ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2003
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z. 48 Nr kol. 1591

Irena WILKOSZ
Katedra Ochrony Powietrza
Politechnika Śląska
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice
iwa@polsl.gliwice.pl

ZAGADNIENIA PRZEMIAN ZANIECZYSZCZEŃ ATMOSFERY W UKŁADACH GAZ-CIECZ

Streszczenie. *W artykule podsumowano wyniki rozwijanych od kilku lat w Katedrze Ochrony Powietrza prac nad zagadnieniami związanymi z przemianami zanieczyszczeń atmosfery. Przeprowadzone dotychczas badania dotyczyły głównie równowagi i kinetyki procesów prowadzących do zakwaszania wody atmosferycznej. Zaprezentowano stworzone narzędzie w postaci uproszczonych modeli termodynamicznych do badania i interpretacji równowag w układach atmosferycznych gaz-ciecz oraz przedstawiono główne wyniki badań laboratoryjnych kinetyki katalitycznego utleniania S(IV) i badań modelowych równoczesnej absorpcji i utleniania S(IV).*

PROBLEMS OF ATMOSPHERIC POLLUTANT TRANSFORMATIONS IN GAS – LIQUID SYSTEMS

Summary. *The paper presents the results of research works which have been developed in the Department of Air Protection for several years dealing with transformations of pollutants in the atmosphere. The research carried out so far concerns mainly equilibrium and kinetics of the processes leading to the atmospheric water acidification. The article presents a created research tool in the form of simplified thermodynamics models to studying and interpretation of equilibria in the atmospheric gas – liquid systems of the type* NH_3*- strong bases-strong acids-weak acids-*CO_2*-*H_2O*. The paper shows the main results of laboratory and modelling research of S(IV) catalytic oxidation kinetics in aqueous solutions under conditions similar to the atmospheric ones. Catalytic activity of Fe(III), Mn(II), Cu(II) and Co(II) ions as well as their mixtures was estimated, the kind of interactions among them was determined (synergistic, antagonistic) and the rate of gaseous* SO_2 *removal from the atmosphere as a result of its absorption and oxidation in the atmospheric water droplets was estimated.*

Oznaczenia

K - stała równowagi chemicznej
K^H - stała równowagi fazowej gaz – ciecz
m - stężenie molalne, mol/kg rozpuszczalnika
p_i - ciśnienie cząstkowe składnika i

1. Wstęp

Jednym z globalnych problemów spowodowanych zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego jest zjawisko kwaśnej mokrej depozycji. Ograniczenie tego zjawiska napotyka na ogromne trudności. Mimo zmniejszania emisji zanieczyszczeń nie obserwuje się proporcjonalnego obniżania się kwasowości wody atmosferycznej. Wynika to z ogromnej złożoności procesów prowadzących do zakwaszania wody atmosferycznej, w tym m.in. z nieliniowego charakteru przemian zanieczyszczeń w atmosferze.

Prowadzone w ostatnich latach liczne badania składu wody atmosferycznej nie wyjaśniają wystarczająco istoty procesów prowadzących do zakwaszania wody atmosferycznej. Niewątpliwie mogą w tym pomóc badania nad termodynamiką i kinetyką tych procesów. Badania te pozwolą na znalezienie zależności między stężeniami zanieczyszczeń w powietrzu a odczynem wody atmosferycznej, co umożliwi z kolei przeprowadzenie analizy wpływu poszczególnych zanieczyszczeń i wzajemnego ich stosunku na odczyn wody atmosferycznej. W wyniku tego będzie można ustalić poziomy, do jakich należałoby obniżyć stężenia poszczególnych zanieczyszczeń w powietrzu, aby nastąpił spadek kwasowości opadów atmosferycznych.

Prace nad tymi zagadnieniami rozwijane są w Katedrze Ochrony Powietrza Politechniki Śląskiej od kilku lat. W artykule podsumowano wyniki przeprowadzonych dotychczas badań, które koncentrowały się na zagadnieniach równowagi w złożonych układach atmosferycznych gaz – ciecz, kinetyce utleniania rozpuszczonego dwutlenku siarki w roztworach wodnych w warunkach zbliżonych do atmosferycznych oraz symulacji matematycznej procesu równoczesnego pochłaniania gazowych zanieczyszczeń atmosfery w kroplach wody atmosferycznej i utleniania rozpuszczonego dwutlenku siarki.

2. Równowagi w układach gaz – ciecz typu NH_3 – mocne zasady – mocne kwasy – słabe kwasy – CO_2 – H_2O

Jednym z ważnych procesów decydujących o składzie wody atmosferycznej jest pochłanianie w niej gazowych zanieczyszczeń atmosfery. Ponieważ istnieją teoretyczne i doświadczalne przesłanki, że układy gaz – ciecz w atmosferze bardzo często znajdują się w stanie równowagi lub blisko tego stanu [1, 2, 4], więc usprawiedliwione jest badanie tych układów metodami termodynamiki chemicznej.

Spotykane w literaturze podejście do zagadnienia analizy równowag w wymienionych układach polega najczęściej na analizowaniu równowagowego składu fazy ciekłej w funkcji stężenia jonów wodorowych jako zmiennej niezależnej. Chociaż podejście takie pozwala poznać rozkład równowagowych stężeń poszczególnych składników fazy ciekłej w szerokim zakresie pH, to nie wiemy jednak, przy jakim składzie układu faza wodna przyjmie te wartości pH. Tak więc nie poznajemy tutaj istotnej z punktu widzenia zakwaszania wody atmosferycznej zależności między składem układu a pH fazy ciekłej.

W pracach wykonywanych w Katedrze Ochrony Powietrza zastosowano inne podejście, polegające na analizie termodynamicznej złożonych układów atmosferycznych gaz – ciecz z uwzględnieniem zależności stężenia jonów wodorowych od składu układu.

W pierwszym etapie sformułowano pełny model termodynamiczny równowagi wieloskładnikowego układu gaz – ciecz, za pomocą którego przeprowadzono analizę

termodynamiczną kilku układów atmosferycznych, zawierających podstawowe kwaśne i alkaliczne zanieczyszczenia atmosfery [6 - 9, 12, 13].

Na podstawie otrzymanych wyników i dodatkowych rozważań chemicznych opracowano uproszczone modele termodynamiczne analizowanych układów, składające się z równań opisujących równowagowy skład układu w funkcji:

- całkowitego składu fazy ciekłej $m_i = f(m_{c1}, m_{c2}, ..., m_{cn})$,
- składu fazy gazowej $m_i = \varphi(p_1, p_2, ..., p_n)$.

Następnie dokonano ich uogólnienia na dowolne układy atmosferyczne typu NH_3 - mocne zasady - mocne kwasy - słabe kwasy - CO_2 - H_2O [13].

2.1. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego

Równania opisujące równowagowe stężenia składników fazy ciekłej w funkcji jej składu całkowitego wyprowadzono dla następujących przypadków:

- suma całkowitych stężeń zasad w roztworze jest mniejsza od sumy całkowitych stężeń mocnych kwasów: $m_{N(-III)} + \sum(zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i$
- suma całkowitych stężeń zasad jest większa od sumy całkowitych stężeń mocnych kwasów a mniejsza od sumy całkowitych stężeń wszystkich kwasów (mocnych i słabych):
  $2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum(zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i + \sum(m_{A'})_i$
- suma całkowitych stężeń zasad jest większa od sumy całkowitych stężeń wszystkich kwasów (mocnych i słabych): $m_{N(-III)} + \sum(zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i + \sum(m_{A'})_i$,

gdzie: $m_{N(-III)}$, $m_{S(VI)}$ - całkowite stężenia odpowiednio amoniaku i kwasu siarkowego(VI) w roztworze, $\sum(m_A)_i$ - suma stężeń anionów pochodzących od mocnych kwasów jednoprotonowych HA, $\sum(m_{A'})_i$ - suma stężeń anionów pochodzących od słabych kwasów HA', $\sum(zm_B)_i$ - suma stężeń kationów pochodzących od mocnych zasad $B(OH)_z$ (z = 1 lub 2).

W przypadku gdy $m_{N(-III)} + \sum(zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i$, równowagowe stężenie jonów wodorowych można opisać prostym równaniem o postaci:

$$m_{H^+} = \frac{-\left(m_{S(VI)} + a + K_{2S(VI)}\right) + \sqrt{\left(m_{S(VI)} + a + K_{2S(VI)}\right)^2 - 4K_{2S(VI)}a}}{2}, \qquad (1)$$

gdzie:

$$a = m_{N(-III)} + \sum(zm_B)_i - 2m_{S(VI)} - \sum(m_A)_i$$

$K_{2S(VI)}$ - druga stała dysocjacji kwasu siarkowego (VI).

W roztworach rozcieńczonych, gdy można założyć całkowitą dysocjację H_2SO_4 na obu stopniach dysocjacji, słuszny jest jeszcze prostszy wzór

$$m_{H^+} = 2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i - m_{N(-III)} - \sum(zm_B)_i \qquad (2)$$

W zakresie $2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i < m_{N(-III)} + \sum(zm_B)_i < 2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i + \sum(m_{A'})_i$ niemożliwe jest opisanie równowagowego stężenia jonów wodorowych w funkcji całkowitego składu fazy ciekłej za pomocą jednego, stosunkowo prostego i dokładnego równania niezależnie od liczby słabych kwasów w układzie. Uwzględnienie każdego kolejnego słabego kwasu powoduje wzrost stopnia równania.

Jednak przypadki, gdy w wodzie atmosferycznej występuje równocześnie kilka słabych kwasów w znaczących ilościach, są rzadkie. Jeśli w układzie oprócz $CO_2 \cdot H_2O$ obecny jest tylko jeden słaby kwas HA', równowagowe stężenie jonów wodorowych w roztworach o dowolnej sile jonowej opisuje z dostateczną dokładnością równanie trzeciego stopnia:

$$m_{H^+}^3 + m_{H^+}^2\left(a + m_{S(VI)} + K_{2S(VI)} + K_{HA\bigcirc}\right) + m_{H^+}\left[a\left(K_{2S(VI)} + K_{HA\bigcirc}\right) + K_{HA\bigcirc}\left(K_{2S(VI)} + m_{S(VI)} - m_{A\bigcirc}\right)\right] + K_{2S(VI)}K_{HA\bigcirc}\left(a - m_{A\bigcirc}\right) = 0 \tag{3}$$

Dla roztworów rozcieńczonych (siła jonowa $I < 1 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) można stosować prostsze równanie o postaci:

$$m_{H^+} = \frac{-\left(a + K_{HA'}\right) + \sqrt{\left(a + K_{HA'}\right)^2 + 4K_{HA'}m_{A'}}}{2} \tag{4}$$

W przypadku gdy w roztworze suma całkowitych stężeń zasad jest większa od sumy całkowitych stężeń kwasów ($m_{N(-III)} + \sum(zm_B)_i > 2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i + \sum(m_{A'})_i$), postać wzoru na m_{H^+} zależy od tego, czy słaby kwas jest kwasem jednoprotonowym czy dwuprotonowym.

Gdy słaby kwas jest kwasem jednoprotonowym, stężenie jonów wodorowych określa z dobrą dokładnością wzór:

$$m_{H^+} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4\left(a - m_{A'}\right)K_{N(-III)}K_W K_{1C} K_{CO_2}^H p_{CO_2}}}{2\left(a - m_{A'}\right)K_{N(-III)}}, \tag{5}$$

gdzie

$$B = K_W\left(2m_{S(VI)} + \sum(m_A)_i + m_{A'} - \sum(zm_B)_i\right) + K_{N(-III)}K_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}$$

W roztworach rozcieńczonych ($I < 3 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) stężenie jonów wodorowych można z wystarczającą dokładnością opisać bardzo prostym wzorem

$$m_{H^+} = \frac{K_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}}{a - m_{A'}} \tag{6}$$

W przypadku gdy słaby kwas jest kwasem dwuprotonowym, równanie opisujące stężenie jonów wodorowych jest proste jedynie w przypadku, gdy roztwór jest wystarczająco rozcieńczony i słabo alkaliczny:

$$m_{H^+} = \frac{B + \sqrt{B^2 + 4\left(a - m_{L'}\right)K_{2HL'}K_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}}}{2\left(a - m_{L'}\right)}, \tag{7}$$

gdzie:

$$B = K_{2HL'}\left(2m_{L'} - a\right) + K_{1C}K_{CO_2}^H p_{CO_2}$$

$$a = m_{N(-III)} + \sum (zm_B)_i - 2m_{S(VI)} - \sum (m_A)_i$$

Wyprowadzone uproszczone zależności opisujące równowagowy skład roztworu w funkcji całkowitych stężeń kwasów i zasad obecnych w roztworze mogą być przydatne m. in. do:

- interpretacji stanów równowag w wodzie atmosferycznej o znanym składzie sumarycznym,
- analizy wpływu zmian całkowitego składu fazy ciekłej, spowodowanych np. przejęciem przez krople wody cząstek aerozoli atmosferycznych, na skład równowagowy wody atmosferycznej,
- oceny jakości analiz składu chemicznego wody atmosferycznej.

2.2. Równowagowy skład fazy ciekłej w funkcji składu fazy gazowej

Ogólne równanie opisujące równowagowe stężenie H^+ w funkcji składu fazy gazowej jest zawsze trzeciego stopnia, niezależnie od liczby składników i ma postać:

$$m_{H^+}^3 - \frac{K_W \sum_i (zm_B)_i}{K_W + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3}} m_{H^+}^2 - \frac{K_W \left(\sum_i K_{1i} K_i^H p_i + K_W \right)}{K_W + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3}} m_{H^+} - \frac{2K_W \sum_i K_{1i} K_{2i} K_i^H p_i}{K_W + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3}} = 0 \tag{8}$$

Równanie to jest słuszne dla roztworów niezbyt silnie alkalicznych (pH < 9,4), gdy można przyjąć, że występujące w wodzie atmosferycznej mocne zasady o ogólnym wzorze $B(OH)_z$ (gdzie z = 1 lub 2) są całkowicie zdysocjowane. W przypadku wody atmosferycznej warunek taki zwykle jest spełniony.

Jeśli kationy pochodzące od mocnych nielotnych zasad nie należą do głównych składników, co w wodzie atmosferycznej jest często spotykane, to równanie (8) sprowadza się do prostszego:

$$m_{H^+}^3 - \frac{K_W \left(\sum_i K_{1i} K_i^H p_i + K_W \right)}{K_W + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3}} m_{H^+} - \frac{2K_W \sum_i \left(K_{1i} K_{2i} K_i^H p_i \right)}{K_W + K_{N(-III)} K_{NH_3}^H p_{NH_3}} = 0 \tag{9}$$

Otrzymane równania ogólne opisujące równowagowe stężenie jonów wodorowych w funkcji składu fazy gazowej umożliwiły wyprowadzenie na ich podstawie kryteriów pomijalności wpływu kwaśnych zanieczyszczeń gazowych na równowagowy skład fazy ciekłej:

$$K_{1j} K_j^H p_j < 0{,}01 \delta K_{1k} K_k^H p_k \tag{10}$$

$$K_{1j} K_{2j} K_j^H p_j < 0{,}01 \delta K_{1k} K_{2k} K_k^H p_k \tag{11}$$

Składnik j można pominąć z błędem mniejszym od δ, gdy przynajmniej w stosunku do jednego z pozostałych składników (np. k) spełnione są powyższe kryteria. W przypadku gdy j jest kwasem jednoprotonowym, spełnione musi być pierwsze kryterium, a gdy jest kwasem dwuprotonowym, spełnione muszą być oba kryteria.

Równania ogólne opisujące równowagowe stężenie jonów wodorowych w funkcji składu fazy gazowej wraz z wyprowadzonymi na ich podstawie kryteriami pomijalności kwaśnych zanieczyszczeń gazowych znacznie ułatwiają analizę równowag chemicznych w złożonych układach atmosferycznych gaz - ciecz. Pozwalają one już na wstępie ocenić, które z kwaśnych gazów nie mają w badanych warunkach wpływu na stężenie jonów wodorowych. Dzięki temu w wielu przypadkach analizę złożonego układu można sprowadzić do analizy układu prostszego, możliwej do przeprowadzenia za pomocą uproszczonych zależności wyprowadzonych w tej pracy. Nawet w przypadkach konieczności numerycznego rozwiązania układu równań składających się na pełny model termodynamiczny równania (8) i (9) mogą oddać duże usługi, ponieważ możliwa do przeprowadzenia za ich pomocą eliminacja składników nie mających znaczącego wpływu na stężenie jonów wodorowych prowadzi do redukcji liczby równań, które należy jednocześnie rozwiązać, co z kolei wpływa na zmniejszenie stopnia trudności i czasu obliczeń. Równania te mogą być również bardzo wygodne do zastosowania w modelach procesów dynamicznych zachodzących w zanieczyszczonej atmosferze. W modelach tych niezbędnym elementem jest obliczanie w każdym kroku czasowym równowagowych stężeń poszczególnych składników, ponieważ one właśnie decydują o sile napędowej, a więc i szybkości procesów.

3. Kinetyka katalitycznego utleniania S(IV) w fazie ciekłej

W Katedrze Ochrony Powietrza prowadzone są od kilku lat badania laboratoryjne kinetyki procesu katalitycznego utleniania siarki (IV) w roztworach wodnych w warunkach zbliżonych do atmosferycznych. Celem tych badań jest ocena aktywności katalitycznej jonów metali przejściowych i ich mieszanin, określenie rodzaju oddziaływań (sumujące, synergistyczne, antagonistyczne) między jonami różnych metali. Dotychczasowe badania przeprowadzono w temperaturze 298 K, przy początkowym stężeniu S(IV) w roztworze $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3, stężeniach katalizatorów (jonów Fe(III), Mn(II), Co(II) i Cu(II)) mieszczących się w zakresie 10^{-7} – 10^{-5} mol/dm^3 oraz początkowym pH roztworu w zakresie 3 – 5 [3, 10, 11, 14].

Jako miarę aktywności katalitycznej jonów metali oraz ich mieszanin przyjęto stopień przemiany S(IV) uzyskany po takim samym czasie trwania procesu lub czas potrzebny do osiągnięcia takiego samego stopnia przemiany.

Do oceny współdziałania jonów różnych metali posłużono się średnią szybkością reakcji, którą zdefiniowano jako:

$$\bar{r} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta t} ,$$

gdzie:

$\bar{r}$ –średnia szybkość w przedziale czasu Δ t, s^{-1},

$\Delta\alpha$ –przyrost stopnia przemiany w przedziale czasu Δ t.

O efekcie synergistycznym mówimy wówczas, gdy szybkość reakcji zachodzącej w obecności mieszaniny jonów metali jest większa od sumy szybkości reakcji zachodzących w obecności jonów pojedynczych metali o takich samych stężeniach jak w mieszaninie. W przeciwnym przypadku mamy do czynienia z efektem antagonistycznym.

W badanych warunkach szybkość reakcji bez udziału katalizatora jest niewielka, stopień przemiany S(IV) nie przekracza 0,15 nawet po ponad trzech godzinach trwania procesu. Największą aktywność wykazują jony żelaza i manganu. W ich obecności o stężeniach w roztworze 10^{-5} mol/dm^3 stopień przemiany 0,9 jest osiągany po kilkunastu – kilkudziesięciu minutach. Następne w kolejności są jony kobaltu. Jony miedzi natomiast nie wykazują praktycznie aktywności katalitycznej w roztworach kwaśnych.

Właściwości katalityczne jonów żelaza, manganu i kobaltu są tym lepsze, im wyższe są ich stężenia. Oprócz stężenia na aktywność katalityczną badanych jonów metali ma wpływ początkowe pH roztworu reakcyjnego. Jony żelaza lepiej katalizują proces przy pH = 4 niż przy pH = 5, podczas gdy jony manganu i kobaltu odwrotnie.

Aktywność katalityczna mieszanin jonów metali może być większa, podobna lub mniejsza od aktywności katalitycznej jonów najbardziej aktywnego metalu obecnego w mieszaninie. W celu określenia rodzaju oddziaływania między jonami różnych metali obliczono średnie szybkości reakcji katalizowanych jonami pojedynczych metali oraz ich mieszaninami. Otrzymane wyniki wskazują, że w zależności od stężeń jonów poszczególnych metali obecnych w mieszaninie oraz początkowego pH roztworu współdziałanie między jonami tych metali może być synergistyczne, sumujące lub antagonistyczne.

Mieszanina jonów żelaza i manganu może wykazywać działanie synergistyczne, antagonistyczne lub sumujące. Działanie synergistyczne stwierdzono przy stężeniach jonów każdego metalu 10^{-5} mol/dm^3 (przy pH 4 i 5), działanie sumujące przy stężeniu jonów Fe^{3+} 10^{-5} mol/dm^3, a jonów Mn^{2+} 10^{-6} mol/dm^3 i przy pH 5. W pozostałych przypadkach ($[Fe^{3+}]$ = 10^{-5} mol/dm^3, $[Mn^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, pH 4 oraz $[Fe^{3+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, $[Mn^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, pH 4 i 5) występowało działanie antagonistyczne.

Jony miedzi, które same w badanych warunkach nie wykazują aktywności katalitycznej, w obecności jonów żelaza mogą wykazywać działanie synergistyczne lub antagonistyczne. Efekt synergistyczny wystąpił przy stężeniach jonów każdego z metali rzędu 10^{-5} mol/dm^3 przy pH 4 i 5 oraz przy $[Fe^{3+}]$ = 10^{-5} mol/dm^3, $[Cu^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 i pH 5. W pozostałych przypadkach ($[Fe^{3+}]$ = 10^{-5} mol/dm^3, $[Cu^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, pH 4 oraz $[Fe^{3+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, $[Cu^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, pH 4 i 5) obserwowano działanie antagonistyczne.

Jony żelaza i kobaltu w mieszaninach o stężeniach: $[Fe^{3+}]$ = 10^{-5} mol/dm^3 i $[Co^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 przy pH 4 i 5 oraz $[Fe^{3+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 i $[Co^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 przy pH 4 wykazują działanie antagonistyczne. Przy stężeniach $[Fe^{3+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 i $[Co^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 i pH = 5 wykazują działanie synergistyczne.

Jony manganu i kobaltu w mieszaninach o stężeniach: $[Mn^{2+}]$ = 10^{-5} mol/dm^3 i $[Co^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 przy pH 4 i 5 oraz $[Mn^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 i $[Co^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3 przy pH 4 i 5 wykazują działanie antagonistyczne.

Jony żelaza, manganu i miedzi w mieszaninie o stężeniu jonów każdego z metali 10^{-5} mol/dm^3 i pH 4 oraz 5 wykazują działanie synergistyczne, a w pozostałych przypadkach ($[Fe^{3+}]$ = 10^{-5} mol/dm^3, $[Mn^{2+}]$ i $[Cu^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, pH 4 i 5, $[Cu^{2+}]$ = 10^{-5} mol/dm^3, $[Fe^{3+}]$ i $[Mn^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, pH 4 i 5, $[Fe^{3+}]$, $[Mn^{2+}]$ i $[Cu^{2+}]$ = 10^{-6} mol/dm^3, pH 4 i 5) antagonistyczne.

Opracowane na podstawie danych pomiarowych równania kinetyczne procesu utleniania S(IV) katalizowanego jonami poszczególnych metali oraz ich mieszaninami zamieszczono w pracach [3, 10].

4. Równoczesne rozpuszczanie zanieczyszczeń gazowych i utlenianie S(IV) w fazie ciekłej

Przeprowadzono symulację matematyczną katalitycznego utleniania dwutlenku siarki w kroplach wody pozostających w kontakcie z fazą gazową, zawierającą SO_2, CO_2 i NH_3 o stężeniach mieszczących się w zakresie stężeń atmosferycznych. Do przeprowadzenia symulacji zastosowano model matematyczny [5], uwzględniający transport masy w fazie gazowej, równoczesną absorpcję wymienionych składników gazowych w wodzie wraz z towarzyszącymi jej reakcjami w fazie wodnej, tj. reakcjami dysocjacji, hydrolizy i zobojętnienia rozpuszczonych składników gazowych oraz reakcją utleniania dwutlenku siarki katalizowaną jonami Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} i ich mieszaninami.

Obliczenia przeprowadzono dla składu fazy gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1\cdot10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1\cdot10^{-16}$ ppm i dla trzech stężeń katalizatora: $1\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-6}$ i $1\cdot10^{-7}$ mol/dm^3. W czasie symulacji stężenia poszczególnych składników w fazie gazowej utrzymywano na stałym poziomie.

Na podstawie otrzymanych wyników szybkości procesu obliczono szybkość usuwania dwutlenku siarki z powietrza w wyniku jego absorpcji i katalitycznego utleniania w rozproszonych w powietrzu kroplach wody. Obliczenia przeprowadzono dla zawartości wody ciekłej w powietrzu 1g/m^3, co odpowiada wielkościom spotykanym w chmurach. Wyniki zestawiono w tabl. 1.

Tablica 1

Szybkość usuwania SO_2 z fazy gazowej

Katalizator	Stężenie katalizatora mol/ kg	Szybkość usuwania SO_2 %h^{-1}
Fe^{3+}	$1\cdot10^{-5}$ $1\cdot10^{-6}$	2,64 0,88
Mn^{2+}	$1\cdot10^{-5}$ $1\cdot10^{-6}$ $1\cdot10^{-7}$	8,07 1,47 0,88
$Fe^{3+} + Mn^{2+}$	Fe^{3+} $0,82\cdot10^{-5}$ Mn^{2+} $0,91\cdot10^{-5}$	3,52
	Fe^{3+} $1,34\cdot10^{-5}$ Mn^{2+} $0,91\cdot10^{-6}$	1,61
$Mn^{2+} + Cu^{2+}$	Mn^{2+} $0,93\cdot10^{-5}$ Cu^{2+} $0,85\cdot10^{-5}$	9,98
	Mn^{2+} $0,91\cdot10^{-6}$ Cu^{2+} $0,94\cdot10^{-6}$	4,4
$Fe^{3+} + Cu^{2+}$	Fe^{3+} $1,13\cdot10^{-5}$ Cu^{2+} $0,94\cdot10^{-6}$	1,61
$Fe^{3+} + Mn^{2+} + Cu^{2+}$	Fe^{3+} $1,88\cdot10^{-5}$ Mn^{2+} $1,27\cdot10^{-6}$ Cu^{2+} $0,94\cdot10^{-6}$	8,80

Szybkość usuwania SO_2 z fazy gazowej jest największa w przypadku procesu utleniania katalizowanego jonami Mn^{2+} (~8,1% h^{-1}) oraz mieszaninami jonów Mn^{2+} + Cu^{2+} (~10% h^{-1}) i Fe^{3+} + Mn^{2+} +Cu^{2+} (~8,8% h^{-1}). Są to wartości otrzymane dla stosunkowo dużych stężeń katalizatorów, głównie rzędu 10^{-5} mol/kg, ale właśnie tego rzędu stężenia spotyka się w atmosferycznych kroplach wody w zanieczyszczonej atmosferze, jak np. na Górnym Śląsku.

Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku równoczesnej obecności kationów wszystkich trzech metali szybkość usuwania SO_2 jest duża nawet mimo o rząd mniejszych stężeń Mn^{2+} i Cu^{2+} (10^{-6} mol/kg).

Szybkość usuwania SO_2 w obecności samych jonów Fe^{3+} nie jest zbyt duża. Jednak należy tu wziąć pod uwagę fakt, że przy założonym składzie fazy gazowej początkowe pH roztworu wynosi ok. 4,4. Przy takiej wartości pH aktywność katalityczna żelaza w roztworze zmniejsza się z powodu wytrącania się wodorotlenku żelaza. Należy się spodziewać, że przy nieco niższych wartościach pH wody atmosferycznej, spotykanych przeważnie w zanieczyszczonej atmosferze, szybkość procesu katalizowanego jonami Fe^{3+} będzie większa.

5. Wnioski

- Sformułowane na podstawie badań teoretycznych uproszczone modele termodynamiczne wraz z kryteriami pomijalności wpływu kwaśnych zanieczyszczeń gazowych na równowagowy skład fazy ciekłej stanowią efektywne i łatwe w zastosowaniu narzędzie do badania i interpretacji równowag w złożonych układach atmosferycznych gaz – ciecz typu NH_3 – mocne zasady – mocne kwasy – słabe kwasy – CO_2 – H_2O. Modele te mogą być również przydatne w matematycznym modelowaniu procesów przemian zanieczyszczeń w atmosferze we fragmencie dotyczącym obliczania siły napędowej.
- W wyniku laboratoryjnych badań nad kinetyką katalitycznego utleniania S(IV) w roztworach wodnych stwierdzono, że największą aktywność wykazują jony żelaza i manganu. Znacznie słabiej przebiega reakcja w obecności jonów kobaltu. Jony miedzi natomiast nie wykazują praktycznie aktywności katalitycznej w roztworach kwaśnych. Aktywność katalityczna mieszanin jonów metali może być większa, podobna lub mniejsza od aktywności katalitycznej jonów najbardziej aktywnego metalu obecnego w mieszaninie.
- Wyniki badań symulacyjnych, których podstawę stanowił model termodynamiczny równowagi układów gaz – ciecz i wyniki badań laboratoryjnych kinetyki utleniania S(IV) wskazują, że w warunkach bardzo zanieczyszczonego powietrza, przy dużych stężeniach jonów metali przejściowych w wodzie atmosferycznej i wartościach pH w zakresie 3-5, szybkość usuwania SO_2 z fazy gazowej w wyniku jego absorpcji i procesu utleniania katalizowanego jonami Mn^{2+} +Cu^{2+} oraz Fe^{3+} + Mn^{2+} + Cu^{2} jest wysoka i wynosi ok. 10% h^{-1}.
- Zagadnienie wpływu równoczesnej obecności jonów różnych metali na szybkość utleniania S(IV) wymaga dalszych badań. Jest ono skomplikowane, ponieważ ta sama mieszanina jonów metali w zależności od ich stężeń bezwzględnych i względnych (wzajemnego stosunku ich stężeń) oraz stężenia S(IV) może wykazywać działanie synergistyczne lub antagonistyczne]. Dokładne poznanie tych

zjawisk ma duże znaczenie, ponieważ w atmosferze utlenianie S(IV) zachodzi właśnie w obecności mieszaniny jonów różnych metali.

Bibliografia

1. Laj P., Fuzzi S., Facchini M.C., Lind J.A., Orsi G., Preiss M. i in.: Cloud processing of soluble gases, Atmospheric Environment 31, 2589 - 2597, 1997.
2. Mirabel Ph., George Ch., Magi L., Ponche J.L.: Gas-liquid interactions [In] Heterogenous and Liquid Phase Processes, pp 175 - 181, Peter Warneck (Editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1996.
3. Praca zbiorowa pod red. J. Konieczyńskiego: Kinetyka katalitycznego utleniania dwutlenku siarki w powietrzu, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Inżynieria Środowiska z. 39, Gliwice 1997.
4. Seinfeld J. H., Pandis S.N.: Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York 1998.
5. Wilkosz I., Wilkosz K.: Model matematyczny procesów usuwania zanieczyszczeń gazowych z powietrza przez krople wody, Archiwum Ochrony Środowiska 2, 15 – 26, 1992.
6. Wilkosz I.: Hydrogen ion concentration in the N(-III)-S(VI)-N(V)-H_2O system, Archiwum Ochrony Środowiska 1-2, 7 - 15, 1994.
7. Wilkosz I., Wilkosz K.: Effect of some atmospheric gaseous pollutants on equilibrium composition of liquid atmospheric aerosols, Archiwum Ochrony Środowiska 1 - 2, 17 - 29, 1994.
8. Wilkosz I.: Analysis of chemical equilibria in the atmospheric system NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O, Archiwum Ochrony Środowiska 3-4, 7 - 17, 1994.
9. Wilkosz I.: Buffer Capacity of the NH_3 - H_2SO_4 - HNO_3 - CO_2 - H_2O Atmospheric System, Archiwum Ochrony Środowiska 3 - 4, 73 - 82, 1996.
10. Wilkosz I., Konieczyński J., Zajusz-Zubek E.: Badania kinetyki procesu katalitycznego utleniania S(IV) w roztworach wodnych o stężeniach zbliżonych do atmosferycznych, Archiwum Ochrony Środowiska 1, 51 – 62, 1999.
11. Wilkosz I., Konieczyński J., Wilkosz K.: The significance of catalytic oxidation of sulphur dioxide in heavily polluted air of urban and industrial agglomerations, Gefahrstaffe - Reinhaltung der Luft, Vol. 59, No 11/12, 467 - 474, 1999.
12. Wilkosz I.: Wpływ amoniaku na rozpuszczalność kwaśnych zanieczyszczeń gazowych w wodzie atmosferycznej, Chemia i Inżynieria Ekologiczna T.7, Nr 1-2, 2000.
13. Wilkosz I.: Równowagi w wieloskładnikowych układach atmosferycznych gaz – ciecz, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Inżynieria Środowiska z. 43, Gliwice 2000.
14. Wilkosz I.: Badania aktywności katalitycznej jonów metali w procesie utleniania S(IV) w roztworach zbliżonych do atmosferycznych, Sprawozdanie z pracy BK 250/RIE-2/2002, Gliwice 2002.