CHEMIA 212

JÓZEF SZARAWARA P.3345/61 KINETYKA PROCESU ABSORPCJI DWUTLENKU SIARKI W ROZTWORACH SIARCZYNÓW AMONOWYCH

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 66 – GLIWICE 1962

SPIS TREŚCI

		str.			
1.	1. Wstęp				
2.	Część teoretyczna				
	2.1. Statyka układu: woda — amoniak — dwutlenek siarki	4			
	2. 2. Równanie kinetyczne procesu	9			
	2.3: Procesy wymiany masy	11			
	2.4. Podstawowe równanie różniczkowe procesów wymiany				
		13			
	2.4.1. Rownania dyluzji.	20			
	2. 5. Rowname kinetyczne absorpcji bez udziału reakcji che-	94			
	2.5.1. Wartości średnie: An. n., i C.,	24			
	2.6. Absorpcja z reakcja chemiczna $21 P_{sr}$, P_{isr} , P_{is	32			
	2.7. Ogólny współczynnik masy K.	37			
3.	Cześć praktyczna	40			
	3.1. Przygotowanie mieszanin gazów	49			
	3.2. Przygotowanie roztworów	54			
	3.3. Oznaczenia analityczne	56			
	3.4. Metoda pomiaru	57			
1	3.5. Aparatura	58			
	3.6. Opis pomiaru	59			
	3.7. Obliczenia	60			
	3.8. Regeneracja absorbenta	64			
4.	Wyniki doświadczeń i ich dyskusją	65			
	4.1. Wpływ temperatury.	65			
	4.2. Wpływ parametrów: y_{so} , p i X_{NH}	66			
	4. 3. Wpływ liczby Reynoldsa gazu	69			
	4.4. Wpływ kwasowości roztworu	72			
	4.5. Wpływ zastępczej liczby Reynoldsa cieczy	75			
	4.6. Cząstkowy współczynnik wymiany masy k	76			
5.	Zestawienie wyników	81			
6.	Zakończenie	84			
7.	Uzunełnienie	00			
	7.1. Statystyczne obliczenie regresii liniowej: $c_{\rm reg} = c_{\rm reg} + b_{\rm reg}$	00 96			
0	T iterature	00			
0.	Literatura	90			

POLITECHNIKA ŚLĄSKA zeszyty naukowe

Nr 66

Dr inż. JÓZEF SZARAWARA

P.3345 62

KINETYKA PROCESU ABSORPCJI Dwutlenku siarki W Roztworach siarczynów amonowych

PRACA HABILITACYJNA Nr 21

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 8. VI. 1962 r.

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Andrzej Grossman

Dział Nauki - Sekcja Wydawnictw Naukowych - Politechniki Śląskiej

 Oddano do wyk. 4. VII. 1962 r.
 Zam. 1012
 G-21
 Ark. druk. 9^a/16
 Ark. wyd. 9⁵ 16

 Papier offsetowy kl. V, 70×100, 70 g
 Nakład 300+55
 Cena zł 11,50

Zakład Produkcji Pomocy Naukowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach

1. WSTĘP

Otrzymywanie dwutlenku siarki z gazów rozcieńczonych stanowi obecnie aktualny problem techniczny. Przemysł światowy odprowadza do niskich warstw atmosfery ziemskiej, z odpadkowymi gazami odlotowymi zawierającymi 0.1 - 1.0% SO2. olbrzymie ilości siarki, przewyższające kilkakrotnie jej zapotrzebowanie przemysłowe. Spowodowane tym równocześnie straty gospodarcze powodowane korozją metali i materiałów budowlanych oraz zmniejszeniem urodzajów plonów rolniczych, a także wymagania sanitarne większych środowisk miejskich, zmuszają do szukania nowych ekonomicznych sposobów oczyszczania atmosfery, a przy tym odzyskiwania tego cennego surowca [1. 2. 3. 4]. Znane bowiem techniczne metody otrzymywania dwutlenku siarki w przypadku gazów rozcieńczonych nie mogą być stosowane z przyczyn technologicznych, bądź też okazują się nieopłacalne, co powodowane jest przede wszystkim własnościami użytych w tym celu absorbentów [3. 4].

W ostatnich latach zwrócono uwagę na zasadę amonową, jako podstawę nowej i taniej metody otrzymywania dwutlenku siarki z rozcieńczonych gazów przemyskowych [1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Niestety podstawy technologiczne tego procesu obejmujące problemy zarówno termodynamiki jak i kinetyki przebiegających tu zjawisk nie były dotychczas wystarczająco opracowane. Chcąc uzupełnić tę lukę podjęto w Katedrze Technologii Nielkiego Przemysłu Nieorganicznego Politechniki Śląskiej badania statyki układu: woda - amoniak dwutlenek siarki, które w 1959 roku zostały zakończone ustaleniem związków równowagowych (podanych w formie metematycznej) między składnikami jego fazy gazowej i ciekłej. Dalszą kontynuacją tego zagadnienia są przeprowadzone doświadczenia nad szybkością absorpcji dwutlenku siarki w wodnych roztworach siarczynów amonowych.

Niniejsza praca obejmuje ogólne studia teoretyczne kinetyki procesu biegnącego w układzie dwufazowym "ciecz - gaz" oraz interpretacje uzyskanych wyników doświadczalnych.

3

Praktycznym celem tych badań jest podanie konkretnej postaci równania kinetycznego absorpcji dwutlenku siarki w wodnych roztworach siarczynów amonowych. Równanie to umożliwiając określenie szybkości procesu w dowolnych warunkach ma wraz ze statyką zasadnicze znaczenie dla technologii wymienionej metody amoniakalnej.

2. CZEŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Statyka układu: woda - amoniak - dwutlenek siarki

Zagadnienia statyki układu: $H_2O - NH_3 - SO_2$ były tematem osobnej pracy; w tym więc miejscu będą podane tylko najważniejsze związki, jak również ustalone pojęcia potrzebne dla dalszych rozważań [13, 14, 15].

Wodne roztwory siarczynów amonowych charakteryzują się niejednoznacznie określonym składem. Dla termodynamicznego opisu stanu układu wystarcza jednak całkowite, stechiometryczne stężenie elektrolitów występujących w roztworze. W tym przypadku parametry stanu fazy ciekłej zdefiniowano następująco:x)

 $X_{\rm NH_3} = \frac{\text{mole NH}_3}{1 \text{ mol H}_2^0} - \text{stosunek molowy amoniaku (całkowitego)} \\ \text{do wody w roztworze,}$

 $X_{SO_2} = \frac{\text{mole SO}_2}{1 \text{ mol H}_2 0} - \frac{1 \text{ stosunek molowy dwutlenku siarki (cal-kowitego) do wody w roztworze,}}{1 \text{ stosunek molowy dwutlenku siarki (cal-kowitego) do wody w roztworze,}}$

x) tabl. 2, 3 i 4 podano wymiary wielkości fizycznych i chemicznych, przyjęte jednostki stężeń oraz ważniejsze stosunki między nimi.

 $Z = \frac{\frac{1}{SO_2}}{\frac{1}{NH_3}} - kwasowość roztworu,$

$$\xi = \frac{G_{H_2O}}{55,6} = \varphi(Z, X_{NH_3}) - względne stężenie niezwiązanejw roztworze wody.$$

Rozważany układ posiada trzy stopnie swobody; przyjmując więc T = const, stan fazy ciekłej będzie określony przez dwa parametry, a mianowicie: Z i X_{HH}. Stężenie jonów wodorowych w roztworze okazało się jednak, z dużym przybliżeniem, funkcją tylko liczby Z, tzn. że: pH = $\mathcal{P}(Z)$. Zależność tę ważną przy sporządzaniu roztworów o założonym składzie, przedstawiono wykreślnie na rys.1.

W praktycznych obliczeniach ma również duże znaczenie bezpośrednia zależność gęstości roztworu ϱ i stężeń C_{NH3} oraz 5 od parametrów: Z, i X_{NH2}

$$\varphi = 0,165 \text{ z} + 0,90 \text{ x}_{\text{NH}_3} + 0,96$$
 (1.1)

$$\xi = \frac{(1 + Z X_{\rm NH_3}) \varrho M_{\rm H_20}}{X_{\rm NH_3} M_{\rm H_3} + Z X_{\rm NH_3} (M_{\rm SO_2} - M_{\rm H_20}) + M_{\rm H_20}}$$
(1.2)

X Wzór (1,1) jest związkiem empirycznym ustalonym na podstawie wyników doświadczalnych [13, 14], natomiast wzory (1.2) i (1.3) wynikają z zależności (tabl.4):

$$C_{A} = \frac{X_{A} \rho 1000}{\sum_{i=1}^{n} X_{i} M_{i} + M_{H_{2}} 0}$$

5

$$C_{\rm NH_3} = \frac{1000 \varphi}{64 \ \text{Z} + \frac{18}{X_{\rm NH_3}} + 17}$$
 (1.3)

Wykresy funkcji (1.1), (1.2), (1.3) przedstawiono na rys.2, 3 i 4.

W omawianym układzie stan równowagi roztworu z jego parami w warunkach ciśnienia zewnętrznego p = 1 Atm opisują następujące półempiryczne równania:

$$p_{H_20}^* = \exp\left(\frac{-5120}{T} + 20,35\right)$$
 (1.4)

$$p_{\rm NH_3}^* = \exp\left(\frac{-9900}{T} + 26,10\right) z^{12,0} x_{\rm NH_3}^{-5,36}$$
 (1.5)

$$p_{SO_2}^* = \exp\left(\frac{-5380}{T} + 20,15\right) Z \xrightarrow{-37,0} X_{NH_3} + 20,40$$
 (1,6)

ważne dla: $T = 20 - 100^{\circ}$ C, $X_{\rm NH} = 0,18 - 0,23$, Z = 0,5-1,0. Związki te pozwalają dla danych: T, $X_{\rm NH}$, Z i (z podanych zakresów) wyznaczyć, z dostateczną dokładnością, odpowiednie wartości pręźności par nasyconych: wody, amoniaku i dwutlenku siarki. Dla T = const równania te można napisać w postaci:

$$p_{i}^{*} = k_{i} a_{i} \qquad (1.7)$$

gdzie:

 $a_{H_20} = \int_{H_20}^{B} a_i = Z^i - oznaczają funkcje aktywności$ drugiego rzędu składników, których skale liczbowe oparto odpowiednio na równaniach:

$$\lim_{S \to -1} \left(\frac{\mathbf{a}_{2}^{0}}{S} \right) \to 1, \quad \lim_{Z \to -1} \left(\frac{\mathbf{a}_{1}}{Z} \right) \to 1$$

6

k. \approx k exp $\left(-\frac{E}{T}\right)$ - oznacza stałą przemiany fazowej odniesioną do aktywności, liczbowo równą wartości prężności pary nasyconej składnika w stanie standardowym: $\beta \approx 1$ lub Z = 1. Na rys.5 podano wykres funkcji:

$$\ln k_{SO_2} = \rho(\frac{1}{T}).$$

Na rys.6 przedstawiono wykres izoterm par H₂O roztworów siarczynów amonowych, natomiast izotermy amoniaku i dwutlenku siarki wykreślono tylko dla roztworów o stężeniu X_{NH} = 0,20 - rys.7.

Dla tematu niniejszej pracy zasadnicze znaczenie ma stan równowagi dwutlenku siarki z fazą ciekłą. Ze względów praktycznych wygodnie jest równowagę tę odnieść do stężenia molowego stechiometrycznej zawartości SO₂ w roztworze. Dlatego też równanie 1.6 przekształcimy następująco:

$$k_{SO_2} = H_{SO_2} C_{SO_2}$$

stąd:

$$H_{SO_2} = k_{SO_2} \frac{Z_2^{(B_{SO_2} - 1)}}{C_{NH_2}} \left[p L^3 n^{-1} \right]$$
 (1.8)

Wynika z tego, że stała równowagi fazowej odniesiona do stężenia molowego składnika w roztworze jest funkcją temperatury i stężenia roztworu:

$$H_{SO_2} = P(T, Z, X_{NH_3})$$
 (1.8a)

Zakładając, że \checkmark i X_{NH3} są niezależne od temperatury, dokonano obliczeń niektórych wartości liczbowych tej funkcji dla X_{NH3} = 0,20 (wtedy N_{SO2} = 13). Uzyskane wyniki zestawiono w tabl.5. Wzory (1.4), (1.5) i (1.6) są równaniami fenomenologicznymi oyisującymi stan całkowitej równowagi w układzie. Ponieważ w fazie ciekłej NH₃ i SO₂ reagują z cząsteczkami wody, ustalają się tam odpowiednie równowagi hydrolityczne od których zależą w sposób istotny równowagowe prężności składników fazy gazowej. Rozważmy następujący schemat równowagi:

$$A_{g} \xrightarrow{f. gazowa}_{H'} A_{c} \xrightarrow{f. ciekła}_{K_{c}} AB_{c}$$

gdzie:

- H stała równowagi fazowej odniesiona do wolnych cząsteczek A w roztworze
- K stała równowagi chemicznej.

Cząsteczka AB może ulegać jeszcze dalszym przemianom, np. dysocjacji elektrolitycznej, asocjacji itp. Zakładając, że stała K ujmuje całokształt tych przemian w roztworze i rozumiejąc przez AB te cząsteczki czy jony, w których występuje składnik A, wtedy będzie:

$$\rho_{A}^{*} = H' C_{A}, \quad K_{c} = \frac{C_{AB}}{C_{A}C_{B}}$$
(A)

stąd:

$$p_{A}^{*} = \frac{H'}{K_{c}C_{B}}^{C} AB$$
 (B)

Całkowite stężenie substancji rozpuszczonej wynosi:

$$C_{A} = C_{A'} + C_{AB}$$

Gdy w roztworze równowaga jest przesunięta na korzyść produktów AB, wtedy:

$$c_A \simeq c_{AB}$$
 (c)

Podstawiając (C) do (B) otrzymamy:

$$\mathbf{p}_{A}^{\star} = \frac{\mathbf{H}'}{\mathbf{K}_{c}\mathbf{C}_{B}} \mathbf{C}_{A} = \mathbf{H}_{A} \mathbf{C}_{A}$$
(D)

Wynika stąd, że stała H_{SO} wyrażona równaniem (1.8) ujmuje całkowitą równowagę dwutlenku siarki w układzie, zależną od stanu przejścia fazowego i stanu reakcji hydrolizy w roztworze. Kładąc C_B = const wtedy, gdy wartości K_C są duże, to znaczy, gdy stan równowagi chemicznej w roztworze jest przesunięty daleko na prawo, wówczas H_C jest małe i od-

powiednio niska jest prężność równowagowa par składnika nad roztworem. Przeciwnie, gdy K maleje, wówczas rośnie ciśnienie cząstkowe składnika w układzie.

Uogólniając powyższe stwierdzimy, że stan równowagi układów typu "roztwór — faza gazowa" zależy w sposób zasadniczy od własności zachodzących w nich reakcji chemicznych.

2.2. Równanie kinetyczne procesu

Kinetykę każdego procesu chemicznego można rozpatrywać ze stanowiska zarówno teorii statystycznych- jak też i fenomenologicznych.

Teorie statystyczne zajmują się własnościami i prawami łączących się cząsteczek i na tej podstawie wyprowadzają wnioski odnośnie szybkości danej reakcji. Ta droga w wielu prostych przypadkach daje pozytywne rezultaty prowadząc do określenia stałych szybkości przemiany, natomiast dla reakcji bardziej złożonych – najczęściej zawodzi. Przyczyna tego tkwi w ciągle jeszcze niedostatecznej wiedzy o mechanizmie łączenia się cząsteczek i prawach rządzących mikroświatem [16]

Natomiast teorie fenomenologiczne starają się ustalić ważne związki między parametrami opisującymi dane zjawisko w oparciu przede wszystkim o doświadczenie. Otrzymane na tej drodze zależności nie tłumaczą mechanizmu przemiany i nie zależą od własności cząsteczek, mają więc charakter bardzo ogólny, co jest ich niewątpliwą zaletą. Wadą natomiast będzie brak głębszej interpretacji wyprowadzonych związków oraz konieczność ciągłego odwoływania się do doświadczenia (nie można przewidzieć żadnej własności układu). Ta droga nie jest jednak – jakby się to mogło wydawać – tylko ograniczonym empiryzmem. Obok danych doświadczalnych wymagana jest tu umiejętność dostrzegania istniejących praw i zależności między różnymi zmiennymi wyznaczającymi proces. Trudności polegają na ustaleniu ogólniejszych założeń, które mogłyby być punktem wyjścia rozważań obejmujących określoną klasę zjawisk.

Stosunkowo najłatwiej znaleźć można zależności różniczkowe dla parametrów określonego typu procesów przyjmując, że czas i wektor miejsca noszą charakter zmiennych niezależnych. Związki te mają jednak znaczenie raczej teoretyczne, umożliwiając głębszą dyskusję danego zjawiska.

Dla praktyki znacznie ważniejsze są równania o charakterze całkowym. Niestety nie zawsze można je uzyskać przez całkowanie równań różniczkowych i dlatego najczęściej ustalamy je na drodze bezpośredniej.

Związek szybkości reakcji ze stężeniami aktualnych reagentów będziemy nazywać równaniem kinetycznym procesu. Równanie to jest zasadniczym celem interpretacji fenomenologicznej danych doświadczalnych dotyczących kinetyki. W ogólnym przypadku chodzi tu o ustalenie postaci równania i rzędu reakcji w przemianie chemicznej, stałych współczynników oraz zależności tych stałych od pozostałych parametrów układu - np. temperatury. Zależność taka ma duże znaczenie praktyczne, dostarcza bowiem potrzebnych informacji o wydajności czasowej danej przemiany i ewentualnym obciążeniu reaktora w określonych warunkach. Umożliwia to racjonalne projektowanie procesu w skali przemysłowej.

Przez szybkość reakcji rozumiemy w najogólniejszym przypadku ilość substancji reagenta powstająca lub znikająca w jednostce czasu. W celu nadania tej wielkości charakteru parametru intensywnego zwykle odnosi się ją do jednostki objętości lub jednostki powierzchni, zależnię od tego czy proces biegnie w układzie jednofazowym czy-też wielofazowym. Najczęściej szybkość reakcji wyznacza się do wiadczalnie odnosząc stopień przemiany do czasu w metodzie periodycznej lub odwrotności szybkości objętościowej w metodzie przepływowej. Równanie kinetyczne niezależnie od metody prowadzenia procesu, dla przemiany chemicznej typu

$$A + B = C + D$$

ma postać:

$$r = k (C_A C_B - \frac{1}{K_C} C_C C_D)$$
 (1.9)

gdzie:

r - szybkość reakcji,

C. - stężenie molowe reagenta,

k - stała szybkości, funkcja temperatury (wielkość niezależna od stężenia).

Jeżeli reakcja jest nieodwracalna, wtedy:

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \, \mathbf{C}_{\mathbf{A}} \, \mathbf{C}_{\mathbf{B}} \tag{1.10}$$

W tym wypadku mówimy, że reakcja jest rzędu drugiego. Szybkość samej przemiany chemicznej jest więc zależna od temperatury, cząstkowych stężeń, bądź ciśnień reagentów,stałej równowagi, a w razie stosowania katalizatora od jego właściwości. Martości liczbowe stałej szybkości reakcji wyznacza się z danych doświadczalnych korzystając z równania (1.9) lub (1.10), [16, 17].

2.3. Procesy wymiany masy

W technologii chemicznej spotyka się jednak bardzo wiele procesów, których szybkość zależy nie tylko od wymienionych uprzednio parametrów. lecz również od własności dynamicznych układu. Do grupy tej należeć będą w szczególności wszystkie procesy biegnące w układach wielofazowych, a więc: absorpcja, desorpcja, destylacja, ekstrakcja, wymiana jonów 'na jonitach', reakcje katalityczne itp., poza tym mniej liczne procesy w układach jednofazowych, np. mieszanie. Przejście składnika aktywnego z jednej fazy do drugiej jest tutaj wymuszone różną wartością jego potencjału chemicznego w różnych miejscach układu. Jeżeli procesom tym towarzyszy zjawisko chemiczne, wtedy reakcja toczy się w granicznej warstewce powierzchniowej. W obu przypadkach substraty muszą być doprowadzone do powierzchni międzyfazowej, a powstałe produkty odprowadzone do wnętrza faz. Istnieje tu wiec transport materii do - bądź od granicy faz, która właśnie jest miejscem wymiany składnika, i dlatego też szybkość tych przemian odnosi się zarówno do jednostki czasu jak i do jednostki powierzchni.

Charakterystyczną cechą wszystkich procesów transportowych są zjawiska konwekcji oraz dyfuzji, będące zewnętrzną postacią przepływu materii. Konwekcja występuje wówczas, gdy ruch materii jest spowodowany działaniem sił zewnętrznych lub też zróżnicowaniem gęstości płynów. Zależnie od tego rozróżniamy konwekcję sztuczną, gdy przepływ jest wymuszony oraz naturalną, np. wskutek działania prądów termicznych. Parametrem charakteryzującym konwekcję jest rozkład wektora prędkości w cząsteczek materii. Ze wzrostem bezwzględnej wartości prędkości przepływu następuje lepsze wymieszanie fazy niejednorodnej i równocześnie intensywniejszy transport substancji de miejsc o stężeniach niższych. Konwekcja jest więc zjawiskiem szybkim i w znacznym stopniu uzależnionym od eksperymentatora.

Natomiast dyfuzja jest zjawiskiem samorzutnym, polegającym na przemieszczaniu się cząsteczek składnika fazy niejednorodnej w kierunku spadku jego stężenia cząstkowego. Zjawisko to w przeciwieństwie do konwekcji wiąże się ściśle z ruchem termicznym cząsteczek, a charakteryzuje go nieodwracalność oraz mała stosunkowo szybkość w porównaniu z większością reakcji chemicznych.

Dyfuzja jest zjawiskiem ograniczającym najczęściej szybkość procesów transportowych. Wpływ jej jednakże zależy w znacznym stopniu od parametrów dynamicznych układu jak intensywność mieszania, szybkość przepływu i lepkość płynów. Bardzo ważnym czynnikiem jest tu rodzaj i własności powierzchni międzyfazowej, która:

- a) stanowi główny opór dla transportu składnika możliwy do pokonania tylko na drodze dyfuzji,
- b) oznacza się szczególnymi własnościami katalicznymi.

Poza tym pewne znaczenie mają również składniki obojętne (inertne) układu oraz powolniejsze przemiany chemiczne. Zależnie od wymienionych czynników mechanizm transportu materii w ogólnym procesie może być różny. Przyjęto wszelkie procesy transportowe przebiegające zarówno w układach wielofazowych, jak też i jednofazowych ujmować jednym terminem "wymiany masy". Jakkolwiek termin ten nie jest najwłaściwszy niemniej przyjął się i obecnie jest powszechnie używany^X.

Jest rzeczą oczywistą, że równanie kinetyczne procesów wymiany masy nie da się sprowadzić do wzorów (1.9) lub (1.10). Nie mają tu bowiem znaczenia lokalne wartości stężeń składników, natomiast ważne są różnice tych stężeń

Pojęcie "wymiana masy" nie jest ścisłe. Masa jest określoną własnością materii niezależną od eksperymentatora. Wymieniać można nie masę, lecz poszczególne gatunki materii tj. różne substancje. między poszczególnymi punktami układów dając tzw. siłę napędową procesu. Można więc sądzić, że szybkość tych przemian będzie w pierwszym rzędzie funkcją odpowiedniej siły napędowej ΔU_{i} .

$$\mathbf{r}_{\mathbf{i}} = \varphi(\Delta \mathbf{U}_{\mathbf{i}})$$

Zdefiniowanie tego równania przedstawia jednak znacznie poważniejszy problem niż ma to miejsce w przypadku samej reakcji chemicznej, występuje tu bowiem znacznie więcej zmiennych o różnym charakterze fizycznym.

Zagadnienie opisu procesów wymiany masy zostanie przedyskutowane szczegółowo w następnych rozdziałach, oddzielnie dla układów jednofazowych i wielofazowych.

2.4. Podstawowe równanie różniczkowe procesów wymiany masy

Wszystkie wielkości fizyczne i chemiczne opisujące procesy transportowe są w najogólniejszym przypadku funkcjami położenia i czasu. Dla analitycznego ujęcia i dyskusji tych zjawisk należy znać związki między tymi wielkościami a współrzędnymi miejsca i parametrem czasu. Okazuje się, że najłatwiej jest uzyskać postać różniczkową szukanych zależności. W ten sposób otrzymujemy odpowiednie równanie różniczkowe ujmujące nieskończenie małe zmiany parametrów procesu od takiż zmian czasu i wektora miejsca. Występujące tu funkcje zależą od dwóch zmiennych niezależnych zatem w równaniach wymiany masy mogą występować pochodne cząstkowe do rzędu drugiego.

Zagadnienie polega na określeniu ogólnego równania różniczkowego, które obejmowałoby wszystkie możliwe przypadki omawianych procesów. W literaturze fachowej przyjęło się traktować problemy wymiany masy raczej wyrywkowo w oparciu o teorię kinetyczną gazów. Otrzymane stąd wyniki nie mają charakteru ogólnego i nie zawsze prowadzą do jednoznacznych wniosków [18, 19, 20, 21, 22, 23]. W niniejszej pracy rozwinięto polową koncepcję traktowania tych zagadnień. Sposób ten wydaje się celowym uzupełnieniem drogi kinetycznej, prowadzi bowiem do szerszych uogólnień [21, 24, 25].

Rozważny układ jednofazowy będący roztworem niejednorodnym wypełniającym pewien obszar przestrzeni. Załóżmy, że w tym obszarze odbywa się transport materii wywołany zjawiskami konwekcji (należy tu również zaliczyć transport jonów lub naładowanych cząsteczek w polach elektrostatycznych) oraz dyfuzji i biegnie w nim także reakcja chemiczna. Wielkością opisującą przepływ jest wektor gęstości strumienia masy, który wyrazimy iloczynem cząstkowej gęstości składnika przez średnią prędkość cząsteczek mierzoną względem nieruchomego układu współrzędnych:

 $\overline{N_i} \quad \varrho_i \quad \overline{w} \left[m \ L^{-2} \ e^{-1} \right] \qquad (1.11a)$

Przepływ masy oraz reakcja chemiczna wywołują zmiany gęstości danego gatunku materii zawartej w rozważanym obszarze przestrzeni. Ważne jest prawo rządzące zmianami gęstości w zależności od strumieni masy i szybkości przemian w reakcji chemicznej, gdyż wtedy można wyznaczyć rozkład Q_1 w dowolnej chwili \mathcal{T} , gdy znany jest ten rozkład w chwili początkowej \mathcal{T}_{Q_1} .

Z twierdzenia Gaussa - Ostrograckiego wynika, że dla dowolnego obszaru V zamkniętego powierzchnią S w polu wektorowym N, zachodzi związek:

$$\iint_{S} \overline{N_{i}^{7}} \, \overline{d\sigma} = \iint_{V} \operatorname{div} \overline{N_{i}^{7}} \, dV \qquad (1.12)$$

gdzie:

 $d\sigma = n \cdot d\sigma$ - dopełnienie elementu powierzchniowego,

 wektor normalny skierowany na zewnątrz powierzchni.

Znaczy to, że strumień wektora przepływu przez powierzchnię zamkniętą równa się całce objętościowej z div. tego wektora po obszarze ograniczonym tą powierzchnią. Równanie (1.12) przedstawia więc różnicę między ilością materii wypływającej a wpływającej do obszaru V w jednostce czasu [26, 27]. W przypadku gdy dana substancja uczestniczy równocześnie w kilku przepływach. wówczas:

$$\iint_{S} \sum_{j=1}^{n} \overline{N'_{ij}} \, \overline{do} = \iint_{V} \operatorname{div} \sum_{j=1}^{n} \overline{N'_{ij}} \, dV \qquad (1.13)$$

Jeżeli następnie reakcje chemiczne protraktujemy jako źródło materii o wydajności r'_{i} $\begin{bmatrix} m \ L^{-3} \ \tau^{-1} \end{bmatrix}$, wówczas ilość produkowanej, bądź zużywanej materii w obszarze V w jednostce czasu wynosi:

$$\iiint r'_{i} dV \qquad (1.14)$$

Punktowe natomiast zmiany rozkładu gęstości φ_1 w czasie wyraża różniczka $\partial \varphi_1 / \partial r$ co dla całego obszaru V daje:

$$\iiint \frac{\partial \varphi_{i}}{\partial x} \, \mathrm{d} x \qquad (1.15)$$

Zgodnie z prawem zachowania masy suma wyrażeń (1.13), (1.14) i (1.15) musi równać się zero, stąd:

$$\frac{\partial \rho_{i}}{\partial t} + \operatorname{div} \sum_{j=1}^{n} \overline{N_{ij}'} + r_{i}' = 0 \qquad (1.16)$$

Otrzymane wyrażenie różniczkowe jest ogólną postacią równania ciągłości wiążącego zmiany gęstości składnika w jednostce czasu w div. wektorów strumieni masy i żródłami substancji. Znajomość wektorów N'_{ij} oraz źródeł r'_i w chwili τ w całym obszarze układu pozwala obliczyć szybkość zmian gęstości składnika w każdym punkcie układu w tej chwili. Równanie to obowiązuje dla każdego składnika jednofazowego układu płynnego i jako matematyczny wyraz prawa zachowania materii jest ważne ogólnie. W tym ujęciu reakcje chemiczne traktuje się również jako szczególny typ ruchu masy. Dzieląc to równanie przez cieżar molowy danej substancji otrzymuje się:

$$\frac{\partial C_{i}}{\partial \tau} + \operatorname{div} \sum_{j=1}^{n} \overline{N}_{ij} + r_{i} = 0 \qquad (1.17)$$

gdzie:

r_i - szybkość reakcji wyrażona w molach na jednostkę objętości i czasu

$$\bar{N}_{i} = C_{i} \bar{w} [n L^{-2} \tau^{-1}]$$
 (1.11b)

- wektor gęstości strumienia masy wyrażony w molach na jednostkę powierzchni i czasu. Ostatnia postać równania ciągłości jest szczególnie wygodna dla potrzeb inżynierii chemicznej. Zależność ta bowiem może być punktem wyjścia dyskusji każdego procesu transportowego i dlatego można ją nazwać "podstawowym równaniem wymiany masy".

W przypadku układu złożonego równanie to jest ważne dla każdej jego fazy.

Wchodzący do równania (1.17) strumień dyfuzyjny nie jest jednak oznaczony. Szybkość liniowa dyfuzji w_d nie jest znana i wektor gęstości strumienia dyfuzyjnego nie może być wyliczony ze wzoru (1.11b).

Załóżmy, że rozważany układ znajduje się w stałej temperaturze i że nie działają na niego żadne siły zewnętrzne, wtedy nie występują w nim konwekcyjne przepływy materii. Natomiast w tych warunkach może zachodzić przepływ dyfuzyjny i-tego składnika układu. Przyporządkowując każdemu punktowi wyodrębnionego obszaru określoną wartość pewnej wielkości fizycznej związanej z rozkładem danego składnika. Sprowadzamy w ten sposób zagadnienie dyfuzji do rozpatrzenia pola skalarnego pewnej funkcji, miejsca i czasu:

$$\mathbf{U}_{\star} = \mathbf{U} \left(\mathbf{r}_{\star} \tau \right) \qquad (1.18)$$

Dyfuzja jest zjawiskiem cząsteczkowym, wywołanym przede wszystkim zróżnicowaniem gęstości składników układu. Zmiany jednakże gęstości materii związane są z odpowiednimi zmianami gęstości energii w poszczególnych punktach przestrzeni. U. opisuje więc w najogólniejszym przypadku cząstko-Funkcja wy stan energetyczny obszaru związany z rozkładem danej substancji. Materia może przepływać samorzutnie od punktów o wyższym zasobie energii do punktów skupiających mniej energii. wyrażonej w jakikolwiek sposób i scharakteryzowanej liczbowo wartościami wielkości Uj. Z doświadczenia wiadomo, że samorzutny transport materii może odbywać się tylko po drogach otwartych, w kierunku spadku wartości U, (prawdopodobnie są to drogi proste łamane) a nigdy zamkniętych. Dochodzimy więc do wniosku, że rozważane pole jest zachowawcze. którego potencjał określa właśnie funkcja U. Wtedy zgodnie z teorią pola, każdemu punktowi obszaru, w którym istnieje skalar U. jest przyporządkowany odpowiedni wektor określony operatorem nabla [26, 27, 28]:

 $\overline{R}_{id} = - \operatorname{grad} U_{i-} = - \nabla U_i \qquad (1.19)$

Pole skalarne U, i wektorowe R są więc wzajemnie jednoznaczne. Wektor R, jest odpowiedzialny za przepływ materii bądź energii i można go nazwać bodźcem termodynamicznym procesu. W najogólniejszym przypadku jest on złożoną superpozycją gradientów wielu potencjałów określonych w danym obszarze, a więc zarówno potencjału dyfuzyjnego, jak również potencjału temperatury, ciśnienia itp. W tych rozważaniach przyjmiemy, że strumień masy jest spowodowany tylko gradientem potencjału dyfuzyjnego [29, 30, 31].

Gęstość dyfuzyjnego strumienia masy jest więc proporcjonalna do wektora R_{id} określonego w danym punkcie układu. Wyrażając ten strumień w molach otrzymamy.

$$\bar{N}_{id} = -\frac{\kappa_d}{M_i} \nabla U$$

gdzie współczynnik transportu k_d jest wielkością wymiarową zależną od funkcji U₁ [28]. Zazwyczaj można przyjąć, że k_d = const dla warunków p,T = const. Tak więc do określenia strumienia dyfuzyjnego nie jest konieczna znajomość pręd-kości dyfundujących cząsteczek, natomiast wymagane są liczbowe wartości współczynnika k_d oraz gradientu potencjału dyfuzyjnego U₁.

Wprowadzony w tym ujęciu potencjał dyfuzyjny U. wymaga konkretnej interpretacji fizycznej. Bardzo ogólny sposób w jaki określono na początku tych rozważań pole skalarne U₁ pozwala na pewną swobodę wyboru odpowiedniej funkcji. Koniecznym jednak warunkiem, któremu musi taka funkcja odpowiadać jest równanie (1.20', a więc wystąpienie strumienia masy przynależnego do danego potencjału, powinna to być wielkość skalarna o określonym znaczeniu fizycznym (wielkość wymiarowa). Stwierdzona zaś niejednoznaczność nie jest niczym nowym, wynika ona z reguły termodynamiki procesów nieodwracalnych, których typowym przykładem jest właśnie dyfuzja [29, 30].

Najczęściej potencjał dyfuzji wyraża się przez cząstkowe stężenie molowe składnika C.. Parametr ten jest łatwy do zmierzenia, a stwierdzone fakty doświadczalne, zwłaszcza w roztworach gazowych pod średnimi ciśnieniami, są na ogół godne z przewidywaniem. Stężenie jednak w ogólnym przypadku jest niewystarczające do ścisłego opisu stanu składnika w roztworze.

(1.20)

W tym celu należy użyć, zależnie od warunków, odpowiedniej funkcji termodynamicznej, przy czym cząstkowa molowa entropia ma tu niewątpliwie najogólniejsze znaczenie. W warunkach natomiast p,T = const, najczęściej spotykanych w praktyce, należy podstawić na miejsce U. potencjał chemiczny składnika, który jest empiryczną funkcją wolnych parametrów stanu. W literaturze spotyka się również próby opisania tej wielkości za pomocą innych funkcji [20, 21].

Przedyskutujemy teraz dokładniej wymienione możliwości:

1. Gdy: $U_i = C_i (\bar{r}, \tau)$

wtedy:

$$\overline{N}_{id} = -\frac{k_d}{M_i} \nabla C_i = -D_{ij} \nabla C_i \qquad (1.21)$$

gdzie:

D_{ij} = const dla p,T = const - współczynnik dyfuzji. Wynika stąd, że gęstość strumienia masy dyfundującego skła-

dnika jest proporcjonalna do ujemnego gradientu z jego cząstkowej koncentracji. Twierdzenie to jest słuszne dla układów doskonałych.

2. Gdy: $U_i = \mu_i(\mathbf{r}, \iota) = \mu_{oi} + RT \ln a_i$

wtedy:

$$\overline{N}_{id} = -\frac{k_d}{M_i} C_i \nabla \mu_i = -\frac{k_d \operatorname{RT} x_i}{M_i a_i} C \nabla a_i =$$

$$= D_{ij} C \nabla a_i \qquad (1.22)$$

gdzie:

 $a_i = \varphi(T, p, x_i, x_2 \dots) - jest aktywnością składnika$ wyprowadzoną z ułamka molowego. Wektor gęstości dyfuzyjnego strumienia masy w układzie rzeczywistym zależy więc od gradientu aktywności składnika, a nie od jego stężenia. Z otrzymanego równania wynika również, że współczynnik dyfuzji D_{ij} , w ogólnym przypadku, jest funkcją temperatury, ciśnienia i wszystkich składników układu. W stanie doskonałym aktywność równa się stężeniu i wtedy D_ jest niezależne od składu, pozostaje jednak funkcją temperatury, a także ciśnienia i jest własnością całego układu, a nie, jak by się to mogło wydawać, tylko cząstek dyfundujących.Można więc przyjąć, że tylko w roztworach rozcieńczonych D₁₁ = const dla p,T = const.

Otrzymane wyniki umożliwiają następujące rozwinięcie równania (1.17):

$$\frac{\partial C_{i}}{\partial t} + \nabla_{\circ} (C_{i} \overline{w}_{k}) + \nabla (-D_{ij} C \nabla a_{i}) + r_{i} = 0 \quad (1.23)$$

Dla układów zbliżonych do stanu doskonałego (gazy pod niewysokimi ciśnieniami i rozcieńczone roztwory ciekłe) w warunkach p,T = const, ostatnie równanie przyjmuje postać:

$$\frac{\partial C_{i}}{\partial \tau} + \nabla (C_{i} \overline{W}_{k}) - D_{ij} \nabla^{2} C_{i} + r_{i} = 0 \quad (1.24)$$

Natomiast gęstość całkowitego strumienia składnika będzie wynosić:

$$\overline{N}_{i} = \overline{N}_{ik} + \overline{N}_{id} = C_{i} \overline{w}_{k} - D_{ij} \nabla C_{i} \quad (1.25)$$

gdzie:

w - średnia prędkość liniowa przepływu konwekcyjnego.

Dla całkowitego rozwinięcia równania (1.17) należałoby jeszcze wyrazić szybkość przemiany chemicznej przez związki kinetyczne typu równań (1.9) lub (1.10).

W zagadnieniach praktycznych wymagana jest znajomość wartości liczbowych współczynników dyfuzji. Otrzymuje się je zazwyczaj na drodze doświadczalnej, bądź też wylicza metodami teoretycznymi. Biorąc pod uwagę własności cząsteczek i ich wzajemne oddziaływanie, można w wielu prostych przypadkach uzyskać, w wyniku uciążliwych rozważań i obliczeń, wartości D. uzgodne z doświadczeniem. Szczególnie pozytywne wyniki uzyskuje się dla gazów rozcieńczonych. Metody doświadczalne mają znaczenie ogólne, stosowane tu jednak pomiary należą do trudnych i czasochłonnych czynności.

Dlatego też w praktyce stosuje się wiele empirycznych wzorów, pozwalających z mniejszą lub większą dokładnością szybko wyliczyć pożądany współczynnik [18, 23, 24, 25].

Różniczkowa postać równań (1.23) lub (1.24) umożliwia dyskusje każdego procesu wymiany masy, nie nadaje się jednak do praktycznych obliczeń. I tym celu należy je scałkować przy danych warunkach początkowych i brzegowych. Jedynie postać całkowa podstawowego równania wymiany masy pozwala wyznaczyć wartości liczbowe stężenia danego składnika ⁴C₀ w każdej chwili i w każdym punkcie układu. Otrzymanie tych całek nie zausze jest jednak możliwe i tylko dla niektórych nieskomplikowanych przypadków rozwiązania takie istnieją i mają znaczenie praktyczne [28, 50].

2.4.1. Równania dyfuzji

W tym punkcie omówione zostanie zjawisko zwykłej dyfuzji w gazach bez udziału konwekcji oraz reakcji chemicznej.

W układzie dwuskładnikowym można rozważać dyfuzję cząsteczek obu gazów przenikających wzajemnie od siebie, albo też dyfuzję cząsteczek tylko jednego z nich przenikających przez nieruchome cząsteczki gazu drugiego. Pierwszy przypadek będziemy nazywać dyfuzją dwukierunkową, drugi zaś dyfuzją jednokierunkową. W obu przypadkach można rozróżnić zjawisko ustalone, tj. gdy parametr czasu nie ma znaczenia, bądź też zjawisko nieustalone, gdy ten parametr ma znaczenie.

Załóżny, że w układzie dwuskładnikowym p,T = const oraz $C_A + C_B = C = const$, wtedy strumienie dyfuzyjne obu składników są ze sobą ściśle związane. Korzystając z ustalonych już związków (równania (1.24) i (1.25), można otrzymać następujące zależności:

a) Dyfuzja dwukierunkowa: $\overline{N}_{Ad} + \overline{N}_{Bd} = 0$

Wtedy:

$$\overline{N}_{Ad} = - D_{AB} \nabla C_A$$

(1.26)

20

orazt

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = D_{AB} \nabla^2 C_A \qquad (1.27)$$

Otrzymane równania noszą nazwę praw Ficka i są ważne dla samorzutnego izotermiczno – izobarycznego mieszania się dwóch gazów. Zjawisko to zachodzi przy stałej objętości układu.

b) Dyfuzja jednokierunkowa: $N_{Rd} = 0$

Zgodnie z równaniem (1.25) strumień składnika będzie wynosił:

$$N_A = - D_{AB} \nabla C_A$$

co należy w tym przypadku uważać za sumę rzeczywistego strumienia dyfuzyjnego zmniejszonego o ilość masy składnika A wypartą przez dyfundującą materię z elementu objętości układu. Jynika to stąd, że chcąc zachować C = const, musimy przyjąć, że z elementu przestrzeni układu wypływa w jednostce czasu tyle moli materii, ile do niej dostaje się drogą dyfuzji. Stad

$$\overline{w} = -\frac{\overline{N}_{Ad}}{C}$$

Wtedy:

$$\overline{N}_{A} = \overline{N}_{Ad} - \overline{N}_{Ad} \frac{C_{A}}{C} = \overline{N}_{Ad} \frac{C_{B}}{C}$$

Zatem:

$$\overline{N}_{Ad} = \frac{C}{C_B} \overline{N}_A = -\frac{D_{AB} C}{C_B} \nabla C_A \qquad (1.28)$$

oraz:

$$\frac{\partial C_{A}}{\partial \tau} = D_{AB} \nabla^{2} C_{A} \qquad (1.29)$$

21

W równaniu (1.28) czynnik C/C_B wskazuje, że strumień dyfuzji jednokierunkowej przy poczynionych założeniach jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia składników inertnych, co zgodne jest z intuicją.

Potwierdzają to również rozważania kinetyczne, z których ostatnia zależność wynika w sposób może bardziej jednoznaczny. Zakładając mianowicie C = const, wtedy zgodnie z równaniem (1.11b) będzie:

$$\overline{w}_{Ad} - \overline{w}_{Bd} = -\frac{D_{AB}}{C_A} + \frac{D_{AB}}{C_B} = -\frac{D_{AB}}{C_A} - \frac{D_{AB}}{C_B} - \frac{D_{AB}}{C_A} - \frac$$

Stad:

$$\overline{N}_{Ad} \mathbf{x}_{B} + \overline{N}_{Bd} \mathbf{x}_{A} = - D_{AB} \nabla C_{A}$$

albo:

$$\overline{N}_{Ad} = -D_{AB} \nabla C_A + x_A (\overline{N}_{Ad} + \overline{N}_{Bd})$$
(1.30)

Jeżeli w ostatnim wzorze przyjmiemy $\overline{N}_{Bd} = 0$, wtedy otrzymujemy bezpośrednio:

$$\overline{N}_{Ad} = \frac{-D_{AB}}{1 - x_A} \quad \nabla C_A = -\frac{D_{AB} C}{C_B} \quad \nabla C_A$$

Zjawisko dyfuzji jednokierunkowej w zwykłej mieszaninie gazowej niewątpliwie nie istnieje. Równanie (1.28) może jednak wyrażać gęstość strumienia masy przenikającej przez błonę półprzepuszczalną do środowiska obojętnego w warunkach p,T = const, wtedy zjawisko nie musi zachodzić przy stałej objętości układu. Z tym rodzajem dyfuzji mamy do czynienia przy przenikaniu substancji przez nieruchome filmy graniczne w procesach wymiany masy biegnących w układach wielofazowych. Staje się to zrozumiałe skoro uprzytomnimy sobie, że stan międzyfazowych warstewek granicznych różni się znacznie od stanu wnętrza faz. Przyczyną tego jest niezrównoważony rozkład sił molekularnych na powierzchniach faz, powodujący wystapienie napięć powierzchniowych oraz zjawisk adsorpcji[32]. W tych więc warunkach można przyjąć, że w warstewkach granicznych nie występują czynne gradienty składnika obojętnego przez co działanie ich sprowadza się do właściwości błon półprzepuszczalnych.

Powstaje jednak zasadnicze pytanie czy w równaniu na strumień dyfuzji przez nieruchome filmy graniczne występuje w rzeczywistości czynnik C/C_D. Równanie (1.28) jest bowiem tylko matematyczną konsekwencją przyjętych założeń dla mieszaniny dwóch gazów. Z drugiej zaś strony wystąpienie różnic w gęstości strumienia dyfuzji w zależności od jej rodzaju jest pod względem kinetycznym zrozumiałe. W tej sytuacji jedno wydaje się pewne, a mianowicie, że strumień dyfuzji jednokierunkowej będzie odwrotnie proporcjonalny do stężenia inertów. Natomiast teoretyczny współczynnik C/C_B dla dyfuzji przez filmy graniczne nie musi być wcale słuszny, gdyż w rzeczywistości może to być inna wielkość. Co więcej w warstewce granicznej zarówno C jak i C są wielkościami nieoznaczonymi, co wyklucza ścisłe sprowadzenie tej zależności na drodze doświadczalnej.

Równania różniczkowe (1.26) i (1.28) opisujące gęstość dyfuzyjnego strumienia masy w procesie ustalonym mają bardzo duże znaczenie praktyczne. Całkowanie ich w odpowiednich granicach i dla jednego kierunku prowadzi do uzyskania znanych roboczych równań kinetycznych dyfuzji: [18, 19, 24].

a)
$$\overline{N}_{Ad} = \frac{D_{AB}}{z} (C_{A1} - C_{A2})$$
 (1.31)

b)
$$\overline{N}_{Ad} = \frac{D_{AB} C}{z} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} = \frac{D_{AB} C}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{BSr}}$$
 (1.32)

gdzie:

$$C_{B\acute{e}r} = \frac{C_{B2} - C_{B1}}{\ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}}} - \acute{srednia} \log arytmiczna stężenia składników inertnych.$$

 $C_{A1} - C_{A2} = AC_A$ - różnica stężeń molowych składnika dyfundującego na początku i końcu drogi dyfuzji, tzw. siła napędowa procesu.

z - droga dyfuzji.

Bardzo ważne jest równanie (1.32) odnoszące się dyfuzji jednokierunkowej. Przez proste przekształcenie sprowadzamy go do następującej postaci:

$$\overline{\mathbf{N}}_{\mathrm{Ad}} = \frac{\delta_{\mathrm{AB}}}{z} \, \Delta \,\mathcal{R}_{\mathrm{A}} \tag{1.33}$$

gdzie:

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta C_A}{C_{B\acute{e}r}} = \frac{\Delta p_A}{p_{B\acute{e}r}} = \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} = \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}$$
(1.34)

nazywamy (zgodnie z propozycją T.Hoblera) bezwymiarowym modułem napędowym dyfuzji [19].

$$\delta_{AB} = D_{AB} C = \frac{D_{AB} p}{RT} \left[n L \tau^{-1} \right]$$
(1.35)

- oznacza współczynnik przewodzenia masy.

Stąd całkowity strumień dyfuzji jednokierunkowej przez powierzchnię F wynosi:

$$G_{A} = \frac{O_{AB}}{z} F \Delta \pi A \left[\frac{\text{kmole}}{\text{godz.}} \right]$$
(1.36)

Ostatnie równanie jest podstawą wielu obliczeń i rozważań dotyczących zagadnień procesów wymiany masy w układach wielofazowych.

2.5. <u>Równanie kinetyczne absorpcji bez udziału reakcji</u> chemicznej

Absorpcja i proces odwrotny - desorpcja - biegną w układach złożonych z fazy gazowej i ciekłej. W procesach tych zachodzi selektywne wydzielenie składnika z mieszaniny i przeniesienie go do fazy drugiej. Bezpośrednią przyczyną absorpcji jest brak równowagi między występującymi w układzie fazami. We wszystkich wymiennikach masy, niezależnie od ich budowy, istniejące warunki są zbliżone do stanu izotermiczno – izobarycznego, tzn. że proces absorpcji przebiega zazwyczaj w wąskim przedziale temperatury i ciśnienia. Dla praktyki znaczenie ma tylko proces ustalony, tj. niezależny od czasu.

W pojęciu każdego procesu absorpcyjnego mieści się przemiana fazowa, tj. reakcja w której zachowane jest indywiduum chemiczne. Natomiast zwykła reakcja chemiczna nie jest tu konieczna i występuje tylko jako zjawisko towarzyszące, chociaż dla praktyki ma znaczonie zasadnicze. Rozróżniamy więc absorpcję prostą; opartą na fizycznym zjawisku przejścia fazowego oraz złożoną, podczas której wymieniana substancja przereagowuje ze składnikami fazy drugiej, najczęściej ciekłej. Oba te przypadki wymagają osobnego omówienia.

Nyobraźmy sobie następujący model procesu absorpcji zachodzącej bez udziaku reakcji chemicznej.

Po ścianie rury pionowej spływa ciecz warstwą laminarną, natomiast gaz płynie od dołu w przeciwprądzie całym przekrojem reaktora. Obie fazy stykają się na określonej, pionowej i ciągle odnawiającej się powierzchni. Rozkład prędkości cząsteczek płynów zależy od ich kryteriów przepływu. Przy przepływie laminarnym warstwy płynu ślizgają się po sobie ruchem pionowym, którego szybkość maleje, dla cieczy - w miare zbliżenia się do ściany rury, natomiast dla gazu w miarę zbliżenia się do powierzchni międzyfazowej. Profil rozkładu szybkości bedzie w obu fazach paraboloida. Tymczasem w przepływie burzliwym powstają wiry i wsteczne prądy. które mieszają cząstki fazy, w wyniku czego profil rozkładu prędkości ulega spłaszczeniu, poglądowo przedstawiono to na rys.8. Miedzy tymi dwoma granicznymi rodzajami przepływu mieszczą się wszelkie przypadki pośrednie o mniejszym lub większym stopniu uwarstwienia. Niezależnie od rodzaju przepływu na granicach faz występują warstwy nieruchome. W omawianym modelu będą to filmy cieczy na ścianach rury oraz mające w tym procesie znaczenie zasadnicze, filmy gazu na powierzchni cieczy. Stan tych warstewek granicznych odbiega zasadniczo od stanu wnetrza faz, co jest właśnie przyczyną zróżnicowania predkości przepływających płynów w pobliżu

Wymiana masy zachodzi poprzez powierzchnię międzyfazową, przy czym jest to ruch prostopadły w stosunku do prędkości przepływających faz. Prądy i wiry konwekcyjne transportują cząsteczki składnika aktywnego z wnętrza fazy niejednorodnej do warstewki granicznej, przez którą następnie przenikają

płaszczyzny zetkniecia.

one drogą dyfuzji do powierzchni międzyfazowej. Tu zachodzi przemiana fazowa, cząsteczki wymieniane wnikają do warstwy granicznej fazy sąsiedniej, po czym już konwekcyjnie przenoszone są do jej wnętrza. Konsekwencją tego modelu jest następujący schemat procesu, w którym rozróżniono trzy etapy:

	I	II	III
Λg	f. gazowa	Agz pow. między- fazowa	Acz f. ciekła Ac

gdzie:

Ag[•] A - cząsteczki składnika wymienianego w fazie gazowej i ciekłej.

Najwolniejszymi ogniwami procesu jest dyfuzja przez warstwy graniczne w etapie I i III. W tych warunkach należy przyjąć, że przejście fazowe w etapie II odbywa się w stanie równowagi, tzn. że stężenia cząsteczek A w obu warstwach granicznych powiązane są odpowiednim równaniem:

$$p_{Ag}^* = H_A C_A$$
 (1.37).

Całkowity czas potrzebny do przeniesienia cząsteczki A z fazy gazowej do ciekłej zależy więc od szybkości zjawisk zachodzących we wszystkich trzech etapach. Wobec tego dla kinetyki procesu będzie mieć zasadnicze znaczenie nie tylko dyfuzja, lecz również szybkość konwekcji i przejścia fazowego (ew. reakcji chemicznej) oraz katalityczny wpływ powierzchni międzyfazowej. Wniosek ten częściowo wypływa również z postawowego równania wymiany masy.

Opór dyfuzji zależy od drogi przenikania tzn. od grubości warstw laminarnych, te zaś są związane z przepływem i maleją z jego prędkością. Podobnie od charakteru przepływu będzie zależeć szybkość transportu konwekcyjnego. Wynika z tego, że ilościowe ujęcie kinetyki procesu absorpcji nie jest łatwe. Całkowanie podstawowego równania wymiany masy, w ogólnym przypadku, nie daje pożądanych wyników, ponieważ warunki początkowe a zwłaszcza brzegowe rozważanych procesów są trudne do matematycznego określenia. Dlatego więc należy szukać innych sposobów prowadzących bezpośrednio do związków kinetycznych. Jedną z dobrych hipotez roboczych jest teoria Whitmana, sprowadzająca cały proces absorpcji do dyfuzji jednokierunkowej przez dwie warstwy laminarne na powierzchni międzyfazowej. Wtedy grubość tych warstw przyjmuje się odpowiednio większą, tak aby dyfuzją zastąpić całkowite opory absorpcji. Założenie to nie jest w pełni uzasadnione, zezwala jednak na jednolitą interpretację procesu i prowadzi w prostych przypadkach na ogół do słusznych wyników [18, 24].

W celu otrzymania właściwego równania kinetycznego niekoniecznie trzeba znać całkowity mechanizm procesu, wystarczy tylko ustalić słuszny związek między szybkością absorpcji a odpowiednimi parametrami układu. Trudności polegają na tym, że w procesach wymiany masy nie potrafimy niestety określić wielkości poszczególnych oporów ani też nie znamy stanu warstw granicznych. W tych warunkach najlogiczniej jest zrezygnować z rozróżniania poszczególnych zjawisk cząstkowych, ujmując całość kinetyki procesu w każdej fazie jednym równaniem. Ponieważ niewątpliwie najpoważniejsze opory związane są z dyfuzją, przeto przez analogię do wzoru (1.36) równanie to można określić następująco:

$$G_A = \alpha_A F \Delta \mathcal{H}_A \qquad T = \text{const}$$
 (1.38)

gdzie:

wielkość: $\sigma_{A} \left[n L^{-2} \tau^{-1} \right]$

jest ogólnym współczynnikiem przenikania masy w danej fazie, zależnym od warunków procesu.

Ponieważ szybkość transportu składnika w obu fazach jest ta sama, zatem

$$G_A = \alpha_{Ag} F \frac{P_{Ag}}{p'_{iśr}} = \alpha_{Ac} F \frac{dC_{Ac}}{C'_{iśr}}$$

gdzie: p' i C' oznaczają średnie cząstkowe ciśnienie i stężenie składników obojętnych na drodze transportu od wewnętrza fazy do powierzchni międzyfazowej. Stąd:

$$\Delta \mathbf{p}_{Ag} = \mathbf{p}_{A} - \mathbf{p}_{Az} = \frac{G_{A}}{F} \frac{\mathbf{p}_{i \pm r}'}{\mathcal{R}_{Ag}} = \frac{G_{A}}{F} \frac{1}{k}$$
(1.39)

$$\Delta C_{Ac} = C_{Az} - C_{A} = \frac{G_{A}}{F} \frac{C_{i\acute{e}r}}{\alpha_{Ac}} = \frac{G_{A}}{F} \frac{1}{k_{c}}$$
(1.40)

Określonych w ten sposób sił napędowych nie można wyznaczyć doświadczalnie, ponieważ są nieznane warunki na granicy fazy tzn. wartości p i C Zgodnie jednak z uczynionym już założeniem w warstewkach granicznych istnieje stan równowagi wobec czego:

$$p_{Ag}^{\star} = H_A \Delta C_{Ac}$$

stąd:

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p}_{Ag} - \mathbf{p}_{Ag}^* = \Delta \mathbf{p}_{Ag} + \Delta \mathbf{p}_{AG}^* = \frac{\mathbf{G}_A}{\mathbf{F}} \left(\frac{1}{\mathbf{k}_g} + \frac{\mathbf{H}_A}{\mathbf{k}_g}\right) \qquad (1.41)$$

gdzie:

 p_{Ag}^{*} - ciśnienie równowagowe składnika A w fazie gazowej odpowiadające stężeniu C_{AC} w fazie ciekłej.

Następnie kładąc:

$$\frac{1}{K_{A}} = \frac{1}{k_{g}} + \frac{H_{A}}{k_{c}}$$
(1.42)

otrzymemy:

$$G_{A} = K_{A} F \Delta_{p} \qquad (1.43)$$

gdzie:

Znalezione wyrażenie (1.43) jest szukanym równaniem kinetycznym absorpcji, ogólnie - wymiany masy. Relacja ta ważna dla procesu ustalonego wiąże wg funkcji liniowej szybkość przenikania substancji z siką napędową.

Odwrotność K charakteryzuje ogólnie opór procesu. Równanie (1.42) podaje związek między całkowitym oporem a cząstkowymi współczynnikami wymiany masy, przy czym:

$$k_{g} = \frac{\alpha_{Ag}}{p_{i \pm r}'} \left[n \ L^{-2} \ \tau^{-1} \ Atm^{-1} \right] - cząstkowy współczynnik prze-nikania masy po stronie gazu,
$$k_{c} = \frac{\alpha_{Ac}}{C_{i \pm r}} \left[L \ \tau^{-1} \right] - cząstkowy współczynnik prze-nikania masy po stroniecieczy.$$$$

Występująca w równaniu kinetycznym siła napędowa odnosi się do wielkości charakteryzującyh stężenie składnika w obu fazach. Można ją wyrazić w różnych jednostkach, np.: ΔC_A , ΔT_A , ΔX_A , $\Delta \mathcal{A}_A$, itp. wtedy ulega zmianie wartość i wymiar ogólnego współczynnika wymiany K_A. Również w równaniu tym powierzchnię F można zastąpić objętością wypełnienia V. W tym przypadku współczynnik wymiany masy odniesiony do jednostki objętości ma wprawdzie duże znaczenie praktyczne, sam jednak nie stanowi wielkości charakterystycznej.

Proces przenikania składnika z jednej fazy do drugiej może zachodzić tylko wówczas, gdy siła napędowy Δp ma wartość różną od zera. Z chwilą, gdy $\Delta p = 0$ układ uzyskuje stan równowagi i wtedy szybkość procesu równa się zeru. Czym większa różnica $p_A = p_A^*$, tym większe istnieją potencjalne możliwości wymiany materii. 2.5.1. Wartości średnie Jpśr. piśr. i C

W wymiennikach masy obie fazy przepływają zazwyczaj w przeciwprądzie względem siebie, stykając się tylko na powierzchni międzyfazowej. W tych warunkach wartości Ap, p'iśr i C'iśr są funkcjami współrzędnej położenia mierzonej wzdłuż osi wymiennika. Wobec tego do równania kinetycznego muszą wejść odpowiednie wartości średnie tych wielkości.

Średnią siłę napędową wyznaczymy korzystając z równania bilansu materiałowego absorpcji: 19, 24 .

$$G_{A} = G_{i} (Y_{A2} - Y_{A1}) = G_{i} \frac{P_{A2} - P_{A1}}{P_{i}}$$
 (1.44)

Dla elementu powierzchni dF będzie:

$$dG_{A} = K_{A} dF p_{A}$$
$$dG_{A} = G_{i} dY_{A} = G_{i} \frac{dp_{A}}{p_{i}}$$

Stąd:

$$K_A dF \Delta p_A = G_i \frac{dp_A}{p_i}$$

$$\int_{P_{i}}^{P_{i}} \frac{dp_{A}}{dp_{A}} = \frac{K_{A} p_{i}}{G_{i}} \int_{U}^{P_{i}} dF = \frac{K_{A} F (p_{A2} - p_{A1})}{G_{A}}$$

czyli:

$$\mathbf{P}_{A} = \mathbf{K}_{A} \mathbf{F} \frac{\mathbf{p}_{A2} - \mathbf{p}_{A1}}{\int_{\tilde{P}_{A}}^{\tilde{P}_{A}} \frac{d\mathbf{p}_{A}}{d\mathbf{p}_{A}}} = \mathbf{K}_{A} \mathbf{F} d\mathbf{p}_{\text{str}}$$
(1.45)

Srednią siłą napędową procesu absorpcji jest więc wyrażenie:

$$d\mathbf{p}_{\text{sr}} = \frac{\mathbf{p}_{A2} - \mathbf{p}_{A1}}{\int_{q}^{q} \frac{d\mathbf{p}_{A}}{d\mathbf{p}_{A}}} \tag{1}$$

W równaniu tym p_{A2} i p_{A1} oznaczają cząstkowe ciśnienia składnika przenoszonego na wlocie i wylocie z kolumny. Występującą tu całkę najlepiej wyznaczyć graficznie, korzystając z wykresu równowagi:

$$\mathbf{p}_{A} = \mathbf{f}(\mathbf{X}_{A}) \tag{1.47}$$

1.46)

oraz z linii operacyjnej: (p_{A2}, X_{A2}) i (p_{A1}, X_{A1}).

Ze względów praktycznych średnią siłę napędową oblicza się najczęściej jako średnią logarytmiczną:

$$\Delta \mathbf{p}_{\text{sr}} = \frac{\Delta \mathbf{p}_2 - \Delta \mathbf{p}_1}{\ln \Delta \mathbf{p}_2 - \ln \Delta \mathbf{p}_1}$$
(1.48)

gdzie:

 $\Delta p_2 = p_{A2} - p_{A2}^* - na \text{ dole kolumny,}$ $\Delta p_1 = p_{A1} - p_{A1}^* - na \text{ górze kolumny.}$

Użycie średniej logarytmicznej jest jednak tylko wtedy ścisłe, gdy funkcja "f" w równaniu (1.47) jest liniowa, co niestety rzadko się zdarza. W ogólnym przypadku równanie (1.48) nie jest równoważne równaniu (1.46), a więc gdy "f" nie jest zależnością liniową, wtedy stosując średnią logarytmiczną, popełnia się świadomie pewien błąd, który w tym ujęciu wejdzie do wartości K_A .

Stężenie składników obojętnych w obu fazach zmienia się na poszczególnych poziomach wymiennika w miarę zbliżania się do granicy faz i niezależnie od tego rozkład ten zmienia się jeszcze wzdłuż całej powierzchni międzytazowej. Potrzebne są nam średnie wartości tych stężeń odniesione do całego wymiennika. Ponieważ nie znamy wartości p_{iz} i C_i na granicy międzyfazowej, nie potrafimy więc określić interesującego nas rozkładu stężeń. Jednak średnie wartości $p'_{iśr}$ i $C'_{iśr}$ są pewną nieznaną funkcją stanu faz odpowiadającego poszczególnym poziomom reaktora. Dla fenomenologicznego więc opisu wystarczy przyjąć odpowiednie wartości p_i i C_i ważne w danym przekroju dla wnętrza faz. W ten sposób zastępcze wartości średnie wyliczymy ze składu obu faz u dołu i u góry reaktora. Przyjmując zależność logarytmiczną otrzymujemy:

$$\mathbf{p}_{isr} = \frac{\mathbf{p}_{i2} - \mathbf{p}_{i1}}{\ln \mathbf{p}_{i2} - \ln \mathbf{p}_{i1}}$$
(1.49)

$$C_{isr} = \frac{C_{i2} - C_{i1}}{\ln C_{i2} - \ln C_{i1}}$$
(1.50)

gdzie:

p₁₂, C₁₂ - cząstkowe ciśnienie i stężenie składników obojętnych w gazie i cieczy u dołu kolumny, p₁₁, C₁₁ - odpowiednie wartości u góry kolumny.

Ostatecznie więc równanie kinetyczne wymiany masy bez reakcji chemicznej przyjmuje następującą postać:

$$G_{A} = K_{A} F \varDelta p_{sr}$$
(1.51)

gdzie:

$$\frac{1}{K_{A}} = \frac{P_{i \pm r}}{\alpha_{Ag}} + \frac{H_{A} C_{i \pm r}}{\alpha_{Ac}} = \frac{1}{k_{g}} + \frac{H_{A}}{k_{c}}$$
(1.52)

W ostatnim równaniu tylko współczynniki 🗠 i 🗠 pozostają nadal wielkościami nieoznaczonymi.

2.6. Absorpcja z reakcją chemiczną

Procesy absorpcji ważne w technologii chemicznej w większości wypadków przebiegają z udziałem reakcji chemicznej. Składnik pochłaniany z fazy gazowej jest wiązany przez ciecz bądź w przypadku roztworu przez substancję rozpuszczoną. Występujące tu zjawiska chemiczne wpływają bezpośrednio na stan równowagi układu, co znajduje wyraz w wartościach stałej H_A. W ten sposób od charakteru reakcji chemicznej zależy pojemność i zdolność absorpcyjna roztworu, a więc parametry o zasadniczym znaczeniu technologicznym. Zazwyczaj przebiegają tu reakcje egzotermiczne, wtedy więc proces wymiany masy odbywa się równocześnie z wymianą ciepła.

Załóżmy, że cząsteczki substancji A absorbowane z fazy gazowej wnikają do granicznej warstewki cieczy, gdzie reagują z cząsteczkami substancji B. Powstający produkt jest następnie odprowadzony drogą przenikania do wnętrza fazy ciekłej. Zachodzi tu więc reakcja powierzchniowa, której schemat można przedstawić następująco;

 $A_{g} \xrightarrow{A_{g}} A_{z} \xrightarrow{+} B_{z} \xrightarrow{-\alpha}_{Be} B_{c}$ $| K_{c} \\ (AB)_{z} \xrightarrow{-\alpha}_{ABe} (AB)_{c}$

Przyjmijmy, że składnik B w fazie ciekłej występuje w dużym stężeniu i praktycznie nie hamuje procesu (« BC – duże), Dla kinetyki ma natomiast znaczenie szybkość przenikania substratu gazowego i produktu reakcji oraz szybkość przemiany chemicznej, Produkt AB może ulegać jeszcze dalszym przemianom np. asocjacji, bądź reakcji z innymi składnikami fazy ciekłej. Będą to jednak reakcje następcze związane ze sobą odpowiednimi stanami równowagi. Dla dalszych rozważań wystarczy więc uwzględnić tylko jeden rodzaj możliwych cząsteczek, w tym wypadku AB, bądź też sumę wszystkich cząsteczek zawierających składnik A. W przyjętym schemacie wykluczamy reakcje równoczesne,

W procesach absorpcyjnych występują zazwyczaj reakcje cząsteczkowe, przebiegające na granicy międzyfazowej, produkty zaś zdysocjowane mogą powstać dopiero w następnych dalszych przemianach zachodzących w fazie ciekłej. Reakcje cząsteczkowe chociaż przebiegają znacznie szybciej od zjawisk fizycznych przenikania substancji należą jednak do wolniejszych przemian chemicznych. Przyjmiemy więc, że w ogólnym przypadku opór reakcji chemicznej ma znaczenie dla kinetyki absorpcji. Nie będziemy jednak zajmować się mechanizmem takiego procesu, interesuje nas tylko jego równanie kinetyczne, konkretnie sposób uwzględnienia w nim oporów chemicznych. Jeżeli najwolniejszymi ogniwami procesu są zjawiska fizyczne, to powierzchniowa reakcja chemiczna toczy się w warunkach równowagi przesuniętej na korzyść produktu:

$$A'_{z} + B_{z} - AB_{z}$$

Wtedy szybkość tej reakcji wynosi:

$$\mathbf{r}_{A} = rac{\mathbf{G}_{A}}{\mathbf{F}} \simeq \mathbf{k}_{ch}' \mathbf{C}_{Az}' \mathbf{C}_{Bz} \simeq \mathbf{k}_{ch} \mathbf{C}_{A'z}'$$

gdyż zgodnie z założeniem:

$$C_{BZ} \simeq const$$

stad:

$$\frac{1}{k_{ch}} = \frac{F}{G_A} C_{A'Z}$$
(A)

W warunkach procesu szybkość przemiany chemicznej równa się szybkości odprowadzenia produktu drogą przenikania do wnętrza fazy:

$$\mathbf{r}_{A} = \frac{\mathbf{G}_{A}}{\mathbf{F}} = \mathbf{k}_{d} \left(\mathbf{C}_{ABZ} - \mathbf{C}_{ABC}\right)$$

stąd:

$$\frac{1}{k_{d}} = \frac{F}{G_{A}} (C_{ABZ} - C_{ABC})$$
(B)

Sumując A i B otrzymamy:

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{k_{ch}} + \frac{1}{k_d} = \frac{F}{G_A} (C_{A'z} + C_{ABz} - C_{ABc})$$
(C)
Całkowite stężenie zaabsorbowanego składnika A wynosi:

 $C_A = C_{A'} + C_{AB}$

Zależność ta obowiązuje też w warstwie granicznej, stąd:

$$C_{A'z} = C_{Az} - C_{ABz}$$
(D)

Wstawiając (D) do (C) otrzymamy:

$$\frac{1}{k_{c}} = \frac{F}{G_{A}} (C_{AZ} - C_{ABc})$$

Ponieważ:

 $C_{ABC} = C_{AC}$

stad ostatecznie:

$$\frac{1}{k_{c}} = \frac{F}{G_{A}} \left(C_{Az} - C_{Ac} \right) = \frac{F}{G_{A}} \Box C_{A}$$
(E)

gdzie $\Box C_A$ jest częściową siłą napędową procesu wyliczoną ze stężeń całkowitych składnika wymienianego w warstwie granicznej i wewnątrz fazy ciekłej.

Wynika stąd, że równanie kinetyczne absorpcji z udziałem reakcji chemicznej nie ulega zmianie i zachowuje postać (1.51), natomiast opór całkowity tego procesu wynosi:

$$\frac{1}{K_{A}} = \frac{P_{isr}}{K_{A}} + \frac{H_{A}C_{isr}}{K_{A}} + \frac{H_{A}C_{isr}}{K_{A}} + \frac{H_{A}}{K_{ch}}$$
(1.53)

gdzie:

- ^{oc}Ag ogólny współczynnik przenikania składnika A w fazie gazowej.
- ^{cc}Ac ogólny współczynnik przenikania wszystkich produktów reakcji cząsteczek A w fazie ciekłej,
 - H_A stała równowagi fazowej odniesiona do całkowitego stężenia składnika A w roztworze,
- k stała szybkości przemiany chemicznej.

W procesach wymiany masy mogą występować również bardziej złożone reakcje chemiczne, w których będzie brać udział większa ilość substratów lub powstawać równolegle kilka produktów. W tym wypadku równanie kinetyczne nie da się przedstawić prostym wzorem (1.51) i będzie na ogół bardziej skomplikowaną funkcją cząstkowych stężeń reagentów, cząstkowych współczynników przenikania masy i stałych równowag chemicznych [16].

Jeżeli w ogólnej przemianie zachodzącej w danym układzie biorą udział zjawiska o różnym charakterze, wtedy celowe jest rozróżnienie obszaru procesu. W przypadku gdy k >1, to równanie (1.53) sprowadza się do wzoru (1.52) i wtedy proces przebiega w obszarze dynamicznym, w którym o szybkości decydują opory przenikania substancji. Gdy natomiast k <1, wtedy opór reakcji chemicznej ma znaczenie i może zdarzyć się że właśnie ten czynnik określa ogólną szybkość procesu. Mówimy wówczas, że proces przebiega w obszarze kinetycznym lub chemicznym. Pojęcie obszaru wiąże się więc z określeniem czynnika, który ma decydujące znaczenie dla ogólnej szybkości kinetyki procesu w układzie w którym-mogą przebiegać szeregowo lub równolegle różne zjawiską. Ustalenie obszaru procesu wymaga określenia wpływu parametrów dynamicznych i temperatury na jego szybkość [33, 34].

Stała szybkości przemiany chemicznej jest zarówno w fazie gazowej jak i ciekłej szybko rosnącą funkcją wykładniczą temperatury:

$$k_{ch} = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
 (1.54)

Wobec tego w obszarze kinetycznym szybkość ogólna procesu jest funkcją temperatury tego samego typu i nie zależy od przepływu składników układu. Wpływ natomiast temperatury na szybkość procesu w obszarze dynamicznym jest niewielki, ponieważ współczynniki dyfuzji zależą od temperatury tylko w stopniu nieznacznym:

$$D_{ij} = C \exp\left(-\frac{E_{ij}}{RT}\right) = f. ciekła$$

$$(1.55)$$

$$= C T^{X}, \quad \frac{3}{2} < x < 2 - f. gazowa$$

tym jednak przypadku mają duże znaczenie dla kinetyki procesu czynniki dynamiczne, a więc lepkość i szybkość przepływu płynów. Ze wzrostem liczby Reynoldsa tej fazy w której są skupione opory dyfuzyjne wzrasta szybkość ogólna procesu.

Istnieją również procesy w których ważne są zarówno opory dynamiczne jak też i kinetyczne, wtedy mamy do czynienia z tak zwanym obszarem mieszanym. W tym przypadku podniesienie temperatury przesuwa proces do obszaru dynamicznego, natomiast zwiększenie intensywności mieszania bądź szybkości przepływu stwarza tendencje do przejścia procesu w obszar kinetyczny.

2.7. Ogólny współczynnik wymiany masy K

Szybkość procesów wymiany masy zależy od wielu różnych parametrów, natomiast w równaniu kinetycznym (1.51) występuje wyraźnie tylko jedna zmienna niezależna, a mianowicie siła napędowa. Wpływ pozostałych parametrów znajduje więc wyraz w wartościach liczbowych ogólnego współczynnika wymiany K_A , który jest wielkością zmienną zależną od czynników determinujących reagujący układ. Wynika stąd, że praktyczne znaczenie równania kinetycznego związane jest z określeniem ogólnego współczynnika wymiany masy. Dla danych warunków procesu można wielkość tę wyznaczyć doświadczalnie. Nie rozwiązuje to jednak zagadnienia. W ogólnym przypadku należy znać konkretną postać funkcji K_A , a nie jej poszczególne wartości.

Na podstawie dotychczasowych rozważań nie potrafimy zdefiniować szukanej funkcji. Równanie (1.53) jest nie wystarczające do tego celu, ponieważ współczynnik α_{Ag} i α_{Ag} są nie znane i bliżej nieokreślone. Chociaż więc pozostałe zmienne w tym równaniu są wyznaczalne, nie znamy jednak związku całkowitego oporu procesu z czynnikami, dynamicznymi i dyfuzyjnymi, mającymi tu duże znaczenie. Ogólnie mówiąc nie wiemy wg jakich funkcji będą się zmieniać interesujące nas wielkości K i 1/K, gdy warunki procesu ulegną zmianie.

Dla częściowego rozwiązania tego problemu na drodze teoretycznej zastosujemy analizę wymiarową. Tym sposobem można uzyskać bliższe informacje o wymienionych funkcjach, co pozwoli racjonalnie zaplanować konieczne doświadczenia.

Rozważymy osobno stosunki panujące w obu fazach.

A) Faza gazowa

Szukamy związku między ~ i oraz czynnikami dynamicznymi fazy gazowej w warunkach p,T = const. Interesuje nas transport składnika do powierzchni międzyfazowej w wymienniku rurowym po którego ścianie wewnętrznej spływa absorbent.

Oznaczmy natężenie przepływu fazy gazowej przez V N L³ τ^{-1} . Gdy więc stężenie składnika wymienianego na dwóch dowolnych poziomach reaktorach wynosi C_{A1} i C_{A2}, tzn, że gaz stracił w jednostce czasu następującą ilość masy:

$$\mathbf{G}_{\mathrm{A}} = \mathbf{V}_{\mathrm{g}}^{*} \left(\mathbf{C}_{\mathrm{A1}} - \mathbf{C}_{\mathrm{A2}}\right)$$

Ponieważ:

$$V_g^* = \frac{G}{\varrho} = \frac{1}{CM} \quad \frac{d^2 \mathcal{H}}{4} \quad \overline{w} \, \varrho$$

gdzie:

- w liniowa prędkość przepływu gazu.
- Q gęstość mieszaniny,

M - ciężar molowy mieszaniny,

C - stężenie molowe mieszaniny,

d - średnica reaktora.

stąd:

$$G_{A} = \frac{\pi}{4} \frac{d^{2} \bar{w} \varphi}{M} \frac{d C_{A}}{C}$$
(A)

Masę tę można wyliczyć również z równania kinetycznego (1.38) oraz z równania dyfuzji (1.36) wtedy otrzymamy:

$$G_{A} = \alpha_{Ag} F \frac{\Delta C_{A}}{C_{BSr}}$$
 (B)

$$G_{A} = \frac{\delta_{AE}}{z} F \frac{\Delta C_{A}}{C_{B\acute{e}r}}$$
(C)

W ostatnim wzorze z jest grubością warstwy laminarnej, zależnej w danym układzie od charakteru przepływu, stąd [35]:

$$z = \Psi(w, \varrho, \eta)$$
 (D)

Porównując równania (A), (B), (C) i (D) ustalamy zmienne od których zależy α_{Ag} , otrzymamy:

$$\alpha_{A} = \varphi(\mathbf{d}, \mathbf{w}, \varphi, \mathbf{M}, \delta_{A}, \gamma) \qquad (E)$$

Ostatnią ogólną zależność przedyskutujemy metodą analizy wymiarowej, co pozwoli wyciągnąć głębsze wnioski odnośnie funkcji φ

Przede wszystkim stwierdzamy, że zmienne d, w, M, δ_A , 7, φ są wielkościami wymiarowymi, dla których jest określone mnożenie i potęgowanie. tzn. że tworzą one pewną prze-

x) pracy tej korzystam z algebry analizy wymiarowej podanej przez S.Drobota. Jest to jedyne ujęcie, jakie spotkałem, gdzie teoria analizy wymiarowej jest logicznie dobrze uzadaniona i dostatecznie podbudowana matematycznie. [36]. strzeń wymiarową. Następnie zakładamy, że szukana funkcja φ jest wymiarowo niezmiennicza i jednorodna ^x).

Teraz przyjmiemy czterowymiarowy układ jestnostek, a mianowicie: n, m, L, τ i ustalimy wielkości wymiarowo niezależne, mogą to być d; w, ρ , M^{XX}. Sprawdzamy stopień macierzy wymiarowej:

		n	m	L	T					
x ₁	d	0	0	1	0					
x 2	W	0	0	1	-1	_	0	0	-1	
x 3	ę	0	1	-3	0	25. j	0	1	0	= -1
x4	M	-1	1	0	0		-= [1	0	

Ponieważ wyznacznik ten nie zeruje się, zatem wybrane wielkości w przyjętym układzie jednostek są faktycznie wymiarowo niezależne. Wobec tego pozostałe wielkości: η , $\sigma_{\rm exp}$,

- x) Funkcje rozpatrywane w analizie wymiarowej muszą spełniać dwa warunki:
 - a) niezmienniczości wymiarowej, tzn. że kształt funkcji nie może zależeć od wyboru układu jednostek,
 - b) jednorodności wymiarowej tzn. że jeżeli argumenty funkcji nie zmieniają swoich wymiarów, to również wartość funkcji nie zmienia swojego wymiaru. Warunki te są logicznie niezależne.
- XX) Konieczność wprowadzenia dwóch jednostek masy jest konsekwencją wystąpienia ciężaru molowego jako zmiennej niezależnej badanej funkcji (E.) Wielkości A ... A nazywamy wymiarowo niezależnymi, jeżeli z równości:

$$A_1^{a_1} \cdots A_m^{a_m} = \alpha = 1$$

wynika, że:

$$a_1 = a_2 = \cdots = a_m = 0$$

są wymiarowo zależne, tzn. że wymiary ich dadzą się wyrazić za pomocą wymiarów: [d], [w], [q] i [M]. W ten sposób otrzymujemy:

2)
$$\begin{bmatrix} \delta_{\Lambda} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ d & w^2 & \rho^3 & M^4 \end{bmatrix}$$

$$1 = -x_{4}$$

$$x_{4} = -1$$
stąd:
$$x_{2} = 1$$

$$s_{3} + x_{4}$$

$$x_{2} = 1$$

$$\delta_{A} = \begin{bmatrix} d \le \rho \le 1^{-1} \end{bmatrix}$$

$$x_{1} = 1$$

$$x_{2} = \frac{\delta_{A} \le 1}{2}$$

$$\frac{\delta_{A} \le 1}{2}$$

3)
$$\begin{bmatrix} \alpha \\ Ag \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ d & w^2 & \varrho^3 & M^4 \end{bmatrix}$$

$$1 = -x_{4}$$

$$x_{4} = -1$$

$$0 = x_{3} + x_{4}$$

$$x_{2} = 1$$

$$x_{2} = 1$$

$$x_{2} = 1$$

$$x_{3} = \begin{bmatrix} \alpha_{Ag} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w \ \varrho \ M^{-1} \end{bmatrix}$$

$$-1 = -x_{2}$$

$$x_{1} = 0$$

$$\alpha_{Ag} = \frac{\delta_{A}}{d}$$

41

Teraz do badanej funkcji φ stosujemy twierdzenie E.Bucking-hama:

$$\varphi(A_1 \dots A_m, P_1 \dots P_q) = \varphi(\pi_1 \dots \pi_q) A_1^{T_1} \dots A_m^{T_m} (1.56)$$

gdzie:

$$P_{1} = \pi_{1} A_{1}^{11} \cdots A_{m}^{m1}$$

$$P_{1} = \pi_{4} A_{1}^{1q} \cdots A_{m}^{mq}$$

 $\phi(\mathcal{H}_1 \dots \mathcal{H}_q)$ - zwykła funkcja liczbowa argumentów bezwymiarowych

f₁ ... f_m - wykładniki rzeczywiste.

Na podstawie tej zależności możemy, uwzględniając uzyskane wyżej wyniki, współczynnik 🛛 wyrazić następująco:

$$\alpha_{Ag} = \varphi\left(\frac{d \ w \ \varrho}{7}, \frac{\gamma}{S_A \ M}\right) \frac{\sigma_A}{d} \qquad (1.57)$$

gdzie ϕ jest funkcją liczbową. Występujące w tym równaniu kompleksy złożone z wielkości wymiarowych, określających związek (E,) tworzą wyrażenia bezwymiarowe:

Shg =
$$\frac{\alpha_{AR}}{\delta_{Ai}} = \frac{\alpha_{AR}}{D_{Ai}} = \frac{k}{D_{Ai}} = \frac{k}{D_{Ai}} - \text{liczba Sherwooda}$$

$$\operatorname{Reg} = \frac{d \ w \ \varrho}{\gamma} = \frac{d \ g_{m}}{\gamma} - \operatorname{liczba} \ \operatorname{Reynoldsa}$$
$$\operatorname{Scg} = \frac{\gamma}{\delta_{Ai} \ M} = \frac{\gamma}{D_{Ai} \ C \ M} = \frac{\gamma}{D_{Ai} \ \varrho} - \operatorname{liczba} \ \operatorname{Sohmidta}$$

B) Faza ciekła

Ϋ́Λi ΄

Ai

Stosunki panujące w filmie cieczy spływającej po ścianie przedstawiono schematycznie na rys.9. Grubość warstewki s zależy od gęstości zraszania / i wyraża się wg T.Hoblera nastepującym wzorem [35]:

$$s = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \left(\frac{4\Gamma}{\gamma}\right) \left(\frac{\gamma^2}{\varphi^2 g}\right)} = 0,9085 \ \text{Rec}^{\frac{1}{3}} v_z^* \quad (1.58)$$

Natomiast średnia prędkość spływu cieczy wynosi:

$$w_{\text{sr}} = \frac{1}{3} \frac{\varrho_{R}}{\eta} s^{2}$$
 (1.59)

Rozważmy dwa przypadki:

1. Ciecz spływa ruchem uwarstwionym: Rec < 1500 [35]. Wtedy transport składnika odbywa się przede wszystkim na drodze dyfuzji, proces można więc opisać następujaco:

a)
$$G_{A} = \omega_{Ac} F \frac{\Delta C_{A}}{C_{i \pm r}}$$
 - równanie ogólne
b) $G_{A} = \frac{\delta_{Ac}}{s} F \frac{\Delta C_{A}}{C_{i \pm r}}$ - równanie przewodnictwa masy

c)
$$G_A = V_c^* (C_{A1} - C_{A2}) - równanie bilansowe$$

gdzie:

C - średnie stężenie składnika w warstewce laminarnej w danym przekroju,

V* - szybkość spływu cieczy. Ponieważ:

$$V_c^{pt} = L s W_{sr} = \frac{1}{3} L \frac{\varrho g}{\gamma} S^2 = L \frac{\Gamma}{\varrho} = L \frac{\Gamma}{CM} = F \frac{\Gamma}{CM}$$

gdzie:

L - obwód zraszany,

F = L 1 - powierzchnia zraszana.

Stad:

$$G_{A} = F \frac{\Gamma}{M} \frac{\Delta C_{A}}{C}$$

Porównując alternatywy a, b, c, i biorąc pod uwagę zależność 1.58 znajdujemy:

$$\alpha_{AC} = \varphi(\delta_A, \Gamma, \varrho, g_1; \mathcal{T}, \mathbb{M}) \quad (F)$$

Następnie przyjmujemy czterowymiarowy układ jednostek: n, m, L, τ , i określamy wielkości wymiarowo niezależne, mogą to być zmienne: g, ϱ , Γ i M, wtedy:

		n	m	L	τ		-			
x ₁	g	0	0	1	-2		0	1	-2	
x2	Q	0	1	-3	0	= 1	1	-3	0	= −3 ≠ 0
x3	Г	0	1	-1	-1					
x,	M	-1	1	0	0		1	640]	•==]	

Wobec tego wielkościami wymiarowo zależnymi są α_{AC} , $\delta_A i \gamma$ tzn. że:

1)
$$\begin{bmatrix} \gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ g & \varphi & r^3 & M^4 \end{bmatrix}$$

0 = - x_4 $x_4 = 0$ stad:
1 = $x_2 + x_3 + x_4$ $x_3 = 1$ $\begin{bmatrix} \gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r \end{bmatrix}$
-1 = $x_1 - 3 x_2 - x_3 x_2 = 0$ $\overline{x_1} = \frac{r}{\gamma}$
-1 = -2 $x_1 - x_3$ $x_1 = 0$

2)
$$\begin{bmatrix} \delta_{\Lambda} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ g^1 & \varrho^2 & r^3 & \mathfrak{M}^4 \end{bmatrix}$$

$$1 = -x_{4} \qquad x_{4} = -1 \qquad \text{stads} \qquad \delta_{A} = \left[\varGamma M^{-1} \right]$$

$$0 = x_{2} + x_{3} + x_{4} \qquad x_{3} = -1 \qquad x_{2} = \frac{1}{\delta_{A} M} = \frac{1}{\delta_{A} M}$$

 $1 = -x_{4} \qquad x_{4} = -1 \qquad \text{stads} \\ 0 = x_{2} + x_{3} + x_{4} \qquad x_{3} = 1/3 \qquad \left[\alpha_{Ac} \right] = \left[\frac{1}{g^{3}} \frac{2}{g^{3}} \frac{1}{r^{3}} \\ -2 = x_{1} - 3 x_{2} - x_{3} \qquad x_{2} = 2/3 \\ -1 = -2x_{1} - x_{3} \qquad x_{1} = 1/3 \qquad \alpha_{Ac} = \left(\frac{x_{0}}{r^{2}} \right)^{\frac{1}{3}} \delta_{A} = \frac{\delta_{A}}{r_{2}}$

Stosując teraz twierdzenie E. Buckinghama, otrzymamy:

$$x_{\rm AC} = \phi_{\rm u} \left(\frac{4 \, \Gamma}{\eta} \, , \, \frac{\eta}{\delta_{\rm A}^{\rm M}} \right) \, \frac{\delta_{\rm A}^{\rm C}}{v_{\rm Z}^{\rm C}} \qquad (1.60)$$

gdzie poszczególne kompleksy oznaczają:

She = $\frac{\sigma_{Ac}}{\sigma_{A}}$ - zastępcza liczba Sherwooda

Rec = $\frac{4\Gamma}{7}$ - zastępcza liczba Reynoldsa dla cieczy zraszającej Sce = $\frac{\gamma}{\delta_{A \ M}} = \frac{\gamma}{D_{Ai}\rho}$ - liczba Schmidta $v_{Z}^{*} = \left(\frac{\gamma^{2}}{\rho^{2} g}\right)^{3}$ [L] - wymiar poprzeczny równy grubości spływającej warstwy cieczy, gdy Rec = 1

45

2. Ciecz spływa ruchem burzliwym: Rec > 1500.

W tym przypadku w transporcie składnika do wnętrza spływającego filmu cieczy uczestniczą wyraźnie zjawiska korwekcji, i wtedy:

a)
$$G_{A} = {}^{\alpha}_{Ac} F \frac{\Delta C_{A}}{C_{i \pm r}}$$

b) $G_{A} = \frac{\delta_{A}}{z_{c}} F \frac{\Delta C_{A}}{C_{i \pm r}}$
c) $G_{A} = \frac{f}{M} F \frac{\Delta C_{A}}{C}$

Ponieważ grubość warstewki granicznej cieczy jest zależna od czynników dynamicznych: [35]:

$$z = \Psi(\Gamma, \varrho, \eta, g)$$

zatem:

$$\alpha_{AC} = \varphi(\delta_{A}, \Gamma, M, \varrho, \gamma, g) \qquad (G)$$

Otrzymana zależność jest identyczna ze wzorem (F) stąd więc wynika, że:

Shc =
$$\phi_{\rm b}$$
 (Rec, Sce)

Funkcja empiryczna ϕ_{n} będzie jednak różna od ϕ_{n} .

Uzyskane w ten sposób wyniki pozwalają bliżej określić ogólny współczynnik wymiany masy. Uwzględniając bowiem w równaniu (1.53) znalezione związki (1.57) i (1.60) możemy K wyrazić w postaci następującej ogólnej funkcji:

$$K_{A} = \Phi(\text{Reg, Rec, Scg, Scc, } \frac{\delta_{AC}}{d}, \frac{\delta_{AC}}{v_{z}}, H_{A}, k_{ch}, p_{i \leq r}, C_{i \leq r})$$
(1.61)

gdzie poszczególne argumenty są już jednoznacznie określone i mają następujące znaczenie:

Reg,	Rec	- charakteryzują przepływ faz,
Scg, δ_{AE}	Scc Ac	- charakteryzują własności dyfuzyjne układu,
d'	v _z C _{iśr}	- wyznaczają skład układu,
HA		- wyraża własności równowagowe układu,
k ch		- charakteryzuje szybkość przemian chemicznych.

Ustalona zależność ma charakter kryterialny i może być podstawą dyskusji odnośnie podobieństwa procesów absorpcyjnych.

W przypadku danego, szczególnego procesu funkcja ϕ w ostatnim równaniu znacznie się upraszcza. Jeżeli przyjmiemy, że zmiany obu faz zachodzące podczas procesu nie mają większego znaczenia dla ich własności, wówczas będzie:

Seg, Sec	=	const
δAg δAc	=	const
C _{iśr}	7. 11	const
Z	=	const

Następnie kładąc:

$$\mathbf{p}_{i\pm r} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_{A\pm r} = \mathbf{p}(1 - \mathbf{y}_{A\pm r})$$

gdzie:

p - ciénienie ogólne w układzie,

y_{Aśr} - średnie stężenie wymienianego składnika w fazie gazowej

oraz pomijając nieznaczny wpływ dimensji reaktora d, otrzymamy:

$$K_{A} = \phi (Reg, Rec, p, y_{Asr}, H_{A}, k_{ch}) \qquad (1.62)$$

Udnosząc otrzymane wyniki do rozważanego procesu absorpcji dwutlenku siarki w roztworach siarczynów amonowych i uwzględniając równania (1.8a) i (1.54) otrzymujemy ostatecznie następującą zależność:

$$K_{so_2} = \Phi_{so_2}$$
 (Reg, Rec, p, $y_{so_{2sr}}$, X_{NH_3} , Z,T) (1,63)

Otrzymane wyniki przeprowadzonych rozważań tylko częściowo rozwiązują zagadnienie ogólnego współczynnika wymiany masy dwutlenku siarki w procesie absorpcji w roztworach siarczynów amonowych. Dotychczas określiliśmy tylko rzeczywiste argumenty tej funkcji, gdy tymczasem jej postać pozostaje nadal nie znana, co uniemożliwia praktyczne zastosowanie równania kinetycznego (1.51). Niestety na drodze teoretycznej nie potrafimy zdefiniować kształtu tej zależności i dlatego musimy się odwołać do eksperymentu.

Uzyskane wyniki pozwalają określić wyraźnie przedmiot i zakres doświadczeń, które należy przeprowadzić, a więc przede wszystkim opracowanie laboratoryjnego zestawu aparatury w którym będzie można dokonać dokładnych pomiarów ilości wymieniacego dwutlenku siarki w jednostce czasu, średniej siły napędowej oraz powierzchni międzyfazowej – te bowiem dane wstawione do równania kinetycznego (1.51) pozwolą wyznaczyć wartości K_{so}. Następnie należy przebadać zależność K_{so} od argumentów funkcji (1.63). W tym celu doświadczenia powinny być prowadzone przy ustalonych zmiennych z wyjątkiem tej, której wpływ jest śledzony.

Otrzymane w ten sposób dane, opracowane matematycznie powinny doprowadzić do określenia postaci funkcji Φ_{so} .

Z uwagi na to, iż wielkość K jest zależna aż od siedmiu argumentów, czyli że klasa zjawisk obejmowanych przez tę funkcję jest bardzo szeroka, nie wydaje się już a priori możliwe ścisłe określenie zależności Φ . Wynika z tego

fakt, że opis procesu, który jest sumą wielu nakładających się, ale niezbyt ze sobą powiązanych zjawisk, musi prowadzić do zależności ogólniejszych, mniej sprecyzowanych (o charakterze korelacyjnym) trudnych do zdefiniowania i ścisłego wyznaczenia.

Pozostała część niniejszej pracy obejmuje zagadnienie wyznaczenia funkcji empirycznej ϕ_{so} . Ze względów praktycz-

nych odniesiono ją jednak nie do samego współczynnika K lecz do jego odwrotności 1/K określającej opór całko-² wity procesu, ponieważ równanie²(1.53) wskazując na zgrupowanie aktualnych zmiennych w określony sposób, znacznie ułatwia interpretacje wyników.

Z takiego ujęcia wypływa również wniosek o znaczeniu ogólniejszym, a mianowicie, że opór całkowity procesów wymiany masy jest funkcją addytywną swoich argumentów.

3. CZEŚĆ PRAKTYCZNA

3.1. Przygotowanie mieszanin gazów

W niniejszych doświadczeniach bardzo duże znaczenie miały pomiary szybkości przepływu powietrza i dwutlenku siarki.

Do pomiaru natężeń przepływu gazów zastosowano uniwersalne fleometry typu Chomiakowa pracujące na zasadzie zwężki. Działanie takiego aparatu wynika bezpośrednio ze schematu przedstawionego na rys.10. Przepływomierz ten jest tak pomyślany, że ewentualny przerzut cieczy manometrycznej nie zalewa kapilary, która w tych warunkach (jeżeli pominąć nieznaczny wpływ wahań temperatury) zachowuje stałą charakterystykę, a jednokierunkowa skala umożliwia łatwy odczyt przepływu [37].

Szczególnie wysokiej dokładności wymagał pomiar przepływu powietrza, ponieważ jego szybkość poza fleometrem nie była kontrolowana na innej drodze. W obliczeniach natomiast stężenia składników wyrażano najczęściej przez stosunku objętościowe odniesione do powietrza jako gazu obojętnego. Pewne trudności w ustaleniu dokładnych przepływów gazów wynikały ze znacznego wahania się ciśnienia względnego w aparaturze, które zależnie od warunków doświadczenia zmieniało swoją wartość w granicach od 0 do 350 mm Hg.

Teoria przepływów wiąże objętość gazu przepływającą w jednostce czasu ze spadkiem ciśnienia na zwężce, w warunkach p,T = const, następującym wzorem: [38]

$$\mathbf{v}_{\mathrm{T},\mathrm{p}}^{*} = C \left(\frac{\Delta h \ \varrho_{\mathrm{c}}}{\varrho_{\mathrm{g}}}\right)^{\mathrm{n}}$$
(2.1)

49

gdzie:

V^{*}_{T,p} - natężenie przepływu w litr/min,
 Δh - spadek ciśnienia gazu na dyszy,
 \$\varnothind{c}_c\$ - gęstość cieczy manometrycznej,
 \$\varnothind{g}_g\$ - gęstość przepływającego gazu,
 n - wykładnik empiryczny, którego wartości wahają się ok. liczby 0,5.

Ponieważ:

$$V_{o} = V\beta$$

$$gdzie: \beta = \frac{T_{o}p}{T_{p_{o}}}$$

to zredukowane natężenie przepływu wynosi:

$$V_{oTp}^{*} = V_{Tp}^{*} = C \left(\frac{\Delta h \varrho_{c}}{\varrho_{og}}\right)^{n} \beta_{1}^{1-n}$$

Analogicznie dla warunków przepływu: T, p, będzie:

$$\mathbf{v}_{\mathrm{oT}_{1}\mathbf{p}_{1}}^{*} = \mathbf{v}_{\mathrm{T}_{1}\mathbf{p}_{1}}^{*}$$
 $\beta_{1} = C \left(\frac{\Delta h \ \varrho_{c}}{\varrho_{\mathrm{og}}}\right)^{n} \beta_{1}^{1-n}$

stad:

$$\frac{\mathbf{v}_{oTp1}^{*}}{\mathbf{v}_{oTp}^{*}} = \left(\frac{\beta_{1}}{\beta}\right)^{1-n} = \left(\frac{T \mathbf{p}_{1}}{T_{1}\mathbf{p}}\right)^{1-n}$$

Przyjmując n = 0,5, otrzymamy:

$$V_{oT_1P_1}^* = V_{oTp}^* \sqrt{\frac{T_1P_1}{T_1P}}$$
 (2.2)

50

Wzór (2.2) pozwala przeliczyć szybkość przepływu gazu wyrażoną w N litr/min. z warunków T,p na warunki T, p.

Charakterystyką zwężki nazywamy zależność między natężeniem przepływu danego płynu a różnicą ciśnienia w strumieniu mierzonego przed i za elementem spiętrzającym:

$$V^* = f'(\Delta p) = f(\Delta h)$$
 (2.3)

W warunkach laboratoryjnych używa się najczęściej małych dyszek sporządzonych z kapilar szklanych, których charakterystyki otrzymuje się wyłącznie na drodze doświadczalnej. Na rys.11 i 12 przedstawiono schematy aparatury na której cechowano zwężki dla powietrza i dwutlenku siarki. W pierwszym przypadku stosowano sprawdzony gazomierz, w drugim zaś przepływ wyliczano z przyrostu wagi płuczki z roztworem stężonego ługu sodowego. Jako cieczy manometrycznej używano odpowiednio wodę i kogazynę.

W ostatnim równaniu funkcja "f" jest, zgodnie ze wzorem (2.1) zależnością potęgową, tzn. że charakterystyki są liniami prostymi w układzie ze skalą logarytmiczną na obu osiach współrzędnych.

Na rys.13 przedstawiono charakterystyki używanych zwężek: D_4 , D_5 = dla powietrza, D_1 , D_2 , D_6 = dla dwutl. siarki, D_{c1} , D_{c2} = dla roztworów absorbenta i D_4 , D_5 = dla wody. Charakterystyka dyszy D_4 składa się z czterech prostych równoległych wyznaczonych za pomocą równania (2.2) dla warunków $T_1 = 293^{\circ}$ K, $p_1 = 700$, 800, 900 i 1000 mm Hg. Natomiast zwężkę D_5 wycechowano na stały przepływ $V_{op} = 50,2$ N l/min. w zależności od ciśnienia bezwzględnego, związek bowiem $p = f (\Delta h)$ jest funkcją liniową dla T_5 V = const. Charakterystyki dysz dla SO_2 wyznaczono dla warunków $T_1 = 293^{\circ}$ K i p = 800 mm Hg.

Opisane wyżej charakterystyki umożliwiały uzyskiwanie stosunkowo dokładnych przepływów gazów. Rzeczywiste stężenia SO₂ oznaczane analitycznie zazwyczaj niewiele odbiegały od wartości założonych.

Natężenie przepływu cieczy nie zależy od ciśnienia, również nie uwzględniono tu wpływu zmian gęstości przepływających roztworów przy zmianie ich składu. Fleometry dla absorbenta i wody były wypełnione odpowiednio rtęcią i zabarwionym czterochlorkiem węgla. W doświadczeniach faza gazowa zawierała również parę wodną Odpowiednią mieszaninę tych trzech składników w temperaturach niskich otrzymywano nawilgacając powietrze w kolumnie zraszanej wodą i łącząc go następnie ze strumieniem suchego dwutlenku siarki. Regulując temp. wody obiegowej uzyskiwano stosunkowo łatwo pożądaną prężność cząstkową pary wodnej w powietrzu, którą oznaczano metodą psychrometryczną, posługując się wzorem Sprunga [39].

$$p_{H_2} = p_{om} - a (t_s - t_m) p$$
 (2.4)

gdzie:

PH20 - ciśnienie cząstkowe pary wodnej, pom - ciśnienie nasyconej pary wodnej w temp. tm, t - temp. termometru suchego, t - temp. termometru mokrego, p - ciśnienie bezwzględne gazu mokrego, a - stała psychrometryczna.

Wartości stałej a zależnie od szybkości liniowej gazu podaje poniższa tabelka:

m/sek. 0,13 0,16 0,20 0,30 0,40 0,70 2,30 4,00 a 0,0013 0,0012 0,0011 0,0010 0,0009 0,0008 0,0007 0,00067

Stad następnie wyliczono:

a) wilgotność względną powietrza

$$\varphi = \frac{p_{H_20}}{p_{os}}$$
(2.5)

gdzie:

p - prężność nasyconej pary wodnej w temp. t.

b) stosunek molowy (objętościowy) pary wodnej do powietrza

$$Y_{H_20} = \frac{p_{H_20}}{p - p_{H_20}} \left[\frac{N.litr H_20}{N.litr pow.} \right]$$
(2.6a)

Uzyskana w ten sposób wilgotność względna różniła się ± 5% względem wartości wymaganej przez stan równowagi w kolumnie absorpcyjnej (odczytywanej z wykresu rys.6 i 3). Ilości wody wymienianej między obu fazami były więc zupełnie nieznaczne i praktycznie bez znaczenią.

W temperaturach powyżej 30⁰C gazy nawilgacano przez doprowadzenie ciągłego strumienia wody bezpośrednio do przegrzewacza. Urządzenie to (rys.14) składało się z rury kwarcowej z wypełnieniem ceramicznym ogrzewanej bezpośrednio palnikami gazowymi. Gdy:

p^{*}_{H20} = ciśnienie równowagowe pary wodnej nad roztworem (rys.6),

y_{H_0} - ułamek molowy pary wodnej w gazie,

p - ciśnienie cłakowite.

V^{*} - szybkość przepływu gazów (powietrze + SO₂).

Wtedy:

$$y_{H_20} = \frac{p_{H_20}}{p} = \frac{v_{oH_20}}{v_{om}^* + v_{oH_20}^*}$$

$$v_{oH_2O}^{**} = \frac{v_{om}^{om} y_{H_2O}^{H_2O}}{1 - y_{H_2O}} \left[\frac{N \text{ litr}}{\min} \right]$$
 (2.7a)

albo:

$$G_{H_20}^* = V_{0H_20}^* Q_{H_20} = 0,768 V_{0H_20}^* \left[\frac{g \cdot H_20}{\min} \right]$$
 (2.7b)

53

Z tą szybkością podawano, za pomocą fleometru, wodę do przegrzewacza. Następnie wyliczano:

(2.6b)

$$Y_{H_20} = \frac{v_{oH_20}^*}{v_{op}^*} \qquad (2.6b)$$

$$\phi = \frac{p_{H_20}^*}{p_{oH_20}} \qquad (2.8a)$$

Albo też:

$$Y_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}^*}{p_p} = \frac{\varphi_{POH_2O}}{p - p_{SO_2} - \varphi_{P_{OH_2O}}}$$

a stąd:

$$\varphi = \frac{y_{H_20} (p - p_{S02})}{p_{0H_20} (1 + y_{H_20})}$$
(2.8b)

gdzie:

^YH₂0 - stosunek objętościowy pary wodnej do powietrza,
 ^poH₂0 - ciśnienie nasyconej pary wodnej w temp. gazów,
 \$\varphi\$ - wilgotność względna.

3.2. Przygotowanie roztworów

Wodne roztwory siarczynów amonowych otrzymywano przez rozpuszczenie w wodzie amoniakalnej określonych ilości dwutlenku siarki. Aby zapobiec utlenianiu i rozpadowi siarczynów używane roztwory stabilizowano p-fenylonodwuaminą (w ilości 0,025% roztworu) stosowaną w postaci chlorowodoru [40]. Niewielkie (śladowe) zaś ilości siarczanu, które mimo to zawsze znajdowały się w tych roztworach nie miały większego znaczenia w niniejszych doświadczeniach.

Roztwory o odpowiednich wartościach parametrów X i Z sporządzono w sposób następujący:

1) Uwzględniając żądaną wartość X wylicza się stężenie wody amoniakalnej ze wzoru (tabl.4):

$$w_{\rm NH_3} = \frac{17 x_{\rm NH_3}}{18 + 17 x_{\rm NH_3}}$$
 (2.9)

Następnie z zależności:

$$V_1 W_1 Q_1 = V_2 W_2 Q_2$$
 (2.10)

znajduje się objętość V₁ [ml] stężonej wody amoniakalnej, którą należy rozcieńczyć do wartości V₂. W tak sporządzonym roztworze oznacza się na drodze analitycznej dokładną wartość X_{NH2}.

2) Dla założonej wartości kwasowość roztworu Z oblicza się X_{SO} a następnie masę SO_2 w gramach, którą należy rozpuścić w objętości V_2 wody amoniakalnej:

 $G_{so_2} = X_{so_2} n_{H_2} M_{so_2} = \frac{V_2 (1 - W_{NH_3}) 64}{18} X_{so_2} (2.11)$

3) W otrzymanych w ten sposób roztworach oznacza się pH, a następnie odczytuje się z wykresu rys.1 rzeczywistą wartość liczby Z.

Wykres pH = $\varphi(Z)$ sporządzono na podstawie wyników analizy roztworów siarczynów amonowych [13]. Bezwzględny błąd odczytu wynosi tu ok. \pm 0,1, co daje dostateczną dokładność dla tego rodzaju pomiarów. Podstawowe bowiem dane doświadczalne używane w daiszych obliczeniach dotyczą fazy gazowej, której stan oznaczano bardzo dokładnie.

Schemat aparatury służącej do przygotowywania wodnych roztworów siarczynów amonowych przedstawiono na rys.12.

3.3. Oznaczenia analityczne

W przeprowadzonych doświadczeniach na drodze chemicznej oznaczono tylko amoniak w roztworze wodnym oraz dwutlenek siarki w mieszaninie gazowej.

Oznaczenie NH2:

Za pomocą skróconej pipety odważa się próbkę wody amoniakalnej i miareczkuje NH₃ mianowanym kwasem. Otrzymane wyniki w_{NH₂} przeliczono na wartości stosunku molowego amoniaku do wody - X_{NH₂}.

Oznaczenia SO2:

Dokładnie odmierzoną objętość gazu przepuszczano przez płuczkę zawierającą mianowany roztwór jodu. Do analizy użyto zestawu aparaturowego przedstawionego schematycznie na rys.16. Przez płuczkę (1) przeciąga się gaz zasysany za pomocą

przez pruczkę (1) przeciąga się gaz zasysany za pomocą aspiratora (2). Szybkość przepływu gazu reguluje się przez opuszczenie flaszki (3) i za pomocą kranu (4). W płuczce zostaje zaabsorbowany SO₂, natomiast powietrze zbiera się w aspiratorze. Mierząc objętość gazu w aspiratorze, jego ciśnienie (4) i temperaturę (5) oraz zakładając, że jest on całkowicie nasycony parą wodną, oblicza się objętość suchego powietrza, które przeszło przez płuczkę. Następnie odmiareczkowując nadmiar jodu tiosiarczanem, wyznacza się masę oraz objętość zaabsorbowanego SO₂. Z tych danych oblicza się stosunek dwutlenku siarki do powietrza w mieszaninie gazowej:

Dane:

a_{s02} [g] - oznaczona masa S02
V litr - obojętość gazu w aspiratorze,
t °C - temperatura gazu w aspiratorze,
h - ciśnienie gazu w aspiratorze,
- zredukowane ciśnienie barometryczne.

Stad wylicza się.

1)
$$V_{oso_2} = \frac{so_2}{2,93} [N.litr]$$

2) $p_{oH_2O} = ciśnienie pary nasyconej w temp. t.$

3)
$$p_{p} = b_{0} - p_{0H_{2}0} + h_{0H_{2}0}$$

- ciśnienie cząstkowe powietrza w aspiratorze

$$\beta = \frac{T_o}{T} \frac{p_p}{p_o}$$

- współczynnik redukcyjny

5)
$$V_{op} = V \beta$$

- zredukowana objętość powietrza suchego

6)
$$Y_{so_2} = \frac{V_{so_2}}{V_{op}} \left[\frac{N \cdot \text{ litr } SO_2}{N \cdot \text{ litr } \text{ pow}_*} \right]$$

- stosunek objętościowy SO₂ do powietrza (2.12)

3.4. Metoda pomiaru

Pomiaru wartości K_A dokonano metodą dynamiczną. Zasada tej metody polega na prowadzeniu pomiaru podczas przepływu obu stykających się faz w warunkach procesu stacjonarnego. Rozkład stężenia SO₂ w obu fazach jest ustaloną funkcją miejsca (w tym przypadku wysokości kolumny), niezależną od czasu.

Szczególny charakter wielkości mierzonej nie pozwala tu na ocenę dokładności pomiaru na drodze porównawczej, najpewniejszej dla tego typu doświadczeń. Nie mamy bowiem opracowanych wzorcowych procesów "wymiany masy". W doświadczeniach natomiast mierzy się cały szereg wielkości fizycznych i chemicznych, z których dopiero pośrednio na drodze rachunkowej wylicza się wartości K_A. Te ostatnie będą więc obciążone wszystkimi błędami przypadkowymi oraz systematycznymi. Pierwsze z nich związane z odczytem parametrów fizycznych, mogłyby być odpowiednio ocenione w wyniku końcowym. Niestety ten rodzaj błędów nie odgrywa tu większej roli. Znacznie ważniejsze są tu błędy systematyczne, wynikające z obiektywnych trudności związanych z opanowaniem wieloparametrowego, połączonego z reakcją chemiczną procesu wymiany SO₂. Wpływ trudnych do uchwycenia czynników ubocznych, kłopoty w opanowaniu fluktuacji stałych parametrów procesu oraz konieczność korzystania z założeń upraszczających, wszystko to praktycznie czyni niemożliwą ścisłą ocenę błędów.

W tej sytuacji rzetelność wyników zależy tylko od dobrze pomyślanych i dokładnie wykonanych doświadczeń. Starano się więc bardzo dokładnie wyznaczać zarówno przepływy, jak też oznaczać skład gazu i cieczy oraz zachowywać możliwie stałe wartości ustalonych w pomiarze parametrów. Mimo to powtarzając doświadczenie nie zawsze uzyskiwano zgodne wyniki. Opierając się tylko na stwierdzonym rozrzucie punktów doświadczalnych przyjęto, że błąd bezwględny wyliczonych w wyniku końcowym wartości K_A może wahać się w granicach \pm 0,1. Uzyskana więc dokładność nie jest zbytnio wysoka, ale dla tego rodzaju pomiarów wydaje się zupełnie zadowalająca.

3.5. Aparatura

Schemat zastosowanej aparatury przedstawiono na rys.17. Idea tego zestawu jest zaczerpnięta z pracy prof. S.Bretsznajdera i współpracowników, poszczególne jednak części autor projektował wg własnego konceptu [41]. Aparatura ta składa się z dwóch zasadniczych części:

Część pierwsza obejmuje komplet aparatów służących do sporządzenia mieszaniny gazów. Są to: przepływomierze (1), (2), kolumna nawilżająca (3), zbiornik regulujący (4), pompa obiegowa (5), podgrzewacz wody (6), łapacz kropel (7), psychrometr (8), mieszalnik (9) i przegrzewacz gazów (10).

Część druga obejmuje właściwy aparat absorpcyjny i urządzenia pomocnicze: kolumnę absorpcyjną (11), zbiorniki (12) i (13), główny zbiornik cieczy absorpcyjnej (14) i przepływomierz absorbenta (15). Ponadto do zestawu należą jeszcze termometry (16) i manometry (17). Viżnym elementem aparatury była kolumna absorpcyjna zbudowana z rury szklanej bez wypełnienia o następujących wymiarach: średnica - d = = 0,0383 m; wysokość - 1 = 1,37 m; powierzchnia wewnętrzna $F = 16,5 10^{-2} m_{3}^{2}$ obwód 1 = 12,05 . 10^{-2} m; powierzchnia przekroju - s = 11,5 $10^{-4} m_{3}^{2}$ Górną krawędź kolumny odpowiednio zeszlifowano, aby umożliwić równomierny spływ cieczy po jej powierzchni wewnętrznej. Zbiorniki pomocnicze (12) i (13) były umocowane na rurze za pomocą płaszczy gumowych, sporządzonych z dętek rowerowych. To rozwiązanie okazało się bardzo praktyczne. Zbiornik dolny kształtu walcowatego służył do odbierania spływającej cieczy i wprowadzenia gazów do absorbera, zbiornik zaś górny, kształtu kulistego, miał za zadanie doprowadzenie cieczy do kolumny i odprowadzanie gazów. Cała aparatura z wyjątkiem pompy obiegowej była zbudowana

ze szkła.

3.6. Opis pomiaru

Przed przystąpieniem do właściwego pomiaru należało wyznaczyć cząstkową prężność pary wodnej nad danym roztworem. W tym celu korzystano z wykresów rys.6 i 3. Doświadczenia starano się prowadzić tak, aby w procesie miała miejsce tylko wymiana SO₂, co wymagało właściwego nawilgocenia gazu. Zaniedbano jednak wymianę amoniaku, która z powodu bardzo niskich prężności par NH₃, jest tu bez znaczenia (z wyjątkiem pomiarów w temp. wyższych). Również nie uwzględniono wymiany tlenu, który zawsze, chociaż w ilościach śladowych, przechodzi do roztworu utleniając siarczyny.

Pomiar rozpoczynano od sporządzenia odpowiedniej mieszaniny gazów przepływających przez aparaturę. Po ustaleniu natężenia przepływu poszczegóinych składników, strumień gazów wprowadzano od dołu do kolumny po której ścianach spływał cienkim filmem absorbent. *M* ten sposób gaz i ciecz przepływając z przeciwprądzie, stykały się na całej powierzchni wewnętrznej kolumny na której zachodziła wymiana SO₂. Gaz tracił dwutlenek siarki, w który wzbogacał się absorbent. W doświadczeniach zwracano szczególną uwagę na całkowite zwilżenie wewnętrznych ścian kolumny przez ciecz.

Ilości pochłoniętego dwutlenku siarki wyznaczano na podstawie analizy gazu wchodzącego i opuszczającego kolumnę. Zmiany natomiast zawartości SO₂ w cieczy z uwagi na jej wysokie stężenia nie były uchwytne dla analizy chemicznej. Temperatury gazu i cieczy u dołu i u szczytu kolumny różniły się zawsze, niekiedy znacznie między sobą. Temperatura gazu wzrastała w górę kolumny, natomiast temperatura cieczy w dół kolumny. Do obliczeń brano zawsze średnie wartości temperatur. Gazy opuszczające kolumnę odprowadzano do atmosfery.

59

3.7. Obliczenia

W opisanych doświadczeniach otrzymujemy bezpośrednio lub pośrednio szereg wielkości zestawionych poniżej. Parametry mierzone u góry kolumny oznaczano indeksem "]", natomiast u dołu kolumny indeksem "2".

1)	V [*] litr/min	-	natężenie przepływu cieczy,
2)	V* N.litr/min	-	natężenie przepływu powietrza,
3)	YH20	-	stosunek objętościowy pary wodnej do powietrza,
4)	Y _{so2} (1),Y _{so2} (2)	-	stosunek objętościowy SO ₂ do powietrza,
5)	^h 1, ^h 2	-	ciśnienie gazu,
6)	tg1, tg2	-	temperatura gazu,
7)	^t c1 ^{* t} c2	-	temperatura cieczy,
8)	ď		zredukowane ciśnienie barometryczne,
9)	v[min.]		czas pomiaru,
0)	pH	-	roztworu absorpcyjnego,
1)	p [*] ₈₀₂ (1),p [*] ₈₀₂ (2)	-	ciśnienie równowagowe SO ₂ nad cieczą, u szczytu i dołu kolumny (obliczone ze wzoru (1.6)).

Stąd wyliczamy:

1) Natężenie przepływu pary wodnej:

2) Natężenie przepływu dwutlenku siarki:

$$V_{050_2}^*(1) = Y_{50_2}(1) V_{00}^*$$

- w gazach wylotowych

$$v_{oso_2(2)} = Y_{so_2(2)} v_{op}$$

- w gazach wlotowych

3) Masę zaabsorbowanego SO2:

$$G_{so_2} = \frac{V_{op}^*}{\phi_{so_2}} Y_{so_2}(2) - Y_{so_2}(1) \frac{60}{10^3} \left[\frac{\text{kmole } SO_2}{\text{godz.}} \right] (2.13)$$

4) Średnie ciśnienie gazu w kolumnie:

$$p = b_0 + \frac{h_1 + h_2}{2} [mm Hg]$$

5) Średnia temperatura w kolumnie:

$$t_{c(sr)} = \frac{t_{c1} + t_{c2}}{2}; \quad t_{g(sr)} = \frac{t_{g1} + t_{g2}}{2}$$

$$t_{\text{sr}} = \frac{t_{\text{c}(\text{sr})} + t_{\text{g}(\text{sr})}}{2}$$

6) Natężenie przepływu mieszaniny gazowej przed wejściem do kolumny:

$$V_{om(2)}^{*} = V_{op}^{*} + V_{so_{2}(2)}^{*} + V_{oH_{2}^{0}}^{*} [N.litr/min.]$$

7) Ułamki molowe składników mieszaniny:

$$y_{p(2)} = \frac{v_{op}^{*}}{v_{om(2)}^{*}}; y_{so_{2}(2)} = \frac{v_{oso_{2}(2)}^{*}}{v_{om(2)}^{*}}; y_{H_{2}O(2)} = \frac{v_{oH_{2}O}^{*}}{v_{oH_{2}O}^{*}}$$

8) Ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny:

$$p_{p(2)} = p_{k} y_{p(2)}; p_{so_{2}}(2) = p_{k} y_{so_{2}}(2); p_{H_{2}^{0}} = p_{k} y_{H_{2}^{0}}(2)$$

(2.14)

Obliczenia analogiczne do punktów 5, 6 i 7 wykonujemy również dla gazów opuszczających kolumnę.

9) Siłę napędową procesu:

$$\Delta p_{so_2(2)} = p_{so_2(2)} - p_{so_2(2)}^* - u \text{ dolu kolumny}$$

$$\Delta p_{so_2}(1) = p_{so_2}(1) - p_{so_2}^*(1) - u szczytu kolumny$$

10) Średnią siłę napędową:

$$\Delta p_{so_{2}}(sr) = \frac{\Delta p_{so_{2}}(2) - \Delta p_{so_{2}}(1)}{\frac{\Delta p_{so_{2}}(2)}{\ln \frac{\Delta p_{so_{2}}(2)}{\Delta p_{so_{2}}(1)}} [mm Hg] \quad (2.15)$$

11) Współczynnik wymiany dwutlenku siarki:

$$K_{A} = \frac{G_{so_{2}}}{\mathbf{F} \cdot \Delta p_{so_{2}}(sr)} 760 \left[\frac{\text{kmole } SO_{2}}{m^{2} \text{ godz. Aum}} \right] \quad (2.16)$$

12) Liczbę Reynoldsa dla gazu:

$$R_{eg} = \frac{w_g d q_g}{q_g}$$
(2.17)

Przyjmując:
$$\ell_g \approx \ell_p = \ell_{op} \beta$$

$$\gamma_g \simeq \gamma_p = 183,5 \cdot 10^{-3} \left[\frac{kg}{m \text{ sek}} \right]$$

$$d = 0,0383 \text{ m}$$

$$V_{om}^{*}(sr) = \frac{V_{om}^{*}(2) + V_{om}^{*}(1)}{2}$$

otrzymujemy:

$$Reg = 39,2 \quad v^*_{om(sr)}$$
 (2.18)

1

13) Zastępczą liczbę Reynoldsa dla cieczy:

$$\operatorname{Rec} = \frac{4 \Gamma}{\gamma_c}$$
(2.19)

$$\Gamma = \frac{V_c^*}{l_{ob}} \frac{\ell_c}{60} \left[\frac{kg}{m \text{ sek}} \right]$$
(2.20)

$$\Gamma$$
 - gęstość zraszania w kg/m sek.
 η_c - lepkość cieczy (wyznaczona doświadczalnie),
 ϱ_c - gęstość cieczy (wyznaczona doświadczalnie).

3.8. Regeneracja absorbenta

W czasie pomiaru parametry roztworu X i Z wzrastają. W przypadkach, w których chodziło o utrzymanie określonych wartości tych zmiennych, należało absorbenta po każdym pomiarze sprowadzić do stanu początkowego. Uzyskiwano to przez dolewanie do roztworu określonych ilości wody amoniakalnej o tej samej wartości X_{NH}. Wprowadzaną ilość wody

amoniakalnej wyliczano następująco:

1) Masa zaabsorbowanego SU, w czasie

$$n_{so_2} = G_{so_2} \cdot \frac{10^3}{60} \cdot c \left[\text{mole } SO_2 \right]$$

2) Dla Z = const ilość moli amoniaku, którą należy wprowadzić do roztworu, wynosi:

$$n_{\rm NH_3} = \frac{n_{\rm so_2}}{Z}$$

3) Stąd szukana objętość wody amoniakalnej, wynosi:

$$V = \frac{n_{\rm NH_3}}{C_{\rm NH_3}} \left[\rm litr \right]$$

Kwasowość otrzymanego w ten sposób roztworu sprawdzano zawsze przez pomiar pH.

4. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I ICH DYSKUSJA

Podstawą niniejszej dyskusji są wyniki 377 doświadczeń wykonanych dla oznaczenia wartości ogólnego i cząstkowego współczynnika wymiany masy w różnych warunkach procesu absorpcji dwutlenku siarki w wodnych roztworach siarczynów amonowych. Uporządkowano je w sześć serii pomiarowych obejmujących zależność K_A od ustalonych w części teoretycznej zmiennych: T, y_{so2}, X_{NH3}, Reg, Z, Rec oraz zależność k_c od: Rec i T otrzymane zaś wyniki zestawiono w tablicach 6-18.

4.1. Wpływ temperatury

Ponieważ w stosowanym układzie pomiarowym ogrzanie gazów powyżej 80° C nasuwało znaczne trudności, zatem zależność K_A od temperatury przebadano tylko w obszarze 20 = 80° C. Udział pary wodnej w gazach do temp. 50° C odpowiadał stosunkom równowagowym, natomiast w temp. wyższych wynosił tylko 10% objętościowych mieszaniny, co jednak wystarczająco zapobiegało odwodnieniu roztworów. Doświadczenia przeprowadzono z gazami zawierającymi 3 i 5% SO₂ (dodatnie wartości siły napędowej), w obszarze przejściowym Reg = 2000 i burztiwym Reg = 4000 oraz przy stałym przepływie cieczy V = 0,240 litr/min, o ustalonym skład ie: Z = 0,7 i X = = 0,20.

Wyniki podano w tabl.6 oraz zilustrowano graficznie na rys.18. Z tych danych wynika, że wpływ temperatury na ogólny współczynnik wymiany masy dwutl. siarki jest wyraźnie uzależniony od charakteru przepływu gazów. W obszarze przejściowym Reg 2000 wartości K_A w całym przebadanym zakresie temp. są rozrzucone wokół liczby 1,44 /K_A = 1,44/. Natomiast dla przepływu turbulentnego Reg 4100 obserwujemy wyraźny wzrost wartości K_A z temperaturą. Zaznaczona na wykresie zależność liniowa K_A = $\oint(T)$ jest niewątpliwie tylko pierwszym przybliżeniem tej funkcji, która najprawdopodobniej będzie miała postać potęgową [34]. W tym więc przypadku z temp. maleją opory procesu i absorpcja biegnie szybciej. Mimo to wpływ temp. jest tu również niewielki. Współczynnik

65

temperaturowy procesu w przedziale 20 - 30[°]C liczony wg wzoru;

$$\frac{K_{A}(T+10)}{K_{A}(T)}$$
 (3.1)

wynosi dla w stwierdzonych przypadkach ok. 1,05. Świadczy to, że proces absorpcji dwutl. siarki w roztworach siarczynów amonowych biegnie w obszarze dynamicznym tzn., że jego szybkość ograniczają fizyczne zjawiska przenikania materii. Natomiast zaznaczenie się wpływu temp. dopiero dla burzliwego przepływu gazów pozwala wnioskować, że główne opory procesu skupione są w fazie gazowej i dotyczą transportu dwutl. siarki do granicy międzyfazowej.

4.2. Wpływ parametrów: y_{so2}, p i X_{NH3}

Zależność K_A od zawartości dwutl. siarki w gazie przebadano w granicach 0,5 - 14% SO₂ w stanie początkowym. Użyte roztwory charakteryzowały się następującym składem: Z = 0,7 i K_H = 0,155, 0,18, 0,20, 0,227. Doświadczenia przeprowadzono przy ustalonym przepływie obu faz: Reg = 3900, V* = 0,240 litr/min, w temperaturze przeciętnie ck. 25°C. Otrzymane wyniki podano w tabl.7; na wykrcsie ześ rys.19 przedstawiono zależność K_A od stężenia dwutl. siarki w gazie wchodzącym do reaktora.

Z tych danych wynika, że współczynnik transportu K_A jest wyraźnie funkcją malejącą ułamka molowego y_{so2}(2) i praktycznie nie zależy od wartości X_{NH3}. Stąd można wnioskować, że opory fazy ciekłej nie mają znaczenia dla procesu, a przynajmniej nie zależą od stężenia amoniaku w roztworze.

Dla głębszej interpretacji otrzymanych wyników posłużymy się równaniem (1.52). Zauważyliśmy już, że opory fazy ciekłej nie odgrywają tu większej roli tzn. że wartość stosunku H_A/k_c jest względnie niska, w każdym razie jest liczbą znacznie mniejszą od 1/k. Duże znaczenie ma tu współczynnik równowagi H_A, którego wartość w temp. 20°C i dla Z = 0,7 wynosi (tabl.5) tylko:

$$H_{so_2} = 0,00001325 \left[\frac{Atm m^3}{kmol} \right]$$

Biorąc to pod uwagę, możemy faktycznie, bez obawy popełnienia większego błędu, pominąć opór fazy ciekłej w przypadku gdy $Z \leq 0,7$, wówczas otrzymamy:

$$\frac{1}{K_{A}} \simeq \frac{1}{k_{g}} = \frac{p_{isr}}{\alpha_{Ag}} = \varphi(y_{A}, p, Reg)$$
(3.2)

Uwzględniając różny charakter funkcjonalny występujących tu zmiennych (y_A i p dotyczą stanu fazy gazowej, Reg obejmuje zaś czynniki dynamiczne) i przyjmując sumowanie się poszczególnych wpływów, (zasada addytywności), możemy ostatnie równanie rozwinąć następująco:

$$\frac{1}{K_{A}} = \frac{P_{i \neq r}}{\alpha_{y}} + \frac{1}{\alpha_{R}} = R_{1} (p, y_{A}) + R_{2} (Reg)$$

Jest to oczywiście założenie, które wymaga uzasadnienia doświadczalnego, przekształcając jednak dalej ostatnią zależność otrzymamy:

$$\frac{1}{K_{A}} = \frac{p(1 - y_{A\acute{s}r})}{w_{y}} + R_{2} = \frac{p}{w_{y}} - \frac{p y_{A\acute{s}r}}{w_{y}} + R_{2}$$
(3.3)

W tabl.8 zestawiono wartości $1/K_A$, $y_{A\pm}$ i p wyliczone z danych doświadczalnych, przy czym $y_{A\pm}$ oznacza średnią logarytmiczną. Na wykresie rys.20 przedstawiono zależność $1/K_A$ od $y_{A\pm}$, gdyż p = 1,05.

Gdyby $\infty_y = \text{const}$, wtedy $1/K_A$ powinno maleć ze wzrostem stężenia dwutl. siarki w gazie. W rzeczywistości jest jednak przeciwnie, ze wzrostem stężenia SO₂ wzrasta również opór

procesu. Stąd wniosek, że ∞ jest funkcją malejącą y_{Aśr}. Z wykresu widać, że $1/K_A$ jest w przybliżeniu funkcją liniową y_{Aśr} w przedziale 0 - 10%. Zależność tę uzyskamy, jeżeli założymy:

gdzie:

 $\infty = const$

Wtedy:

$$\frac{1}{K_A} = \frac{p}{\alpha} y_{A \pm r} - \frac{p}{\alpha} y_{A \pm r}^2 + R_2 \qquad (3.5)$$

Biorąc następnie pod uwagę, że y $_{A \le r} < 0,10$ tzn. że w ostatnim równaniu człon drugi można opuścić, wtedy uzyskamy przybliżoną zależność liniową:

$$\frac{1}{K_{A}} \simeq \frac{p}{\infty} y_{A \le r} + R_{2}$$
(3.6)

Na wykresie punkty doświadczalne wyznaczają odcinek bardzo rozwartej paraboli, który w przedziale $y_{A\acute{s}r} = 1 - 10\%$ jest prawie dokładnie zbliżony do linii prostej. Nieco większe odchylenia obserwuje się tylko dla $y_{A\acute{s}r} < 1\%$, co nie ma jednak większego znaczenia. Dlatego też pozostaniemy przy równaniu (3.6), które jest zależnością prostą i dostatecznie dobrze opisującą dane doświadczalne.

Korzystając z wykresu rys.20 znajdujemy bezpośrednio:

 $\frac{p}{\infty} = 4,80$ oraz $R_2 = 0,42$

Ponieważ: p = 1,05 stąd $\alpha = 0,219$.

Ostatecznie wzór (3.6) przyjmuje następującą konkretną postać:

$$\frac{1}{K_{A}} = 0,42 + \frac{p}{0,219} y_{Aér}$$
(3.7)

 $Reg = 3900 p \approx 1 Atm$

Znalezione równanie jest zależnością empiryczną o charakterze raczej korelacyjnym, ważną w przebadanym przedziale zmiennej niezależnej. Ponieważ:

$$\alpha R_2 = \frac{1}{\alpha R} = 0.42$$

to stad: $\infty_R = 2,38$ dla Reg 3900.

4.3. Wpływ liczby Reynoldsa gazu

Zależność K_A od przepływu gazów przebadano w granicach wartości 500 - 5000 liczby Reynoldsa i dla stężeń 0,5 - 10,0 SO₂ w stanie początkowym. W warunkach doświadczeń przepływ mieszaniny gazów wynosił 12,8 - 128 Nlitr/min, jego zać szybkość liniowa 0,185 - 1,85 m/sek. Osiągnięcie wyższych wartości liczby Reynoldsa ograniczały własności dimensjonalne aparatury, przy większych bowiem przepływach gazu wzrost ciśnienia względnego przekraczał niekiedy 300 mm Hg, co groziło już uszkodzeniem zestawu. Doświadczenia wykonano z roztworami o różnych wartościach i stałej kwasowości Z = = 0,7, przepływ cieczy wynosił V = 0,240 litr/min, nato-

miast średnia temperatura pomiarów wahała się ok. $t = 20^{\circ}C$. Otrzymane wyniki podano w tabl. 9, 10, 11 i 12. Natomiast

na wykresie rys.21 przedstawiono zależność K od Reg i $y_{so_2(2)}$ dla jednej serii pomiarowej (tabl.9). Dla pozosta-

łych serii (tabl. 10, 11 i 12), które są właściwie reprodukcją wyników zestawionych w tabl. 9 otrzymuje się analogiczne krzywe charakteryzujące się punktem przegięcia dla Reg = 2100. Obserwuje się przy tym pewne, aczkolwiek liczbowo nieznaczne, przesunięcia krzywych, co należy przypisać raczej błędom pomiarowym. Na wykresie można rozróżnić trzy przedziały: dla Reg < 1400 krzywe są liniami prostymi praktycznie nakrywającymi się w granicach 1400 < Reg < 2400 krzywe załamują się dwukrotnie łagodnymi łukami, przebiegając wewnątrz przedziału prawie poziomo, i następnie dla Reg > 24000 krzywe przechodzą znów w proste rozchodzące się wachlarzowato zależnie od stężenia S0, w gazie. Przedział pierwszy odpowiada przepływowi laminarnemu, przedział drugi ma charakter przejściowy, natomiast w przedziale trzecim przepływ jest już zdecydowanie burzliwy. Widzimy więc, że wpływ szybkości przepływu gazu na kinetykę procesu jest różnorodny i dosyć skomplikowany.

Aby otrzymać ogólniejsze związki należy zinterpretować otrzymane wyniki w oparciu o założenia poczynione w poprzednim punkcie. W tym celu wyjdziemy z równania (3.6) z którego wynika, że dla Z = 0,7 oraz ustalonych wartości p i y_{Aśr} ogólny opór procesu jest funkcją tylko liczby Reynoldsa.

$$\frac{1}{K_A} = R_1 (p, y_A) + \frac{1}{\alpha_R}$$

Przekształcając tę zależność otrzymamy:

$$x_{\rm R} = \frac{1}{\frac{1}{K_{\rm A}} - R_{\rm 1}} = \frac{1}{R_{\rm 2}} = \varphi_{\rm k}({\rm Reg})$$
 (3.8)

Znalezione równanie jest punktem wyjścia do dalszej dyskusji. W tym celu należy wyliczyć $R_1 = p y_{A\acute{s}r}/0,219$, a następnie znając K_A można wyznaczyć wartości współczynnika α_R . Opracowane w ten sposób wyniki doświadczeń (tabl. 9, 10, 11, 12) zestawiono w tabl.13, natomiast na rys.22 przedstawiono graficznie zależność (3.8)^x.

Z otrzymanego wykresu widać, że między zmiennymi \mathcal{X}_{R} 1 Reg zachodzi zależność raczej korelacyjna niż funkcyjna. Każdej bowiem wartości badanej zmiennej niezależnej Reg przyporządkowany jest zawsze pewien zbiór wartości zmiennej zależnej \mathcal{X}_{R} , przy czym rozkład ten zmienia się w określony sposób wraz ze zmianą wartości Reg. Stwierdzona tu korelacja jest jednak wysoka, zbiory wartości \mathcal{X}_{R} są mocno zagęszczone, (rozrzut punktów na wykresie nie jest za duży), co znacznie ułatwia określenie badanej zależności.

Otrzymane wyniki najlepiej opisuje krzywa trzeciego stopnia (na wykresie linia przerywana), której punkt przegięcia

^x Punkt zaznaczony na wykresie podwójnym kołeczkiem odpowiada danym z poprzedniej serii pomiarów: ce_R = 2,38 dla Reg = 3900.
odpowiada wartości Reg = 2300. Łatwo zauważyć, że krzywa ta w całym przedziale zmiennej niezależnej jest bardzo zbliżona do linii prostej. Ze względów więc praktycznych celowe jest przyjęcie liniowej regresji (na wykresie linia ciągła) między tymi wielkościami:

$$\infty_{R} = a \operatorname{Reg} + b \qquad (3.9)$$

gdzie:

 $\alpha_{\rm p}$ - jest wartością średnią, Reg = 500 - 5000

Korelacja (3.9) jest jak to widać bezpośrednio z wykresu dostatecznie dokładna i dla praktycznych obliczeń wystarczająca. Co więcej, stwierdzona zależność świadczy, że poczynione w poprzednim paragrafie założenia odnośnie rozkładu funkcji:

$$\frac{1}{K_{A}} = \varphi(p, y_{Asr}, Reg)$$

nie są pozbawione racji, a w każdym razie są celowe. Równanie (3.9) podobnie jak równanie (3.7) jest zależnością empiryczną, ważną w danym układzie. Z relacji tych wynika ważny wniosek, że opór rozważanego procesu absorpcji jest funkcją addytywną swoich argumentów. Gdyby bowiem ta prawidłowość okazała się słuszna w ogólnym przypadku, wówczas byłby to ważny punkt wyjścia w badaniach kinetyki procesów wymiany masy.

Na podstawie otrzymanych danych łatwo już określić konkretną postać równania (3.9), z wykresu bowiem bezpośrednio znajdujemy:x)

 $a = 0,49 \ 10^{-3}, b = 0,47$

stad:

$$\infty_{\rm R} = 0,49 \ 10^{-3} \ {\rm Reg} + 0,47$$
 (3.10)

x) Scisłe określenie regresji: $x_{R} = a \operatorname{Reg} + b$ podano w uzupełnieniu - punkt 7. Wprowadzając następnie tę zależność do wzoru (3.6) otrzymujemy pełne równanie dla oporu procesu w warunkach Z = 0.7:

$$\frac{1}{K_A} = \frac{p}{0,219} y_{A \pm r} + \frac{1}{0,49 \ 10^{-3} \ \text{Reg} + 0,47}$$
(3.11)

Relacja ta nie obejmuje oporu fazy ciekłej, który będzie mieć znaczenie dopiero przy wyższych wartościach liczby Z.

Z wykresu rys.22 widać, że rozrzut punktów wokół prostej w znacznej większości przypadków leży w przedziale \pm 0,2 bezwzględnej wartości $\infty_{\rm R}$. Bezpośrednim rachunkiem łatwo wtedy wyznaczyć rozrzut wartości K_A wyliczonych z równania (3.11), otrzymamy:

a) Gdy: Reg = 5000, $y_{s0_2(2)} = 0,01$ wtedy $K_{Ai} = K_A \pm 0,18$ $y_{s0_2(2)} = 0,10$ " $K_{Ai} = K_A \pm 0,06$ b) Gdy: Reg = 1000, $y_{s0_2(2)} = 0,01$ " $K_{Ai} = K_A \pm 0,19$ $y_{s0_2(2)} = 0,10$ " $K_{Ai} = K_A \pm 0,19$

Można więc-przyjąć, że dokładność otrzymanej korelacji mieści się w granicach $x = \pm 0,2$ bezwzględnej wartości K_A .

4.4. Wpływ kwasowości roztworu

Do doświadczeń użyto roztworów o stałym względnym stężeniu amoniaku: X_{NH3} = 0,20, natomiast o różnej wartości liczby Z. Wartości parametru Z wyznaczono pehametrycznie licząc średnią ze stanu roztworu przed i po doświadczeniu. Pomiary przeprowadzono'w warunkach: Reg = 4100, y_{so2} =

$$= 1 - 5\%$$
, $t_{c_{n}} = 20^{\circ}C$ i $V_{c_{n}}^{*} = 0,240$ litr/min.

Wyniki zestawiono w tabl. 14, natomiast na wykresie rys.23 przedstawiono zależność K_A od $Z_{\acute{sr}}$ dla różnych początkowych stężeń dwutl. siarki w gazie. Z otrzymanych danych wynika, że współczynnik K_A maleje w miarę wzrostu kwasowości roztworu. Cechą charakterystyczną ej zależności jest bardzo szybki spadek wartości K_A, obserowany zwłaszcza dla wyższych stężeń SO₂ oraz wspólny punkt krzywych o współrzędnych: Z = 0,96, K_A = 0,18. Stąd wynikaże stan fazy ciekłej ma zasadnicze znaczenie dla kinetyki badanego procesu, czyli innymi słowy, szybkość absorpcji zależy od odległości od stanu równowagi w warunkach granicznych dla których Z = 1. To znaczy, że dla roztworów o składzie Z > 0,7 należy uwzględnie również opór fazy ciekłej, wów-

$$\frac{1}{K_A} = R_g (p, y_A, Reg) + \frac{H_A}{k_c}$$
 (3.12)

gdzie:

R_g - opór fazy gazowej.

Zgodnie z równaniem (1.8) opór fazy ciekłej można wyrazić następująco:

$$R_{c} = \frac{H_{A}}{k_{c}} = \frac{k_{A}}{k_{c} C_{NH_{3}}} Z^{B} = a Z^{B}$$
(3.13)

gdzie: a = const, gdy T, C_{NH} Rec = const i nie zależy od parametrów fazy gazowej. Korzystając zaś z równania (3.11) można dla otrzymanych danych wyliczyć wartości oporu fazy gazowej a następnie ze związku (3.12) wyznaczyć R. Wyniki tych obliczeń podano w tabl.15 i przedstawiono na wykresie w układzie lg R_ i lg Z - rys.24.

Według przewidywań teoretycznych wartości R nie powinny zależeć od stężenia SO₂ w fazie gazowej, a tymczasem jak to widać bezpośrednio z wykresu, punkty dla y_{so (2)}=1%

odbiegają wyraźnie od pozostałych danych. Rozbieżności te należy jednak tłumaczyć częściowo błędami pomiarowymi (oznaczenie wartości Z_Ś) a przede wszystkim przyjętą korelacją (3.11). Dokładność tęgo uogólnienia, jak to wynika z rozrzutu punktów na wykresie rys.22 może, szczególnie dla niższych wartości Z leżeć poniżej dającej się stwierdzić zmienności funkcji (3.13). Wydaje się, że to usprawiedliwia występujące różnice w wartościach R wyliczonych dla danych Z w przymadku gazów o różnych stężeniach. Dotyczy to zwłaszcza niże szych stężeń gazów, co tłumaczy się niższą wartością ułamka $1/K_{\rm A}$.

Zaniedbując więc dane odnoszące się do niskich stężeń SO₂ w gazie, pozostałe punkty wyznaczają dosyć dobrze prostą, dla której znajdujemy następujące równanie:

 $lg R_{0} = lg 9,0 + 22,0 lg Z$

Stad:

$$R_{2} = 9,0 Z^{22}$$
 (3.44)

Wyniki doświadczeń potwierdziły więc potęgową postać funkcji (3.13), co świadczy o słuszności i celowości przyjętych w niniejszej pracy założeń.

W ten sposób określiliśmy wszystkie wielkości występujące w równaniu (3.12) i ostatecznie otrzymujemy na opór całkowity procesu następującą empiryczną zależność:

$$\frac{1}{K_A} = \frac{p}{0,219} y_{ASr} + \frac{1}{0,49 \ 10^{-3} \ \text{Reg} + 0,47} + 9,0 \ z^{22} \ (3.15)$$

 $X_{\rm NH_3}$, T, Rec = const

Parametry $x_{\rm NH_3}$ i T nie mają tu praktycznie żadnego znaczenia. Współczynnik a = 9,0 obejmuje wartości k, a więc może zależeć jeszcze od czynników dynamicznych fazy ciekłej, tzn. od liczby Rec.

4.5. Wpływ zastępczej liczby Reynoldsa cieczy

Zastępcza liczba Reynoldsa (2.19) zależy od parametrów dynamicznych roztworu i jako moduł bezwymiarowy służy do oceny charakteru ruchu warstwy cieczy spływającej po powierzchni fazy stałej.

W używanej aparaturze przy zraszaniu poniżej $\Gamma = 0,02$ kg/m sek zachodziła obawa niecałkowitej zwilżalności ścian rury, natomiast przekraczanie wartości $\Gamma = 0,90$ kg/m sek powodowało zalewanie kolumny. Dlatego też pomiary wykonano w tych granicach zraszania, w temp. 20 i 70 C. Do doświadczeń użyto roztworów o składzie: Z = 0,7, M = 0,20, 0,21.

Lepkość cieczy maleje szybko z temperaturą, zatem zastępcza liczba Reynoldsa, która jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika η_c , rośnie ze wzrostem temperatury według funkcji w przybliżeniu wykładniczej. Dlatego też przy stosowanym zraszaniu wartości Rec zmieniały się w temp. ok.20°C w granicach 20 - 110, natomiast w temp. ok. 70°C w przedziale 64 - 250.

Otrzymane wyniki podano w tabl. 16 i zilustrowano wykreślnie na rys.25. Z danych tych wynika, że zależność K_A od Rec nie ma praktycznie znaczenia. Wprawdzie dla gazów bardzo rozcieńczonych i wyższych temperatur można zauważyć pewne tendencje wzrostowe wartości K. w miarę zwiększania się Rec, ale zależności te są zbyt niewyraźne, aby mogły być interpretowane ilościowo. Przyjmiemy więc bez obawy popełnienia większego błędu, stałość badanej funkcji:

 $K_{A} = \phi(\text{Rec}) = \text{const}$ (3.16)

 $t = 18 - 70^{\circ}C$

W ten sposób stwierdzamy, że ogólny współczynnik wymiany masy jest w temperaturach średnich praktycznie niezależny od parametrów dynamicznych absorbenta. Zgodnie więc z poprzednimi już wynikami, opory w fazie ciekłej są stosunkowo bardzo niskie i cząstkowy współczynnik przenikania masy k jest wielkością stałą. Stąd wynika, że współczynnik a w równaniu (3.13) praktycznie me zależy od przepływu cieczy, a również i od temperatury. Wspomniany natomiast wpływ Rec w temp. ok. 70[°]C może wskazywać, że ze wzrostem temperatury albo maleje nieznacznie opór fazy gazowej (zgodnie z wynikami pierwszej serii pomiarów), albo rośnie nieznacznie opór fazy ciekłej, albo zachodzą oba te zjawiska równocześnie. Wyjaśnienie tego problemu wymaga wyznaczenia zależności temperaturowej któregoś z cząstkowych współczynników k lub k wymiany masy.

4.6. Czastkowy współczynnik wymiany masy k

W niniejszej pracy wyznaczono współczynnik przenikania masy po stronie cieczy stosując metodę absorpcji SO, z czystej fazy gazowej na znanej powierzchni międzyfazowej. Pomiary wykonano na kolumnie używanej w poprzednich doświadczeniach. Początkowo usiłowano do tego celu zastosować bardzo wygodny sposób, opracowany przez prof. S.Bretsznajdera i współpracowników, polegający na absorpcji gazu na powierzchni walcowej słupka cieczy wypływającej z kapilary o znanej średnicy [42]. Okazało się jednak, że w tym przypadku stosunek wielkości powierzchni zetknięcia do szybkości przepływu jest niedostateczny (absorbent jest roztworem stężonym), a więc przyrosty stężenia SO, w roztworze wywołane absorpcją leżały w granicach błędów analizy chemicznej. W użytej natomiast kolumnie wspomniany stosunek jest raczej dobry. jednak z powodu jej wysokości uzyskiwano znaczny stopień konwersji absorbenta. Duże zmiany stężenia roztworu w tych doświadczeniach są raczej niepożądane, chociaż wzrasta wtedy dokładność oznaczeń analitycznych.

W przeprowadzonych doświadczeniach mierzono bezpośrednio następujące parametry:

1. V* litr c min - natężenie przepływu cieczy

4.
$$t_{c}(\pm r)$$
 - $\pm rednia \ temperatura \ cieczy \ w \ kolumnie$
5. $\rho_{c} \begin{bmatrix} kg \\ litr \end{bmatrix}$ - gęstość cieczy (oznaczona piknometrem)
6. $\eta_{c} \begin{bmatrix} kg \\ m \ sek \end{bmatrix}$ - lepkość (wyznaczona metodą Höpplera)

Z tych danych wyliczano następnie wielkości wynikowe:

3. Z₁, Z₂, Z_{śr} - odpowiednie kwasowości roztworu
4. Masa zaabsorbowanego SO₂

$$G_{so_2} = (C_{so_2}(2) - C_{so_2}(1)) v_c^* \frac{60}{1000} \left[\frac{kmole}{godz} \right]$$
 (3.17)

5. Srednia siła napędowa procesu

$$\Delta C_{1} = C_{so_{2}}^{*} - C_{so_{2}}(1)$$

$$\Delta C_{2} = C_{so_{2}}^{*} - C_{so_{2}}(2)$$

$$C_{sr} = \frac{\Delta C_{1} - \Delta C_{2}}{\ln \frac{\Delta C_{1}}{\Delta C_{2}}} \left[\frac{\text{kmole}}{\text{m}^{3}}\right] \qquad (3.18)$$

gdzie: $C_{so_2}^*$ - stężenie SO₂ dla Z = 1

6. Średni cząstkowy współczynnik wymiany masy po stronie cieczy:

7. Sredni współczynnik równowagi fazowej

$$H_{\text{sr}} = \frac{\frac{p_{\text{so}_2}^*}{C_{\text{so}_2}(\text{sr})} \left[\frac{\underline{m^3 \text{ Atm}}}{\underline{kmol}}\right]$$
(3.20)

gdzie: $p_{so_2}^*$ [Atm] - ciśnienie równowagowe SO₂ wyliczone ze wzoru (1.6).

8. Sredni cząstkowy opór procesu w fazie ciekłej:

$$R_{c} = \frac{H_{sr}}{k_{c}(sr)} \begin{bmatrix} \frac{m^{2} \text{ godz. Atm}}{kmol} \end{bmatrix}$$
(3.21)

9. Grubość warstewki laminarnej cieczy:

$$s = 0,9085 \quad \vartheta_z R_{ec} \frac{1}{3} [m] \qquad (3.22)$$

gdzie:

$$\vartheta_{z} = \left(\frac{\eta_{c}^{2}}{\eta_{c}^{2} - g}\right)^{\frac{1}{3}}$$
 - wymiar poprzeczny
 $g\left[\frac{m}{\operatorname{sek}^{2}}\right]$ - przyśpieszenie ziemskie

10. Szybkość liniowa spływu cieczy

$$W_{c} = \frac{V_{c}}{I_{ob} = 560} \left[\frac{m}{sek}\right] \qquad (3.23)$$

gdzie: 1_{ob} [m] - długość obwodu zraszanego

11. Czas zetknięcia cieczy z gazem

$$T = \frac{1}{W_{c}} [sek]$$
(3.24)

gdzie: l_w[m] - wysokość kolumny.

Do doświadczeń użyto roztworów o stałym składzie: X = 0,20 i Z = 0,7. Natężenie przepływu dwutl. siarki przez kolumnę wynosiło 5 - 6 Nlitr/min. Dokonano dwóch serii pomiarów:

- a) Wyznaczono wartości k dla różnych przepływów cieczy w średniej temperaturze: $t_1 = 28,5^{\circ}C$ i $t_2 = 73,0^{\circ}C$.
- b) Wyznaczono wartości k w różnych temperaturach w przedziale 20 90°C przy stałym przepływie cieczy.

Otrzymane wyniki zestawiono w tablicach 17 i 18 oraz zilustrowano na wykresach rys.26, 27 i 28.

Celem tych doświadczeń było bezpośrednie wyznaczenie, w określonych warunkach, liczbowych wartości cząstkowego współczynnika wymiany masy oraz cząstkowego oporu, po stronie cieczy. Poza tym chodziło tu również o wyciągnięcie wniosków odnośnie wpływu natężenia przepływu absorbenta oraz temperatury na szukane wielkości wynikowe. Warunki doświadczeń nie były jednak najlepsze, co prowadziło do uzyskiwania wysokich stopni przereagowania absorbenta. Wynikiem tego jest zsumowanie się wpływu badanej zmiennej oraz zmian kwasowości roztworu. Chociaż więc obserwowane średnie przyrosty nie są duże w porównaniu z zmianami Rec lub T, to jedank fakt ten utrudnia znacznie interpetacje wyników. W tej sytuacji do opisu danych eksperymentalnych użyto nowej zmiennej, a mianowicie czasu zetknięcia t obu faz w reaktorze. Zmiany Z, są proporcjonalne do wartości t. Znalezione wartości k i R są ważne dla roztworów o określonych stężeniach C i C_{NH} podanych w tablicach. ^{SO}2³ Wyniki te mają znaczenie raczej informacyjne i nie będą in-

terpretowane matematycznie, ponieważ wszelkie osiągnięte na tej drodze uogólnienia byłyby zbyt ryzykowne.

Cząstkowy współczynnik k w temperaturach niskich wykazuje znaczną zależność od liczby Reynoldsa oraz czasu zetknięcia faz (rys.26 i 27), natomiast w temperaturach wyższych funkcja ta wyraźnie się stabilizuje. Świadczy to, że z temperaturą charakter wielkości k ulega pewnym bliżej nie-określonym zmianom. Z drugiej strony wartości liczbowe k zdradzają tendencje malejące ze wzrostem temperatury (rys.28). Ponieważ zaś szybkość dyfuzji zawsze wzrasta z temp. zatem obniżanie się wartości k można by tłumaczyć wzrostem oporów, zachodzących w roztworze, zjawisk chemicznych (cofanie sie reakcji hydrolizy). Gdyby tak istotnie było, to temp. przesuwałaby szybkość przemian w roztworze w kierunku obszaru kinetycznego. Nie jest to jednak pewne, uzyskane bowiem dane nie tłumaczą jednoznacznie wpływu zjawisk chemicznych na szybkość procesu. Wynika to przede wszystkim z nieznacznej zależności k od temperatury i liczby Reynoldsa, co w istotny sposób utrudnia uchwycenie właściwego związku między tymi wielkościami. Dla kinetyki procesu nie ma to jednak większego znaczenia, ponieważ współczynnik k jest w granicach przebadanych parametrów (tabl.17) praktycznie stały i wynosi:

$$k_{c} = f(T, Rec, k_{ch}) = 0,055 \left[\frac{m}{godz}\right]$$
 (3.25)
T = 27 - 92°C, Rec = 44 - 264

Zależność więc cząstkowego oporu R od temp. i kwasowości roztworu związana jest tylko z czynnikami równowagowymi, tzn. z wartościami stałej równowagi fazowej H_A (tabl. 18). Istotne znaczenie ma tu temperatura; w przedziale 20 - 92°C opór fazy ciekłej ($Z_{\pm r} = 0,76$) wzrasta od 0,001 do 0,028 m² godz. Atm/kmol. Widzimy więc, że w porównaniu z całkowitym oporem są to wartości zupełnie nieznaczne, co całkowicie uzasadnia odrzucenie R dla Z = 0,7 i t 30° C wprowadzone jako założenie w punkcie 4.2 niniejszej pracy. Uwzględniając następnie nieznaczną zależność całkowitego oporu procesu od temperatury (punkt 4.1) stwierdzamy, że sząstkowy opór R po stronie gazu maleje z temperaturą. Otrzymane dane pozwalają wyliczyć wartości współczynnika:

$$a_{\rm c} = \frac{k_{\rm A}}{k_{\rm c} C_{\rm NH_3}}$$

występującego w równaniu (3.13). Uzyskane w ten spcsób liczby wynoszą ok. 0,03 dla t = 30° C (tabl. 18). Wartość ta różni się zasadniczo od współczynnika a = 9 występującego w równaniu (3.14). Liczby te trudno jednak ze sobą porównywać, skoro uwzględni się, że a związane jest z empirycznym wzorem (1.8), zaś wartość a jest wynikiem przyjętej korelacji (3.11). Mimo to opór R określony na tych dwóch niezależnych drogach jest funkcją potęgową zmiennej Z, przy czym wartości jego w obu przypadkach zbliżają się do zera, gdy Z daży do liczby 0.5.

5. ZESTAWIENIE WYNIKÓW

1. W niniejszej pracy przyjęto terminem "proces wymiany masy" ujmować przemiany o charakterze transportowym, których szybkość zależy od czynników dyfuzyjnych, dynamicznych i chemicznych układu.

2. Rozwinięto polową koncepcję traktowania zjawisk wymiany masy i na tej drodze uzasadniono, że procesy te w ogólnym przypadku dadzą się opisać jednym równaniem różniczkowym, obowiazujacym dla każdego składnika i każdej fazy układu:

$$\frac{\partial \mathbf{C}_{\mathbf{i}}}{\partial \tau} + \operatorname{div} \sum_{\mathbf{j=1}}^{\mathbf{n}} \mathbf{N}_{\mathbf{ij}} + \mathbf{r}_{\mathbf{i}} = \mathbf{0}$$

Z relacji tej, nazwanej "podstawowym równaniem wymiany masy" wyprowadzono znane równania różniczkowe dyfuzji.

3. Wykazano, że równanie kinetyczne procesów wymiany masy sprowadza się w ogólnym przypadku do liniowej funkcji siły napędowej:

$$G_A = K_A F \Delta p_{sr}$$

Zależność ta jest podstawą obliczeń, dotyczących szybkości procesu a w szczególności projektowania reaktorów.

4. Uzasadniono, że ogólny współczynnik wymiany masy K_A jest wielkością zmienną, zależną od czynników określających proces. Na drodze teoretycznej ustalono argumenty tej funkcji i wykazano, że jest to zależność empiryczna. W przypadku absorpcji dwutlenku siarki w roztworach siarczynów amonowych otrzymano:

$$K_{so_2} = \Phi_{so_2}$$
 (Reg, Rec, p, y_{so_2} , X_{NH_3} , Z, T)

5. W oparciu o idee S.Bretsznajdera opracowano metodykę doświadczeń i pomiarów laboratoryjnych umożliwiających wyznaczenie wartości ogólnego K i cząstkowego k współczyn-

nika wymiany masy w różnych warunkach rozważanego procesu.

- 6. W części doświadczalnej niniejszej pracy wyznaczono:
 - a) zależność K od parametrów: T, y_{so2}(2), X_{NH3}, Reg, Z i Rec,
 - b) zależność k od zmiennych: T i Rec.

7. W wyniku interpretacji, danych doświadczalnych ustalono, że:

a) opór całkowity omawianego procesu określa następujące empiryczne równanie:

$$\frac{1}{K_{so_2}} = \frac{p}{0,219} y_{so_2}(sr) + \frac{1}{0,49 \ 10^{-3} \ \text{Reg} + 0,47} + 9 \ z^{22}$$

ważne dla:

p

= 1 Atm

 $y_{so_2}(2) = 0,5 - 10\%$ Reg = 500 - 5000 Z = 0,5 - 1,0

Dokładność otrzymanych stąd wartości K mieści so $_2$ się w granicach $x = \pm 0,2$. Zależność ta ma znaczenie zasadnicze, ponieważ umożliwia stosowanie równania kinetycznego w dowolnych warunkach procesu.

- b) Argmunety: T, X_{NH} , Rec nie mają (w przebadanych granicach: t = 15 90°C, X_{NH} = 0,16 0,23, Rec = 18 - 247) praktycznego znaczenia dla procesu.
- c) Cząstkowy współczynnik wymiany masy po stronie cieczy jest praktycznie (w zakresie przebadanych parametrów) wielkością stałą:

$$k_c = 0,055 \left[\frac{m}{godz.} \right]$$

 $t = 27 - 92^{\circ}C$ Rec = 44 - 264

8. Niezależność K od parametrów: ^XNH i Rec uzasadnia następujące uwagi ważne dla praktyki:

- a) własności równowagowe określają stężenie roztworów, uwzględniając więc ich zdolność absorpcyjną można przyjąć, że X_{NH} ≤ 0,20 [15].
- b) Gęstość zraszania jest wyznaczona tylko przez dostateczne zwilżenie wypełnienia.

9. Wzrost całkowitego oporu wraz ze stężeniem S0₂ w gazie wskazuje, że warunki kinetyczne omawianego procesu są szczególnie korzystne w przypadku gazów rozcieńczonych ^yso₂(2) ≤ 25. Znaczenie praktyczne niniejszej pracy dotyczy w głównej mierze skonkretyzowania równania kinetycznego procesu abosrpcji dwutl. siarki w wodnych roztworach siarczynów amonowych. Otrzymane półempiryczne związki (1.51) i (3.15) zawierają wszystkie wielkości dostępne bezpośrednio pomiarom i nadają się do obliczeń szybkości omawianego procesu w dowolnych warunkach. Wymienione równania wraz z zależnościami rownowagowymi: (1.4), (1.5) i (1.6) dają podstawy technologii otrzymywania dwutl. siarki z gazów przemysłowych metodą amoniakalną i umożliwiają podjęcie odpowiednich prac projektowych.

Niezależnie od tych uwag wydaje się, że osiągnięte wyniki mają jednak znaczenie bardziej ogólne.

Problemy szybkości reakcji biegnących w układzie dwufazowym "ciecz == gaz", obejmują bardzo szeroki wachlarz zagadnień i tworzą naukę na ogół jeszcze słabo ugruntowaną zarówno w teorii jak też w praktyce. Aktualne w tej dziedzinie teorie oscylując miedzy stanowiskiem kinetycznym a fenomenologicznym, sprowadzają zazwyczaj zagadnienie do dyfuzji i sugerują, że wszystko albo prawie wszystko można i należy tu wyliczyć [18, 19]. Skutkiem tego ich strona formalna jest nadmiernie rozbudowana, co objawia się mnóstwem wzorów, w których często występują wielkości nie dające się wyznaczyć (np. parametry warstw granicznych). Otrzymane na tej drodze wyniki mają znaczenie niestety tylko dla prostych przypadków. tzn. gdy w procesie zachowane jest indywiduum chemiczne, a warunki jego są mocno wyidealizowane (niskie stężenie składnika wymienianego, niezależność stałej przejścia fazowego od stężenia, liniowa zależność $p_{\Lambda}^* = \varphi(X_{\Lambda})$ itp.). Natomiast dla procesów złożonych i warunków rzeczywistych metody te zupełnie zawodzą albo prowadzą do grubych przybliżeń. W zasadzie procesów tych nie da się opisać tylko za pomocą praw dyfuzji i ewentualnie konwekcji, a mocno lansowane analogie do wymiany ciepła mają znaczenie raczej ograniczone, dotyczą bowiem więcej formy niż treści istotnej [41].

W pracy tej starano się podejść do zagadnienia nieco z innej strony. Wprawdzie przyjęte równanie kinetyczne (1.51) posiada formę klasyczną, to jednak nadano mu szersze znaczenie. Uzasadniono mianowicie, że w tej postaci może ono być stosowane do każdego procesu transportowego, w którym składnik aktywny ulega przemianom dowolnym, byle tylko nie równoczesnym. W równaniu tym wszystkie wielkości są realne i dostępne (z wyjątkiem K_A) bezpośrednim pomiarom, ogólny zaś współczynnik wymiany jest wielkością zmienną, zależną od argumentów rzeczywistych, dających się określić na drodze teoretycznej. Według tej koncepcji zagadnienie ścisłego ujęcia szybkości procesu wymiany masy sprowadza się do określenia funkcji empirycznej współczynnika K. Zadanie to jakkolwiek niełatwe, jest jednak możliwe do wykonania w każdym przypadku, a otrzymane stąd związki wprawdzie nie wszystko tłumaczą, niemniej umożliwiają wyznaczenie szybkości procesu w dowolnych warunkach. De pogląd ten nie jest odosobniony, wskazują na to prace S.Bretsznajdera oraz innych autorów [42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 8].

Ustalone w niniejszych rozważaniach zależności teoretyczne oraz opracowany sposób interpretacji wyników doświadczeń są próbą utworzenia zrębów praktycznej metody traktowania kinetyki procesów przebiegających w układach wielcfazowych. Iskazana metoda podkreśla znaczenie doświadczenia w tych badaniach. W świetle osiągniętych wyników wydaje się, że usiłowanie wyliczenia wartości współczynnika wymiany K,

w przypadku ogólnym jest mało realne. Nie może to dziwić, gdy się zważy, że również dla reakcji chemicznych w środowiskach jednorodnych nie potrafimy w ogólnym przypadku z przesłanek teoretycznych wyznaczyć stałej szybkości. Wydaje się więc, że w dzisiejszym stanie wiedzy o kinetyce procesów obok kalkulacji teoretycznych, musi się również przeprowadzać pomiary. Mynika to z bardzo złożonego charakteru szukanych zależności. Konieczność eksperymentu nie jest więc ujemną stroną metody pod warunkiem gdy wiemy co i jak mierzyć, a otrzymane wyniki umiemy celowo zainterpretować. Stwierdzona w tej pracy prawidłowość, że opór całkowity procesu jest funkcją addytywną swoich argumentów, może znacznie ułatwić końcowe opracowanie wyników. Zasadę tę należałoby jednak sprawdzić na przykładzie innych analogicznych procesów.

Na szczególną uwagę zasługuje stwierdzony wpływ czynników statycznych na szybkość procesu. Zasadniczo między kinetyką a termodynamiką nie ma ścisłych powiązań, jednakże uzasadnia się, że w układach zbliżonych do stanu równowagi szybkość reakcji jest proporcjonalna do jej powinowactwa chemicznego [49]. Ponieważ z uwagi na to, że absorpcja polega właśnie na ciągłym przesuwaniu równowagi układu aż do stanu granicznego, tj. do całkowitego wysycenia absorbenta (w danym przypadku do Z = 1), wydaje się, że tego rodzaju procesy nadają się szczególnie dobrze do prześledzenia wspomnianej zależności, wymaga to jednak oddzielnego omówienia.

Podstawową wytyczną niniejszego opracowania było zachowanie stanowiska fenomenologicznego bez pominięcia chemicznego aspektu omawianych procesów. Doceniając znaczenie towarzyszących absorpcji zjawisk fizycznych starano się nie zatracać w opisie jej istotnego charakteru, którego podstawą jest zazwyczaj przemiana substancji. Zwykła bowiem absorpcja, bez udziału reakcji chemicznej nie ma większego znaczenia w procesach technologicznych.

7. UZUPEŁNIENIE

7.1. Statystyczne obliczenie regresji liniowej: x =a Reg+b

W punkcie (4.3) niniejszej pracy została ujawiona zależność korelacyjna między wielkościami: $x_{\rm R}$ i Reg. Na podstawie tylko studium wykresu rys.22 wyprowadzono metodą, którą można nazwać "geometryczną", następujący przybliżony związek:

$$\infty_{\rm R} = 0,49 \ 10^{-3} \ {\rm Reg} + 0,47$$
 (4.1)

W tym miejscu przeanalizujemy dokładnie tę zależność: w oparciu o rachunek statystyczny, metodą podaną przez L.M.Batunera i M.J.Pozina [50].

W tym celu sporządzamy tablicę korelacyjną określającą rozkład liczbowy wartości zmiennych X i Y, tabl.19. Kładziemy:

$$X = \text{Reg 10}^{-3}, \quad Y = \alpha_R$$

po czym w pierwszym wierszu od góry rozpisujemy skale wartości X przyjmując przedział $\Delta X = 0,2$, natomiast w pierwszej kolumnie od lewej robimy to samo ze skalą wartości Y. Następnie korzystając z wykresu rys.22 dokonujemy rozkładu częstości uzyskanych wartości X i Y według przyjętej skali. W otrzymanej w ten sposób macierzy, każda liczba a. podaje częstość zajścia zdarzenia (na ogólną liczbę doswiadczeń) określonego liczbami Y_i (w przedziale i) i X. (w przedziale j). Inaczej można powiedzieć, że liczby każdego wiersza podają rozkład wartości Y (z danego przedziału) wg wartości X, zaś każda kolumna wyraża, przeciwnie, rozkład X względem Y.

W kolumnie n_y podano sumy liczb każdego wiersza, natomiast w wierszu n_x - sumy liczb każdej kolumny. Sumy liczb kolumny n_y i wiersza n_x są sobie równe i wynoszą: $\sum n_y = \sum n_x = 142$. Następnie w szeregach Y i X_j zestawiono średnie wartości Y_i i X_j z odpowiednich zakresów.

7 celu uproszczenia dalszych obliczeń wprowadzimy podstawienie:

$$v = \frac{X - X_0}{\Delta_1} = \frac{X - 2.3}{2}$$
(4.2)
$$u = \frac{Y - Y_0}{\Delta_2} = \frac{Y - 1.9}{2}$$
(4.3)

gdzie:

Y, X, - dowolne wartości z szeregów Y, i X, v, u - wartości umowne, Δ_1, Δ_2 - liczby proporcjonalne do zakresów wartości ΔX , ΔY w tablicy korelacyjnej.

Wtedy otrzymujemy następujące ciągi liczb: v, $n_x v, n_x v^2$ oraz u, n u, n u², które wpisujemy do dalszych wierszy i kolumn tablicy. W kolumnie t notujemy sumy iloczynów poszczególnych liczb każdego wiersza i odpowiedniej wartości zmiennej v. Analogicznie obliczamy wyrazy wiersza s, gdzie wpisujemy sumy iloczynów liczb każdej kolumny przez odpowiednie liczby u. Następnie wyznaczamy iloczyny tu i sv, zaś równość sum: $\sum tu = \sum xv = 27,12$ świadczy o poprawności dokonanych obliczeń.

- W dalszym ciągu znajdujemy:
 - a) średnie wartości \overline{v} i \overline{u} (średnie ważone):

$$\overline{v} = \frac{\sum n_x v}{\sum n_x} = \frac{7.2}{142} = 0,0507$$
 (4.4)

$$\overline{u} = \frac{\sum n_y u}{\sum n_y} = \frac{-17.30}{142} = -0,1219 \quad (4.5)$$

b) odchylenia standardowe:

$$\tilde{\sigma}_{v} = \sqrt{\frac{\sum n_{x}v^{2}}{\sum n_{x}}} - \bar{v}^{2} = \sqrt{\frac{57.18}{142}} - (0,0507)^{2} = 0,633$$
 (4.6)

$$\tilde{\sigma}_{u} = \sqrt{\frac{\sum n_{y} u^{2}}{\sum n_{y}} - \bar{u}^{2}} = \sqrt{\frac{17.57}{142} - (-0,1219)^{2}} = 0,330 \quad (4.7)$$

c) współczynnik korelacji:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{x}\mathbf{y}} = \mathbf{r}_{\mathbf{v}\mathbf{u}} = \frac{\frac{1}{n}\sum \mathbf{s}\mathbf{v} - \overline{\mathbf{v}}\ \overline{\mathbf{u}}}{\sigma_{\mathbf{v}}\ \sigma_{\mathbf{u}}} = \frac{\frac{1}{n}\sum \mathbf{t}\mathbf{u} - \overline{\mathbf{v}}\ \overline{\mathbf{u}}}{\sigma_{\mathbf{v}}\ \sigma_{\mathbf{u}}}$$
(4.8)

$$\mathbf{r}_{xy} = \frac{\frac{1}{142} 27,12 - (-0,1219) 0,0507}{0,633 0,33} = 0,944$$

d) średnie wartości zmiennych Reg i $\overline{\alpha}_{R}$:

$$\overline{x_{eg}} = \overline{x} \ 10^3 = (\overline{v} \ \Delta_1 + X_0) 10^3 = (0,0507.2 + 2,3) 10^3 = 2,4014 \ 10^3 (4.9a)$$

$$\overline{x}_R = \overline{Y} = \overline{u} \ \Delta_2 + Y_0 = -0,1219 \ . \ 2 + 1,9 = 1,6562 (4.9b)$$

e) współczynnik kątowy linii regresji α względem Reg:

$$a = \mathbf{r}_{\mathbf{x}\mathbf{y}} \frac{\mathbf{\tilde{o}}_{\mathbf{y}}}{\mathbf{\tilde{o}}_{\mathbf{x}}} = 0,944 \frac{2 \cdot 0.33}{2 \cdot 0.633} 10^{-3} = 0,492 \cdot 10^{-3}$$
(4.10)

W zastosowanej metodzie równanie liniowej regresji ∞ R względem Reg wyraża się wzorem:

$$\alpha_{\rm R} - \overline{\alpha}_{\rm R} = a \left({\rm Reg} - {\rm Reg} \right)$$
 (4.11)

stad otrzymujemy:

 $\infty_{\rm R} = 0,492 \cdot 10^{-3} {\rm Reg} + 0,4682$ (4.12)

Równanie to określa najbardziej prawdopodobną wartosć $\infty_{\rm R}$ odpowiadającą danej wartości Reg. Średni kwadratowy błąd otrzymanego stąd $\infty_{\rm R}$ wynosi:

$$S_y = \delta_y \sqrt{1 - r^2} = 2 \cdot 0,33 \sqrt{1 - 0,944^2} = 0,316 \delta_y = 0,209$$

tzn. że:

$$\left| \alpha_{\rm R} - \overline{\alpha}_{\rm Rob} \right| < 0,21$$
 z prawdopodobieństwem 0,68

lub

 $\left| \alpha_{\rm R} - \overline{\alpha}_{\rm Rob} \right| < 0,42$ z prawdopodobieństem 0,95

gdzie $\infty_{\rm R}$ jest wartością prawdziwą, zaś $\infty_{\rm Rob}$ wartością wyliczoną. Stąd wynika, że dokładność otrzymanego $\infty_{\rm R}$ leży z 70% praw-

dopodobieństwem w granicach $x = \pm 0,2$. Natomiast stosunkowo wysoka wartość współczynnika korelacji $r_{xy} = 0,944$ wskazuje na bardzo wysoki stopień liniowej zależności ∞_R i Reg, tzn. że między zbiorami wartości ∞_R i Reg zachodzi zwią
- zek bliski liniowej jednoznacznej odpowiedniości.

Otrzymane w ten sposób równanie regresji (4.12) zgadza się z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku ze wzorem (4.1). Zgodność ta świadczy, że w wielu, nawet skomplikowanych przypadkach, proste metody rachunkowe prowadzą również do pozytywnych wyników.

LITERATURA

- [1] M.Katz, R.J.Cole Ind. Eng. Chem. 42.11.2258 (1950).
- [2] R.A.King Ind. Eng. Chem. 42.11.2241. (1950).
- [3] St.Bretsznajder Przem. Chem. 32.8.276. (1952).
- [4] S.R.Craxford, A.Poll, W.J.S. Walter J. of the Inst. of the Fiuel, 25.141.13. (1952).
- 5 H.F.Johnstone Ind. Eng. Chem. 27.587 (1935).
- [6] H.F.Johnstone, D.B.Keyes Ind. Eng. Chem. 27.659 (1935).
- [7] H.F.Johnstone, H.J.Read, H.C.Blankmeyer Ind. Eng. Chem. 30.1.101 (1938).
- [8] A.P.Andrianow, B.A.Czertkow Chim. Prom. 7.394 (1954).
- [9] P.S.Michajlenko Elektriczeskije Stancji 24.7.20. (1953).
- [10] W.D.Burgess Chem. in Canada, 8,6.11 (1956) Ref. Zurnał 7.23708 (1956).
- [11] T.Kennaway Chem. Age, 81.2067.317 (1959).
- [12] J.Szarawara Przem. Chem. 40.2.98 (1961).
- [13] J.Szarawara Chemia Stosowana, 1.51 (1961.
- [14] J.Szarawara Chemia Stosowana 3.395 (1961).
- [15] J.Szarawara Chemia Stosowana 4.551 (1961).
- [16] J.M.Smith Kinetyka procesów chemii stosowanej, Warszawa (1960).

- [17] L.H.Cragg, R.P.Graham Podstawy nowoczesnej chemii ogólnej, Warszawa (1958).
- [18] J.Ciborowski Inżynieria chemiczna, T.3. Warszawa (1953).
- [19] T.Hobler Chemia i technika, T.5. Warszawa (1950).
- [20] T.Hobler Chemia Stosowana 1.2.91 (1957).
- [21] T.Hobler, A.Burghardt Chemia Stosowana 1.3 (1959).
- [22] G.G.Brown Procesy jednostkowe, Warszawa (1960).
- [23] W.L. Me Cabe, J.S.Smith Unit Operations of Chemical Engineering. New York, London (1956).
- [24] W.M.Ramm Procesy absorpcyjne w przemyśle chemicznym Warszawa (1954).
- [25] R.Byron Bird Adwances in Chemical Engineering, New York (1956).
- [26] E.Karasiewicz Zarys teorii wektorów i tensorów, łódź (1958).
- [27] W.Rubinowicz Wektory i tensory, Warszawa (1950).
- [28] A.Margenau, G.M.Murphy Matematyka w fizyce i chemii, Warszawa (1956).
- 29 J.Werle Termodynamika fenomenologiczna, Warszawa (1957).
- [30] K.Gumiński Elementy chemii teoretycznej Cz.3. Łódź (1960).
- [31] S.R. de Groot Tiermodinamika nieobratimych procesów, Moskwa (1936).
- 32 W.Tomasi Termodynamika chemiczna, T.3. Warszawa (1956).
- [33] St.Bretsznajder Zagadnienia projektowania procesów przemysłu chemicznego, Warszawa (1956).
- [34] R.E.Johnstone, M.W.Thring Instalacje doświadczalne, modele i metody powiększania skali, Warszawa (1960).
- [35] T.Hobler Ruch ciepła i wymienniki ciepła, Warszawa (1953).
- 36 S.Drobot Zastosowania matematyki, 1.4.233. (1954).
- [37] S.Pawlikowski, A.Chomiakow Przem. Chem. 38.9.575 (1959).

- [38] T.Kuratow Pomiary przepływów cieczy, par i gazów, Katowice (1958).
- [39] St.Ochęduszko Teoria maszyn cieplnych, Cz.1, Warszawa (1953).
- [40] S.Pawlikowski, J.Szarawara, Z.Synoradzki Zeszyty Politechniki Śląskiej, 35. Ch.z.5. (1961).
- [41] A.A.Mjedwjedjew, P.G.Romankow Żurnał Prikładnoj Chimii, 5.1021. (1959).
- [42] St.Bretsznajder, A.Wojtkowska, W.Bacia, W.Kawecki -Przem. Chem. 35.1.35 (1956).
- [43] St.Bretsznajder, W.Kawecki, A.Włodarski Przem. Chem. 35.515 (1956).
- [44] St.Bretsznajder, W.Bacia, W.Kawecki Przem. Chem. 35.83 (1956).
- [45] St.Bretsznajder Przem. Chem. 34.115 (1955).
- [46] R.Koch Przem. Chem. 35.11.607 (1956).
- [47] B.A.Czertkow, G.E.Aristow, D.L.Puklina Chem. Prom. 1.19. (1956).
- [48] B.A.Czertkow Chim. Prom. 5.43 (1959).
- [49] W.Tomassi Termodynamika Chemiczna, T.1. Warszawa (1954).
- [50] L.M.Batuner, M.J.Pozin Metody matematyczne w technice chemicznej, Warszawa (1956).

Tablica 1

WAŻNIEJSZE OZNACZENIA

- a współczynnik
- a. masa składnika w gramach
- a_p aktywność ciśnieniowa
- A współczynnik
- Atm atmosfera fizyczna = 760 mm Hg
- b ciśnienie barometryczne

B	- współczynnik
Ci	- stężenie molowe składnika
d	- średnica
DAB	- dyfuzyjność składnika A w mieszaninie A i B
D _{ij}	- dyfuzyjność składnika i w mieszaninie wielo- składnikowej
exp	- symbol funkcji wykładniczej
F	- powierzchnia
E	- przyśpieszenie
G.	- szybkość procesu wymiany masy w kmol/godz
h, Ah	- ciśnienie manometryczne
HA	- staka równowagi fazowej
k	- stała równowaci fazowej
kch	- stała szybkości reakcji chemicznej
k, k	- częstkowe współczynniki wymiany masy
KA	- ogólny współczynnik wymiany masy
K	- stała równowagi.
ln	- znak logarytmu naturalnego
lim	- znak granicy
Mi	- ciężar molowy
ni	- liczba moli
N:	- gęstość strumienia materii
p	- ciśnienie całkowite
Pi	- ciśnienie cząstkowe
p [*] ₁	- ciśnienie równowagowe
Δp	- siła napędowa
r	- szybkość reakcji chemicznej
r	- wektor miejsca
Rg	- opór fazy gazowej
Rc	- op ór fazy ciekłej

Re	- liczba Reynoldsa
S	- powierzchnia
Sc	- liczba Schmidta
Sh	- liczba Sherwooda
s	- grubość spływającej warstwy cieczy
t	- temperatura w skali Celsjusza
T	- temperatura w skali Kelwina
∆t	- różnica temperatur
U	- potencjał dyfuzyjny
x _i , y _i	- ułamek molowy składnika
X, Yi	- stosunek molowy składnika
w	- stężenie wagowe
W	- prędkość
V	- objętość
Vi	- natężenie przepływu w N litr/min
z	- droga dyfuzji
Z	- kwasowość roztworu
æ	- współczynnik
× A	- współczynnik przenikania masy
β	- współczynnik redukcji objętości
8,	- współczynnik przewodzenia masy
μ _A	- potencjał chemiczny składnika
f, φ, Φ	- symbole zależności funkcjonalnej
Φ	- objętość molowa
Г	- gęstość zraszania
πA	- moduł napędowy dyfuzji
ę	- gęstość
vz	- wymiar liniowy
T	- czas
πi	- kompleks bezwymiarowy

ï

ξ	-	stężenie	względne	
7	-	lepkość		
∇	-	operator	nabla	

 ∇^2 - operator Laplacea

Indeksy

i,	j		składnik układu	z	-	powierzchnia międzyfazowa
А,	В	-	składnik układu	u	-	przepływ uwarstwiony
c		-	faza ciekła	b	-	przepływ burzliwy
g		-	faza gazowa	d	-	dyfuzja
0			stan podstawowy	k	-	konwekcja
p		-	powietrze	m	-	mieszanina
r		-	roztwór	*	-	stan równowagi,przepływ

Tablica 2

WYMIARY STOSOWANYCH WIELKOSCI

1.	Aktywność	[a]
2.	Aktywność ciśnieniowa	[a _p] = [p]
3.	Czas	[7]
4.	Ciśnienie	p = [Atm] = mm] = mL · T
5.	Ciężar molowy	
6.	Ciepło	$\begin{bmatrix} Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} mL^2 \tau^{-2} \end{bmatrix}$
7.	Ciepło reakcji	$\begin{bmatrix} Q_{\mathbf{r}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q & \mathbf{n}^{-1} \end{bmatrix}$
8.	Ciepło właściwe	$\begin{bmatrix} \mathbf{c} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{m}^{-1} & \mathbf{T}^{-1} & \mathbf{Q} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{L}^2 & \mathbf{\tau}^{-2} & \mathbf{T}^{-1} \end{bmatrix}$
9.	Długość	[L]
0.	Dyfuzyjność	$\begin{bmatrix} D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L^2 \tau^{-1} \end{bmatrix}$

11.	Dyfuzyjność cieplna	$\begin{bmatrix} a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L^2 \tau^{-1} \end{bmatrix}$
12.	Energia, praca	$\begin{bmatrix} \mathbf{E} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{m}\mathbf{L}^2 & \boldsymbol{\tau}^{-2} \end{bmatrix}$
13.	Antalpia	$\begin{bmatrix} \mathbf{H} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Q} \ \mathbf{T}^{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{m} \mathbf{L}^2 \ \mathbf{v}^{-1} \mathbf{T}^{-1} \end{bmatrix}$
14.	Gęstość	$\left[\varrho \right] = \left[m L^{-3} \right]$
15.	Gęstość zraszania	$\left[\Gamma \right] = \left[m L^{-1} v^{-1} \right]$
16.	Gęstość strumienia masy	$\left[\mathbf{N}\right] = \left[\mathbf{n}\mathbf{L}^{-2} \boldsymbol{\tau}^{-1}\right]$
17.	Lepkość dynamiczna	$\begin{bmatrix} p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m \ L^{-1} \ v \end{bmatrix}$
18.	Lepkość kinematyczna	$\begin{bmatrix} \mathbf{V} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{L}^2 \ \mathbf{v}^{-1} \end{bmatrix}$
19.	Masa w jedn. masy	[m]
20.	Masa w molach	
21.	Natężenie przepływu	
22.	Objętość molowa	$\begin{bmatrix} \Phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n^{-1} & L^2 \end{bmatrix}$
23.	Powierzchnia	$\begin{bmatrix} \mathbf{F} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{L}^2 \end{bmatrix}$
24.	Prędkość	$\begin{bmatrix} w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L & \tau^{-1} \end{bmatrix}$
25.	Przyspieszenie	$\begin{bmatrix} g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L \tau^{-2} \end{bmatrix}$
26.	Przewodnictwo cieplne	$\begin{bmatrix} \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q \ L^{-1} \tau^{-1} T^{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} mL \tau^{-5} T^{-1} \end{bmatrix}$
27.	Srednica	
28.	Siła	$\begin{bmatrix} \mathbf{F} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{mL} \ \mathbf{r}^{-2} \end{bmatrix}$
29.	Szybkość masowa	$\begin{bmatrix} g_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} mL^{-2} \tau^{-1} \end{bmatrix}$
30.	Szybkość reakcji:	
	a) jednorodnej	$\begin{bmatrix} \mathbf{r} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n \mathbf{L}^{-3} \boldsymbol{\tau}^{-1} \end{bmatrix}$
	b) niejednorodnej	$\begin{bmatrix} \mathbf{r} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{n} \mathbf{L}^{-2} \boldsymbol{\tau}^{-1} \end{bmatrix}$
31.	Stała równowagi fazowej odniesiona do stężenia molowego	$\left[H\right] = \left[pL^3 n^{-1}\right]$
32.	Stała równowagi fazowej odniesiona do aktywności	$\begin{bmatrix} k_A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_A \end{bmatrix}$
33.	Stała szybkości reakcji	
	jeanorodnej: I-go rzedu	$\begin{bmatrix} k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-1} \end{bmatrix}$
	II-go rzędu	$\left\lfloor \mathbf{k} \right\rfloor = \left\lfloor \mathbf{n}^{-1} \mathbf{L}^{2} \mathbf{\tau}^{-1} \right\rfloor$

34. Stała szybkości reakcji niejednorodnej:

I-go rzędu

- II-go rzędu
- 35. Stężenie molowe
- 36. Stosunek molowy
- 37. Temperatura
- 38. Współczynnik przenikania masy
- 39. Współczynnik przewodnictwa masy
- 40. Współczynnik ogólny wymiany masy
- 41. Współczynnik cząstkowy

wymiany masy

 $\begin{bmatrix} k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L \tau^{-1} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n^{-1}L^{4} \tau^{-1} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} nL^{-3} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} nL^{-3} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} mL^{2} \tau^{-2} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n L^{-2} \tau^{-1} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} nL^{-1} \tau^{-1} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} nL^{-2} \tau^{-1} p^{-1} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} nL^{-2} \tau^{-1} p^{-1} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} nL^{-2} \tau^{-1} p^{-1} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} nL^{-2} \tau^{-1} p^{-1} \end{bmatrix}$

Stałe wymiarowe:

- 1. Stała gazowa: R=1,987 [cal mol⁻¹ St⁻¹] ='0,082 [l Atm mol⁻¹ st⁻¹] = 8,31 [J mol⁻¹ st⁻¹]
- 2. Współczynnik przeliczeniowy g = 9,81 [kg kG⁻¹ m sek⁻¹] w równ. Newtona:

3. Mechaniczny równoważnik ciepła: $A = 427 \left[\text{kGm kcal}^{-1} \right] = 0,239 \left[\text{J cal}^{-1} \right]$

Tablica 3

JEDNOSTKI S	STEZEI	T
-------------	--------	---

Lp.	Symbol	Definicja	Wymiar	Nazwa
1	x _A , y _A	$\frac{n_A}{\sum n_A}$	mole A mol. roztw.	ułamek molowy
2	$W_A = \overline{X}_A$	G _A <u>D</u> G _i	g A 1g roztw.	udział masowy
3	C _A	<u> </u>	mole A 1 Litr roztw	stężenie molowe
4	\overline{c}_{A}	G _A V _r	g A 1 litr roztw	stężenie masowe
5	X _A , Y _A	n _A nrozp.	mol A 1 mol rozp.	stosunek molowy
6	$\overline{\mathbf{X}}_{\mathbf{A}}, \overline{\mathbf{Y}}_{\mathbf{A}}$	G _A Grozp.	g A 1g rozp.	stosunek masowy
7	m _A	$\frac{n_{\Lambda}}{G_{rozp.}}$ 1000	mole A 1000g rozp.	molarność
8	р _Д	py_{A} $p = \sum_{i=1}^{n} p_{i}$	ata mm Hg <u>kG kG</u> cm ² m ²	ciśnienie cząstkowe
9	V _A	Vy_{A} $V = \sum_{i=1}^{n} V_{i}$	cm ³ m ³ litry	Objętość cząstkowa

Symbole x_A , X_A odnoszą się do roztworów ciekłych Symbole y_A , Y_A odnoszą się do roztworów gazowych WAŻNIEJSZE ZWIĄZKI MIĘDZY JEDNOSTKAMI STĘŻEŃ WIELOSKŁADNIKOWYCH ROZTWORÓW

a) Roztwory wodne

1.
$$x_{A} = \frac{n_{A}}{\sum n_{i} + n_{H_{2}}0} = \frac{\frac{M_{A}}{M_{A}}}{\sum \frac{W_{i}}{M_{i}} + \frac{W_{H_{2}}0}{M_{H_{2}}0}} = \frac{X_{A}}{\sum X_{i} + 1}$$

2.
$$X_{A} = \frac{n_{A}}{n_{H_{2}0}} = \frac{W_{A}}{W_{H_{2}0}} \cdot \frac{M_{H_{2}0}}{M_{A}} = \frac{X_{A}}{X_{H_{2}0}} = \frac{X_{A}}{1 - \Sigma x_{i}}$$

3.
$$\overline{X}_{A} = \frac{n_{A} M_{A}}{n_{H_2} 0 M_{H_2} 0} = \frac{W_{A}}{W_{H_2} 0}$$

4.
$$m_{A} = \frac{W_{A}}{W_{H_{2}}0} \cdot \frac{1000}{M_{A}} = \frac{M_{A}}{M_{H_{2}}0} \cdot 1000$$

5.
$$C_{A} = \frac{W_{A}}{M_{A}} \varrho 1000 = \frac{X_{A} \varrho 1000}{\Sigma X_{i} M_{i} + M_{H_{2}} 0} = \frac{X_{A} \varrho 1000}{\Sigma X_{i} M_{i} + X_{H_{2}} 0}$$

$$C_{A} = \frac{\underline{m}_{A} \varrho}{\sum \frac{X_{i}}{\underline{M}_{H_{2}} 0} M_{i} + 1} = \frac{\underline{m}_{A} \varrho}{\sum \underline{m}_{i} M_{i} + 1000}$$

b) Roztwory gazowe

1.
$$y_A = \frac{n_A}{\sum n_i} = \frac{V_A}{\sum v_i} = \frac{p_A}{\sum p_i} = \frac{Y_A}{1 + \sum Y_i}$$

2.
$$Y_A = \frac{n_A}{n_O} = \frac{y_A}{y_O} = \frac{p_A}{p_O} = \frac{v_A}{v_O}$$

3.
$$\overline{Y} = \frac{y_A M_A}{y_O M_O} = \frac{p_A M_A}{p_O M_O}$$

4.
$$C_{A} = \frac{X_{A} Q 1000}{\sum X_{i} M_{i}} = \frac{W_{A} Q 1000}{M_{A}} = \frac{X_{A} Q 1000}{\sum X_{i} M_{i} + M_{o}}$$

$$\left[\frac{g}{cm^3}\right]$$
 - gęstość roztworu

- A składnik czynny
- i każdy składnik układu
- H₂0, 0 składnik podstawowy, (rozpuszczalnik)

Tablica 5

 $\varphi \neq \varphi(\mathbf{T}) = \mathbf{1} \quad \mathbf{C}_{\mathbf{MH}_{\mathbf{T}}} \neq \varphi(\mathbf{T})$

Zależność: $H_{BO_2} = \varphi(\tau, \tau, \chi_{MH_5})$

X_{NH₂} = 0,20

1					EIN	80	2		SHM -		
	ပိ	2	0 00	0	5 °C		30 °C	2	73 °C		90 °C
	C _{NH3}	kso2 mm Hg	Atm m ² kmol l04	k ^{so} 2 mm Hg	Atm m ³ kmoł 104	kso2 mm Hg	A tm m ³ kmol 104	kso2 mm Hg	Atm m kmol 104	kso2 mm Hg	104
	8,70	6,0	0,00222	7,8	0,00298	11,0	0,00408	0*26	0,0359	200,0	0,0742
	8,45		0.0204		0 0273		0,0375		0,0331		0,682
	8,20		0, 1325		0,176		0.243		2.14		4,42
	8,00		0,630		0, 906		1,242		0,11		22,7
	7,80		2.9		3, 79		5,21		46.0		94.7
	7,60		10,50		13,95		19, 20		170,0		350.0

Tablica 6

Zależność: X_A = 4(7) X_{IH3} 0.20

100	
- 0	
	-
	•
-	-
-	
1.000	
_	
-	
-	
1.64	
24	
100	
0	
- 24	
22	
-	
-	
0	
-	100

1																							
Ref	2000	2120	2230		2070	1990	1970	2070	2053	2023	2035	1983		4300	4275	4150	2013	0102	2020	4230	4260	4040	4000
- <u>1</u> -	C 806 0 676	0 720	0.654		0 650	0 746	0 685	0 550	0 625		0 827	0 752		0 505	0 436	0 472	0 614	0 775	0.700	0 453	0 377	0 368	955 0
KA	1 24 1 48	1 39 1 44	1 53 1 52	L	1 54	25	1 46	1 82	1 60	٩.	1 40 1 21	н 1 1 2 2 2		1 98 1 78	2 06	2 12	1 63	1 29	1 43	2.21	2.50	25.00	2, 31
4 P _B r	24 03 20 02	17 64	16 50 16 20		16 70	14 88	16 06	18 50	15 60		15 7 17 5	15 6 15 8		23 6 29 0	22 4	22 2	10.7	13 0	00	12 75	12 53	10 30	טכ א
⁶ so ₂ 103	5 19 4 88	5 75	5 37		54 0	4 33	010	4 94	5 85 74		4 61	4 60 4 54		10 20 11 30	10 00	10 14	3.80	3 62	3 41	6,18	7,26	6,10	0 , 14
^y so ₂ (1)	0,0107 0,0139	0,0110	0,0090 0,0101	0 0100	0,0078	0,0087	0,0084	0,0073	0,0098	0 0236 Sr 1g	0,0102 0,0133	0,0103	0 0247 Sr 1g.	0,0162 0,0168	0,0157	0,0160	0,0292 \$ 1g	0,0058	0,0078	0,0078 5.15	0,0066 0.0068	0,0054	0,0151 Sr.1g.
^{yso2(2)}	0,0477 0,0459	0 0487 0 0447	0 0426 0 0418	0110	0,0487	0.0388	0 0459	0 0412	0,0492		0.0497 0.0440	0 0419		0,0485 0,0521	0.0487	0.0487	0 0314	0.0308	0 0315	0 0279	0 0299	0 0305	0 020 0
А.	760 763	763	768 766	247	757	754	765	759	758		757 761	758		810 811	314 833	849	760	757	159	828	321 816	819	2.60
t cár	22 5 39 8	40 40 4	52 4 59 8	0 4 4	28 2	26 9	55.0	61 0	68 0 78 6		99 7 74 0	77 4 78 4		23 5 41 9	57 7	74 8	19.7	46 6 76 3	73 0	23,3	20.3	56 B	C'C)
V ^{oH} 2 ⁰	0 81	2 62	4 30 6 66	76	0,95	0,78	4.60	7.50	10 90		00	00		ч <i>ю</i> го	001	10 0	0, 75	2 68	0	1,4	4 °,4	10,0	7607
đo	51.2	21.0	21.0	9 04	49.00	48	46.94	43 0	32.0		45 4	4 5 0 0 0 0 0		104 4	0 0 00	93.1	49.7	45 2	45.01	105,9	106,3	91,0	0.620
 Nr. pom.	302	300	306	214	111	500	317	318	320	1	323	322		330	25	340	339	308	329	334	335	337	
 Lp.	101	04	no	2	- 00 (ο C	21	12	14 74	1	122	18		20	12	53	24	52	27	28	60 M	200	J

Tablics 7

1

Zależność: $\mathbf{X}_{\mathbf{x}} = \psi(\mathbf{y}_{\text{SO}_2}, \mathbf{x}_{\text{NH}_3})$ Z = 0,7 $\mathbf{v}_{\mathbf{0}}^{\mathbf{x}} = 0,240$

38 99 64	3970	3970	3940	3940	3915	3880	3900	3860	3840	3780	3970	3960	3980	3960	3920	3910	3960	3860	3920	3860
M.	2,095	2, 09	2,06	2,14	1,94	1,745	1, 25	1,365	1, 29	1,215	2, 26	1, 93	2, 23	1,80	2,12	2,00	2,05	1,68	1,69	1,525
ΔPár	2, 155	4.53	7,62	8,02	17,40	26, 75	45,00	54,10	65,00	80,10	2, 21	2,34	4,32	6,01	8,13	16,90	19.45	25.75	29,70	40,60
G ₈₀₂ ° 10 ³	0,98	2,06	3.40	3,72	7 34	10,13	12, 15	16,00	18,18	21,15	1 09	0,98	2,09	2, 36	3.7.	7,35	8,20	9,41	10,90	13.43
yso2(1)	0,00138	0,0028	0,0046	0,0048	0,0113	0,0187	0, 0379	0,0444	0,0551	0,0690	0,00130	0,001594	0,00254	0,00413	0,00-88	0,01075	0,01185	0,01823	0,0221	0, 0308
Yso ₂ (2)	6,00,0	0,0102	0, 0168	0 0182	0,0374	0.0546	0,0800	0 0995	0 1170	0 1405	0,0052	0 0051	0 0100	0 01255	0 0183	0 0370	0,0407	0,0517	0,0603	0, 0777
Q,	806	803	804	800	803	802	803	797	798	800	805	800	803	807	804	801	796	803	797	805
t ár	20.5	21.0	21,8	19.4	23, 2	20,4	21,9	21,0	22.7	23.6	19.7	16,0	19,9	17,8	18,1	17,9	22 6	-20, 8	22,4	20,6
x _{NH3}	0, 155	r	s	2	£	E	E	E	E	£	0,18	E	2	5	E	=	E	£	E	£
do *	99.5	0 66	98.0	98,0	96.0	94.0	92.0	0 06	88.0	85.0	• 66	5 66	+ 66	0 66	98,0	96.0	96 5	0 6	93.9	92.0
Nr Pom.	219	220	221	228	222	223	224	225	226	227	133	190	134	191	192	193	136	194	137	195
-dī	٦,	2.	°.	4.	5.	9	ŀ	œ"	6	10.	11	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18	19.	20.

Voil																					
c.d. Tab	20 X	3860	3840.	3780	3830	3980	3970	3960	3980	3940	4020	3920	3920	4110	3900	3920	3870	3880	3875	3840	3800
	KA	•34	165	058	23	31	90	06	96	19	25	57	73	.82	.71	42	.71	52	45	136	058
					∩	0	~	~~~~	r:	0	~		P-1	-	H 				4		
	á Pár	54,20	68,60	81, 50	2, 37	2, 29	2,65	4,10	4,33	8, 05	8,40	11,95	18,4	18,75	29.4	39.7	38,6	54.6	53.0	71,0	83 6
	6802° 10 ³	15, 80	17 33	18,70	1,15	1, 15	1.2	1, 83	1,84	3,82	4,10	5,10	6,92	7,38	10,92	12,2	14.3	18,0	16,7	17,5	19.2
	yso ₂ (1)	0 0442	0,0596	0, 0736	0 0015	0,00137	0 00171	0,00270	0,00308	0,005	06,00,0	0,0077	0, 0134	0,01285	0,0212	0,0324	0,0283	0,0438	0 0434	0,0639	0,0774
	Уво ₂ (2)	0,0988	0,1184	0, 1370	0,00563	0,00547	0,00612	0 00030	0,00969	0 01B7	0 019 0	0,026	0,038	0.03810	0,0596	0, 0753	0,078	0,105	0 100	0,1224	0,142
	Q,	800	800	801	776	807	787	778	788	781	810	799	781	814	794	786	799	785	787	789	789
	t śr	21,9	20.8	20,9	20,2	22,0	19.3	20,1	19,1	20.5	21.0	19,7	22.5	22.3	20.6	25,0	24.5	23,1	24 8	22,8	24,1
	X,nH ₃	0,18	æ	ų	0,20	t	E	E	æ	z	E	æ	z	2	E	4	E	g	E	E	t
	ν [#]	0 06	88,0	85,0	96,0	99,8	5 66	0 66	0 66	98,0	6.66	0' 16	96,0	100 0	94.0	92,0	92.0	0 06	0.06	88,0	85 .0
	Nr pom.	196	197	198	158	123	158	159	159	160	124	167	161	125	162	163	163	164	164	165	166
	•đŢ	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.

- ADTTON	ы	021	170	120	20	00	00	390	380	360	180	300	
	Re	35	39	40	39	30	39	38	3	38	2	36	
	κÅ	2,04	2,12	2, 23	2,08	1, 85	1, 85	1,76	1,615	375 I	1,35	1,07	
	JPár	2,265	4,51	4,26	7,92	16,95	17 35	26, 60	38,80	52,40	00 11	84,80	
	Gso2° 10 ³	1,0	2,08	2,03	3,58	6,85	6,98	10,20	13,60	15,65	22,60	19, 70	
	Yso ₂ (1)	0 00T 65	0,00277	0 00250	0 00 94	0 01122	ETTO O	0,0188	0 0295	0, 0, 29	0,0632	0,0754	
	y so ₂ (2)	0 00506	0,01023	0 00967	0 0177	0 0357	0,036.0	0 0548	0,0768	760.0	0 1395	0,1-2	
	ρ	805	805	819	804	805	810	801	796	795	798	807	
	t śr	20.5	23,9	21,6	24.2	22,8	22, 8	26,8	27,0	27.6	28.3	24,6	
	x _{NH3}	0,227	E	t	E	E	E	£	z	E	E	E	
	ν [*] v	99 5	0 66	100.4	98,0	96,0	95.4	0 +6	92,0	0'06	85.0	85, 0 ,	
	Nr. Pom.	274	2-8	144	249	275	152	251	252	253	255	276	
	Lp.	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	.64	50.	51.	1

Tablica 8

$$\frac{1}{Reg} = 3900, Z$$

 $= \varphi(y_{so_2} \text{ sr, } p)$ Z = 0,7

Lp.	Nr	K,	1	p	y an			
	pom.	A	K,	Atm	502			
			A		sr. ig.			
1	219	2,10	0,477	1,060	0,0028			
2	220	2,09	0,478	1,055	0,0057			
3	221	2,06	0,485	1,055	0,0094			
4	228	2,14	0,468	1,050	0,0101			
5	222	1,94	0,515	1,055	0,0218			
6	223	1,75	0,573	1,050	0,0336			
7	224	1,25	0,800	1,055	0,0565			
8	225	1,37	0,832	1,050	0,0684			
9	226	1,29	0,775	1,050	0,0825			
10	227	1,22	0,822	1,050	0,1000			
11	133	2,26	0,443	1,060	0,00282			
12	190	1,93	0,518	1,050	0,0030			
13	134	2,23	0,448	1,055	0,00545			
14	191	1,80	0,556	1,060	0,0076			
15	192	2,12	0,472	1,055	0,0102			
16	193	2,00	0,500	1,050	0,0213			
17	136	2,05	0,487	1,045	0,0241			
18	194	1,68	0,596	1,055	0,0322			
19	137	1,69	0,592	1,050	0,0380			
20	195	1,53	0,654	1,060	0,0508			
21	196	1,34	0,746	1,050	0,0678			
22	197	1,17	0,355	1,050	0,0855			
23	198	1,06	0,943	1,050	0,1020			
24	158	2,23	0,448	1,020	0,0031			
25	123	2,31	0,433	1,060	0,00297			
26	158	2,06	0,485	1,035	0,0035			
27	159	2,06	0,485	1,020	0,0053			
29	159	1,96	0,510	1,040	0,0053			
30	124	2,25	0,444	1,065	0,0105			
31	167	1,97	0,508	1,050	0,0150			
32	161	1,73	0,578	1,025	0,0235			
33	125	1,82	0,550	1,070	0,0233			

.....
o.d. tablicy 8

Lp.	Nr pom.	ĸ _A	_1_ K _A	Atm P	y _{so2} śr. lg.
34	162	1,71	0,585	1,040	0,0370
35	163	1,42	0,704	1,035	0,0507
36	163	1,71	0,585	1,050	0,0492
37	169	1,52	0,658	1,030	0,0700
38	164	1,45	0,690	1,030	0,0680
39	165	1 _{\$} 14	0,877	1,040	0,0903
40	166	1,06	0,944	1,040 🔹	0,1082
41	274	2,04	0,490	1,055	0,0029
42	248	2,12	0,472	1,055	0,0057
43	144	2,23	0,449	1,075	0,00532
44	249	2,08	0,480	1,055	0,0100
45	275	1,86	0,538	1,055	0,0211
46	152	1,85	0,540	1,065	0,0214
47	251	1,76	0,568	1,055	0,0336
48	252	1,62	0,617	1,045	0,0496
49	253	1,38	0,724	1,045	0,0665
50	255	1,35	0,740	1,045	0,0963
51	276	1,07	0,934	1,060	0,1050

Pablica 9

Zalezność: $\mathbf{X}_{\mathbf{A}} = \phi \left(\operatorname{Reg}, \mathbf{y}_{so_2} \right) \quad \mathbf{X}_{\mathbf{NH}_{s}} = 0,20$

licy																							
c.d. Tab.	Reg	2050	2440	2960	3390	3850	3850	4120	4680	4680	5000	4990	520	1+50	2060	2070	2510	2510	3020	3020	3790	4400	4870
	KA	0, 99	1,19	1.54	1,76	2,11	2,05	2,12	2,24	2, 11	2,27	2,35	0.45	1,05	0,95	1,12	1,02	1,08	1,49	1,37	1,64	1,83	2,02
	ΔPśr	12,08	12,15	12,35	12,80	13,65	14,00	15,50	16, 30	15,60	16, 25	14,17	16,25	17,45	21.30	22,40	25,60	24,30	23, 30	23,40	25,80	24.50	24,20
	6 ₈₀₂ . 10 ³	2,60	3,14	4,1^	4,08	6.2	6,24	7,15	7.94	7,16	8,00	7, 22	1.58	3, 97	4.39	5,42	5,65	5 62	7.51	8,96	9,15	9.72	10,55
	Yso2(1)	0,00897	0,00880	0,00813	0,00818	0,00813	0, 5 -02+	0,00936	0.01030	0,00808	0,01031	0,00895	0,00742	0,00950	0.0162	0 0172	0,0208	0,0185	0.0163	0.0176	0 0188	0,0181	0 0170
	Узе ₂ (2)	0.0268	0,0269	0, 0277	0, 0286	1120 0	0,0308	0,0347	0,0338	0,0295	0,0328	0,0293	0.04950	0,0474	0,0458	0,0474	0,0518	0 0496	0,0508	0,0496	0,0522	0,0512	0,0470
	đ	759	767	782	262	806	824	BIO	936	852	547	835	741	747	756	757	760	757	776	764	262	810	832
	t ár	20,1	20.2	20.3	20, 6	21,7	22, 8	21, 3	22,6	21,1	21,3	20,9	19.5	21.6	20,0	20.4	21.3	20.4	22.1	21.2	20.8	22.4	22,1
	V [*] op	50.5	60,1	73,1	83,4	94.5	95.5	100,8	114,5	114,5	122,9	122.7	12.7	35.4	50,1	50,1	60.4	60.4	73.1	72.9	91.8	106,6	118,4
	Nr pom.	96	97	98	66	102	107	100	103	104	TOI	109	64	65	66	67	73	74	68	75	69	11	70
	Lp.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.	41.	42.

01-

Tablicy	Reg	174	06	385	080	375	500	960	740	75	.70	560	950	340	120	006	010	065	60	40	00
.p.0		-	H	15	5	23	33	39	47	 	7	F	19	53	31	30	30	46		7	
~	KA	0,456	0,941	1, 21	1, 32	1, 30	1,77	2,06	2,52	0,774	0,995	1,126	1,175	1,182	1,29	т.71	1,71	2, 20	0.674	1 05	
	d Pár	3 36	3, 29	3 57	3 69	4,08	4,11	4 10	4.40	13,85	15.70	17,85	18,85	19,40	22,76	29,40	23, 38	24.05	31 1	31 8	
	G _{so2} • 10 ³	0.332	0,672	0,94	1,06	1,15	1.58	1,83	2,41	2.32	3, 39	4,36	4,81	4,98	6,35	10,92	8,6	11,45	4 54	7 25	
	Yso ₂ (1)	0,001195	0,00153	0, 00174	0,002065	0 00298	0,002.9	0,00270	0,00265	0,0051	0,00702	0,0095	0,01145	0,0133	0,01688	0,0212	0,0168	0,01625	0 0138	0 0135	
	yso ₂ (2)	0,01112	0,00957	0 0105	0, 00966	0,00885	0,00956	0 00930	0,00987	0 0466	0,0474	0,0484	0.0-59	0,0403	0.0463	0,0596	0,0474	0, 0502	0,0946	0660 0	
	D,	750	755	758	763	767	677	778	808	743	746	750	191	767	783	794	797	807	739	141	
	t śr	17.7	17,8	17.3	16.3	17.3	20.2	20.1	18,5	19.7	18.6	18,7	19.5	19,0	19,4	20.6	23,0	19.6	17,6	18,8	
	v*op	8,11	29.7	39.6	49.5	59.4	79.2	0 66	118,8	19,0	28.5	38.0	41.5	57,0	76,0	0**6	95,0	114,0	18.0	27,0	31.0
	Nr. pom.	168	169	170	171	172	173	159	174	175	176	177	178	179	180	162	181	182	183	184	100
	Lp.	43.	44-	45.	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.	55.	-95	57.	58.	-6 <u>5</u>	60.	61.	- 0,

or

5	eg	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0		5	0	0	0	0	0
	24	190	228	387	463	19	158	226	318	396	478		76	157	226	306	396	403
	KA	1,27	1,33	1,45	1,475	0,695	1, 39	1,54	1, 87	2.37	2,44	,	0, 82	1 29	1,31	1,64	1,69	1,88
trans was a surrow of	Ap śr	37,8	36.4	53.0	56,8	3, 55	3,49	4,08	4,38	4.51	* 4,67		19, 20	21,40	27.40	31,00	31,70	31,95
In the second se	Gso2.10 ³	10,43	10, 50	16, 70	18, 20	0 535	1, 05	1,36	1.78	2,32	2.46		3,42	6,00	7,78	11,00	13.45	15,50
Name of Street, or other division of the local division of the loc	yso ₂ (1)	0,0221	0,0235	0,0434	0.0.70	0,00152	0,00155	0,002 2	0,00260	0,00260	0,0026		0,00734	0,00986	0,01740	0,0196	0,0260	0,0270
	¥so ₂ (2)	0,0958	0,0857	0,100	0,0993	0,01115	0, OÌO9	0 0105	0,01058	0,0109	0,00992		0,0685	0,0628	0,0646	0,0688	0,0720	0,0734
	b	754	760	787	817	744	746	765	781	797	836		742	750 0	766	795	816	823
	t śr	20,8	19.7	24.3	22.4	14.5	18.6	16,2	15.6	15.5	15.4		16,9	17,1	18,1	22,0	22, 1	19,3
The second se	v [*] op	45,0	54,0	0 06	108,0	19,8	39.6	59.4	79.2	0.99	120,0		18,6	38,0	54.6	73.5	94.9	9'111
	Nr. pom.	186	187	164	188	289	285	288	290	291	292	-	293	294	295	299	300	298
-	Гр.	63.	64.	65.	66.	67.	68.	.69	70.	71.	72.		73.	74.	75.	76.	77.	78.

Tablics 10

Zależność: $K_A = \mathcal{L}(\text{Reg. } y_{\text{SO}_2}) \times X_{\text{NH}_4} = 0.155$

	R 66	062	1190	1590	1980	2370	3160	3940	780	1160	1550	1940	2330	3120	3880	752	1140	1520	1910	2290	3130	3860
A 1 N N N N N N N N N N N N N N N N N N	K	0,735	1,08	1,30	1,415	1,64	1,91	2,09	0 695	0 961	1.30	1.275	1,49	1,63	1.7.5	0,744	1,08	1,17	1, 23	1, 255	1,21	1,365
	∆Pśr	2,895	3,48	3.55	3 73	3,99	4.14	4,53	17.6	15.1	15,65	17.9	18, 2	21,8	26,75	27,15	31.0	3+,6	38.5	40,1	50.5	54. L
	Gso2 . 103	0, 472	0,313	0,999	1,145	1,42	1,72	2,06	2,655	3,15	4,41	4,95	5,88	7,72	10, 13	4.38	7,25	8,80	10,25	10,90	13, 25	16, CO
2	yse2(1)	0,00115	0,00141	0,00164	0,001948	0 00215	0,00243	0,0028	0, 0074	0,00678	0,0069	0 0100	0,01027	0,01405	0 0187	16600.0	0,0121	0 0176	0.0228	0,0268	0 0403	0,0444
and the second se	Уве ₂ (2)	19600 0	0,0113	0 0106	0 0102	0, 0106	0 01015	0,0102	0, 054+	0 0445	0,0464	0 0454	0,0452	0 0484	0.0546	0,0891	0,0981	0, 09+8	0,095	160 0	0 0968	0, 0995
and the second se	A	746	749	753	763	769	784	803	752	755	759	763	772	787	802	751	754	758	763	767	785	197
and a second second	t år	18.2	19.5	19.3	18,8	19.5	20 0	21,4	20 0	20 2	20.3	20.5	21,4	22,3	20,4	21,4	21,6	22,5	23,7	23.0	24.6	21,6
	Vop	19.8	29.7	39.6	49.5	59.4	79,2	0 66	19.0	28.5	38.0	47.5	57.0	76.0	0**6	18,0	27,0	36,0	45.0	54.0	73.0	0.06
	Nr.pom.	229	230	233	232	233	234	220	235	236	237	238	239	240	223	241	242	243	244	245	246	225
	Lp.	Ч.	2.	2	4.	5.	.9	7.	ŝ	6	10.	н.	12.	13.	14.	 15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.

H	1	1											~~~	•				• ~ •			
Tablica	Reg	474	1190	1590	1980	2380	3160	3950	T77	1160	1550	1940	2340	3130	3860	376	750	1520	1610	2005	3840
	KA	0 8	1,005	1, 23	1, 32	1,48	1, 83	2, 25	0, 801	1,15	1, 26	1. 325	1.3	T+40	1,68	0.44	898	1 135	112	272 1	ч. Ч. Ч.
= 0,18	Apsr	5 25	3,45	3.58	3,92	3,92	4,21	4,00	12,45	13, 85	15,16	16,05	19.1	22,8	25.75	22.9	23.2	4 00 4	.000		68 60
X _{NH3}	Gso2 10	0.547	0 755	0,955	1, 125	1,26	1.67	1, 955	2,16	3, 45	4,14	4.74	5.54	6,81	9,41	2.21	4.52	0 80	9 76		17 33
(Reg. yso)	yso2(1)	0 00136	0,00158	0,00176	0,00218	0,00232	0,00252	0,002295	0,00417	0,00-96	0,0069	0 00895	0,01183	0,01668	0,01823	0,00663	0,00649	0 01839	0 02385	0 03055	0, 0596
ść: K _A = ¢	Vso ₂ (2)	0 01815	0,01059	0 0103	0,01028	0,00986	0.0100	0,00934	0,0434	0,0464	0 0 43	0.0430	0,0448	0,0472	0,0517	0,0870	0 086	0.0947	1200 0	0.0816	0,1184
Zależno	đ	746	749	754	760	766	783	805	747	751	755	761	768	781	803	737	744	751	756	774	800
	t śr	17,1	17.5	17.5	18-3	17,8	18,7	18.7	19.5	19.5	21,8	22.8	21.2	23.5	20, 8	23,6	23.5	25.5	24 0	26 0	20 B
	¶°₽	11,8	29.7	39.6	461	59.4	79.2	0 66	19.0	28,5	38.0	47.5	57.0	76.0	0**6	0.6	18.0	36.0	45 0	73.0	88.0
	Nr. Pom.	199	200	201	202	203	204	205	205	207	208	209	210	211	194	217	212	214	215	218	197
	Lp.	ч.	2.	м.	4.	5.	e	-2	8	6	10.	11.	12.	13.	14.	15.	17.	18.	61	21.	22.

Tablica 12

ĩ

Reg	795	1180	1590	1990	2380	3180	3970	776	0/11	1560	1950	2350	3140	3890	755	1140	1520	1910	2300	3100	3860	
KA	0, 7+	1.02	1.24	1, 38	1, 505	1,760	2 T2	0 796	1, 07	1, 25	1, 34	1.40	1,60	J 76	0,791	1, 01	1.12	1,175	1 215	1, 28	1, 38	
^A Pár	3.34	3 65	3 50	3.70	3,92	4.34	4,51	14,00	14.70	16,70	18,00	19, 90	20,90	26,60	28,30	32,00	34.10	40,00	41,30	44,60	52.40	
^G so2° 10 ³	0, 535	0, 810	0,940	1,105	1, 280	1,660	2,08	2,420	3,42	4,54	5, 22	6 03	7,28	10,20	4,86	7,02	8, 28	10,20	10,90	12.35	15,65	
yso2(1)	0 00137	0 00163	0,00174	0,00208	0,00232	0,00274	0,00277	0,00494	0,00584	0,00770	0,00972	0,0138	0,0139	0,0188	0 0100	0,0140	0,0182	0 0249	0,0283	0,0355	0 0429	
^y so ₂ (2)	0,0109	0,0112	1010 0	0,0100	0,0100	0,0102	0 01023	0 0483	0,0466	0,0484	0,0469	0,0476	0,0461	0 0548	0.60.0	0,0975	0,0918	0,0965	0 0923	0,0871	160 0	
ρ,	743	151	755	758	765	781	805	744	753	758	766	776	781	801	744	747	753	759	767	785	796	
t śr	22.1	21.4	23.5	24.3	23.7	24.1	23.9	24.8	23,6	23.8	22.2	22.5	23.3	26, 8	22.3	22 5	24.4	24.9	25.4	26,0	27,6	
v*v ø₽	19.8	29.7	39.6	49.5	59.4	79.2	0 66	19,0	28.5	38,0	41.5	57.0	76,0	94,0	18,0	27.0	36,0	45.0	54,0	73.0	0'06	
Nr . pom.	256	257	258	259	260	261	248	262	263	264	265	266	267	251	268	269	270	271	272	273	253	
ГЪ	r.	2.	°.	- 4-	5.	.9	7.	œ	9.	10.	.11	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	

R1

12

xR

Reg

P

Atm

yso2

Lp.

66.

1,43

K_A

L. śr.ig. 0,98 0,99 0,99 1,0 1,0 1,04 1,08 0,785 1,032 1,025 1,23 1,70 2,30 2,88 1,282 0,990 0,990 0,827 0,603 0,448 0,360 0,0095 0,0117 0,0143 0,0128 0,0128 0,0123 0,0127 1,273 0,968 0,976 0,814 0,590 0,436 0,347 1220 1610 2030 2415 3200 3950 0,78 1, 0,00213 48 1,02 1,01 1,21 1,66 2,23 2,79 0,00213 0,00258 0,00316 0,00291 0,00280 0,00259 0,00258 2.3.4. 49 50 52 52 53 54 5.6.7. 4820 55 8. 0,44 2,28 0,00525 0,97 0,0232 2,257 0,442 572 C,877 1,30 1,17 1,25 1,32 1,34 1,98 2,54 2,96 0,0052 0,0058 0,0047 0,0048 0,0052 0,0061 0,0054 0,0054 0,0052 1200 1608 1608 2010 1945 2410 3260 56 57 60 1,165 0,788 0,877 0,97 0,99 0,99 1,0 1,0 1,02 1,05 1,09 9, 0,86 0,0257 1,139 0,767 0,855 0,803 0,760 0,745 0,506 0,393 0,339 0,0212 0,0217 0,0240 0,0278 10. 1,27 1,21 1,27 1,30 1,89 2,40 2,76 0,827 0,788 0,769 0,530 0,417 0,363 58 12. 122 59 0,0245 0,0242 0,0236 0,0248 14. 61 3980 4700 62 16. 17. 0,0050 0,0642 0,0660 0,0660 0,0745 0,0745 0,0745 0,0775 0,0825 2,380 1,230 0,927 1,010 0,840 0,650 0,0143 0,0147 0,0146 0,98 0,98 0,99 2,316 1,164 0,861 0,936 0,766 0,575 0,491 0,378 0,378 0,378 0,378 0,378 0,378 0,378 0,369 0,331 0,340 0,432 0,89 1,16 93 94 95 18. 0,42 0,82 1,08 0,99 1,54 1,76 2,12 2,05 2,12 2,12 2,25 518 19. 1222 20. 21. 22. 23. 0,0163 0,0162 0,0159 0,0163 0,0170 1,07 1,31 1,74 2,04 2,55 2,64 2,58 2,58 3,02 2,94 2050 96 1,0 1,01 1,03 1,04 1,06 1,08 1,07 1,23 1,12 1,24 1,10 2960 3390 0,650 0,568 0,474 0,488 0,472 0,447 0,474 0,474 0,426 24 25 26 27 99 3850 3850 102 0,0170 0,0171 0,0193 0,0197 0,0166 0,0194 0,0171 0,0845 0,0944 0,1100 0,0850 0,1100 0,0660 100 103 104 4120 4680 4680 28. 29. 30. 31. 5000 0,471 1,18 1,08 1,32 32. 33. 34. 2,220 0,953 1,052 0,0222 0,98 0,98 1,0 1,0 1,0 1,0 1,02 1,0 1,04 1,07 1,1 0,099 2,121 0,848 0,923 0,757 0,752 0,732 0,531 0,590 0,453 0,399 520 64 65 0,45 0,0235 0,0264 0,0258 0,0340 0,0315 0,0303 0,0310 0,0330 0,0318 0,0296 0,105 0,129 0,136 0,155 0,144 0,141 0,141 0,155 0,155 0,155 0,95 2060 35. 35. 37. 39. 1,052 0,993 0,980 0,926 0,672 0,672 0,672 0,547 0,496 67 1,02 1,08 1,49 1,37 1,64 1,83 2,02 1,52 1,23 1,26 1,38 1,70 2,21 2,55 2,79 2510 2510 3020 3020 3790 4400 4870 73495 40. 41. 42. 0,00445 0,0044 0,0048 0,0049 0,00538 0,00527 0,0053 0,0055 0,02⁰2 0,0201 0,0219 0,0224 0,0248 0,0245 0,0245 0,0247 0,0267 43. 0,456 0,941 1,21 1,32 1,30 1,77 2,06 2,52 2,200 1,060 0,827 0,753 0,769 0,565 0,485 0,397 474 1190 1585 1980 2375 2200 163 169 170 171 172 173 0,9 1,0 1,0 1,01 1,02 1,02 1,02 2,180 1,040 0,46 0,962 44. 0,805 0,736 0,744 0,541 0,460 0,370 1,24 1,36 1,35 1,85 45. 47. 2,18 960 49. 159 174 50. 4740 1,290 1,005 0,839 0,850 0,845 0,775 0,585 0,585 0,454 0,0937 0,0945 0,108 0,113 0,112 0,137 0,176 0,140 0,145 1,206 0,911 0,731 0,737 0,733 0,638 0,409 0,445 0,309 0,828 1,10 1,28 1,36 1,37 1,57 2,44 2,25 3,24 0,0187 0,0211 0,0239 175 176 177 178 51. 52. 53. 0,774 0,995 1,126 775 0,98 0,98 0,98 0,99 1,00 1,01 1,03 1,04 1,04 1560 1950 2340 3120 3900 3910 54. 55. 56. 57. 58. 0,0248 0,0243 0,0291 0,0370 1,175 179 180 1,29 1,71 1,71 162 181 0,0294 59. 4690 182 2:20 0,674 1,05 1,20 1,27 1,33 1,45 1,480 0,950 0,833 0,788 0,752 0,690 0,678 0,0420 0,0430 0,0450 0,0495 0,0495 0,0482 0,0690 0,0698 0,97 0,98 0,99 0,99 1,0 1,04 1,08 C,186 C,192 O,203 O,224 O,220 C,323 O,344 1,294 0,758 0,630 0,568 0,532 0,367 0,334 0,772 1,32 1,59 1,76 1,88 2,72 3,00 60. 61. 760 183 1140 184 62. 63. 64.

Tablics 13

Nr. pos.

1520 1900

2280 3875 4630

185

c.	d.	Tablicy	13

Lp.	ĸ	- <u>1</u>	y _{so2} ár.lg.	p Atm	Rl	R.2	^{CC} R	Reg	Nr. pom.
67. 68. 69. 70. 71. 72.	0,695 1,39 1,54 1,87 2,37 2,44	1,440 0,720 0,650 0,535 0,422 0,410	0,0048 0,0048 0,0055 0,0057 0,0058 0,055	0,98 0,98 1,0 1,03 1,05 1,10	0,0215 0,0217 0,0250 0,0267 0,0279 0,0276	1,418 0,698 0,625 0,508 0,394 0,383	0,705 1,43 1,60 1,97 2,54 2,61	790 1580 2260 3190 3960 4780	289 285 288 290 291 292
73. 74. 75. 76. 77. 78.	0,82 1,29 1,31 1,64 1,69 1,88	1,220 0,775 0,763 0,610 0,592 0,532	0,0273 0,0286 0,0360 0,0346 0,0450 0,0450	0,98 0,99 1,01 1,05 1,08 1,08	0,122 0,129 0,166 0,166 0,222 0,228	1,098 0,666 0,597 0,444 0,370 0,303	0,91 1,50 1,68 2,25 2,70 3,28	765 1570 2260 3060 3960 4030	29 3 294 295 300 238
79. 80. 81. 82. 83. 84. 85.	0,735 1,08 1,30 1,42 1,64 1,91 2,09	1,360 0,925 0,770 0,705 0,610 0,523 0,478	0,0040 0,0047 0,0048 0,0049 0,0054 0,0054 0,0057	0,98 0,99 1,0 1,0 1,01 1,03 1,06	0,0179 0,0212 0,0218 0,0224 0,0247 0,0253 0,0276	1,342 0,904 0,748 0,673 0,585 0,498 0,450	0.745 1,11 1,34 1,48 1,71 2.01 2,22	790 1170 1590 1980 2370 3160 3970	229 230 231 232 233 234 220
86. 87: 88. 90. 91. 92.	0,695 0,961 1,30 1,28 71,49 1,63 1,75	1,440 1,040 0,770 0,782 0,672 0,613 0,573	0,0235 0,0200 0,0207 0,0235 0,0235 0,0280 0,0336	0,99 1,0 1,0 1,02 1,04 1,04	0,106 0,092 0,095 0,107 0,109 0,133 0,163	1,334 0,948 0,675 0,675 0,563 0,480 0,410	0,750 1,055 1,48 1,48 1,78 2,08 2,44	780 1160 1550 1940 2330 3120 3880	235 236 237 238 239 240 223
93. 94. 95. 96. 98. 99.	0,744 1,08 1,17 1,23 1,26 1,21 1,37	1,345 0,927 0,854 0,813 0,797 0,827 0,827	0,0360 0,0412 0,0460 0,0505 0,0523 0,0643 0,0684	0,99 1.0 1.0 1.0 1.01 1.01 1.03 1.05	0,163 0,188 0,208 0,230 0,241 0,302 0,328	1,182 0,739 0,646 0,583 0,556 0,525 0,404	0,846 1,35 1,35 1,71 1,80 1,91 2,48	752 1140 1520 1910 2290 3130 3860	241 242 243 244 245 246 225
100. 101. 102. 103. 104. 105. 106.	0,48 1,01 1,23 1,32 1,48 1,83 2,25	2:035 1,000 0,813 0,757 0,676 0,547 0,444	0,0072 0,0048 0,0049 0,0052 0,0052 0,0054 0,0054	0,98 0,99 0,99 1,0 1,01 1,03 1,06	0.0323 0.0215 0.0220 0.0238 0.0240 0.0254 0.0254	2,053 0,978 0,791 0,733 0,652 0,522 0,522	0,488 1,02 1,26 1,36 1,53 1,92 2,38	474 1190 1590 1980 2360 3160 3950	200 200 202 202 203 204 205
 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113.	0,801 1,15 1,26 1,33 1,34 1,40 1,68	1,250 0,870 0,755 0,747 0,714 0,596	0,0168 0,0186 0,0200 0,0220 0,0248 0,0292 0,0322	0,98 0,99 1,0 1,01 1,03 1,06	0,0750 0,084 0,091 0,100 0,114 0,137 0,156	1,175 0,786 0,703 0,655 0,633 0,577 0,440	0,85 1,27 1,32 1,53 1,58 1,73 2,28	771 1160 1550 1940 2340 3130 3860	206 207 208 209 210 211 194
114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121.	0,44 0,90 1,03 1,14 1,17 •1,18 1,34 1,17	2,279 1,115 0,973 0,880 C,855 0,848 0,744 0,855	0,0313 0,0314 0,0397 0,0465 0,0509 0,0536 0,0522 0,0855	0,97 0,98 0,98 0,99 1,0 1,0 1,02	0,139 0,140 0,178 0,210 0,232 C,245 0,243 0,410	2,131 0,975 0,670 0,623 0,603 0,501 0,45	0,47 1,03 1,26 1,49 1,61 1,66 2,00	376 750 1140 1520 1910 2300 3080	217 212 213 214 215 216 216 216
122. 123. 124. 125. 126. 127. 128.	0,74 1,02 1,24 1,36 1,51 1,76 2,12	1,350 0,980 0,806 0,725 0,664 0,568 0,472	0,0046 0,0049 0,0047 0,0051 0,0052 0,0056 0,0057	0,98 0,99 1,0 1,0 1,0 1,03 1,05	0,0206 0,0222 0,0215 0,0232 0,0239 0,0265 0,0276	1,329 C,958 O,774 O,702 C,640 O,541 O,444	0,752 1,045 1,29 1,43 1,56 1,85 2,25	795 1180 1590 2380 3180 3970	256 257 258 259 260 261 248
129. 130. 131. 132. 133. 134.	0,80 1,07 1,25 1,34 1,40 1,76	1,260 0,935 0,800 0,747 0,714 0,568	0,0188 0,0195 0,0221 0,0235 0,0256 0,0336	0,98 0,99 1,0 1,C1 1,02 1,05	0,0850 0,0830 0,1010 0,1090 0,119 0,161	1,175 0,847 0,700 0,638 0,595 0,407	0,850 1,18 1,43 1,57 1,68 2,46	776 1170 1560 1950 2350 3890	262 263 264 265 266 266 251
135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142.	0,79 0,79 1,01 1,12 1,12 1,22 1,38 1,28	1,265 1,265 0,990 0,893 0,851 0,823 0,724 0,781	0,0384 0,0384 0,0428 0,0453 0,0527 0,0538 0,0665 0,0568	0,98 0,98 0,98 0,99 1,0 1,01 1,05 1,03	0,172 0,172 0,192 0,205 0,241 0,248 0,318 0,267	1,093 1,093 0,798 0,688 0,610 0,575 0,406 0,514	0,915 0,915 1,25 1,45 1,64 1,74 2,47 1,95	755 755 1140 1520 1910 2300 3860 3100	268 269 270 271 272 253 273

Tabl.10a 14

Reg

 $V_{G}^{*} = 0,240$ = 0,20 X NH3 Zależność: $K_{A} = \phi (Z_{g_{T}})$

0 93 0 89 77 Zár 0 166 0 4 2 0 735 1 10 1 55 K 35 70 31 9 229 1 27 10 27 10 26 10 28 10 4 Pér ·103 1 24 3 06 4 64 9 22 9 22 9 22 9 22 10 88 Gso2 0,0105 0,00344 0,00576 0,00576 0,00510 0,00510 0,00215 0,00254 0,00256 0,00215 0,00256 0,00256 0,00256 0,00256 0,00256 0,00256 0,00256 0,00256 0,00256 0,00256 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00276 0,00576 0,0007576 0,0000576 0,0007576 0,000576 0,000576 0,0000000000000000000000000 yso2(1) 0,0437 0,0369 0,0300 0,0288 0,0288 so₂(2) 0,0476 0,0453 0,0528 0,0528 837 814 810 813 813 812 812 812 812 812 812 а ŝ, + 102 5 101 4 101 5 101 5 101 6 106 6 106 6 do A 120 88 88 92 92 NT. Lp.

270 210 4180 4070 180 400 200

0 73 0 68 0 58

1 83 1,85 2,18

0,0181 0,0177 0,0137

0,0512 0,0521 0,0502

Cablica 15

2år Bo 40100000 mH0000 mH0000

 4
 4
 8
 8

 7
 5
 6
 6
 7
 5
 5
 6
 7
 5
 5
 6
 7
 7
 5
 5
 6
 7
 7
 5
 6
 7
 7
 5
 6
 7
 7
 8
 0
 7
 7
 8
 0
 7
 7
 8
 0
 7
 7
 8
 0
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1 -14 ооончники комика ооонч 1 0:00 RZ a n Reg E 4 日 V 802 å

 $\text{Saletnofd:} \quad \mathbf{R}_{o} = \frac{1}{\mathbf{K}_{A}} - \mathbf{R}_{g} = \ \varphi \ (2)$

Tablica 16

Zaležnošć: $K_A = \phi(R_{e_C})$ 2. $\chi_{\rm Hig}$, 2 , Reg = const.

Faranetry	$\begin{array}{c} x_{\rm H1} & = 0, 21 \\ z_{\rm H1} & z_{\rm H2} & z_{\rm H1} \\ reg & = 3000 \\ reg & = 3000 \\ r_{\rm C}(20) = 1, 213 \\ r_{\rm C}(20) = 4, 2 \end{array}$	$ \begin{array}{l} X_{\rm TH} = 0, 20 \\ Z_{\rm Z} = 0, 20 \\ R_{\rm C} = 4000 \\ 04201 = 1, 250 \\ 04201 = 3, 71 \\ 0.7 \end{array} $	Pc (22,3) = 1,233 Tc (22,3) = 3,12 of Pc (70) = 1,219 To (70) = 1,219 To (70) = 1,35 of
-T	00000000000000000000000000000000000000	00000000000000000000000000000000000000	0, 417 0, 414 0, 5719 0, 451 0, 451 0, 451 0, 571 0, 671 0, 672 0, 672000 0, 672 0, 67
K,A	11111111111	1,558 1,558 2,200 2,420 2,420 2,420	22532 655288 22532 655288 255268
APEr	4 116 4 4 16 4 4 16 4 4 16 6 4 4 4 16 6 4 4 4 16 6 4 4 4 16 6 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	0000 447 45 45 45 45 45 45 45 45 45 45 45 45 45	анн 2011 10,200 10,200 10,200 10,0000 10,0000 10,0000 10,0000 10,0000 10,0000 10,0000 10,0000 10,0000 10,0000 10,00000 10,0000 10,00000000
610 ³	44444444 844444444	22222 28284 0000 00000	6000000 04000
yso2 ⁽¹⁾	0 00288 0 00288 0 00288 0 0 00288 0 0 00288 0 0 0 0288 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0,00196 0,00200 0,00200 0,00148 0,00288 0,00288 0,00291 0,00291 0,00291 0,00291 0,00291 0,00291 0,00291 0,00291 0,00291 0,00291 0,00291 0,00196	0 00664 0 00671 0 00671 0 00634 0 00634 0 0083 0 0085 0 0065 0 0056 0 0055 0 0055 0 0055 0 0055 0 0057 0 0007 0 00000000
Ysog(2)	0,00958 0,00959 0,00950 0,00950 0,00957 0,00957 0,00957	0 00488 0 00500 0 00504 0 00504 0 01040 0 00954 0 00954	0 0275 0 0291 0 0291 0 0291 0 0299 0 0294 0 0294 0 0284 0 0 0284 0 0 0284 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
4	768 768 768 768 768 768 768 768 768 768	767 7667 7667 766 7795 7955 7955	88337 83375 8357575 83575 83575 83575 83575 83575 83575 83575 83575 83575 8357
ec M	8255555555 82675555 82675555 82675555 8265555 8265555 8265555 826555 826555 826555 826555 8265555 8265555 8265555 8265555 8265555 8265555 8265555 8265555 8265555 8265555 82655555 82655555 826555555 82655555 8265555555555	00000 000000	211111 2111111
1	0 0198 0 0262 0 0353 0 0433 0 0520 0 0607 0 0664	0 0262 0 0390 0 0507 0 0259 0 0259 0 05118 0 05118 0 05118	0 0259 0 0511 0 0511 0 0563 0 0573 0 0573 0 0573 0 0575 0 0586 0 0566 0 0000000000
¢,	0 0 0 0 1114 0 0 0 0 2001 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	00000000000000000000000000000000000000	00140000000000000000000000000000000000
4.9 4	118 118 118 118 118 118 118 118 118 118	8 888888888888888888888888888888888888	00040 0 0000000 0 000000 0 000000 0 000000
Nr.	400 000 000 000 000 000 000 000 000 000	14440 1984 1984 1984 1984 1984 1984 1984 1984	000000 0000000000000000000000000000000
Lp.	Hantmote	12. 113. 114. 114.	

Tablics 17

Way. Iczynnik cząstkowy ko

 $x_{111_3} = 0.20$ $u_{80_2}^* = 7.61$ dia z = 1.0

k.	0,0735	0.0697	0 0697	0,0430	0,0423	0.0560	0, 0506	0 0505		0 0670	0,0560	0 0 82	0 0540	0 0 70	0.0520		0.0628	0, 0588	0 0824	0.0532	0,0353	0, 0905	0 0516	0,0407	
6.802	0,01332	0.01520	0,01520	0,01090	0 01090	0,01384	0,01255	0.01316		0,01400	0 01305	0,01182	0 01360	0,012 0	0 01390		0 01 20	0,01 25	0 01 60	0 01 45	0 00 75	0 01632	0 01165	0 00878	
ΔC _{ár}	1,10	. 1,32	1,32	2,45	1,57	1,50	1,55	1,58		1,37	1,41	2,49	1,93	1,59	1,61		1,47	1,47	1,37	1,53	1,33	1,09	1,37	1,31	
C _{NH3} (2)	7.75	7, 89	8,04	8,04	8.03	8,08	8,02	8, 17	10) ár	8 02	7,92	8,08	8, 02	8 02	8,08	00) śr	8, 20	8,00	8 00	8,17	8,35	8,50	8,40	8 45	10) śr
с _{ин3} (1)	8,10	8, 15	8, 15	8,1	8,1,	8 10	8,10	8 10	(8,	7.96	7,96	7,96	7,96	7 96	7 96	(8,	8,45	8,25	8,25	8,45	8,40	6,40	8,55	8,40	(8,
C ₃₀₂ (2)	7 00	6,68	6,68	6.30	6.30	6.38	5 , 28	6,23		6.62	6,56	6,45	6.34	6,23	6, 23		6.56	6.53	6,18	6.45	6,45	6,87	6.57	6.50	
С _{во2} (1)	5,80	5, 75	5, 75	5477	5.77	5,80	5, 80	5, 80		5, 77	5.77	5,77	5.77	5, 77	5, 77		5,62	5,65	5,65	5,62	6,07	6.07	5,86	6,07	
α,	740	744	744	744	744	7.3	7+2	742	54	7.2	742	7.2	742	742	7+2	r									
tcér	29.0	28,0	28.0	31.0	30.0	28,0	27.0	27.0	(28.5)	74.0	64.5	73.5	73.5	77 0	74.5	(0.67)	23.7	30.5	55.0	5.,8	11.0	82.3	86 2	91.5	
Rec	43,8	69 0	65.0	80,5	80*5	94.3	106,4	120,6		1.3.0	13.0	0, TT1	207,0	233.0	264.0		73.5	84,5	128,0	120.5	182.0	198,0	161.0	208,0	
h		S	620	00 *	0 =	().	2)?		τ	:21(00	0	<u></u> (6	i L) į	2		0,00256	0,00222	0,00146	0 00154	0,00128	0,00119	0,00116	11 00 O	
٩			91	• 5	τ =	(1	ð)			6	• 55	τ	. (9	L) d	5		1,260	1,255	1,250	1,245	1,235	1,250	1,239	1,230	
*>	0,185	0,274	0,274	0.3-0	0.3.0	0, 398	0,450	0.510		0,275	0,275	0.3.0	0,398	0,490	0,510		0,270	0.270	0,270	0,270	0,340	0.3.0	0,274	0.3.0	
Nr. Pos.	363	356	357	358	359	360	361	362		368	364	365	366	367	369		372	370	371	373	374	376	377	375	
.tp.	г.	2.	3.	4.	5	.9	÷	8		6	10.	н.	12.	13.	14.		15.	16.	17.	18,	19.	20.	21.	22.	

1

Tablica 18

25	
- 20	
2	
24	
-	
5	
100	
22.	
- 34 -	
100	
x	
2.4	
0	

										_		_										_		
B ₃₀₂	11,7	12,1	11,6	11,3	11,6	0,11	12.0	13,1	11.9	12,0	12,3	12.0	11,9	11,9		11,8	12, 0	10,9	0*11	12*1	11,8	11,9	6*II	
o a	0,0216	0,0228	0,0228	0,0370	0,0376	0,0284	0 0315	0 0315	0, 250	0, 200	0 3 9	0.3.0	0,402	0,323		0,0187	0,0310	0, 0577	0,0895	U,326	0, 263	0.538	0 857	
k _{so2} 760	9,8					-	•	=	102,0	68,0	102,0	102,0	115.0	102.0		7.4	2*11	30.0	20 0	86.0	180.0	175.0	220.0	
Rc 10 ⁴	19,10	10,60	10,60	14,20	13, 50	9.65	9, 88	6.33	104.5	95.3	120,0	1 ⁰⁸ 5	O TIT	105.5		4 8	6 6	31.0	29.7	0 611	16.8	139.2	277.0	
Lc 10 ²	7.35	6,97	6,97	4.30	4. 23	5 60	5,06	5 05	6, 70	5,60	4 82	5.40	4.70	5.20		0.28	5,88	8,24	5,32	3.53	9,05	5,16	10**	
Hár 10 ⁴	1,40	0.74	0.74	0, 61	0, 57	0.54	0.50	0,32	7,00	5, 33	5 80	5, 86	6.15	5, 8		0.30	0.58	2 55	1.53	4,20	10.55	7.20	11.27	
P502 år 104	8,94	4,60	. 60	3, 70	3,42	3, 28	3, 03	2 37	43 . 4	32:9	35.5	35.5	36+8	32.9		1.8	3 55	15, 50	9, 20	26.30	68, 0	44,70	71,00	
t fift	28.5	28, 5	23.5	28.5	28,5	28.5	28, 5	28.5	74.0	64.5	73.5	73.5	77.0	74.5		23.7	30.5	55.0	5.8	11.0	82.3	36,2	91.5	
رم ا	14 15	10.95	10,95	9,45	5.45	8.47	7, 83	6.32	8.35	8.35	7.25	6,53	2 07	4.60		10 45	10, 05	8, 73	8 90	7.17	7 00	8 00	6 85	
с Э	0,097	1 125	0 125	6 14F	0.1.5	0 162	521 0	0,216	0 164	0 164	0, 189	0.210	0.270	0.298		0,131	0,136	0, 157	0.154	0 191	0, 196	0, 171	0, 200	
. 5 10 ³	0, 264	0, 302	0, 303	0.323	0.323	0.3.0	0,355	0-380	0, 232	0 232	0 2 9	0,262	0, 273	0, 285		0, 285	0, 273	0, 238	0 242	0.246	0, 290	0,221	0.235	
Mz 105	8, 23	8, 23	8, 23	8, 23	8, 23	8, 23	8, 23	8, 23	88	4,88	4, 88	4,88	4.83	4 88		7 9	6, 83	5,20	5,38	4 79	4.52	4+47	.36	
Z r	0,810	0.776	0,768	0.7.8	0.7.8	0,735	0.750	0.7.0	(0,76) AI	0,776	0,761	197 197	0,750	0,7.8	(0,76) år	0.733	0.750	0,761	0.730	0,749	0.766	0.734	0.7.7	(0,75) År
C so dist	6.0	6.22	6.22	6.0	6.0	60 9	6 04	6 02	6,20	6,17	11 9	6 • 05	6.00	9.00		6 09	6,09	6,18	6.04	6.26	6.47	6.22	6.29	
Nr. Pom	363	3.6	357	358	359	360	361	362	368	364	365	366	367	369		372	370	371	373	374	376	377	375	
Γp		5	3.	+	5	.9	7.	00	-6	10.	11.	12.	13.	14.		15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	

Tablica 19

Xi	0-20+	90-60	90-08	98-1.0	10-12	12-14	14-16	16-1.8	(8-2.0	20- 22	2,2-24	24-26	2,6-2,8	2,8-3,0	3,0-3,2	3,2 - 3,4	34 - 3.6	36-38	3.8-4.0	40 - 4,2	42-44	4,4-4,6	46-48	4,8 - 5,D	пý	Ysr	и	пуц	nyu²	t	tu		
0,4 - 0,6	1	5												1											6	0,5	- 0,7	- 4,2	2.94	- 55	3,85		
0,6-0,8			5			1																			6	0.7	- 0.6	- 3,6	2,16	- 4,5	2.70		
0,8 - 1,0			6	-	2	1																			9	0,9	- 9.5	- 9.5	2,25	6.5	3.25		
10 - 1.2			1		6	—	1	3	-	3										1	1			-	14	1.1	- 04	- 5,6	2,29	- 6.0	2.40		
1,2 - 1,4			5		5		5	1	9	1	2	5							_	1	1				23	1.3	- 0,3	-6.9	2,07	- 5,7	1,71		
1.4 - 1.6							9		5		4		-	*	1						-			i	19	1.5	-012	-3.8	0.75	4.2	13.90		
1.6 - 1.8								÷	4	-	7	-	_	1	3										15	1:7	- 0,1	- 1.5	0.15	0.?	0.0		
1.8 - 2,0	-										1	-	-	—	7	1									9	1.9				3,3	-		
2.0 - 2.2							1.				a)	-			4	1	-		1	-					6	2.1	0,1	0.6	0.6	2.9	0.29		
2.2- 2.4	1														1	-		1	8	ł.				-	10	23	0,2	20	0:40	95	1.50		
2.4 - 2. 6									-										3		1	-	1		11	2,5	0,3	3,3	0,99	0,6	282		
2,6 - 2,8																			2	1	-	-	2	1	6	2,7	0,4	2,4	096	8.2	2,46		
2,8 - 3,0													ļ						-		1		3	2	5	2,9	0.5	0.5	1.25	6.2	3.10		
3.0 - 3.2	 							b.																1	1	3,1	0,6	0.6	0.35	1.3	6.78		
3.2 - 3.4																	ļ			1		-	1	-	2	33	0.7	0,7	980	2.1	1.41		
n¥.	1	5	12		3	2	15	4	13	4	14	5	-	1	16	2	-	1	20	2.	1	-	7	9	142			- 17,30	17,57		27,12		
X_{sr}	0,3	0.5	0.7	0,9	13	1,3	4.5	4.7	1.9	2.1	2.3	2,5	2.7	2,9	3,1	3,3	3,5	3.7	3.9	4.4	43	4.5	4.7	4.9			T. (1)						
V	-1.0	- 0.9 -	- 0.8	- 0.7	90	- 0, 5	-0.4	- 0.3	- 05	-01	I	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0,6	0.7	0,8	0.9	1,0	44	1,2	13			ΙΩΦΊΙΟ	a kore	acyjn	a			
n, v	07-	-4.5	9'6	1	- 7,8	0'1-	0.9-	- 4.2	-2.6	- 0.4	1	0.5	1	0.3	6.4	0.1	1	40	16.0	1.8	1.0	1	8.4	5.2	7.2		X -	Reg - 10) ⁻⁵ ,	Y = C	X _R		
5 112	00	5	68	£8'	88	50	40	36	52	8		05		60	58	50		49	80	62	00		0.08	196	00		υ = .	2					
11 _x 0 ⁻²		*	5		4	0	8	0	Ö	Ö	*	0		0	2	0		0	12	*	+		1	9	57.	$u = \frac{Y - I.9}{2}$							
S	- 0.7	- 3.5	- 6.4	1	5.1-	11-	- 37	- 1.5	-26	-1.5	-21	- 1.5	1	-04	a1	0,1	1	0,2	5,2	11	0,3		33	2,0									
SƯ	9.70	3,15	5,12	I	2.94	0.55	1.48	0.45	0.52	0.15	1	-015	-	-0.03	0.04	0.05	1	0.14	4,16	660	0,30	1	3,96	2,60	27.12								



Rys.1. pH = $\varphi(Z)$



Rys.2. Zależność $\varrho = \varphi(z, x_{\rm NH_3})$



Rys.3. Zależność $\xi = \varphi(Z, X_{NH_3})$



Rys.4. Zależność $C_{NH_3} = \varphi(z, x_{NH_3})$













Rys.9. Rozkład prędkości i stężenia w warstewce cieczy spływającej po ścianie

S - grubość spływającego filmu, Z - grubość warstewki granicznej cieczy, Z - grubość warstewki granicznej gazu



Rys.10. Schemat przepływomierza Chomiakowa

1 - dysza, 2 - rurka pomiarowa, 3 - seperator cieczy i gazu, 4 - zakońozenie rurki pomiarowej, 5 - rurka odpływowa, 6 - płaszcz



Rys.11. Schemat aparatury do cechowania dysz na powietrze - gazomierz, 2 - manometr. 3 - przepływomierz, 4 - termometr



Rys.12. Schemat aparatury do cechowania dyszy na SO₂ 1 - manometr; 2 - termometr, 3 - przepżywowierz, - płuczka - strzowy NaOH



Rys.13. Charakterystyki używanych dysz



Rys.14. Schemat aparatury do przegrzewania i nawilgacania gazów

1 - flaszka z wodą, 2 - przepływomierz, 3 - wkraplacz,
4 - rura kwarcowa, 5 - pierścienie ceramiczne, 6 - termometr



Rys.15. Schemat aparatury do oznaczania SO 1 - płuczka z jodem, 2 - aspirator, 3 - flaszka, 4 - kran, 5 - manometr, 6 - termometr






















ł







