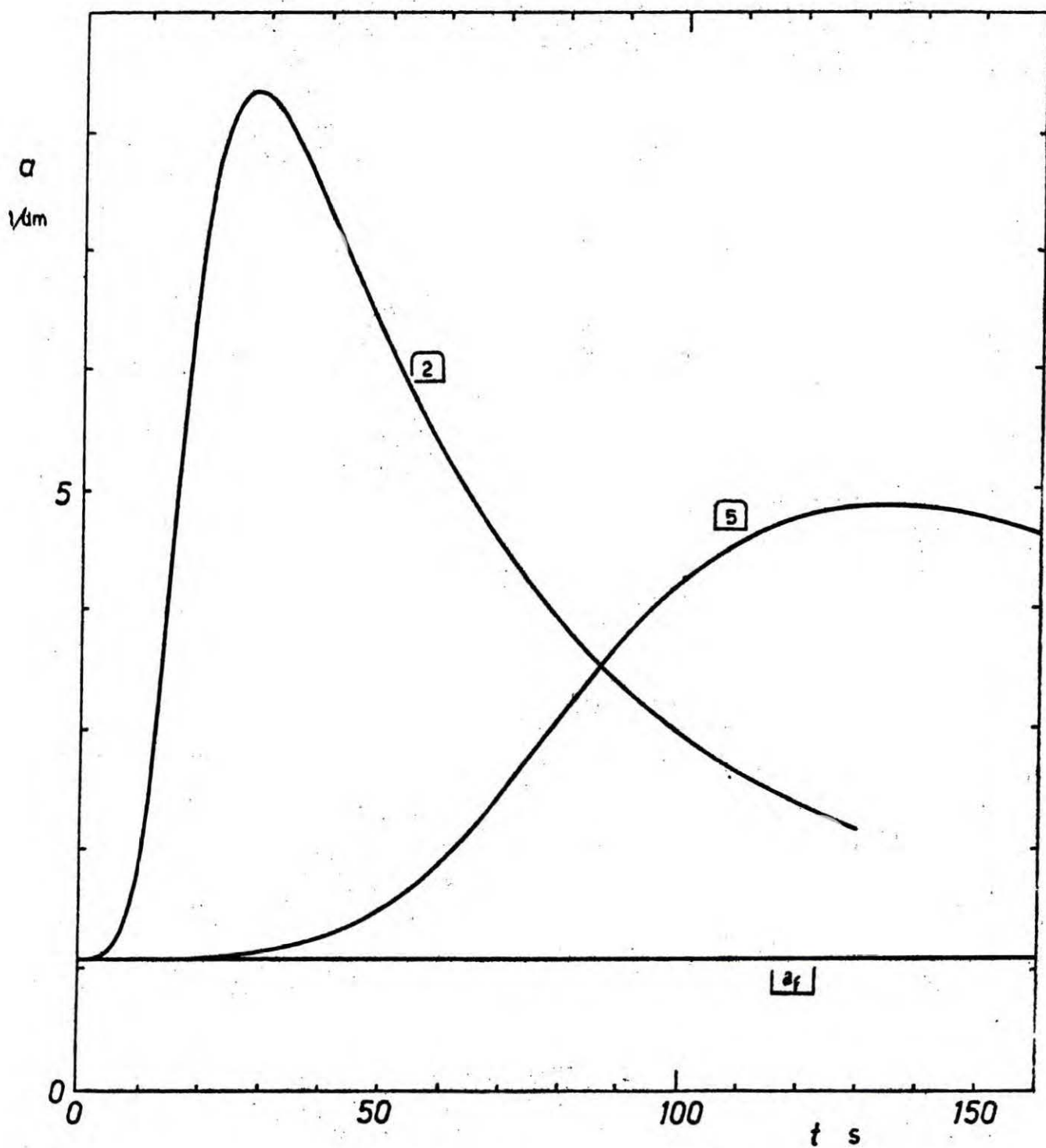
b)





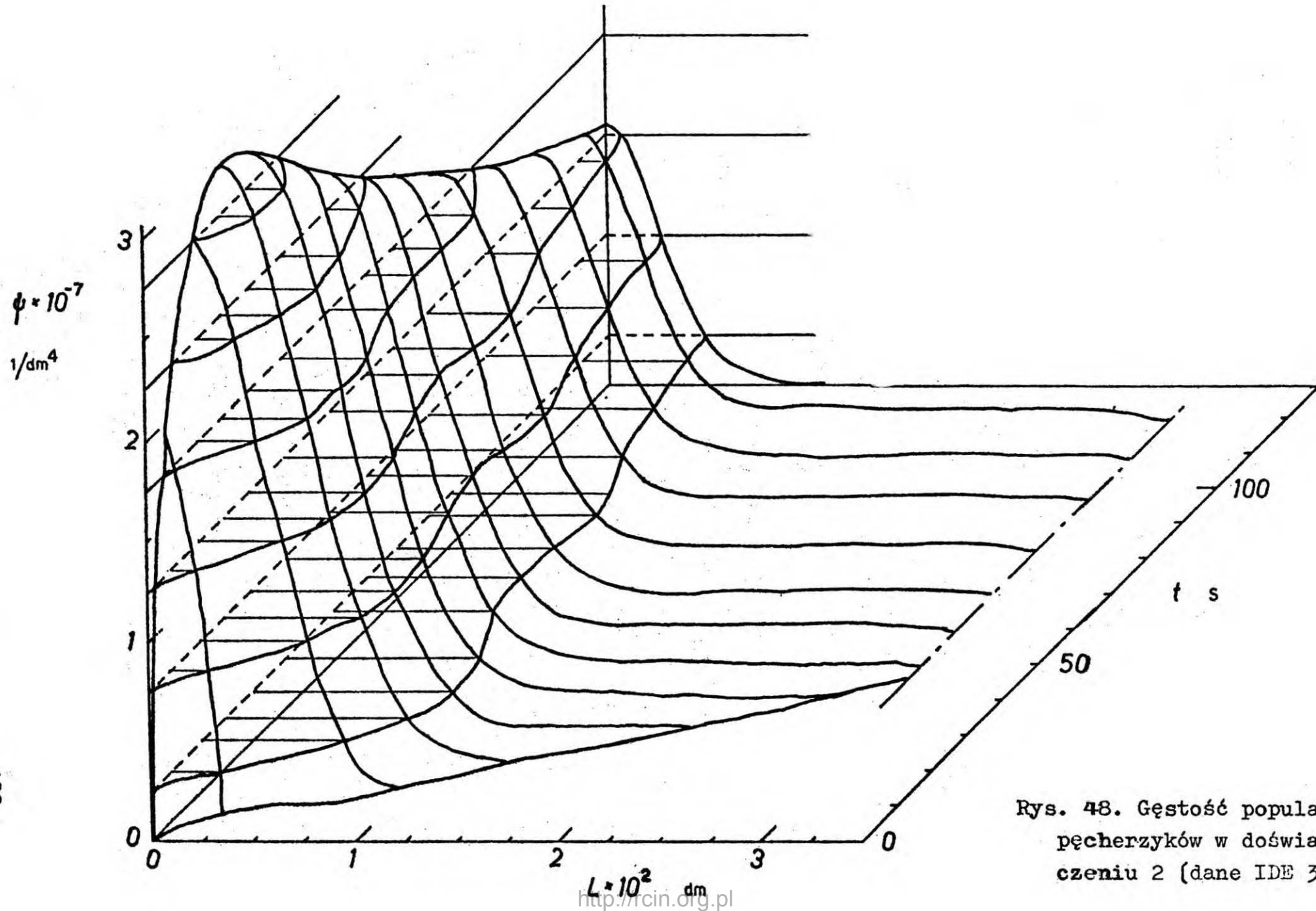
rys. 46. Zależność pierwotnych parametrów modelu desorpcji gazu (par. 1.2.3.) od stężenia  $c_0$  (def. w równ. 51).  
 a) parametr szybkości wzrostu pęcherzyków ( $B_1$ )  
 b) parametr szybkości ucieczki pęcherzyków ( $B_3$ )  
 c) parametr szybkości zarodkowania pęcherzyków ( $B_2$ )



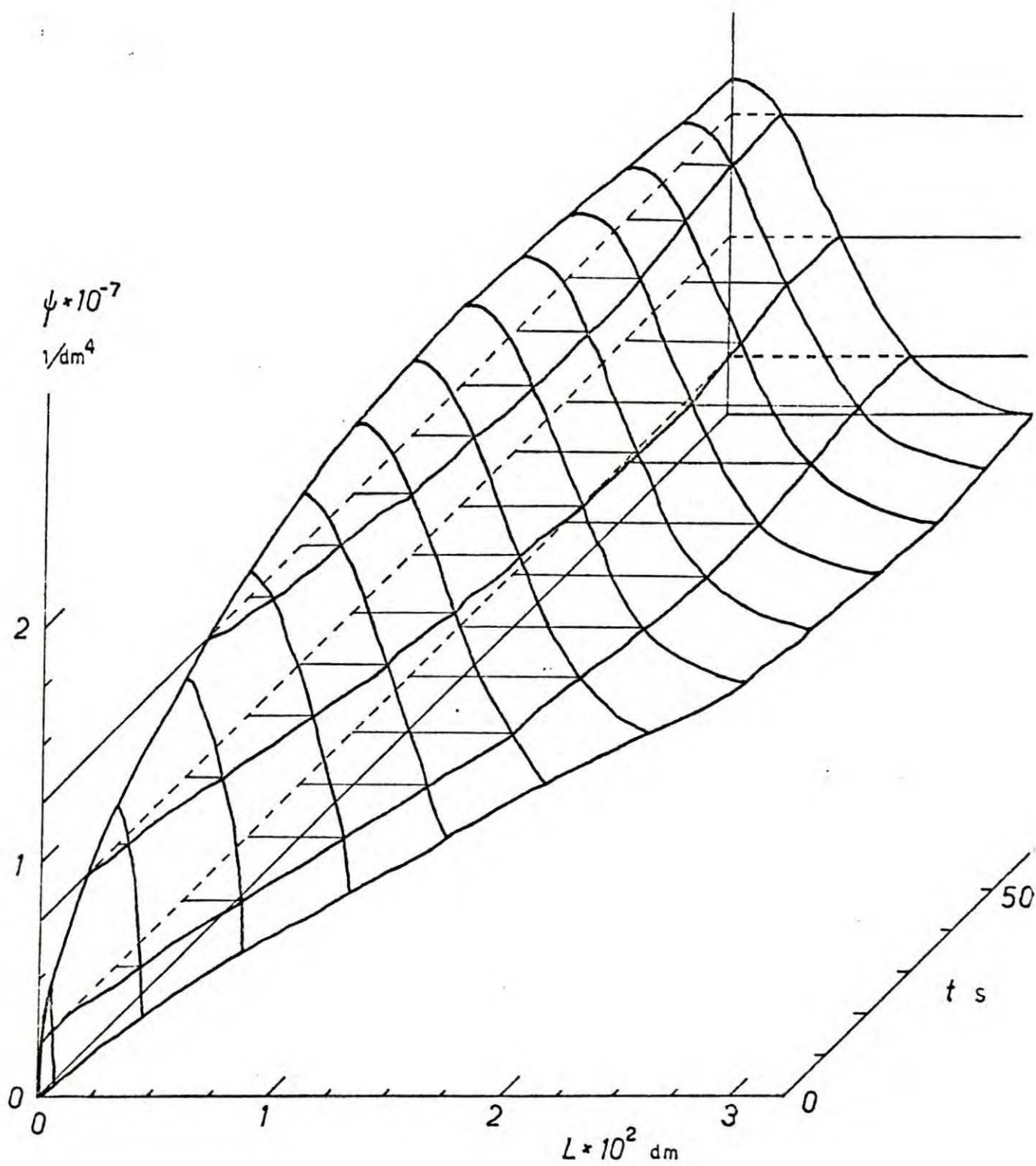


rys. 47. Zależność powierzchni międzyfazowej od czasu w doświadczeniach 2 i 5 (dane IDE 3p).

( $a_f$  - swobodna powierzchnia międzyfazowa)



Rys. 48. Gęstość populacji  
 pęcherzyków w doświad-  
 czeniu 2 (dane IDE 3p).



Rys. 49. Gęstość populacji pęcherzyków w doświadczeniu 5 dane IDE 3p .

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW

W rozprawie przedstawiono formalny opis fizykochemiczny kinetyki złożonej reakcji siarczynów z azotynami, który stanowi podstawę dalszych badań procesu równoczesnej absorpcji tlenków azotu i siarki w kwaśnych i obojętnych roztworach siarczynów. Opis ma charakter rozwojowy i posiada elastyczną strukturę, która umożliwia łatwą jego korekcję i rozszerzanie. Jako integralną część opisu opracowano model kinetyczny desorpcji gazu z cieczy. Ponieważ zagadnienie desorpcji może również być potraktowane jako odrębna całość, podzielono podsumowanie wyników na dwie części. Pierwsza z nich zawiera wnioski o zasadniczym znaczeniu dla rozwiązywanego w pracy zadania, a druga zwięźle omawia ważniejsze potencjalne zastosowania modelu desorpcji.

## 3.1. WNIOSKI

3.1.1. PRZEMIANA S-A. W podrozdziale 1.5. pokazano, że prowadząc złożoną reakcję siarczynów z azotynami w trzech kolejnych etapach można otrzymać siarczany i gazowy azot jako praktycznie wyłącznie jej produkty:

- R Bezpośrednia reakcja siarczynów z azotynami prowadząca do hydroksyloamino*dwusulfonianu*, w której praktycznie wszystkie azotyny zanika przed rozpoczęciem się dalszych przemian produktu.
- U Szereg reakcji równoległych i następczych prowadzący od hydroksyloamino*dwusulfonianu* do sulfaminianu.

D Po zakończeniu przebiegu etapu U i dodaniu odpowiedniej ilości azotynu - reakcja azotynu z sulfaminianem prowadząca do otrzymania gazowego azotu i roztworu, który zawiera siarczany.

W przebadanym zakresie temperatur i stężeń (podrozdział 1.6., tabele 7 i 8) wyodrębnienie trzech etapów przemiany S-A jest możliwe, jeżeli spełnione są warunki

$$\left[ \begin{array}{l} \text{stężenia początkowe} \\ \text{w etapie R} \end{array} \right] \left. \begin{array}{l} c_{SF}^o \geq 3c_{AF}^o \\ c_{HF}^o \geq 4c_{AF}^o \\ c_{HF}^o > c_{SF}^o \end{array} \right\} \text{ lub } 2 < \text{pH} < 4.5$$

Jeżeli pierwszy z warunków ma postać równości, to po zakończeniu etapu U w roztworze pozostają jedynie siarczany i sulfaminian. Jeżeli natomiast ma on postać ostrej nierówności, to w roztworze pozostają dodatkowo siarczyny, które trzeba usunąć (najlepiej przez utlenienie tlenem) przed rozpoczęciem etapu D.

Wyznaczone warunki zostały potwierdzone przez wyniki jakościowych prób doświadczalnych, w których badano zmiany pH w reagującej mieszaninie siarczynów i azotynów oraz występowanie desorpcji azotu po powtórny dodaniu azotynu. Zaproponowany opis kinetyki przemiany S-A stanowi podstawę przygotowania dalszych, systematycznych badań doświadczalnych.

Symulacja cyfrowa i badania doświadczalne wykazały, że etapy R i D przemiany S-A przebiegają z wystarczająco dużą szybkością aby można je było łatwo zastosować w technologii. Natomiast rozsądne czasy konwersji etapu U znaleziono jedynie w wyższych temperaturach (60°C). Ewentualna próba przyspieszenia etapu w niższych temperaturach powinna polegać na wyszukaniu katalizatora, najlepiej dla reakcji II i IV. Ponieważ wiadomo, że jony metali ciężkich korzystnie wpływają na efektywność absorpcji tlenków azotu (Moriguchi i współpr., 1974; Noguchi i współpr., 1977; Shinoda i współpr., 1977), można od nich właśnie rozpocząć poszukiwania katalizatora.

3.1.2. PRZESYCENIE I DESORPCJA AZOTU. W rozprawie wykazano empirycznie i fenomenologicznie występowanie metastabilnego stanu przesylenia azotu w roztworach wodnych. Przesycenie powstaje w wyniku różnicy pomiędzy szybkością produkcji azotu w cieczy reakcja kwasu sulfaminowego z azotynem i szybkością jego desorpcji pęcherzykowej i swobodnej. W formalnym opisie kinetyki desorpcji gazu z idealnie mieszanej cieczy wykorzystano bilans populacji pęcherzyków oraz proste formuły aproksymujące szybkości zarodkowania, wzrostu i ucieczki pęcherzyków z cieczy. Uzyskano zadowalającą zgodność tego opisu z doświadczeniem.

Kinetyka nieciągłego przejścia fazowego jest niezbędnym uzupełnieniem formalnej kinetyki chemicznej reakcji z gazowym produktem (a zwłaszcza reakcji odwracalnych względem gazu). Pełny opis można nazwać formalną kinetyką fizykochemiczną reakcji.

3.1.3. ABSORPCJA TLENKÓW AZOTU I SIARKI. We wstępie do rozprawy przedstawiono proste równania chemiczne, za pomocą których cytowani badacze wyrażali mechanizm przemian chemicznych związanych z absorpcją tlenków azotu i siarki w wodnych roztworach siarczynów. Wyniki niniejszej pracy potwierdzają wątpliwości co do słuszności takich wyjaśnień. Powolna kinetyka niektórych reakcji przemiany S-A uzasadnia obawy, że roztwory poabsorpcyjne mogą zawierać różne produkty przejściowe (sulfaminian, hydroksyloaminę lub sulfonian). Ponadto może pojawić się drugi produkt gazowy - podtlenek azotu.

Zaproponowany w rozprawie sposób prowadzenia przemiany S-A stwarza dogodne możliwości projektowe przez przypisanie określonych "zadań" poszczególnym jej etapom. Powstające w aparacie absorpcyjnym azotyny i siarczyny mogą ulegać odwracalnemu rozkładowi do odpowiednich tlenków. Pożądana jest zatem szybka ich konwersja do trwalszych związków. Etap R przemiany zapewnia taką konwersję (otrzymywanie hydroksyloaminodwusulfonianu) w czasie porównywalnym z czasami przebywania w aparatach (tj. do kilku sekund) oraz bez konieczności utrzymywania podwyższonej temperatury. Pozostałe etapy

przemiany można prowadzić w osobnym, małym reaktorze, wykorzystując desorbujący się azot jako czynnik mieszający i transportujący roztwory.

- 3.1.4. INNE ZASTOSOWANIA TECHNOLOGICZNE. Przedstawiony w rozprawie opis złożonej reakcji siarczynów z azotynami może być wykorzystany jako podstawa do badania różnych procesów technologicznych. Kwas sulfaminowy, hydroksyloamina i podtlenek azotu są przykładem możliwych do otrzymania produktów o znaczeniu przemysłowym. Podtlenek azotu stosowany jest również w medycynie jako nieszkodliwy środek anestetyczny.
- 3.1.5. ZASTOSOWANIA W ANALIZIE CHEMICZNEJ. Kwas sulfaminowy zalecany jest w chemii analitycznej jako pierwotny wzorzec kwasowości (Butler, Smith i Audrieth, 1938; Analytical Method Committee, 1967), a jego reakcja z azotynem służy do wzajemnego oznaczania obydwu związków w roztworach (Baumgarten i Margraff, 1930; Bowler i Arnold, 1947; Seel, Degener i Knorre, 1959; Kenneth Dukes, 1962; Notley 1973; Noguchi i współpr., 1977). Przedstawiona w tej pracy metoda ilościowego powiązania nieustalonej szybkości desorpcji gazu z szybkością odpowiedniej reakcji chemicznej może być użyteczna przy automatyzacji procedur analitycznych.

### 3.2. POTENCJALNE ZASTOSOWANIA FORMALNEGO OPISU DESORPCJI GAZU Z CIECZY

- 3.2.1. PODSTAWOWE BADANIA DESORPCJI GAZU. Zaproponowany w rozprawie formalny opis matematyczny desorpcji gazu z cieczy umożliwia systematyczne i efektywne badanie tego procesu w szerokim zakresie, który obejmuje słabo poznane zjawiska zarodkowania, wzrostu, koalescencji i rozdrabniania pęcherzyków oraz metastabilne stany przesylenia gazów w roztworach. Opis nadaje się do modelowania desorpcji związanej z różnymi procesami, na przykład z reakcją chemiczną, obniżeniem ciśnienia, kawitacją, zmianami temperatury lub wysalaniem.

Reakcja kwasu sulfaminowego z azotynem jest dogodną reakcją modelową do badania desorpcji gazu (azotu) ponieważ jej szybkość daje się zmieniać w szerokim zakresie (przy prawie

stałej sile jonowej roztworu) dzięki katalitycznej zależności od stężenia jonów wodorowych.

2.2. PROJEKTOWANIE PROCESÓW I APARATÓW. Przedstawiony w rozprawie formalny opis pęcherzykowej i swobodnej desorpcji gazu z cieczy nadaje się do wykorzystania w projektowaniu odpowiedniej aparatury procesowej, zwłaszcza wtedy, gdy istnieje sprzężenie zwrotne pomiędzy stężeniem gazu w cieczy a bezpośrednią przyczyną desorpcji (np. produkcja gazu w reakcji chemicznej, której szybkość zależy od stężenia gazu).

Podstawową zaletą opisu jest bezpośrednie powiązanie ilościowe gęstości rozkładu średnic pęcherzyków z wielkościami makroskopowymi, które charakteryzują proces desorpcji.

Rozkład średnic można wyznaczyć w oparciu o wielkości łatwe do doświadczalnego zmierzenia (przesycenie gazu w cieczy, szybkość desorpcji, szybkość reakcji lub innego procesu będącego przyczyną desorpcji). Z rozkładu można następnie obliczyć te wielkości, których pomiar jest trudniejszy (liczba pęcherzyków, średnia średnica pęcherzyka, powierzchnia międzyfazowa dyspersji, zatrzymanie gazu w cieczy).

Niektóre z tych wielkości są niezbędne, na przykład do obliczenia mocy mieszania mechanicznego lub objętości reaktora.

W połączeniu z odpowiednią teorią zarodkowania opis może służyć do modelowania niepożądanego kawitacji w rurociągach transportujących roztwory. Stwarza również dogodną podstawę do projektowania niekonwencjonalnych reaktorów gaz-ciecz - (ciało stałe), w których pęcherzyki desorbującego się gazu są jedynym czynnikiem mieszającym lub transportującym ciecz. Reaktory takie stosuje się w procesach fermentacyjnych, w technologii oczyszczania gazów odlotowych i ścieków oraz w przeróbce węgla (Attar, 1978; Shah, 1979).



SPIS LITERATURY

- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, *Analyst* 1967, 92, 587-592
- ARIS R., AMUNDSON N.R., *First Order PDEs with Applications*.  
Prentice - Hall, Englewood Cliffs 1973.
- ASTARITA G., *Mass Transfer with Chemical Reaction*. Elsevier,  
Amsterdam 1967.
- ASTARITA G., MARRUCCI G., *Ind. Eng. Chem. Fundls* 1963, 2, 4-7
- ATTAR A., *AIChE J.* 1978, 24, 106-115
- AUDRIETH L.F., Sveda M., Sisler H.H., Butler M.J.,  
*Chem. Revs* 1940, 26, 49-94
- BAILAR J.C. (red.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol.2.  
Pergamon Press, Oxford 1973.
- BAUMGARTEN P., MARGRAFF I., *Berichte* 1930, 63, 1019-1024
- BANKOFF S.G., *Adv. Chem. Eng.* 1966, 6, 1-60
- BECKE-GOEHRING M., FLUCK E.; w Colburn Ch. (red.), *Develop-  
ments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, vol.1, (150-240).  
Elsevier, Amsterdam 1966.
- BEHNKEN D.W., HOROWITZ J., KATZ S., *Ind. Eng. Chem. Fundls*  
1963, 2, 212-216
- BEILKE S., GRAVENHORST G., *Atmospheric Environment* 1978,  
12, 231-239
- BEILKE S., LAMB D., *AIChE J.* 1975, 21, 402-404
- BIDDLE P., MILES J.H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968, 30,  
1291-1297
- BISTRON S., *Metody przeciwdziałania emisji tlenków azotu ze  
źródeł przemysłowych do powietrza atmosferycznego*.  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN (Prace i  
studia 20), Zabrze 1978.
- BLANDER M., *Adv. Colloid Interf. Sci.* 1979, 10, 1-32
- BLANDER M., HENGSTENBERG D., KATZ J.L., *J. Phys. Chem.* 1971,  
75, 3613-3619
- BOTHNER-BY A., FRIEDMAN L., *J. Chem. Phys.* 1952, 20, 459-462
- BOWLER W.W., ARNOLD E.A., *Ind. Eng. Chem. Anal. Chem.* 1947,  
19, 336-337
- BRACKMAN D.S., HIGGINSON W.C.E., *J. Chem. Soc.* 1953,  
3896-3898

- BURTON K.W.C., NICKLESS G., w Nickless G. (red.), *Inorganic Sulphur Chemistry*, (607-667). Elsevier, Amsterdam 1968.
- BUTLER M.J., SMITH G.F., AUDRIETH L.F., *Ind. Eng. Chem. Anal. Chem.* 1938, 10, 690-692
- CANDLIN J.P., WILKINS R.G., *J. Chem. Soc.* 1960, 4236-4241
- CANDLIN J.P., WILKINS R.G., *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1490-1494
- CHAN Y.N.I., *Numerical Solution of Stiff Differential Systems*. Praca doktorska, Princeton University, Princeton 1978.
- CHAN Y.N.I., BIRNBAUM I., LAPIDUS L., *Ind. Eng. Chem. Fundls* 1978, 17, 133-148
- COLE R., *Adv. Heat Transf.* 1974, 10, 85-166
- CUPERY M.E., *Ind. Eng. Chem.* 1938, 30, 628-631
- CUSHING J.M., *Integrodifferential Equations and Delay Models in Population Dynamics*. Lecture Notes in Biomathematics 20, Springer Verlag, Berlin 1977.
- DEGENER E., SEEL F., *Z. anorg. allg. Chem.* 1956, 285, 129-133
- DIETZ C., CHALUPKA W., *Zaszczyta Atmosfery* 1975, 5, 108-120
- DÖRING C., GEHLEN H., *Z. anorg. allg. Chem.* 1961, 312, 32-44
- DOYLE G.J., DAVIDSON N., *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 3491-3498
- ERIKSEN T.E., *Chem. Eng. Sci.* 1969, 24, 273-278
- FLEISCHFRESSER B.E., LAUDER I., *Australian J. Chem.* 1962, 15, 242-250
- FRASER R.T.M., *J. Chem. Soc.* 1965, 1747-1749
- FREIER R.K., *Aqueous Solutions, Data for Inorganic and Organic Compounds*. Walter de Gruyter, Berlin 1976.
- FROMENT G.F., BISCHOFF K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*. J. Wiley, London 1979.
- GROH H.J., RUSSELL E.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964, 26, 665-667
- HALL J.R., JOHNSON R.A., *Phosphorus Sulphur* 1977, 2, 175-178
- HAMER W.J., *J. Am. Chem. Soc.* 1934, 56, 860-864
- HIGGINS I.J., BURNS R.G., *The Chemistry and Microbiology of Pollution*. Academic Press, London 1975.
- HIKITA H., ASAI S., NOSE H., *AIChE J.* 1978, 24, 147-149
- HUGHES M.N., *J. Chem. Soc. A* 1967, 902-905

- HUGHES M.N., STEDMAN G., J. Chem. Soc. 1963, 2824-2830  
HULBURT H.M., KATZ S., Chem. Eng. Sci. 1964, 19, 554-574  
JOHNSTONE H.F., LEPPLA P.W., J. Am. Chem. Soc. 1934, 56,  
2233-2238  
JONES K., w poz. Bailar (1973), 147-388  
KANeko H., Iwakuni Y., Fujii T., Tanabe E., Kawasaki N.,  
Shiraki K., Yasuda M., Pat. RFN (Ger. Offen.) 2625005,  
1976.  
KASHIWADA K., Tageuchi I., Sonehara Y., Tsutsumi T.,  
Okumoto H., Takahashi H., Pat. jap. (Japan Kokai) 7715495,  
1977.  
KENNETH DUKES E., Anal. Chem. 1962, 34, 1304-1305  
KERR C.P., AIChE J. 1976, 22, 403-405  
KING E.J., KING G.W., J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 1212-1215  
KUTEPOVA A.I., Lurje R.I., Artemenko G.P., Prozorowa R.G.,  
Mezentseva L.P., Naiko L.I., Int. Chem. Eng. 1978,  
18, 118-120  
LATIMER W.M., Oxidation Potentials. Wyd. 2, Prentice - Hall,  
New York 1952.  
LI J.C.M., RITTER D.M., J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 5828-5830  
LINEK V., Coll. Czech. Chem. Commun. 1969, 34, 1299-1303  
LINEK V., MAYRHOFEROVA J., Chem. Eng. Sci. 1969, 24, 481-496  
LINEK V., MAYRHOFEROVA J., Sbornik Vysoke Školy Chemicko-  
technologické v Praze, 113-142 ; Praha 1971.  
MARON S.M., BERENS A.R., J. Am. Chem. Soc. 1950, 72,  
3571-3574  
MICHELSEN M.L., Semiimplicit Runge-Kutta Methods for Stiff  
Systems. Instituttet for Kemiteknik Danmarks Tekniske  
Højskole, Lyngby (Dania) 1976a.  
MICHELSEN M.L., AIChE J. 1976b, 22, 594-597  
MICHELSEN M.L., Chem. Eng. J. 1977, 14, 107- 112  
MOELLER T., Inorganic Chemistry. J. Wiley, New York 1957  
(również: Chapman and Hall, London).  
MORIGUCHI S., Abe H., Saito K., Miyazawa M., Pat. RFN  
(Ger. Offen.) 2346000, 1974.  
MOSTOWSKI A., STARK M., Elementy algebry wyższej. PWN,  
Warszawa 1975.  
NAIDITCH S., YOST D.M., J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 2123-2127

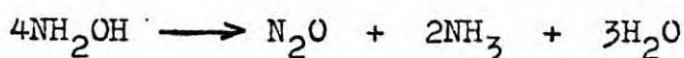
- NAST R., FOPPL I., Z. anorg. allg. Chem. 1950, 263, 310-315
- NOGUCHI T., Kusano H., Kon T., Pat. jap. (Japan Kokai)  
7733589, 1977.
- NOTLEY J.M., J. Appl. Chem. Biotechnol. 1973, 23, 717-723
- OSHIMA M., Tanaka T., Okino S., Pat. jap. (Japan Kokai)  
7780270, 1977.
- PASIUŁ-BRONIKOWSKA W., RUDZIŃSKI K.J., III Szkoła Letnia  
Modelowania Wymiany Ciepła i Masy oraz Reaktorów  
Chemicznych. Warna 1979.
- PASIUŁ-BRONIKOWSKA W., RUDZIŃSKI K.J., Chem. Eng. Sci. 1980,  
35, 512-518
- PITZER K.S., J. Phys. Chem. 1976, 80, 2863-2864
- PORADNIK FIZYKOCHEMICZNY. WNT, Warszawa 1974.
- RANDOLPH A.D., Can. J. Chem. Eng. 1964, 42, 280-281
- RANDOLPH A.D., LARSON M.A., Theory of Particulate Processes.  
Academic Press, New York 1971.
- RESNICK W., GAL-OR B., Adv. Chem. Eng. 1968, 7, 295-395
- ROLLEFSON G.K., OLDERSHAW C.F., J. Am. Chem. Soc. 1932,  
54, 977-979
- SAEMAN W.C., AIChE J. 1956, 2, 107-112
- SCHMID H., MARCHGRABER R., DUNKL F., Z. Elektrochem. 1937,  
43, 337-340
- SCHMIDT M., SIEBERT W., w poz. Bailar (1973), 795-934.
- SCRIVEN L.E., Chem. Eng. Sci. 1959, 10, 1-13
- SEEL F., Angew. Chem. 1956, 68, 272-284
- SEEL F., DEGENER E., Z. anorg. allg. Chem. 1956, 284, 101-130
- SEEL F., DEGENER E., KEHRER K., Z. anorg. allg. Chem. 1957,  
290, 103-112
- SEEL F., DEGENER E., KNORRE H., Z. anorg. allg. Chem. 1959,  
299, 122-137
- SEEL F., KNORRE H., Z. anorg. allg. Chem. 1961, 313, 70-89
- SEEL F., KNORRE H., Z. anorg. allg. Chem. 1963, 322, 310-318
- SEEL F., MEIER H., Z. anorg. allg. Chem. 1953, 274, 197-222
- SEEL F., PAUSCHMANN H., Z. Naturforschung 1962, 17b, 347-349
- SHAH Y.T., Gas-liquid-solid Reactors Design. McGraw-Hill,  
New York 1979.
- SHAH Y.T., SHARMA M.M., Trans. Inst. Chem. Engrs 1976,  
54, 1-41

- SHINODA N., Nakane T., Iida K., Oshima M., Pat RFN  
(Ger. Offen.) 2629181, 1977.
- SINCAT, Pat. bryt. (London) 1134881, 1968.
- SISLER H., AUDRIETH L.F., J. Am. Chem. Soc. 1938, 60,  
1947-1948
- SISLER H., AUDRIETH L.F., J. Am. Chem. Soc. 1939, 61,  
3389-3391
- STERN A.C., Air Pollution, vol.1. Wyd.3, Academic Press,  
New York 1976.
- STERN A.C., Air Pollution, vol.2. Wyd.3, Academic Press,  
New York 1977.
- STREK F., Mieszanie i mieszalniki. WNT, Warszawa 1971.
- TAKEUCHI H., ANDO M., KIZAWA N., Ind. Eng. Chem. Proc. Des.  
Dev. 1977, 16, 303-308
- TAKEUCHI H., TAKAHASHI K., KIZAWA N., Ind. Eng. Chem. Proc.  
Des. Dev. 1977, 16, 486-490
- TAKEUCHI H., YAMANAKA Y., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.  
1978, 17, 389-393
- TAO L.N., J. Chem. Phys. 1978, 69, 4189-4194
- TARTAR H.V., GARRETSON H.H., J. Am. Chem. Soc. 1941, 63,  
808-816
- THUY L.T., WEILAND R.H., Ind. Eng. Chem. Fundls 1976,  
15, 286-293
- WEILAND R.H., THUY L.T., LIVERIS A.N., Ind. Eng. Chem.  
Fundls 1977, 16, 332-335

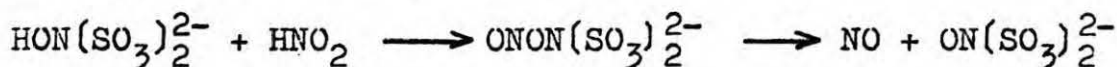
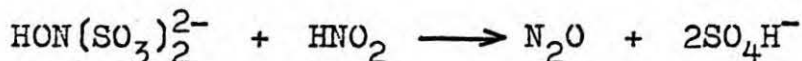
MECHANIZMY I KINETYKA IZOLOWANYCH REAKCJI  
PRZEMIANY S - A

W dodatku przedstawiono stan badań nad kinetyką prostych reakcji, które wchodzą w skład złożonej reakcji siarczynów z azotynami w obojętnych i kwaśnych roztworach wodnych. Wykonano krytyczny przegląd literatury specjalistycznej oparty na materiałach Chemical Abstracts Service oraz na opracowaniach monograficznych (Audrieth i współpr., 1940; Moeller, 1957; Becke-Goehring i Fluck, 1966; Burton i Nickless, 1968; Jones, 1973; Schmidt i Siebert, 1973). Otrzymano w ten sposób zbiór równań chemicznych oraz równań i parametrów kinetycznych, który usystematyzowano i, tam gdzie było to możliwe i konieczne, uogólniono zgodnie z przyjętym w podrozdziale 1.1. formalizmem. Przedstawione dane poparte są bogatym materiałem doświadczalnym. Nie tworzą jednak zamkniętej i wyczerpującej całości, głównie z powodu specyfiki celów oryginalnych prac (optymalizacja produkcji kwasu siarkowego metodą komorową: Seel i Meier, 1953; Seel, 1956; oraz optymalizacja produkcji hydroksylaminy metodą Raschiga: Rollefson i Oldershaw, 1932; Seel i Degener, 1956; Seel i Knorre, 1963). Dane te potraktowano jako pierwszą podstawę systematycznego badania złożonej reakcji siarczynów z azotynami, wykazując jednocześnie konieczność ich uzupełnienia. Dla niektórych reakcji przemiany S-A trzeba poszerzyć przebadane zakresy temperatury, siły jonowej lub pH roztworów. Należy również zweryfikować jakościowe wzmianki o bliżej niezbadanych reakcjach:

rozkład hydroksyloaminy w roztworach obojętnych i kwaśnych (Nast i Föppl, 1950):



bezpośrednia reakcja hydroksyloaminodwusulfonianu z azotynem (Seel i Knorre, 1963):



Poniżej przedstawiono zestawienie przebadanych warunków dla reakcji składowych przemiany S-A:

reakcja	temp. °C	pH lub $-\lg(c_{\text{H}^+})$	I mol/dm <sup>3</sup>	inicjały autorów
I	5 - 15	5 - 7	0.8	S i D (1956)
	0 - 45	6 - 7	1 - 1.5	S i K (1961)
II	25 - 60	5; 6 - 7.5	1 - 1.2	S, D i K (1959)
III	15 - 40	5.5; 7	0.008 - 0.12	S, D i K (1957)
IV	25 - 45	1.7 - 2.3	0.02 - 0.25; 1	D i L (1949)
V	50 - 70	1 - 2.5	1	N (1973)
	80 - 98	1.41 - 2.16	0.005 - 0.04	M i B (1950)
	95	(-0.76) - 2.8	1	C i W (1960)
	78 - 95	0.9 - 2.72; 0	0.002 - 0.01; 1	F i L (1962)
VI	25 - 55	1.3 - 3.8	0.01 - 0.4	N i Y (1941)
	0 - 25	1 - 7	0.008 - 0.5	C i W (1965)
VII	25 - 60	6.7 - 7.4	1	S, D i K (1959)
VIII	45 - 55	1.3 - 3.8	0.01 - 0.017	N i Y (1941)
	45 - 85	2	0.06 - 6.34	C i W (1965)
IX	25	1 - 7	0.5	B i H (1953)
	1 - 45	4.1	0.5	F (1965)
X	20 - 35	4.2 - 5.3	0.2	D i G (1961)
	0	1 - 2.3	0.01 - 0.1	H i S (1963)
XI	0 - 35	0.6 - 1.9	0.25	H (1967)
	15 - 36	3.3 - 5.6	0.052 - 0.48	L i R (1953)
	20	(-0.3) - 0.7	0.3 - 2	B i M (1968)
XII	25	4.4 - 4.6	1.2	S i P (1962)

#### A.1. POWSTAWANIE HYDROKSYLOAMINODWUSULFONIANU (HADS)



Seel i Degener (1956) zbadali przebieg reakcji I w buforze octanowym (pH = 5 - 7), w zakresie temperatur od 5 do 15°C i przy sile jonowej roztworu I = 0.8 mol/dm<sup>3</sup>. Mierząc zmiany formalnych stężeń azotynu i siarczynu oraz stężenie jonu HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> wyznaczyli oni równanie kinetyczne

$$(A-1) \quad dc_{HADS}/dt = k'_1 c_{AF} (c_{HAC}/c_{NaAc})^2 + k''_1 c_{AF} c_{SF} (c_{HAC}/c_{NaAc})$$

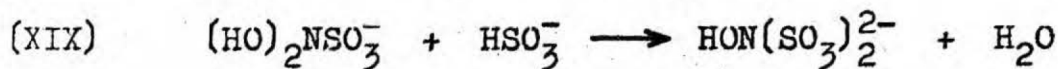
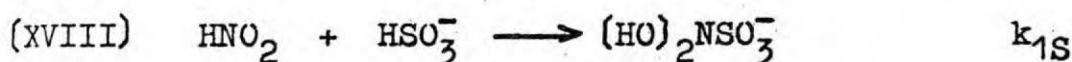
W warunkach doświadczeń Seela i Degenera równowaga buforu octanowego była wystarczająco dokładnie opisana wzorami

$$(A-2) \quad c_H/K_{Ac} = c_{HAC}/c_{Ac} \approx c_{HAC}/c_{NaAc}$$

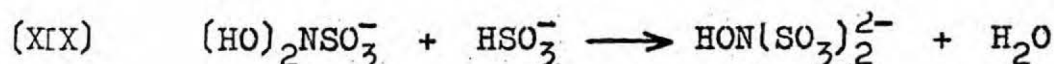
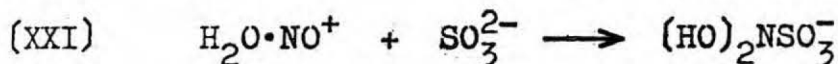
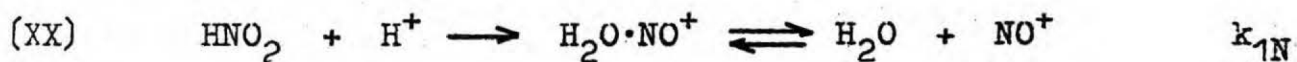
Wykorzystując przybliżenie (A-2) można przekształcić równanie (A-1) do postaci

$$(A-3) \quad dc_{HADS}/dt = (k'_1/K_{Ac}^2) c_{AF} c_H^2 + (k''_1/K_{Ac}) c_{AF} c_{SF} c_H$$

Seel i Degener zaproponowali również mechanizm reakcji I, który składa się z dwóch ciągów równoległych - siarczynowego, z etapem XVIII kontrolującym szybkość przemiany:



oraz nitrozyłowego, z kontrolującym etapem XX:



Ścisłe, formalne równanie kinetyczne wyprowadzone na podstawie tego mechanizmu ma postać



$$(A-4) \quad \frac{dc_{\text{HADS}}}{dt} = \frac{k_{1N}c_{\text{H}}^2c_{\text{AF}}}{K_{\text{HA}} + c_{\text{H}}} + \frac{k_{1S}c_{\text{H}}^2c_{\text{AF}}c_{\text{SF}}}{(K_{\text{HA}} + c_{\text{H}})(K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2/K_{\text{HS}})}$$

Jeżeli  $c_{\text{H}} \ll K_{\text{HA}}$  i  $K_{\text{KS}} \ll c_{\text{H}} \ll K_{\text{HS}}$ , to równanie (A-4) przyjmuje postać analogiczną do (A-3).

W rozprawie użyto równanie (A-4). Stałe  $k_{1N}$  i  $k_{1S}$  wyznaczono na podstawie danych Seela i Degenera (1956), porównując równania (A-4) i (A-3):

$$(A-5a) \quad k_{1N} = k_1'(K_{\text{HA}} + c_{\text{H}})/K_{\text{Ac}}^2$$

$$(A-5b) \quad k_{1S} = k_1''(K_{\text{HA}} + c_{\text{H}})(K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2/K_{\text{HS}})/(c_{\text{H}}K_{\text{Ac}})$$

Obliczone wartości posłużyły następnie do opracowania zależności obu stałych od temperatury:

$$(A-6a) \quad k_{1S} = 2.190 \times 10^9 \exp(-5000/T)$$

$$(A-6b) \quad k_{1N} = 3.0636 \times 10^{12} \exp(-5000/T) \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

Tabela A1 przedstawia wyniki obliczeń oraz ich porównanie z równaniami (A-6):

Tabela A1. Stałe w równaniu A-4 obliczone na podstawie danych Seela i Degenera (1956).

temp. °C	$k_1'$ 1/min	$k_{1N} \times 10^{-4}$ dm <sup>3</sup> /(mol·min)		$k_1''$ dm <sup>3</sup> mol·min	$k_{1S}$ dm <sup>3</sup> /(mol·min)	
		równ.A-5	równ.A-6		równ.A-5	równ.A-6
5	0.040	4.5711	4.7796	1.39	33.792	34.167
10	0.060	6.8566	6.5652	1.92	46.677	46.931
15	0.076	8.6850	8.9191	2.64	64.181	63.758
$K_{\text{Ac}} = 1.887 \times 10^{-5}$				$I = 0.8 \text{ mol/dm}^3$		
$K_{\text{HA}}^0 = 4 \times 10^{-4}$				$c_{\text{HAc}}/c_{\text{NaAc}} = 0.123$		
$K_{\text{KS}} = 3.252 \times 10^{-7}$				$c_{\text{H}} = 0.123K_{\text{Ac}}$		
$K_{\text{HS}} = 1.72 \times 10^{-2}$						

Seel i Knorro (1961) zbadali kinetykę reakcji I w buforach siarczynowych o pH = (6 - 7), w temperaturach 0 - 45°C i przy sile jonowej roztworu 1 - 1.5 mol/dm<sup>3</sup>. Uzyskali równanie kinetyczne odmienne od równań (A-1) i (A-4):

$$(A-7) \quad dc_{AF}/dt = -k_{1,2}c_{AF}c_{KS}^2/(1 + k'c_S)$$

oraz zależności stałych kinetycznych od temperatury:

$$(A-8) \quad \lg(k_{1,2}) = 6.285 - 1825/T \quad \text{dm}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$$

$$(A-9) \quad k' = 4.5815 - T/100 \quad \text{dm}^3/\text{mol}$$

(interpolacja liniowa wg. zalecenia autorów S. i K.)

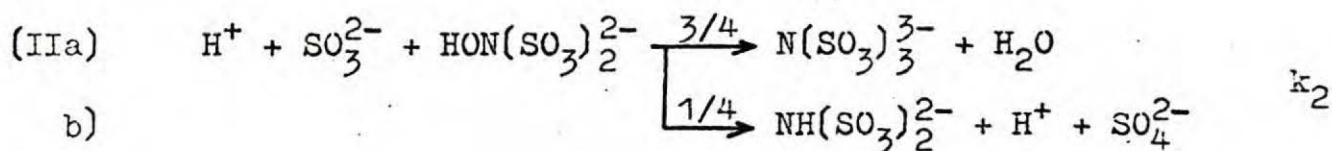
Szybkości reakcji I obliczone z równania (A-7) są do dwóch razy większe niż szybkości obliczone z równania (A-4).  
Pomiędzy stałymi kinetycznymi zachodzi formalny związek

$$(A-10) \quad k_{1S} = \frac{k_{1,2}(K_{HA} + c_H)c_{SF}}{K_{KS} + c_H + c_H^2/K_{HS} + c_{SF}k'K_{KS}}$$

który nie jest spełniony liczbowo dla danych z cytowanych prac ("część nitrozylową" w równaniu A-4 odrzucono przy porównaniu, gdyż w roztworach o pH 5 jest ona liczbowo pomijalna).

Ponieważ dla realizacji celu rozprawy korzystniej jest oszacować szybkość reakcji I z niedomiarem, dalej używane będzie równanie (A-4) (ponadto metoda opracowania danych zastosowana przez Seela i Knorrego, 1961, była dość niedokładna).

#### A.2. ZANIK HYDROKSYLOAMINODWUSULFONIANU (HADS) W REAKCJI Z KWAŚNYM SIARCZYNYEM (KS)



Seel, Degener i Knorre (1959) zbadali kinetykę reakcji II

w buforach octanowych (pH = 4.5) oraz siarczynowych (pH = 6 - 7.5) dla zakresu siły jonowej roztworu 1 - 1.2 mol/dm<sup>3</sup> oraz temperatur 25 - 60°C. Szybkość reakcji oznaczali mierząc ubytek siarczynu w roztworze oraz stężenie jonów HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Reakcje IIa i IIb były nierozróżnialne kinetycznie i przebiegały zgodnie z równaniem kinetycznym

$$(A-11) \quad dc_{\text{HADS}}/dt = -k_2 c_{\text{HADS}} c_{\text{SF}} c_{\text{H}} / (K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2 / K_{\text{HS}})$$

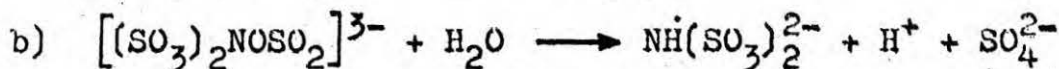
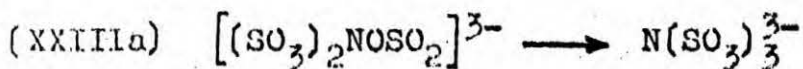
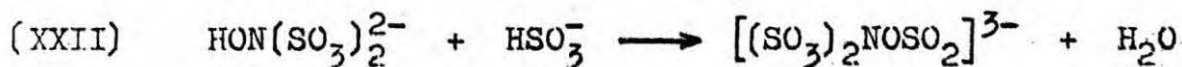
przy czym stosunek wydajności nitrylotrój sulfonianu do wydajności imidodwusulfonianu był stały i określony równaniami

$$(A-12) \quad (4/3)dc_{\text{NTS}}/dt = 4dc_{\text{IDS}}/dt = -dc_{\text{HADS}}/dt$$

Cytowani autorzy podali również zależność stałej k<sub>2</sub> od temperatury:

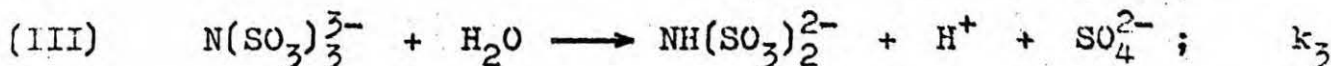
$$(A-13) \quad \lg(k_2) = 11.63 - 3943/T \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

Z dwóch zaproponowanych w przytoczonej pracy mechanizmów reakcji II mniej spekulatywny ma postać



z etapem XXII kontrolującym szybkość przemiany.

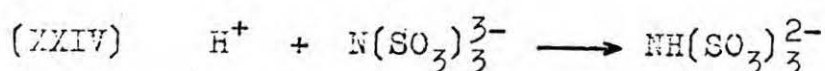
### A.3. ZANIK NITRYLOTRÓJSULFONIANU (NTS) W REAKCJI HYDROLIZY



Sisler i Audrieth (1938) badali hydrolizę NTS lecz wyniki swoje przedstawili jedynie w postaci zgrubnego wykresu.

Seel, Degener i Kehrer (1957) wyznaczyli szybkość powstawania jonu H<sup>+</sup> w reakcji III w buforach octanowych

(pH = 5.5) i siarczynowych (pH = 7). Podali oni mechanizm hydrolizy w postaci równań



z etapem XXIV kontrolującym szybkość przemiany, oraz równanie kinetyczne

$$(A-14) \quad dc_{NTS}/dt = -k_3 c_{NTS} c_H$$

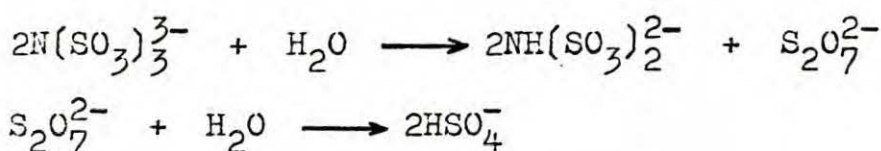
W zakresie siły jonowej roztworu 0.008 - 0.12 mol/dm<sup>3</sup> oraz temperatury 15 - 40°C stała k<sub>3</sub> określona jest wzorami

$$(A-15) \quad \lg(k_3/k_3^0) = -2.036\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

$$(A-16) \quad \lg(k_3^0/0.06) = 19.45 - 4330/T$$

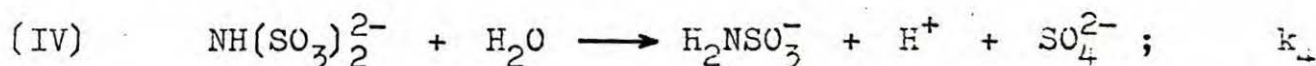
(w pracy S,D i K jest błąd jednostek w równaniu na str.110, które odpowiada równ.A-16; winno tam być ml/(mol·s))

Ostatnio Hall i Johnson (1977) zaproponowali na podstawie badań spektroskopowych inny mechanizm hydrolizy NTS:



W cytowanej pracy brak jest jednakże danych kinetycznych dla hydrolizy.

#### A.4. ZANIK IMIDODWUSULFONIANU (IDS) W REAKCJI HYDROLIZY



Sisler i Audrieth (1938) przedstawili zgrubny wykres obrazujący przebieg hydrolizy IDS w różnych temperaturach. Doyle i Davidson (1949) otrzymali na drodze doświadczalnej równanie kinetyczne reakcji IV w roztworach o pH = 1.7 - 2.5:

$$(A-17) \quad dc_{IDS}/dt = -k_4 c_H c_{IDS}$$

Podali oni również zależność stałej  $k_4$  od siły jonowej roztworu w zakresie  $0.02 - 0.25 \text{ mol/dm}^3$  oraz od temperatury w zakresie  $25 - 45^\circ\text{C}$ :

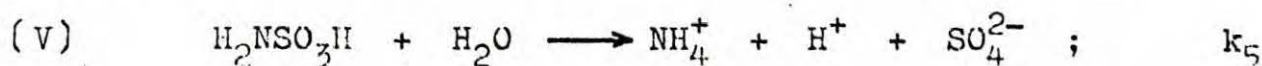
$$(A-18) \quad \lg(k_4/k_4^0) = \beta I - 2.026\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$$

gdzie  $\beta = 0.092$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ ;  $\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{min})$

$$(A-19) \quad k_4^0 = 1.524 \times 10^{16} \exp(-11826/T)$$

Ponadto cytowani autorzy stwierdzili, że w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  i przy sile jonowej  $1 \text{ mol/dm}^3$  stała ma wartość  $k_4 = 0.01$ .

#### A.5. ZANIK KWASU SULFAMINOWEGO (SA) W REAKCJI HYDROLIZY



Cupery (1938) zamieścił w swej pracy wykres przedstawiający przebieg hydrolizy kwasu sulfaminowego w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ , dla różnych stężeń początkowych. Notley (1973) podał równanie kinetyczne reakcji V przy sile jonowej roztworu  $1 \text{ mol/dm}^3$ , w zakresie temperatur  $50 - 70^\circ\text{C}$  i pH  $1 - 2.5$ :

$$(A-20) \quad dc_{SAF}/dt = -k_5 c_{SAF}$$

Ponieważ hydrolizie ulegają jedynie niezdisocjowane cząsteczki kwasu, to właściwe równanie kinetyczne reakcji V ma postać

$$(A-21) \quad dc_{SAF}/dt = -k_5 c_H c_{SAF} / (K_{SA} + c_H)$$

którą wyprowadzono również w podrozdziale 1.1. . Tęż przedstawiono (tab. 1) obliczone w rozprawie, na podstawie danych Notleya (1973) oraz Kinga i King (1952) (równ. a-61), wartości stałej  $k_5$ . Następnie wyznaczono zależność stałej od temperatury:

$$(A-22) \quad k_5 = 1.8632 \cdot 10^{11} \exp(-11842/T) \quad 1/\text{min}$$

Porównanie równania (A-22) z danymi pierwotnymi przedstawiono w tabeli:

Tabela A2. Stałe szybkości hydrolizy kwasu sulfaminowego.

temp. °C	50	60	70		
$k_5 \cdot 10^5$ , 1/min	2.3125	7.9913	23.097	20.523	15.074
wg. tab. 1	1.5669	7.1777	21.653	16.318	
	2.5037	6.8118	21.165	17.237	
równ. (A-22)	2.2663	6.8081		19.182	

Maron i Berens (1950) przedstawili wyniki badań reakcji V w zakresie temperatury 80 - 98°C i przy sile jonowej roztworu 0.02 - 0.04 mol/dm<sup>3</sup>. Wyniki te wymagają wniesienia żmudnych poprawek, gdyż oparte są na błędnym założeniu o całkowitej dysocjacji kwasu sulfaminowego.

Candlin i Wilkins (1960) badali hydrolizę kwasu sulfaminowego w roztworach kwasu nadchlorowego, w temperaturze 95°C i przy sile jonowej roztworu I = 1 mol/dm<sup>3</sup> oraz pH = (-0.76) - 2.8. Wyznaczyli oni następujące wartości stałych kinetycznych:  $k_5 = 13.9 \cdot 10^{-3}$  1/min oraz  $K_{SA} = 0.266$  mol/dm<sup>3</sup>.

Fleischfresser i Lauder (1962) wykonali podobne badania w szerszym zakresie temperatur. Tabela A3 przedstawia porównanie wyników obydwu prac z równaniem (A-22) (założono, że stężenie jonów wodorowych w doświadczeniach F i L było równe stężeniu kwasu nadchlorowego i przeliczono podane przez nich wartości stałej k wg. wzoru 10).

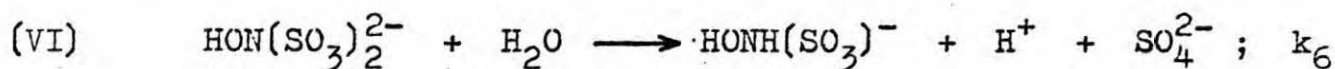
Tabela A3. Stałe szybkości hydrolizy kwasu sulfaminowego.

temp. °C	$K_{SA} \cdot 10^2$ mol/dm <sup>3</sup> rn. A-61	$k_5 \cdot 10^3$ 1/min			I mol/dm <sup>3</sup>
		F i L	rn. A-22	C i W	
94.95	3.2300	11.7063	1.9895	13.9	1
89.36	3.8365	6.2925	1.2114	(K <sub>SA</sub> = 0.266)	
84.16	4.4585	3.3970	0.75307		
78.30	5.2461	1.5742	0.43335		

Fleschfresser i Lauder (1962) podali także szereg wartości stałej  $k$  w równaniu (A-20) dla roztworów rozcieńczonych o temperaturze  $94.9^{\circ}\text{C}$ . W oparciu o dane tych autorów można obliczyć wartości stałej  $k_5 = (5.9459 - 6.8578) \times 10^{-3} \text{ 1/min}$ .

Rozbieżności w tabeli A3 wynikają nie tylko z ekstrapolacji równania (A-22) poza zakres temperatury, dla którego je otrzymano, lecz również z użycia różnych wartości stałej dysocjacji kwasu sulfaminowego. Brak pełnej informacji o stałej  $K_{\text{SA}}$  w odpowiednich zakresach temperatury i siły jonowej uniemożliwia ujednoczenie przedstawionych danych kinetycznych. W rozprawie użyto równania (A-21) i (A-22) ze względu na odpowiedniejszy zakres temperatury.

#### A.6. ZANIK HYDROKSYLOAMINODWUSULFONIANU (HADS) W REAKCJI HYDROLIZY



Naiditch i Yost (1941) zbadali przebiegi reakcji VI w temperaturach  $25, 45$  i  $55^{\circ}\text{C}$ , dla pH zmiennego w zakresie  $1.3 - 3.8$  i przy sile jonowej roztworu  $0.01 - 0.4 \text{ mol/dm}^3$ . Otrzymali oni równanie kinetyczne

$$\text{(A-23)} \quad \frac{dc_{\text{HADS}}}{dt} = - (k_6 c_{\text{H}} + k'_6) c_{\text{HADS}}$$

oraz zależność stałych  $k_6$  i  $k'_6$  od siły jonowej w zakresie  $0.01 - 0.1 \text{ mol/dm}^3$ :

$$\text{(A-24a)} \quad \lg(k_6/k_6^0) = - 2\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) - 3.4I \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

$$\text{(A-24b)} \quad k'_6 \approx 2.1 \times 10^{-4} \quad \text{1/min}$$

Dla wartości siły jonowej większych od  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  dane Naiditcha i Yosta odbiegają od podanej korelacji i podane są w postaci liczbowej w tabeli A4.

Cytowani autorzy wykazali, że w wyższych temperaturach udział hydrolizy HAMS nie przekracza 10% konwersji HADS, i przy tym założeniu opracowali zależności stałych  $k_6^0$  i  $k'_6{}^0$  od temperatury:

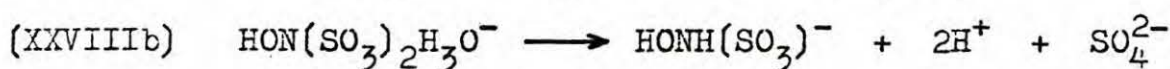
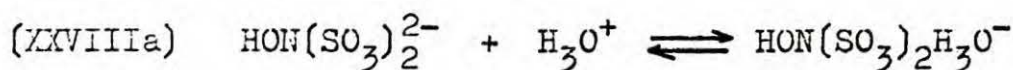
$$(A-25a) \quad k_6^0 = 10^{13.1} \exp(-8857/T) \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

$$(A-25b) \quad k_6'^0 = 10^{13} \exp(-11574/T) \quad 1/\text{min}$$

Tabela A4. Stała szybkości hydrolizy HADS w 25°C.

$\frac{I}{\text{mol}/\text{dm}^3}$	0.386	0.288	0.254	0.239	0.169	0.155	0.142
$\frac{k_6}{\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})}$	0.163	0.200	0.206	0.227	0.243	0.253	0.258

Naiditch i Yost zaproponowali również mechanizm hydrolizy:



Candlin i Wilkins (1965) zbadali hydrolizę HADS w zakresie temperatury 0 - 25°C, przy sile jonowej roztworu 0.008 - 0.5 mol/dm<sup>3</sup> i pH = 1 - 7. Nie znajdując, jak Naiditch i Yost, katalitycznego działania wody, podali równanie kinetyczne

$$(A-26a) \quad \frac{dc_{\text{HADS}}}{dt} = -k_6'' c_{\text{H}} c_{\text{HADS}}$$

oraz zależności stałej  $k_6''$  od temperatury i siły jonowej roztworu:

$$(A-26b) \quad k_6'' = 1.19716 \times 10^{15} \exp(-10668/T) \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

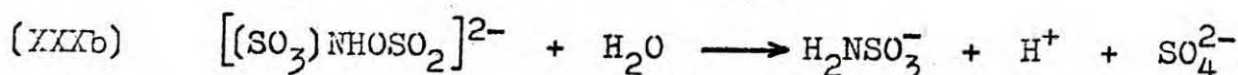
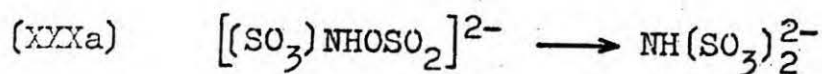
dla  $I = 0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ; (oryginalne równanie wyrażone jest w innych jednostkach i dwukrotnie występuje w nim błąd drukarski:  $10^{13.8}$  zamiast  $10^{13.3}$ ; ponadto energia aktywacji wynosi 21200 zamiast 21444).

$$(A-27) \quad \lg(k_6''/k_6''^0) = -2.036\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

$$\text{w } 25^\circ\text{C} \quad k_6''^0 = 1.5 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

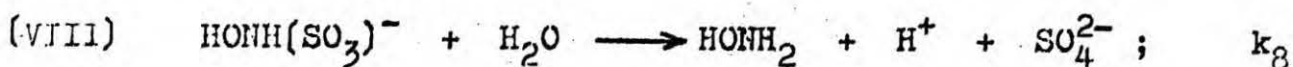






z etapem XXIX decydującym o szybkości reakcji sumarycznej.

#### A.8. ZANIK HYDROKSYLOAMINOMONOSULFONIANU (HAMS) W REAKCJI HYDROLIZY



Naiditch i Yost (1941) starali się oszacować szybkość hydrolizy HAMS w temperaturach 45 i 55°C. Wykazali oni w sposób przybliżony, że jeżeli przyjąć dla reakcji VIII równanie kinetyczne

$$(A-31) \quad \frac{dc_{\text{HAMS}}}{dt} = -k_8 c_{\text{H}} c_{\text{HAMS}}$$

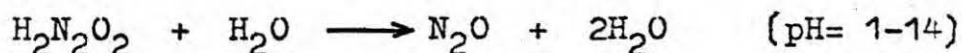
to maksymalna wartość stałej szybkości określona jest zależnością

$$(A-32) \quad (k_8)_{\text{max}} = 0.1k_6 \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

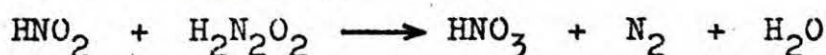
gdzie  $k_6$  jest stałą szybkości hydrolizy HADS (podr.A.6).

Naiditch i Yost stwierdzili ponadto, że w temperaturze 25°C reakcja VIII praktycznie nie zachodzi.

Candlin i Wilkins (1965) badali kinetykę hydrolizy HAMS w zakresie temperatury 45 - 85°C, przy sile jonowej roztworu 0.06 - 6.34 mol/dm<sup>3</sup> i pH < 2. Dla pH > 2 stwierdzili zakłócenia stechiometrii i spadek wydajności hydroksyloaminy (95% przy pH = 1, 84% przy pH = 2 i 6% przy pH = 3.5). Podejrzewali przy tym, że produktem konkurencyjnym reakcji może być podazotyn. [Należy pamiętać, że podazotyn ulega rozkładowi do podtlenku azotu:



oraz reaguje z azotynem:



Jones (1973)]



Brackman i Higginson wykazali, że powstający w reakcji IX siarczan amonowy nie był produktem hydrolizy kwasu sulfaminowego. Stosunek wydajności obu związków określony był zależnościami

$$(A-37) \quad \begin{aligned} dc_{\text{HAMF}}/dt &= - (k_9/k_{9a})dc_{\text{SAF}}/dt = - (10/9)dc_{\text{SAF}}/dt \\ &= - (k_9/k_{9b})dc_{\text{NH}}/dt = - 10dc_{\text{NH}}/dt \end{aligned}$$

W tej rozprawie wyprowadzono równanie kinetyczne, które oparte jest na założeniu, że reakcja IX może zachodzić jedynie pomiędzy niezdysoncjowanymi jonami  $\text{HONH}_3^+$  i  $\text{HSO}_3^-$ :

$$(A-38) \quad \frac{dc_{\text{HAMF}}}{dt} = - \frac{k_9 c_{\text{H}}^2 c_{\text{HAMF}} c_{\text{SF}}}{(K_{\text{HAM}} + c_{\text{H}})(K_{\text{KS}} + c_{\text{H}} + c_{\text{H}}^2/K_{\text{HS}})}$$

Porównując równania (A-35), (A-36) i (A-38) w warunkach ekstremalnych uzyskano wzór określający stałą  $k_9$ :

$$(A-39) \quad k_9 = 2.09 \cdot 10^{-3} / K_{\text{HS}} \quad \text{dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{min})$$

Wartości szybkości reakcji IX obliczone z obydwu równań kinetycznych są liczbowo zgodne z dokładnością co najmniej do pięciu cyfr znaczących.

Należy dodać, że Brackman i Higginson dodawali do roztworów etylenodwuaminocząterosódek dwusodowy, aby zapobiec utlenianiu siarczynu tlenem.

Fraser (1965) badał kinetykę reakcji IX w zakresie temperatury 1 - 45°C, przy sile jonowej roztworu 0.5 mol/dm<sup>3</sup> i pH = 4.1. Zaobserwował on zmianę stosunku wydajności sulfaminianu do wydajności siarczanu amonowego (inaczej: stosunku  $k_{9a}/k_{9b}$ ) w zależności od temperatury (tab. A5). Podał także wartości stałej szybkości w równaniu

$$(A-40) \quad dc_{\text{HAMF}}/dt = - k_9 (K_{\text{HS}}/K_{\text{HAM}}) c_{\text{HS}} c_{\text{HAM}}$$

które można również otrzymać jako przybliżone uproszczenie równania (A-38) dla  $c_{\text{H}} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ .

Na podstawie danych Frasera wyznaczono tutaj zależność stałych  $k_{9a}$  i  $k_{9b}$  od temperatury:

$$(A-41a) \quad k_{9a} = 3.2107 \times 10^{15} \exp(-11293.4/T) \quad \text{dm}^3/(\text{mol min})$$

$$(A-41b) \quad k_{9b} = 8.01346 \times 10^5 \exp(-5383.3/T) \quad (k_9 = k_{9a} + k_{9b})$$

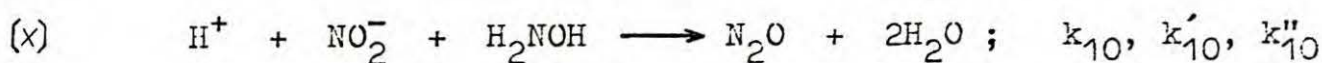
W tabeli A5 przedstawiono porównanie równań (A-41) z danymi Frasera oraz Brackmana i Higginsona.

Tabela A5. Stałe kinetyczne reakcji IX.

temp. °C	$k_{9b}$		$\text{dm}^3/(\text{mol min})$				
	$k_{9a}$	$k_9$	$k_{9a}$		$k_{9b}$		$k_9$
	Fraser	wg Fras	(A-41a)	wg Fras	(A-41b)	(A-41)	
1	4/6	0.0075	0.00450	0.00413	0.00300	0.002377	0.0065
10.5	2/8	0.0193	0.01544	0.01642	0.00386	0.004587	0.0010
25.0	9/91	0.114	0.10374	0.11383	0.01026	0.011545	0.1254
45.0	3/97	1.36	1.31920	1.23136	0.04080	0.035920	1.2675
25.0	$K_{HS} = 0.02338$ (równ. A-56) $k_9 = 0.08939$ (równ. A-39; Brackman i Higginson)						

Dane Brackmana i Higginsona oraz dane Frasera są zgodne merytorycznie i liczbowo. W rozprawie wykorzystano równanie (A-38) oraz, z powodu opóźnionego odszukania pracy Frasera, równanie (A-39).

#### A.10. ZANIK HYDROKSYLOAMINY (HAM) W REAKCJI Z AZOTYNEM (A)



Döring i Gehlen (1961) badali przebiegi reakcji X w różnych roztworach buforowych. W buforach octanowych zaobserwowali oni katalityczny wpływ jonów  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , a dla buforów azotynowych (pH = 4.2 - 5.3) podali równanie kinetyczne

$$(A-42) \quad \frac{dc_{\text{HAMF}}}{dt} = -k_{10}c_{\text{H}}^2 - kc_{\text{H}}c_{\text{HAM}}/(x_1 + x_2c_{\text{H}})$$

oraz liczbowe wartości stałych kinetycznych.

Równanie (A-42) przekształcono tutaj do postaci

$$(A-43) \quad \frac{dc_{\text{HAMF}}}{dt} = - \frac{k_{10} c_{\text{H}}^2 c_{\text{AF}}^2}{(K_{\text{HA}} + c_{\text{H}})^2} - \frac{c_{\text{H}}^2 c_{\text{AF}} c_{\text{HAMF}}}{(k'_{10} + k''_{10} c_{\text{H}})(K_{\text{HA}} + c_{\text{H}})(K_{\text{HAM}} + c_{\text{H}})}$$

Na podstawie danych z cytowanej pracy wyznaczono zależność stałej  $k_{10}$  od temperatury w zakresie 20 - 35°C i przy sile jonowej roztworu 0.2 mol/dm<sup>3</sup>:

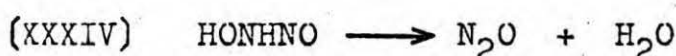
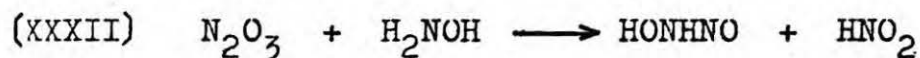
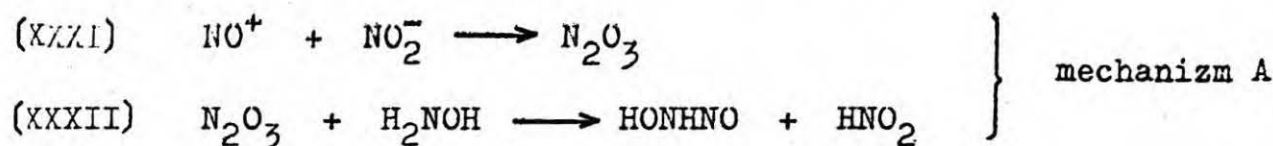
$$(A-44) \quad k_{10} = 1.20129 \times 10^{14} \exp(-7883/T) \quad \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

oraz wartości stałych  $k_{10}$  i  $k''_{10}$ . Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli A6.

tabela A6. Stałe kinetyczne reakcji X przy sile jonowej 0.2 mol/dm<sup>3</sup>.

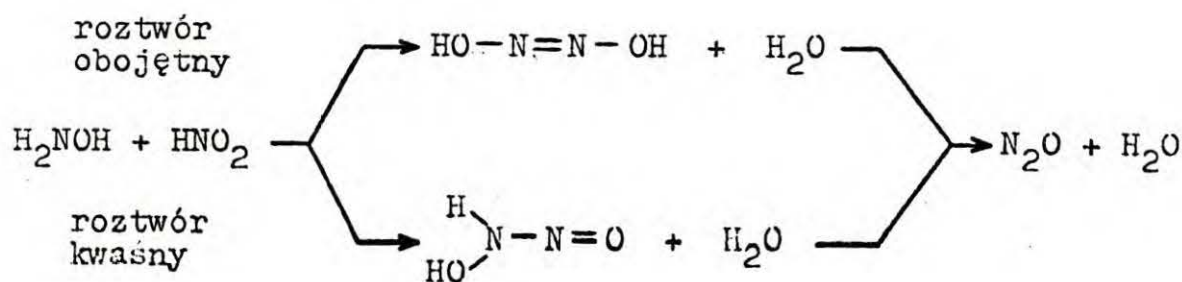
temp. °C	$k_{10} \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$		$k'_{10}$ mol·min/dm <sup>3</sup>	$k''_{10}$ min
	Dör. i G.	r. (A-44)		
20	252	251.9	0.01	$3.22 \times 10^3$
25	375	395.4		
30	624	611.5		
35	912	932.5		

Döring i Gehlen zaproponowali dwa równoległe mechanizmy reakcji X:



Bothner-By i Friedman (1952) ustalili za pomocą badań izotopowych, że strukturą związku pośredniego w reakcji X zależy

od kwasowości środowiska:



Równanie kinetyczne wyznaczone przez Döringa i Gehlena nie jest jednoznacznie zgodne z przedstawionymi mechanizmami i nasuwa podejrzenie, że rzeczywisty mechanizm może być bardziej złożony. Konieczne są zatem dalsze badania reakcji hydroksyloaminy z azotynami.

Wniosek ten potwierdzają również wyniki Hughesa i Stedmana (1963), którzy badali reakcję X w roztworach kwasu nadchlorowego. Dla temperatury 0°C i zakresów stężeń hydroksyloaminy 0.0125 - 0.0375 mol/dm<sup>3</sup>, kwasu azotawego 0.0003 - 0.0025 mol/dm<sup>3</sup> oraz jonu wodorowego 0.05 - 0.1 mol/dm<sup>3</sup> otrzymali oni równanie kinetyczne

$$(A-45) \quad \frac{dc_{\text{HAM}}}{dt} = -k c_{\text{H}} c_{\text{HA}} c_{\text{HAM}+}$$

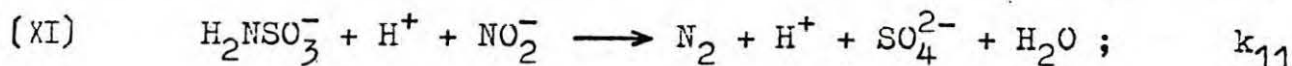
gdzie stężenia  $c_{\text{HA}}$  i  $c_{\text{HAM}+}$  były praktycznie równe stężeniom formalnym.

Stała  $k$  przyjmowała wartości w zakresie 13.44 - 16.56 dm<sup>6</sup>/(mol<sup>2</sup>·min). Przy dalszym obniżaniu stężenia  $c_{\text{H}}$  do wartości 0.005 mol/dm<sup>3</sup> stała  $k$  wzrastała do 38.4. Obniżenie stężenia kwasu azotawego powodowało powrót stałej do pierwotnego zakresu wartości. Hughes i Stedman złożyli te rozbieżności na karb ubocznych mechanizmów przejawiających się w nowych członach równań kinetycznych:

$$(A-46a) \quad \frac{dc_{\text{HAM}}}{dt} = -k_a c_{\text{HA}}^2 c_{\text{HAM}} = -k_b c_{\text{HA}}^2 c_{\text{HAM}+} / c_{\text{H}}$$

$$(A-46b) \quad \frac{dc_{\text{HAM}}}{dt} = -k_c c_{\text{H}} c_{\text{HA}} c_{\text{HAM}} = -k_d c_{\text{HA}} c_{\text{HAM}+}$$

A.11. ZANIK KWASU SULFAMINOWEGO (SA) W REAKCJI Z AZOTYNEM (A)



Baumgarten i Marggraff (1930) opisali kinetykę reakcji XI w sposób jakościowy. Hughes (1967) przedstawił dane doświadczalne dotyczące przebiegów tej reakcji w zakresie temperatury 0 - 35°C, przy sile jonowej roztworu 0.25 mol/dm<sup>3</sup> i pH = 0.6 - 1.9, oraz ich wnikliwą interpretację. Podał równanie kinetyczne

$$(A-47) \quad \frac{dc_{\text{SAF}}}{dt} = -k_{11}c_{\text{H}}c_{\text{HA}}c_{\text{SA}-}$$

oraz wartości stałej szybkości. Ponieważ w warunkach doświadczeń Hughesa formalne stężenie kwasu azotawego jest praktycznie równe stężeniu jego niezdysonowanych cząsteczek, to równanie (A-47) można zapisać w innej postaci, zachowując tę samą stałą kinetyczną:

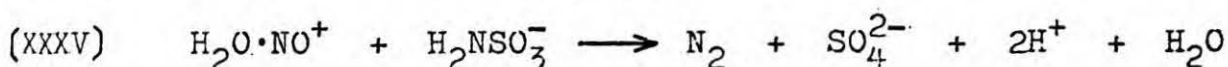
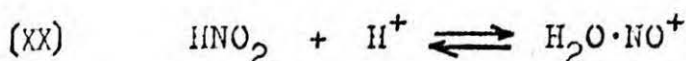
$$(A-48) \quad \frac{dc_{\text{SAF}}}{dt} = - \frac{k_{11}K_{\text{SA}}c_{\text{H}}^2c_{\text{AF}}c_{\text{SAF}}}{(K_{\text{HA}} + c_{\text{H}})(K_{\text{SA}} + c_{\text{H}})}$$

Na podstawie danych z cytowanej pracy wyznaczono zależność stałej  $k_{11}$  od temperatury:

$$(A-49) \quad k_{11} = 4.76403 \cdot 10^{13} \exp(-6081.2/T) \quad \text{dm}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$$

Zgodność równania (A-49) z danymi pierwotnymi pokazano w tabeli A7.

Mechanizm reakcji XI, zgodny z podanymi równaniami kinetycznymi, ma postać



Li i Ritter (1953) podali zależność stałej  $k_{11}$  od temperatury w zakresie 15 - 36°C i siły jonowej roztworu (w zakresie 0.05 - 0.48 mol/dm<sup>3</sup>; pH = 3.3 - 5.6):



$$(A-50) \quad \lg(k_{11}) = 5.037 + (T - 298.15)/31.2 - 0.72\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$$

$$\text{dm}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$$

Tabela A7 przedstawia porównanie równań (A-49) i (A-50).

Tabela A7. Stałe szybkości reakcji XI przy sile jonowej 0.25 mol/dm<sup>3</sup>.

temp. °C	$k_{11} \times 10^{-4} \text{ dm}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$		
	Hughes	równ.A-49	równ.A-50
0	1.0200	1.0214	0.9902
18	4.0020	4.0452	3.7380
20		4.6647	4.3326
25	6.7800	6.6056	6.2661
34.5	12.2400	12.4006	12.6324

Biddle i Miles (1968) zbadali kinetykę reakcji XI w silnie kwaśnych roztworach kwasu azotowego. Zakładając, że stężenie jonów wodorowych równe było stężeniu HNO<sub>3</sub>, przeliczono podane przez nich stałe kinetyczne na wartości odpowiadające stałej  $k_{11}$  (tab. A8).

Tabela A8. Stałe szybkości reakcji XI wg. Biddle'a i Milesa (1968).

temp. °C	$c_H = c_{\text{HNO}_3} \approx I$ mol/dm <sup>3</sup>	$k_{11} \times 10^{-4}$ dm <sup>6</sup> /(mol <sup>2</sup> ·min)
20.0	2.00	1.5000
20.5	2.00	0.7300
19.8	2.00	0.8150
20.2	0.50	1.5000
19.9	0.20	1.6500

Różnice pomiędzy stałymi  $k_{11}$  z tabeli A8 a odpowiednimi wynikami Hughesa, Li i Rittera (tab. A7) mogą być spowodowane dużą kwasowością środowiska i występowaniem nieznanymi form asocjacyjnych kwasu sulfaminowego w doświadczeniach Biddle'a i Milesa. W rozprawie wykorzystano równania (A-48) i (A-49).

Groh i Russel (1964) badali reakcje azotynu z sulfaminianem baru i glinu. Stwierdzili wyraźny wpływ rodzaju metalu na szybkość reakcji, która malała w kolejności Na > Ba > Al.

(A.12. ZANIK HYDROKSYLOAMINOMONOSULFONIANU (HAMS) W REAKCJI Z AZOTYNYM (A)



Seel i Pauschmann (1962) zbadali przebiegi reakcji XII w roztworach buforowych octan = kwas octowy (pH = 4.4 - 4.6) w temperaturze 25°C i przy sile jonowej 1.2 mol/dm<sup>3</sup>. Stwierdzili silne działanie katalityczne jonu octanowego. Ekstrapolując wyniki doświadczeń otrzymali oni równanie kinetyczne dla reakcji bez katalizatora:

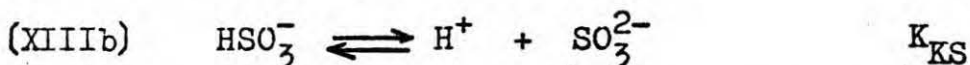
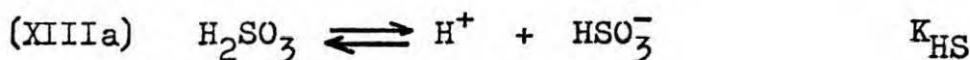
$$(A-51) \quad \frac{dc_{\text{HAMS}}}{dt} = -k_{12}c_{\text{H}}^2c_{\text{AF}}/(K_{\text{HA}} + c_{\text{H}})$$

Na podstawie zawartych w cytowanej pracy danych uzyskano tutaj zbiór szacunkowych wartości stałej  $k_{12}$ :

		zakres mol/dm <sup>3</sup>	
		$c_{\text{HAMS}}$	$c_{\text{AF}}$
(A-52a)	$k_{12} = 1.5 \times 10^5 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	0.5-1	0.5-1
(A-52b)	$k_{12} = 0.5 \times 10^5$	0.5-1	0.025-0.05
(A-52c)	$k_{12} = 0.3 \times 10^5$	0.02	0.02

A.13. RÓWNOWAGI KWASOWO - ZASADOWE

A.13.1. SIARCZYN.



Hikita, Asai i Nose (1978) podali zależność stałej  $K_{\text{HS}}^0$  od temperatury w zakresie 15 - 45°C:

$$(A-53) \quad \lg(K_{\text{HS}}^0) = 6.7369 - 770.5/T - 0.01986T \quad \text{mol/dm}^3$$

Kerr (1976) przytoczył za Lowellem i współpracownikami zależności

$$(A-54) \quad \lg(K_{\text{HS}}^0/\rho_w) = 843.67/T - 4.7171 \quad \text{mol/dm}^3$$

$$(A-55) \quad \lg(K_{KS}^0/\rho_W) = 633.84/T - 9.3320 \quad \text{mol/dm}^3$$

Fraser (1965) opracował na podstawie badań własnych równanie

$$(A-56) \quad \lg(K_{HS}) = 20.487 - 3021/T - 0.0402T \quad \text{mol/dm}^3$$

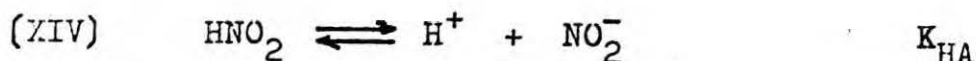
ważne w zakresie temperatury 4 - 45°C i przy sile jonowej roztworu 0.5 mol/dm<sup>3</sup>.

W tabeli A9 zebrano występujące w literaturze pojedyncze wartości stałych dysocjacji kwasu siarkawego i porównano je z równaniami (A-53)-(A-56).

Tabela A9. Stałe dysocjacji kwasu siarkawego.

t °C	K <sub>HS</sub> <sup>0</sup> * 10 <sup>2</sup> mol/dm <sup>3</sup>			Referencje	K <sub>KS</sub> <sup>0</sup> * 10 <sup>7</sup> mol/dm <sup>3</sup>	
	A-53	A-54 <sup>•</sup>	ref →		← ref	A-55 <sup>•</sup>
0	3.10	2.35	• 2.32	Johnston i Leppla (1934)		0.974
5	2.77	2.07	2.78	Beilke i Gravenhorst (1978)	1.00	0.885
10	2.47	1.83	2.19	- " -	0.790	0.806
10			• 1.84	Johnston i Leppla (1934)		
18	2.03	1.52	1.66	Freier (1976)	1.02	0.700
18			• 1.54	Johnston i Leppla (1934)		
25	1.70	1.30	1.71	Beilke i Lamb (1975)		0.622
25			• 1.72	Tartar i Garretson (1941)	• 0.624	0.622
25			1.74	Beilke i Gravenhorst (1978)	0.624	
25			• 1.30	Johnston i Leppla (1934)		
35	1.31	1.05	• 1.05	- " -		0.531
40	1.14	0.95		- " -		0.492
50	0.86	0.78	• 0.76	- " -		0.426
• podano wartości ilorazu K <sup>0</sup> /ρ <sub>W</sub>						
t °C	I mol/dm <sup>3</sup>	K <sub>HS</sub> <sup>0</sup> * 10 <sup>2</sup> mol/dm <sup>3</sup>	referencje		K <sub>KS</sub> <sup>0</sup> * 10 <sup>7</sup> mol/dm <sup>3</sup>	
0	0.5	2.80	równ. (A-56)			
5	0.5	2.78	- " -			
10	0.5	2.72	- " -			
18	0.5	2.55	- " -			
25	0.5	2.34	- " -			
25	3.5	1.622	Eriksen (1969)		3.715	
25	1.2		Seel i Knorre (1961)		3.252	
25	0.04		Seel, Degener i Kehrner (1957)		1.15	
35	0.5	1.98	równ. (A-56)			
40	0.5	1.78	- " -			
50	0.5	1.41	- " -			

A.13.2. AZOTYN.



Schmid, Marchgraber i Dunkl (1937) wyznaczyli wartości stałej dysocjacji kwasu azotawego w różnych temperaturach, przy sile jonowej roztworu  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Z podanych przez nich wartości wyznaczono tutaj zależność stałej od temperatury, w zakresie 0 - 50°C:

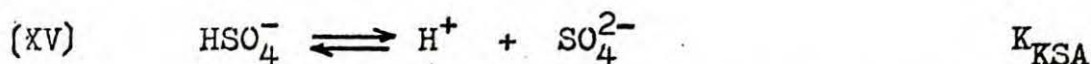
$$(A-57) \quad K_{\text{HA}} = \text{Texp}(-10.1535 - 930.23/T) \quad \text{mol/dm}^3$$

W tabeli A10 porównano równanie (A-57) z oryginalnymi danymi Schmida, Marchgrabera i Dunkla oraz z danymi innych autorów.

Tabela A10. Stała dysocjacji kwasu azotawego.

t °C	I × 10 <sup>3</sup> mol/dm <sup>3</sup>	K <sub>HA</sub> × 10 <sup>4</sup> mol/dm <sup>3</sup>				
		równ. (A-57)	S, M i D oryg.	(1937) cytowane	Freier (1976)	Poradnik (1974)
0	1.73	3.53	3.50	3.20		
12.5	1.73	4.28		4.60		
20	0	4.78			7	
25	1.73	5.13	5.10	4.50		
25	mała					5.1
25	0					4
30	1.73	5.49		6.00		
50	1.73	7.07	7.10			

A.13.3. SIARCZAN.



we wszystkich rozważaniach w tej pracy pominięto występowanie niezdisocjowanych cząsteczek kwasu siarkowego

Hamer (1934) podał zależność stałej K<sub>KSA</sub><sup>o</sup> od temperatury w zakresie 0 - 60°C:

$$(A-58) \quad \lg(K_{\text{KSA}}^o / \rho_w) = 1.15612 \lg(T) - 1387.6/T + 1.355 \times 10^{-5} T + \\ - 3.8182 \times 10^{-5} T^2 + 3.27632 \quad \text{mol/dm}^3$$

Kerr (1976) podał za Lowellem i współpracownikami zależność:

$$(A-59) \quad \lg(K_{KSA}^0/\rho_W) = 5.0435 - 475.14/T - 1.8222 \times 10^{-2}T; \text{ mol/dm}^3$$

Równania (A-58) i (A-59) porównano w tabeli A11.

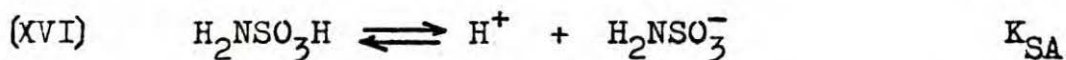
tabela A11. Druga stała dysocjacji kwasu siarkowego.

temp. °C	$(K_{KSA}^0/\rho_W) \times 10^2 \text{ mol/dm}^3$			$K_{KSA}^0 \times 10^2$
	równ. (A-58)	równ. (A-59)	Pitzer (1976)	Freier (1976)
0	1.4723	2.1217		
10	1.4230	1.6065		
20	1.3911	1.2048		
25	1.2386	1.0399	1.06	
25			1.25	1.27
30	1.1570	0.89569		
40	0.97861	0.66068		
50	0.79561	0.48386		
60	0.62293	0.35208		

Doyle i Davidson (1949) podali zależność stałej  $K_{KSA}$  od siły jonowej roztworu w temperaturze 25°C elektrolitem uzupełniającym był chlorek sodu:

$$(A-60) \quad \lg(K_{KSA}/K_{KSA}^0) = 2.026\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) - 0.137I \quad \text{mol/dm}^3$$

#### (A.13.4. SULFAMINIAN.



King i King (1952) podali zależność stałej  $K_{SA}^0$  od temperatury w zakresie 10 - 50°C:

$$(A-61) \quad \lg(K_{SA}^0/\rho_W) = 24.122 - 3792.8/T - 0.041544T \quad \text{mol/dm}^3$$

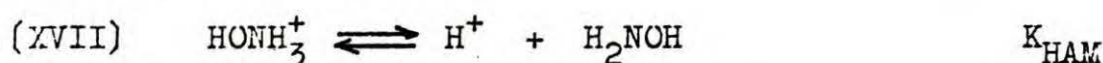
Wykorzystując dane Cupery'ego (1938) można obliczyć przybliżoną zależność stałej dysocjacji kwasu sulfaminowego od siły jonowej, w 25°C. Wyniki obliczeń podano w tabeli A12.

Candlin i Wilkins (1960) wyznaczyli w 95°C i przy sile jonowej 1 mol/dm<sup>3</sup> wartość  $K_{SA} = 0.266 \text{ mol/dm}^3$ .

Tabela A12. Zależność stałej  $K_{SA}$  od siły jonowej wg. Cupery'ego.

$c_{SAF}$ mol/dm <sup>3</sup>	pH	$c_H = 10^{-pH} \approx I$ mol/dm <sup>3</sup>	$K_{SA} = c_H^2 / (c_{SAF} - c_H)$ mol/dm <sup>3</sup>
1.0	0.41	0.3890	0.24774
0.75	0.50	0.3162	0.23054
0.50	0.63	0.2344	0.20692
0.25	0.87	0.1349	0.15809
0.10	1.18	0.06607	0.12865
0.05	1.41	0.03890	0.13641
0.01	2.02	0.00955	0.20264

#### A.13.5. HYDROKSYLOAMINA.



Brackman i Higginson (1953) podali wartość stałej dysocjacji jonu  $\text{HONH}_3^+$  w 25°C -  $K_{HAM}^0 = 1.04 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>.

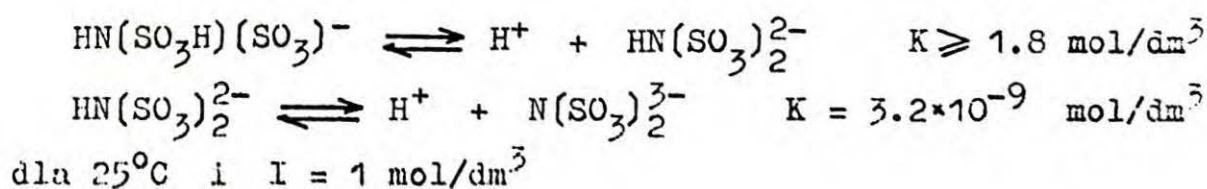
Fraser (1965) podał na podstawie badań własnych zależność

$$(A-62) \quad \lg(K_{HAM}) = 0.0038T - 1517/T - 1.893 \quad \text{mol/dm}^3$$

która obowiązuje w zakresie temperatury 4 - 45°C i przy sile jonowej roztworu 0.5 mol/dm<sup>3</sup> dla 25°C otrzymuje się wartość  $K_{HAM} = 1.4188 \times 10^{-6}$ .

Pominięto dalszą dysocjację obojętnej cząsteczki hydroksyloaminy,  $\text{H}_2\text{NOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{NO}^-$ , ponieważ stała równowagi tej reakcji ma wartość  $1.07 \times 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> w 20°C, Freier, (1976). W warunkach rozważanych w rozprawie jony  $\text{H}_2\text{NO}^-$  praktycznie nie występowały.

A.13.6. IMIDODWUSULFONIAN. Przyjęto, że w rozważanych w rozprawie warunkach imidodwusulfonian występował jedynie w postaci jonów  $\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ . Przybliżenie to uzasadnione jest podanymi przez Doyle'a i Davidsona (1949) wartościami stałych dysocjacji:



A.13.7. POZOSTAŁE REAGENTY. Z powodu braku informacji literaturowej o równowagach dysocjacji pozostałych reagentów przyjęto, że występują one zawsze w jednej, zdysocjowanej postaci:

nitrylotrójsulfonian (NTS)	$N(SO_3)_3^{3-}$
hydroksyloaminodwusulfonian (HADS)	$HON(SO_3)_2^{2-}$
hydroksyloaminomonosulfonian (HAMS)	$HONH(SO_3)^-$

## DODATEK B

### METODA NUMERYCZNEGO ROZWIĄZYWANIA SZTYWNEGO UKŁADU ZWYCZAJNYCH RÓWNAŃ RÓŻNICZKOWYCH PIERWSZEGO RZĘDU

Niektóre równania i układy równań różniczkowych zwyczajnych mogą wykazywać sztywność. Własność ta nie jest jednoznacznie zdefiniowana. W szczególności oznacza ona, że lokalne szybkości zmian wartości zmiennych zależnych różnią się od siebie więcej niż dwa rzędy (Chan, 1978; Chan, Birnbaum i Lapidus, 1978). Miarą tak zdefiniowanej sztywności są stosunki wartości własnych macierzy Jacobiego układu równań. Macierz obliczana jest dla lokalnych wartości zmiennych i dlatego sztywność jest własnością lokalną, która może zależeć od wielkości obszaru całkowania układu.

Klasyczne metody całkowania numerycznego są bardzo nieekonomiczne w zastosowaniu do równań sztywnych. Dobre wyniki uzyskuje się natomiast przy użyciu półjawnych metod Rungego - Kutty. W tej pracy zastosowano półjawny algorytm R-K opracowany przez Michelsena (1976a, 1976b, 1977).

Jeżeli zadany do rozwiązania układ ma postać

$$(B-1) \quad dc/dt = f(c)$$

$$\text{z warunkiem początkowym} \quad c(0) = c_0$$

to użyty w rozprawie algorytm można przedstawić za pomocą równań

$$\begin{aligned}
 (E-2a) \quad k_1 &= h_n(I - h_n a A)^{-1} f(c_n) \\
 (E-2b) \quad k_2 &= h_n(I - h_n a A)^{-1} f(c_n + b_2 k_1) \\
 (E-2c) \quad k_3 &= (I - h_n a A)^{-1} (b_{31} k_1 + b_{32} k_2) \\
 (E-2d) \quad c_{n+1} &= c_n + R_1 k_1 + R_2 k_2 + k_3
 \end{aligned}$$

gdzie  $A := A_{ij} = \partial f_i / \partial c_j$  jest macierzą Jacobiego dla układu (E-1)

$h_n = t_{n+1} - t_n$  jest zmiennym krokiem algorytmu  
 $I$  macierz jednostkowa

$$\begin{aligned}
 a &= 0.4358 & b_2 &= 0.75 \\
 b_{31} &= -0.63017 & R_1 &= 1.03758 \\
 b_{32} &= -0.24235 & R_2 &= 0.83494
 \end{aligned}$$

Podczas każdej iteracji oblicza się wartość następnego kroku,  $h_{n+1}$ . Zastosowano do tego metodę "krok - pół kroku". Polega ona na tym, że n-tą iterację (od punktu n do n+1) przeprowadza się dwukrotnie, raz z krokiem  $h_n$  a raz  $h_n/2$ . Następnie oblicza się różnicę otrzymanych wyników:

$$(E-3) \quad u = c_n - c_{n/2}$$

Wyznaczone różnice  $u_i$  mnoży się przez zadane wagi  $w_i$ , które odpowiednio wyrównują rzędy wielkości zmiennych, a następnie przyrównuje do zadanego wektora tolerancji  $e$ :

$$(E-4) \quad q := q_i = \frac{|u_i| w_i}{1 + |(c_{n/2})_i| e_i}$$

Mianownik w równaniu (E-4) jest tak dobrany, że dla dużych wartości zmiennych porównuje się praktycznie względne różnice rozwiązań, a dla małych wartości zmiennych - różnice bezwzględne. Ostatecznie wartość  $h_{n+1}$  oblicza się z pół-empirycznego wzoru

$$(E-5) \quad h_{n+1} = h_n \min \left( 3, [4 \max(q_i)]^{-1/4} \right)$$



Jeżeli jednak  $\max(q_i) \geq 1$ , to należy powtórzyć iterację  $n$  z krokiem podstawowym  $h_n$  zmniejszonym o połowę (tzn. wartość  $h_n$  była oszacowana z nadmiarem w poprzedniej iteracji).  
Jeżeli  $\max(q_i) < 1$ , to iterację bieżącą kończy się, obliczając wartości rozwiązania w punkcie  $n+1$ :

$$(E-6) \quad c_{n+1} = c_n + 1/7 u$$

Opisany algorytm można stosować do pojedynczych równań oraz do układów i równań nieszttywnych.

## DODATEK C

### ROZWIĄZANIE RÓWNIANIA BILANSU POPULACJI

Równanie bilansu populacji (16) można przekształcić, za pomocą podstawienia  $\varphi = V\psi$ , do postaci

$$(C-1a) \quad \partial\varphi/\partial t + G(L,t)\partial\varphi/\partial L = - [f(L,t) + G_L(L,t)]\varphi$$

$$(C-1b) \quad \varphi(L,0) = 0$$

$$(C-1c) \quad \varphi(0,t) = V(t)N(t)/G(0,t)$$

$$(G_L \equiv \partial G/\partial L)$$

Rozwiązanie równania (C-1a) jest równoznaczne (Aris i Amundson, 1973) z rozwiązaniem układu równań

$$(C-2a) \quad d\varphi/dt = - [f(L,t) + G_L(L,t)]\varphi$$

$$(C-2b) \quad dL/dt = G(L,t)$$

Można założyć, że rozwiązanie układu (C-2) ma postać parametryczną  $\varphi(L,t) := [\varphi(L,t,t_0), L(t,t_0)]$  i wybrać taki parametr  $t_0 \in [0,t]$ , który ma znaczenie momentu powstawania pęcherzyków:

$$(C-3a) \quad L(t_0, t_0) = 0$$

$$(C-3b) \quad \varphi(0, t_0, t_0) = V(t_0)N(t_0)/G(0, t_0)$$

Po scałkowaniu układu (C-2) z warunkami (C-3) otrzymuje się

$$(C-4a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(L, t, t_0) = \\ = \frac{V(t_0)N(t_0)}{G(0, t_0)} \exp \left[ - \int_{t_0}^t (f[L(t', t_0), t'] + G_L[L(t', t_0), t']) dt' \right] \end{array} \right.$$

$$(C-4b) \quad dL/dt = G(L, t) \quad t_0 \in (0, t]$$

$$(C-4c) \quad L(t_0) = 0 \quad t > 0$$

$$(C-4d) \quad \varphi(L, t) = 0 \quad t = 0$$

Równanie (C-4b) z warunkiem (C-4c) można rozwiązać analitycznie tylko w niektórych przypadkach, na przykład gdy szybkość wzrostu średnicy pęcherzyka nie zależy od wielkości tej średnicy [ $G := G(t)$ ]:

$$(C-5a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(L, t, t_0) = \frac{V(t_0)N(t_0)}{G(t_0)} \exp \left[ - \int_{t_0}^t f[L(t', t_0), t'] dt' \right] \end{array} \right.$$

$$(C-5b) \quad \left\{ \begin{array}{l} L(t, t_0) = \int_{t_0}^t G(t') dt' \quad t_0 \in (0, t] \\ t > 0 \end{array} \right.$$

$$(C-5c) \quad \varphi(L, t) = 0 \quad t = 0$$

Do funkcji  $\psi(L, t)$  powraca się za pomocą przekształcenia  $\psi(L, t) = \varphi(L, t)/V(t)$ .

SZCZEGÓŁY NUMERYCZNE SYMULACJI PROCESU DESORPCJI

D.1. JAWNY ALGORYTM RUNGEGO - KUTTY CZWARTEGO RZEDU

Symulację procesu desorpcji wykonywano rozwiązując równanie (11), w którym podstawiano szybkość desorpcji  $F/V$  według równania (24) oraz szybkość produkcji azotu według numerycznych rozwiązań układu równań (34). Zadanie, które można zapisać w postaci ogólnej  $[dz/dt = g(t,z) ; z(0) = 0]$ , rozwiązywano za pomocą algorytmu

$$(D-1a) \quad z_{n+1} = z_n + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)/6$$

$$(D-1b) \quad t_{n+1} = t_n + h_n$$

$$(D-1c) \quad k_1 = h_n g(t_n, z_n)$$

$$(D-1d) \quad k_2 = h_n g(t_n + h_n/2; z_n + k_1/2)$$

$$(D-1e) \quad k_3 = h_n g(t_n + h_n/2; z_n + k_2/2)$$

$$(D-1f) \quad k_4 = h_n g(t_n + h_n; z_n + k_3)$$

Należy pamiętać, że chociaż sam algorytm potrzebuje tylko jednego punktu  $(t, z)$  aby obliczyć następny punkt, to całki wchodzące w skład funkcji  $g$  obliczane są w całym przedziale rozwiązania  $[0, t]$ .

D.2. NUMERYCZNE OBLICZANIE CAŁEK

Całki z funkcji liniowych obliczane były metodą trapezów, a całki z funkcji nieliniowych metodą Simpsona. Oryginalny algorytm Simpsona skonstruowany jest dla parzystej liczby podprzedziałów w zakresie całkowania:

$$(D-2) \quad \int_a^b f(x) dx = \frac{h}{3} [f_1 + 4(f_2 + f_4 + \dots + f_{n-1}) + 2(f_3 + f_5 + \dots + f_{n-2}) + f_n]$$

Jeżeli przedział całkowania zawierał nieparzystą liczbę podprzedziałów, to nad jednym z nich całkę obliczano metodą trapezów, a nad pozostałymi metodą Simpsona:

$$(D-3) \quad \int_a^b f(x) dx = \frac{h}{3} [f_1 + 4(f_2 + f_3 + \dots + f_{n-2}) + 2(f_3 + f_5 + \dots + f_{n-3}) + f_{n-1}] + h(f_{n-1} + f_n)/2$$

W obydwu wzorach krok  $h = (b - a)/(n - 1)$ .

Niewielka pojemność pamięci i szybkość użytego do obliczeń kalkulatora HP 9830A uniemożliwiały wyliczanie całek w pełnych granicach od 0 do  $t$ . Dolną granicę przesuwano od wartości 0 do takiej wartości  $t_1$ , która spełniała nierówność

$$(D-4) \quad L = \int_{t_1}^t G(t') dt' \leq L_{dop}$$

gdzie  $L_{dop}$  oznacza arbitralnie ustaloną wartość maksymalną średnicy pęcherzyka (w rozprawie przyjęto, na podstawie obserwacji wizualnych, że  $L_{dop} = 0.03$  dm).

Liczba podprzedziałów w przedziale całkowania  $[t_1, t]$  zmieniała się w czasie obliczeń, nie przekraczając 50 i nie spadając poniżej 20.

Występujące w wyrażeniach podcałkowych funkcje przesylenia gazu obliczano zakładając liniową zmienność argumentu pomiędzy wyliczonymi w algorytmie Rungego - Kuty węzłami  $(t_i, z_i)$ .



B 207/81

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.207/81



700000001104