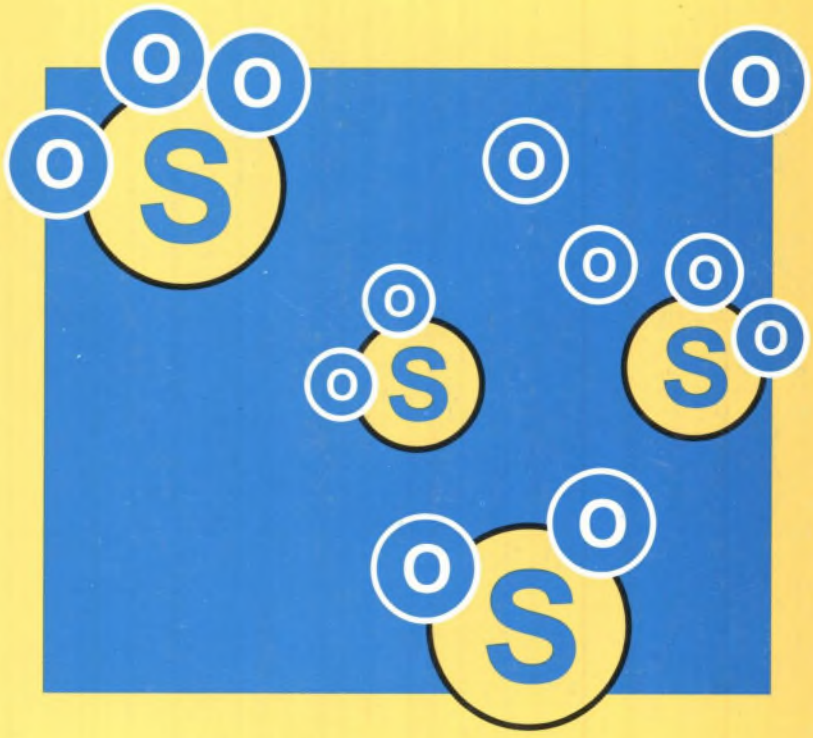
ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

KINETYKA KATALITYCZNEGO UTLENIANIA DWUTLENKU SIARKI W POWIETRZU



Praca zbiorowa pod redakcją
Jana KONIECZYŃSKIEGO

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
z. 39 Gliwice 1997

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1363

Praca zbiorowa pod redakcją
Jana KONIECZYŃSKIEGO

Kinetyka katalitycznego utleniania dwutlenku siarki w powietrzu

Opracowali:

Irena WILKOSZ
Elwira ZAJUSZ-ZUBEK
Stanisław HŁAWICZKA
Piotr GÓRKA
Stanisław KOWALSKI
Krzysztof WILKOSZ

GLIWICE 1997

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Jerzy Straszko

Prof. dr hab. inż. Jerzy Zwoździak

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz - Profesor Politechniki Śląskiej

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA

Mgr Anna Błażkiewicz

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego Nr 4 S40101205, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1993-1995

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0867-6038

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakład 200+53 egz. Ark. wyd. 10. Ark. druk. 9. Papier offset. kl. III 70x100, 80g
Podpisano i oddano do druku 27.07.1997 r. Druk ukończono w sierpniu 1997 r.
Zam. 23/97

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP sc, Gliwice, ul. Pszczyńska 44

SPIS TREŚCI

Str.

1. WPROWADZENIE 7

2. OCENA STANU ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA W WOJEWÓDZTWIE KATOWICKIM 11

3. CEL I ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH 16

4. BADANIA WŁASNE 17

4.1. Kompletacja materiału doświadczalnego, pomiary i prace terenowe 17

4.1.1. Zakres pracy 17

4.1.2. Stosowane metody pomiarowe i analityczne 18

4.1.3. Wyniki poboru prób i pomiarów 19

4.2. Oznaczanie stężenia jonów siarczanowych i wybranych metali ciężkich w pyle zawieszonym w powietrzu atmosferycznym 32

4.2.1. Metodyka oznaczeń 32

4.2.2. Oznaczanie stężenia wybranych metali ciężkich w wodnych ekstraktach pyłu zawieszonego 33

4.2.3. Wyniki oznaczeń 34

4.2.4. Ocena statystyczna uzyskanych wyników 40

4.3. Badania kinetyki procesu utleniania S(IV) 54

4.3.1. Metodyka badania kinetyki procesu utleniania S(IV) 54

4.3.2. Wyniki badań kinetyki 56

4.3.3. Sposób opracowania wyników 62

4.4. Symulacja matematyczna procesu katalitycznego utleniania dwutlenku siarki 65

4.4.1. Model katalitycznego utleniania SO_2 w atmosferycznych kroplach wody 65

4.4.2. Wybór parametrów symulacji 69

4.4.3. Wyniki obliczeń i ich omówienie 71

4.4.4. Podsumowanie 118

4.5. Oszacowanie szybkości usuwania gazowego SO_2 z powietrza atmosferycznego na drodze katalitycznego utleniania w wodzie atmosferycznej 133
5. WNIOSKI 136
LITERATURA 138
STRESZCZENIE 142

CONTENTS

Page

1. INTRODUCTION 7

2. EVALUATION OF AIR POLLUTION IN KATOWICE REGION 11

3. AIM AND SCOPE OF INVESTIGATIONS 16

4. INVESTIGATIONS 17

4.1. Completing of experimental material and field measurements 17

4.1.1. Scope of the work 17

4.1.2. Measurement and analytical methods 18

4.1.3. Results of sampling and measurements 19

4.2. Detrmination of sulphate ions and chosen heavy metals concentrations 32

4.2.1. Methods of determinations 32

4.2.2. Determinations of chosen heavy metals concentrations in aqueous extracts of suspended particulate matter 33

4.2.3. Results of determinations 34

4.2.4. Statistical evaluation 40

4.3. Kinetic studies of S(IV) oxidation process 54

4.3.1. Methods of kinetic studies of S(IV) oxidation process 54

4.3.2. Results of kinetic studies 56

4.3.3. Kinetic equations 62

4.4. Mathematical simulation of catalytic sulphur dioxide oxidation process 65

4.4.1. Model of catalytic SO_2 oxidation in atmospheric water droplets 65

4.4.2. Simulation parameters 69

4.4.3. Results of computations and dicussion 71

4.4.4. Summary 118

4.5. Estimation of removal rate of gaseous SO_2 from atmospheric air by catalytic oxidation in atmospheric water.....133

5. CONCLUSIONS.....136

REFERENCES.....138

SUMMARY.....143

1. WPROWADZENIE

W wyniku nadmiernej koncentracji przemysłów surowcowych w powietrzu atmosferycznym nad obszarami, na których są te przemysły usytuowane, występuje bardzo duże obciążenie substancjami zanieczyszczającymi. Szczególnie duże jest stężenie pyłu zawieszonego w powietrzu. Na przykład, jak wykazują wieloletnie pomiary WSSE w Katowicach, średnie roczne stężenie pyłu zawieszonego w powietrzu wynosi od ponad 50 $\mu g/m^3$ w Pszczynie do 260 $\mu g/m^3$ w Bytomiu, co oznacza, że na całym obszarze województwa przekracza dopuszczalną wartość (50 $\mu g/m^3$). Pył pochodzi z wielu źródeł, w tym z hut żelaza. Te ostatnie między innymi przyczyniają się do znacznej obecności żelaza w pyle zawieszonym. Jednocześnie zauważyć można, że przy udokumentowanej bardzo dużej emisji SO_2 ze źródeł położonych na omawianym terenie stwierdza się w drodze pomiarów umiarkowane średnioroczne stężenia SO_2 w powietrzu, niższe od wielkości obliczonych za pomocą modeli rozprzestrzeniania. Pojawia się przypuszczenie, że zaobserwowane zjawisko ma związek ze wspomnianym już znacznym stężeniem pyłu zawieszonego. Związek ten może się przejawiać w katalitycznym utlenianiu SO_2 do SO_3 za sprawą metali, a wśród nich żelaza, zawartych w pyle. Taka przemiana przyśpieszałaby tworzenie kwasu siarkowego wymywanego w postaci kwaśnego deszczu. Można również oczekiwać reakcji SO_2 lub SO_3 z alkalicznymi składnikami pyłu i utworzenia siarczynów albo siarczanów wchodzących w skład fazy stałej aerozolu, a także adsorpcji SO_2 i SO_3 na rozwiniętej powierzchni cząstek pyłu. Ponieważ brak jest miarodajnych informacji o składzie chemicznym i właściwościach fizykochemicznych pyłu zawieszonego w powietrzu w obszarze Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, zachodzi potrzeba przeprowadzenia odpowiednich badań. Niezależnie od tego, jaki jest mechanizm przemian SO_2 i jaka jest rola w tych przemianach pyłu zawieszonego, końcowym produktem są siarczany. Można przyjąć, że zawartość siarczanów w pyle zawieszonym jest miarą jego udziału w przemianach SO_2 w powietrzu. Dlatego istotną częścią pracy będą badania przestrzennego zróżnicowania zawartości siarczanów w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w różnych miejscach. Oznaczy się również zawartość żelaza, manganu, ołowiu, kobaltu, miedzi i cynku, co pozwoli oce-

nić rolę tych metali jako katalizatorów przemian SO_2, a także wykona pomiary wilgotności i temperatury powietrza oraz odczynu opadów atmosferycznych. W oparciu o wyniki uzyskane w trakcie badań plenerowych zostaną określone parametry badań laboratoryjnych.

Założenia i zakres tych badań laboratoryjnych przedstawiają się następująco. Zwilżone aerozole atmosferyczne i krople wody atmosferycznej (chmury, deszczu i mgły) stanowią bardzo dogodne środowisko do przebiegu wielu reakcji chemicznych. Jednym z najważniejszych procesów prowadzących do tworzenia się kwasu siarkowego w atmosferze jest utlenianie w fazie wodnej rozpuszczonego w niej dwutlenku siarki. Utlenianie to może zachodzić w różny sposób. Największe znaczenie ma utlenianie za pomocą rozpuszczonego tlenu cząsteczkowego w obecności katalizatorów oraz utlenianie za pomocą nadtlenku wodoru i ozonu. Która z tych dróg przeważa, zależy od konkretnych warunków. Utlenianie S(IV) przez rozpuszczony tlen cząsteczkowy może być katalizowane jonami metali przejściowych. Badania nad wpływem domieszek metali na przebieg utleniania rozpuszczonego dwutlenku siarki tlenem cząsteczkowym w środowisku wodnym sięgają przełomu XIX i XX w. Berglund [1] przytacza prace Bigelowa, Younga i Titoffa z lat 1898, 1902 i 1903. Literatura późniejsza na temat przemian S(IV) w aspekcie powstawania kwaśnych deszczów obejmuje setki pozycji. Podkreśla się zwłaszcza aktywność kationów żelaza i manganu w procesach katalitycznego utleniania S(IV) w wodzie atmosferycznej [2] wskazując, że reakcja niekatalizowana utleniania S(IV) jest zbyt wolna, aby mogła odegrać znaczniejszą rolę [3]. Metale przejściowe są bardzo rozpowszechnionymi składnikami wody atmosferycznej i występują w niej w szerokim zakresie stężeń obejmującym 3-4 rzędy wielkości. Najwyższe ich stężenia występują na obszarach silnie uprzemysłowionych i właśnie tam dominującą drogą przemiany S(IV) do S(VI) może być katalityczne utlenianie za pomocą tlenu cząsteczkowego [4-8]. Wyniki badań modelowych Seigneura i Saxeny [9] wskazują na to, że katalityczne utlenianie w obecności jonów metali przejściowych może być dominującym procesem utleniania S(IV) w chmurach i mgłach na obszarach zurbanizowanych. Również inne badania modelowe [10,11] sugerują, że jony metali przejściowych mogą odgrywać znacznie większą rolę w przemianach chemicznych zachodzących w atmosferycznych kroplach wody, niż początkowo sądzono.

Pomimo przeprowadzonych do tej pory licznych badań mechanizm utleniania SO_2 katalizowanego jonami metali nie został jeszcze dokładnie poznany. Istnieje wiele poważnych rozbieżności między otrzymanymi równaniami kinetycznymi, wartościami stałych szybkości, zależnością od pH, energiami aktywacji i efektami synergistycznymi jonów metali. Dokładne badania kinetyczne ujawniły istnienie szeregu związków przejściowych Fe(III) - S(IV) w trak-

cie procesu autoutleniania związków S(IV) w roztworach wodnych [6]. Propozycje mechanizmu reakcji utleniania S(IV) przy udziale związków Fe(III) przedstawiono w pracach [6, 12,13]. Wielu innych autorów podaje natomiast tylko równanie kinetyczne utleniania związków S(IV) w fazie ciekłej i poprzestaje na wskazaniu pewnych sugestii dotyczących mechanizmu [14, 15]. Mechanizm katalitycznego autoutleniania S(IV) przy współudziale jonów Mn(II) zaproponowano w pracy [12]. Określono również rolę jonów Cu(II) w omawianym układzie, prezentując mechanizm utleniania S(IV) [13]. Dla innych jonów nie znajduje się w literaturze tak szczegółowych mechanizmów jak w przypadku Fe(III), Mn(II) i Cu(II). Stwierdzono także istnienie synergistycznego efektu pochodzącego od jonów Fe(III) i Mn(II) [15, 16]. Badano również działanie niektórych inhibitorów w procesie utleniania S(IV) [16]. W ocenie przebiegu reakcji katalitycznego utleniania uwzględnia się zwłaszcza mechanizm wolnorodnikowy w odniesieniu do katalizatorów w postaci kationów manganowych, żelazowych, miedziowych i kobaltowych. Podkreśla się również rolę trójwartościowych kationów jako inicjatorów reakcji łańcuchowej i w układach redox. Jony trójwartościowe wpływają na skrócenie czasu indukcji autooksydacji. Szczegółowe badania nad utlenianiem S(IV) w obecności manganu prowadzili Pasiuk-Bronikowska i Bronikowski [17] uwzględniając ewentualny wpływ stężenia tlenu [18] i wprowadzając model kinetyczny utleniania [19]. Wzmiankowane wyżej prace określają rolę pojedynczych jonów metali lub pary jonów, najczęściej Fe(III) i Mn(II), w procesie utleniania związków S(IV) w fazie ciekłej. Znacznie mniej doniesień dotyczy przemian jonów S(IV) w obecności w fazie ciekłej rzeczywistych pyłów znajdujących się w atmosferze [20, 21, 22,23]. Występowanie w powietrzu atmosferycznym cząstek sadzy jest podstawą do przypuszczeń, że odgrywają one pewną rolę w procesach utleniania S(IV). I. Grgič i współpracownicy przeprowadzili badania w celu bliższego poznania tego zjawiska [20]. Przeprowadzili badania laboratoryjne nad utlenianiem S(IV) w zawiesinie wodnej sadzy powstałej przy spalaniu węgla. Sadza zawierała dużo składników mineralnych, a relatywnie niewiele C. Z tych powodów, a także ze względu na małą powierzchnię właściwą należałoby mówić o pyle kominowym. W fazie wodnej zawiesiny znajdowały się kationy metali wymywane z cząstek pyłu. Fe(II) stanowiący pierwotną formę żelaza w pyle jest aktywny w katalitycznym procesie utleniania S(IV) przy pH 5.2-5.5, podczas gdy Fe(III) katalizuje proces utleniania przy pH< 4. Powierzchnia właściwa cząstek pyłu nie odgrywa znaczącej roli. Badania laboratoryjne prowadzone przez P.V.S. Madnawat i współpracowników [23] dotyczyły utleniania S(IV) w zawiesinach pyłu wytrąconego ze spalin elektrownianych. Eksperymenty wykonano w obecności buforu octanowego i bez buforu. Badano kinetykę utleniania siarczynu, głów-

nie przy pH 5,12 w temperaturze 30°C. Badania porównawcze przeprowadzone na zawiesinie popiołu i ekstraktach z popiołów wykazują, że utlenianie jest katalityczną reakcją głównie przy udziale żelaza.

2. OCENA STANU ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA W WOJEWÓDZTWIE KATOWICKIM

Stan środowiska naturalnego w Polsce uzależniony jest w dużym stopniu od rodzaju i ilości zanieczyszczeń pochodzących z różnych źródeł. Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego w naszym kraju jest rezultatem dwóch dynamicznie przebiegających procesów: urbanizacji, co ma odzwierciedlenie we wzroście liczby ludności miast (w 1946 r. w miastach mieszkało 34% ludności, zaś w 1994 r. 61,9%) i uprzemysłowieniu. Rezultatem tego jest coraz częstsze i przedłużające się przekraczanie norm zanieczyszczeń powietrza. Do największych obszarów, na których to zjawisko występuje, należy województwo katowickie, gdzie emisja zanieczyszczeń powietrza stanowi znaczną część emisji krajowej. Województwo katowickie zajmuje powierzchnię ogólną wynoszącą 6650 km^2, co stanowi 2,1% naszego kraju. Na jego terenie żyje 3936,3 tys. ludzi, z czego 86,9% to ludność miast [24]. W rezultacie wskaźnik emisji zanieczyszczeń powietrza w przeliczeniu na jednostkę powierzchni tego województwa jest około dziesięciokrotnie wyższy niż dla całej Polski (tabele 2.1 i 2.2). Górnośląski Okręg Przemysłowy można zaliczyć do terenów bezprzykładnej dewastacji środowiska naturalnego. Kontrola stanu środowiska w GOP-ie nie jest jednak stosowna do potrzeb. Brak jednolitego podejścia do problemu monitoringu spowodował i niestety dalej powoduje, że istnieją rejony, w których badania stanu środowiska prowadzi się sporadycznie.

Wiele jest publikacji, raportów i ekspertyz, przedstawiających różne aspekty oceny zanieczyszczenia powietrza na terenie województwa katowickiego w odniesieniu do wybranych rodzajów zanieczyszczeń powietrza. Dla uzupełnienia niedoboru punktów pomiarowych stężeń niektórych zanieczyszczeń poszukiwane są możliwości wykorzystania metod interpolacji matematyczno-statystycznej [25]

Rodzaj zanieczyszczeń emitowanych w województwie katowickim jest specyficzny z uwagi na źródła ich pochodzenia, jakie stanowią energetyka, przemysł metalurgiczny (żelaza, cynku, ołowiu) i koksownictwo.

Tabela 2.1

Porównanie wskaźników emisji substancji zanieczyszczających w woj. katowickim i w kraju w roku 1994 [24]

Obszar	Wskaźnik emisji zanieczyszczeń (t/km^2 rok)		
	pyłowe ogółem	gazowe ogółem (bez CO_2)	So_2
woj. katowickie	14,7	107,7	46,9
Polska	1,7	9,4	5,5

Tabela 2.2

Porównanie wielkości emisji pyłu i gazów w woj. katowickim i w kraju w roku 1994 [24]

Obszar	Powierzchnia (km^2)	Ludność (tys.)	Ludność (osób/km^2)	Emisja zanieczyszczeń (tys.t/rok)			% zanieczyszczeń wytworzonych i zatrzymanych w urządzeniach do redukcji	
				pyłowe ogółem	gazowe ogółem (bez CO_2)	SO_2	pyłowe	gazowe (bez CO_2)
woj. katowickie	6650	3936,3	592	97,6	716,6	311,8	97,5	21,8
Polska	312685	38580,6	123	529,3	2940,8	1726,0	97,4	25,2

Do najgroźniejszych zanieczyszczeń powietrza zaliczyć można: dwutlenek siarki, tlenki azotu, tlenek węgla, pyły oraz pierwiastki toksyczne. Z wymienionych zanieczyszczeń powietrza w warunkach aglomeracji górnośląskiej szczególne znaczenie ma dwutlenek siarki, zarówno ze względu na powszechność występowania, jak i z uwagi na znaczny poziom stężeń stwierdzany na obszarze niemal całego województwa katowickiego. Średnioroczne stężenia SO_2 w powietrzu na podstawie całodobowych pomiarów wykonywanych w wybranych punktach badawczych GOP-u są (poza wyjątkami) na poziomie stężeń większych od dopuszczal-

nych norm - 32 $\mu g/m^3$rok, niekiedy większe nawet 2 - 3-krotnie [25]. Generalnie, w pierwszej połowie lat osiemdziesiątych obserwowano wzrost stężeń SO_2, a następnie w drugiej połowie tego dziesięciolecia spadek stężeń tego zanieczyszczenia. W niektórych miejscowościach na początku lat dziewięćdziesiątych notuje się ponowny powolny wzrost poziomu jego wartości. Szczególnie wysokie stężenia SO_2 występują w sezonie grzewczym. Wtedy poziom stężeń jest 2- do 4-krotnie wyższy niż obserwowany w sezonie letnim. Maksymalne jednostkowe dobowe stężenia SO_2 w sezonie grzewczym z reguły przekraczają normatywne 200 $\mu g/m^3$/dobę, sięgając niekiedy ponad 550 $\mu g/m^3$/dobę. W sezonie letnim przekroczenia normy dobowej występują sporadycznie [25].

Dla porównania, roczne stężenia tlenków azotu w powietrzu, według całodobowych pomiarów wykonywanych w wybranych punktach badanego obszaru GOP-u, są w wielu przypadkach większe, często ponad dwukrotnie, od dopuszczalnych norm - 50 $\mu g/m^3$/rok. Kierunek zmian średniorocznych stężeń NO_2 w województwie katowickim jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat bardzo zróżnicowany. Bardziej wyraźne zmiany można zauważyć analizując stężenia średnioroczne NO_2 na obszarze wybranych miast - gmin aglomeracji górnośląskiej. Na tej podstawie można stwierdzić, że najniższe stężenia NO_2 [1)] występowały na początku lat osiemdziesiątych. Pomimo spadku stężeń w ostatnich latach nie osiągnięto jeszcze poziomu z początku lat osiemdziesiątych [25]. Emisja NO_2 w sezonie grzewczym i letnim jest prawie taka sama, co świadczy o znaczącym udziale emisji tlenków azotu pochodzących ze spalin samochodowych. Zazwyczaj najwyższe poziomy stężeń SO_2 i NO_2 i pyłu zawieszonego występują w śródmiejskich strefach badanych miast - gmin GOP-u. Odnośnie do tlenku węgla przekroczenia dopuszczalnego stężenia średniodobowego wynoszącego 1000 $\mu g/m^3$ zdarzały się we wszystkich stacjach pomiarowych przez blisko 100% czasu [26]. Analizując dane dotyczące średniorocznego opadu pyłu można zauważyć znaczące obniżenie jego stężeń na obszarze wszystkich analizowanych miast - gmin GOP-u. Znacząco obniżył się również w ostatnim dziesięcioleciu odsetek stacji pomiarowych z opadem pyłu większym od dopuszczalnych norm - 200 g/m^2/rok. Średnie roczne stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu, wynoszące według normy 50 $\mu g/m^3$, obniżyły się w ciągu lat osiemdziesiątych około dwukrotnie. Pomimo tak istotnego zmniejszenia zapylenia powietrza notowane średnie stężenia są jeszcze wciąż wielokrotnie (2 - 5 razy) przekraczane. Maksymalne stężenia dobowe sięgają w niektórych

[1)] Polska Norma podaje metodykę analityczną oznaczenia stężenia NO_2

punktach pomiarowych aż ponad 500 $\mu g/m^3$ - przy dopuszczalnym poziomie stężeń wynoszącym 120 $\mu g/m^3$ [25]. Częstość przekraczania dopuszczalnych stężeń dobowych w przeciągu lat osiemdziesiątych była bardzo wysoka, zwłaszcza jeśli chodzi o sezon grzewczy. Dopiero pod koniec lat osiemdziesiątych zmniejszyła się częstość przekraczania ponadnormatywnych stężeń w sezonie letnim, lecz nie do poziomu zadowalającego.

Głównym źródłem metali toksycznych emitowanych do atmosfery są w województwie katowickim zakłady metali nieżelaznych (m.in. Zakłady Metalurgiczne „Silesia" i Huta Metali Nieżelaznych „Szopienice" w Katowicach, Huta Cynku „Miasteczko Śląskie" w Tarnowskich Górach, Huta „Łabędy" w Gliwicach i inne). Występuje również znaczący udział emisji niektórych metali, w tym zwłaszcza ołowiu wraz ze spalinami samochodowymi. Średnie roczne wartości opadu ołowiu z pyłem występujące na rozpatrywanym obszarze są bardzo wysokie. Przez większość ostatnich lat wartości te były kilkakrotnie wyższe od dopuszczalnych normą - 100 $mg/m^2/rok$. W poszczególnych miejscowościach, gdzie notowano wysoki średnioroczny opad pyłu, zaobserwowano również wysokie wartości opadu ołowiu, czasami kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt razy wyższe od normatywnie dopuszczalnych. Trend zmian opadu ołowiu jest spadkowy, lecz dla poszczególnych miast bardzo zróżnicowany [25]. Zagrożenie opadem kadmu jest znacznie mniejsze i dotyczy niektórych obszarów. Większość badanych miejscowości charakteryzuje się średniorocznym opadem kadmu około połowę mniejszym od dopuszczonych normą wynoszącą 10 $mg/m^2/rok$. Choć ogólny trend zmian opadu kadmu jest malejący, w niektórych miejscowościach obserwuje się wzrost opadu kadmu [25].

Pomimo że norma opadu cynku nie jest prawnie określona, przyjmuje się jako wysoki opad cynku o wartości wyższej od 500 - 550 $mg/m^2/rok$. Na tej podstawie ocenia się, że na centralnym obszarze GOP-u występuje zagrożenie cynkiem. Kierunki zmian wartości średniorocznych oraz zmian powierzchni obszarów z dużymi wartościami opadu cynku mają ogólnie tendencje spadkowe [25].

W tabeli 2.3 podano średnie stężenia wybranych zanieczyszczeń powietrza dla całego roku 1994 [26]. Był to pierwszy pełny rok kalendarzowy działania automatycznego monitoringu stanu powietrza w województwie katowickim.

Tabela 2.3

Średnie stężenia zanieczyszczeń powietrza zmierzone w sieci monitoringu powietrza GOP-u [26]

Nr	Stacja	SO_2 $\mu g/m^3$	Pył $\mu g/m^3$	CO $\mu g/m^3$	NO_2 $\mu g/m^3$
1	Katowice	**67**	**54**	**1100**	**63**
2	Chorzów	**63**	47	**1080**	38
3	Bytom	**90**	**72**	**870**	35
4	Zabrze	**45**	44	**1360**	36
5	Gliwice	**43**	**62**	**800**	25
6	Piekary Śląskie	**41**	**70**	-	35
7	Wojkowice	**54**	**58**	**960**	30
8	Sosnowiec	72	39	-	33
9	Kuźnia Nieborowicka	21	**59**	**720**	27
10	Sławków	31	32	**730**	13
	Średnia w aglomeracji	52,7	53,7	**950**	33,5
	Dopuszczalna średnia roczna	32	50	100	50

(-) brak pomiarów

Mając na względzie degradację atmosfery na terenie województwa katowickiego, do ważnych kierunków ochrony tego regionu należy zagęszczenie pomiarów zanieczyszczeń w czasie, jak i w przestrzeni. Prowadzone od lat przez służby Wojewódzkiego Inspektora Sanitarnego manualne pomiary stężeń zanieczyszczeń powietrza na całym obszarze GOP-u służą m.in. do wykreślania map przestrzennego rozkładu zagrożeń. Manualne pomiary chwilowe różnią się nieraz znacznie od pomiarów automatycznych. Coraz większego znaczenia w monitoringu środowiska w naszym kraju nabiera zagadnienie wiarygodności i porównywalności wyników badań. Dotychczas brak jest ogólnokrajowego systemu jakości pomiarów. Dodać należy, że nakładają się na to trudne do oszacowania błędy wynikające z zastosowania różnych metodyk analitycznych. Z rozważań tych wynika potrzeba wprowadzenia w Polsce systemu monitoringu środowiska, w tym również atmosfery według standardów międzynarodowych.

3.CEL I ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH

Celem pracy jest zbadanie laboratoryjne kinetyki utleniania S(IV) w wodzie, w obecności katalizatorów, w warunkach charakterystycznych dla parametrów powietrza zanieczyszczonego dwutlenkiem siarki oraz pyłem zawieszonym i zawierającego wodę atmosferyczną.

W zakres pracy wchodzą:

- analiza stanu zanieczyszczenia powietrza w woj. katowickim i wybór punktów poboru próbek i wykonywania pomiarów,
- pomiary wybranych parametrów meteorologicznych,
- pobór próbek pyłu zawieszonego,
- oznaczenie zawartości siarczanów i wybranych metali w próbkach pyłu,
- opracowanie laboratoryjnej metody badania kinetyki utleniania S(IV),
- badania kinetyki utleniania S(IV) w obecności kationów żelaza, manganu i miedzi jako katalizatorów,
- ustalenie równań kinetycznych procesu utleniania S(IV),
- opracowanie modelu matematycznego procesu katalitycznego utleniania dwutlenku siarki w wodzie atmosferycznej,
- omówienie wyników i wnioski.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Kompletacja materiału doświadczalnego, pomiary i prace terenowe

4.1.1. Zakres pracy

Pobrano próbki pyłu zawieszonego i oznaczono siarczany w tym pyle w trzech punktach zlokalizowanych w Katowicach Załężu, Piekarach Śląskich i Sosnowcu. Przeprowadzono dwie serie pomiarowe, obejmujące okres grzewczy i okres letni. Pobrano próbki pyłu impaktorem kaskadowym w punkcie pomiarowym w Katowicach Załężu i oznaczono skład ziarnowy. Wykonano obserwacje meteorologiczne w punktach pomiarowych w dniach poboru próbek. Zmierzono opad atmosferyczny w punkcie pomiarowym w Katowicach Załężu.

Szczegółowy zakres prac był następujący.

W okresie grzewczym 1993/1994 wykonano:

- w Katowicach Załężu średniodobowy pobór próbek pyłu wraz z oznaczeniem masy pyłu, łącznie - 45 próbek ,
- w Piekarach Śląskich - 4 godz. pobór próbek pyłu wraz z oznaczeniem masy pyłu, łącznie - 24 próbki,
- w Sosnowcu - 4 godz. pobór próbek pyłu wraz z oznaczeniem masy pyłu, łącznie - 23 próbki.

Równocześnie, w dniach poboru próbek pyłu wykonywano pomiary temperatury i wilgotności powietrza; wykonano po 40 pomiarów każdego parametru.

W Katowicach Załężu wykonano:

- pobór pyłu impaktorem kaskadowym oraz oznaczono skład frakcyjny pyłu, łącznie - 7 próbek,
- oznaczono stężenia siarczanów w średniodobowych próbkach pyłu, łącznie - 8 próbek,

- pobór próbek pyłu na filtrach membranowych do oznaczeń zawartości metali wraz z oznaczeniem masy pyłu, łącznie - 6 filtrów,
- pomiary opadu atmosferycznego.

W okresie letnim 1994 wykonano:

- w Katowicach Załężu średniodobowy pobór próbek pyłu wraz z oznaczeniem masy pyłu, łącznie - 50 próbek,
- w Piekarach Śląskich - 4 godz. pobór próbek pyłu wraz z oznaczeniem masy pyłu, łącznie - 26 próbek,
- w Sosnowcu - 4 godz. pobór próbek pyłu wraz z oznaczeniem masy pyłu, łącznie - 27 próbek,
- pobór próbek pyłu impaktorem kaskadowym wraz z oznaczeniem jego składu frakcyjnego, łącznie - 5 próbek,
- dodatkowy pobór dwóch próbek pyłu impaktorem kaskadowym w grudniu 1994 r. wraz z oznaczeniem składu frakcyjnego pyłu.

Ponadto oznaczono stężenia siarczanów w średniodobowych próbkach pyłu w dniach, w których były pobrane próbki pyłu do oznaczeń metali:

- w Katowicach Załężu - 17 oznaczeń,
- w Piekarach Śląskich - 9 oznaczeń,
- w Sosnowcu - 9 oznaczeń,

wykonano pobór próbek pyłu w ilości j.w. do oznaczeń zawartości metali wraz z oznaczeniem masy pyłu.

4.1.2. Stosowane metody pomiarowe i analityczne

Pobory pyłu wykonano aparatem typu Staplex na filtrach z włókna szklanego. Masę pyłu oznaczono metodą wagową z dokładnością 0.01 mg. Do badań składu frakcyjnego pyłu używano impaktora kaskadowego BCI-39, produkcji USA, przystosowanego do współpracy z aspiratorem Staplex. Analizę rozkładu masowego pyłów, zebranych na poszczególnych stopniach impaktora, przeprowadza się w odniesieniu do tzw. średnicy efektywnego wychwytu, która została zdefiniowana jako średnica cząstek, które są wychwytywane na określonym stopniu impaktora z efektywnością 50%. Dla stosowanego impaktora otrzymuje się następujące średnice efektywnego wychwytu D_p:

Stopień impaktora	D_p, μm
I	9.4
II	3.8
III	2.5
IV	1.8
V	1.5

Pyły na poszczególnych stopniach impaktora osadzały się na filtrach z włókna szklanego. Masy zebranych pyłów wyznaczono metodą wagową. Czas poboru wynosił 24 godziny, a w jednym przypadku 72 godziny.

Stężenia siarczanów w pyle oznaczano metodą miareczkowania spektrofotometrycznego. Podstawą metody jest reakcja siarczanów z nadchloranem baru w roztworze alkoholowym. Nadmiar jonów barowych tworzy kompleks z toronem.

Pobór pyłu, do oznaczania metali, wykonano na filtrach membranowych.

Zakres pomiarowy opadu atmosferycznego (deszczu) obejmował:

- wysokość opadu atmosferycznego,
- kwasowość,
- stężenie jonów siarczanowych i amonowych,
- stężenie metali (ołów, cynk, mangan, żelazo).

Pobór prób deszczu prowadzono dobowo, mierząc każdorazowo objętość pobranej próbki. Następnie z objętości wyliczano wysokość opadu atmosferycznego. Kwasowość mierzono pH-metrem firmy Radelkis-Budapest (Węgry). Jony siarczanowe oznaczano metodą miareczkowania spektrofotometrycznego. Jony amonowe oznaczano metodą kolorymetryczną z odczynnikiem Nesslera. Metale oznaczano metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej przy użyciu aparatu firmy Varian Techron.

4.1.3. Wyniki poboru prób i pomiarów

Okres grzewczy 1993/94 r.

W okresie pomiarowym wilgotność względna wahała się w zakresie od 45% do 96%, a temperatura od -6.2°C do 12.2°C.

Wartości oznaczonej masy pyłu kształtowały się następująco (w g):

- w Katowicach Załężu od 0.1131 do 0.5297,

- w Piekarach Śląskich od 0.0412 do 0.1474,
- w Sosnowcu od 0.0294 do 0.2345.

Zakres mierzonych wielkości opadu atmosferycznego przedstawia się następująco:

- wysokość opadu atmosferycznego 0.92 - 16.83 mm
- pH 3.65 - 4.92
- stężenie (w mg/dm^3)

SO_4^{2-}	0.01 - 18.59
NH_4^+	0.53 - 4.47
Pb	0.05 - 0.41
Zn	0.08 - 0.69
Mn	0.02 - 0.15
Fe	0.07 - 0.58

Wyniki pomiarów wraz z terminami wykonywanych pomiarów przedstawiono w tabelach 4.1.1 do 4.1.6.

Okres letni 1994 r.

Filtry pobrane do oznaczeń stężeń siarczanów i metali podzielono na dwie części. Z jednej części oznaczone zostały stężenia siarczanów, druga była przeznaczona do oznaczeń stężeń metali.

Wartości oznaczonej masy pyłu kształtowały się następująco (wg):

- w Katowicach Załężu od 0.05955 do 0.4420,
- w Piekarach Śląskich od 0.01010 do 0.1306,
- w Sosnowcu od 0.02650 do 0.0779.

Stężenia siarczanów mieściły się w zakresie (w $\mu g/m^3$):

- w Katowicach Załężu 6.25 - 67.20,
- w Piekarach Śląskich 14.34 - 45.96,
- w Sosnowcu 21.67 - 69.24.

Wyniki pomiarów wraz z terminami wykonanych pomiarów przedstawiono w tabelach 4.1.7 - 4.1.12.

Tabela 4.1.1

Wyniki pomiarów temperatury, wilgotności oraz masy pyłu w sezonie grzewczym 1993/94 r. w Katowicach Załężu (czas poboru próbek pyłu: 24 godz.)

Nr filtra	Data	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5
1	1.12.1993	-	-	0.1308
2	27.12.1993	1.0	96	0.2478
6	28.12.1993	0.4	96	0.2233
14	31.12.1993	5.4	69	0.1830
13	3.01.1994	3.0	90	0.1685
15				0.2380
16	4.01.1994	4.6	83	0.1640
17				0.1490
28	7.01.1994	12.2	64	0.1856
29	10.01.1994	3.8	94	0.2997
32				0.3064
54	24.01.1994	1.8	87	0.1642
55				0.1430
56	25.01.1994	3.6	67	0.1156
57				0.1244
68	26.01.1994	5.4	69	0.1406
69				0.1649
70	27.01.1994	4.8	66	0.1134
71				0.1131
72	31.01.1994	0.0	96	0.1528
73				0.1872
74	2.02.1994	4.8	77	0.2607
75				0.2037
76	3.02.1994	4.0	70	0.2510
77				0.2463
78	7.02.1994	3.8	91	0.4007
79				0.3811
80	8.02.1994	3.8	85	0.3845
81	9.02.1994	1.2	93	0.2433
82	10.02.1994	3.2	91	0.2133
83	14.02.1994	-6.2	66	0.2809
84	15.02.1994	-5.2	45	0.3752
86	16.02.1994	-1.8	50	0.5297
87				0.4220
89	17.02.1994	-2.0	65	0.3980
90				0.4534

cd.tabeli 4.1.1

Nr filtra	Data	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5
91	21.02.1994	0.8	93	0.3846
92				0.3809
93	22.02.1994	5.4	61	0.3129
94				0.3451
95	23.02.1994	-0.6	96	0.2826
96				0.2584
97	24.02.1994	1.8	93	0.3757
98[X)]				0.0252

[X)] czas poboru próbki pyłu 4 godz.

Tabela 4.1.2

Wyniki pomiarów temperatury, wilgotności oraz masy pyłu w sezonie grzewczym 1993/94 r. w Piekarach Śl. (czas poboru próbek pyłu: 4 godz.)

Nr filtra	Data	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5
9	30.12.1993	1.0	93	0.1083
11				0.1474
22				0.0654
24	6.01.1994	8.2	68	0.0679
25				0.0629
27				0.0609
23				0.0889
26	11.01.1994	8.0	75	0.0877
30				0.0807
31				0.0850
33				0.1104
34	12.01.1994	7.0	74	0.1037
35				0.1019
36				0.1068
41				0.0449
42	17.01.1994	0.6	93	0.0459
43				0.0412
49				0.0454
58	18.01.1994	-1.4	77	0.0948
60				0.0970
69				0.1036
61	19.01.1994	1.0	93	0.0945
62				0.0830
63				0.0888

Tabela 4.1.3

Wyniki pomiarów temperatury, wilgotności oraz masy pyłu w sezonie grzewczym 1993/94 r. w Sosnowcu (czas poboru próbek pyłu: 4 godz.)

Nr filtra	Data	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5
3	21.12.1993	5.0	96	0.0422
4	28.12.1993	1.0	93	0.0841
5				0.1012
18				0.0495
19	5.01.1994	4.2	85	0.0477
20				0.0518
21				0.0504
37				0.0331
38	13.01.1994	10.6	68	0.0299
39				0.0334
40				0.0294
44				0.0459
45	14.01.1994	7.2	82	0.0451
47				0.0477
48				0.0473
64				0.2034
65	20.01.1994	2.0	90	0.1872
66				0.2345
67				0.1738
50				0.0998
51	21.01.1994	0.8	93	0.1033
52				0.0864
53				0.0982

Tabela. 4.1.4

Skład frakcyjny pyłu zawieszonego w okresie grzewczym 1993/94 r. w Katowicach Załężu

Nr filtra	Data	Czas poboru [godz.]	Temp. [°C]	Wilgotność [%]	Stopień impaktora	D_p [μm]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5	6	7	8
I/1					I	9.4	0.0866
II/1					II	3.8	0.0294
III/1	8.02.94	24	3.8	85	III	2.5	0.0265
IV/1					IV	1.8	0.0212
1					V	1.5	0.0916

cd. tabeli 4.1.4

1	2	3	4	5	6	7	8
I/2					I	9.4	0.0415
II/2					II	3.8	0.0160
III/2	9.02.94	24	1.2	93	III	2.5	0.0225
IV/2					IV	1.8	0.0181
2					V	1.5	0.0738
I/3					I	9.4	0.0087
II/3					II	3.8	0.0110
III/3	10.0294	24	3.2	91	III	2.5	0.0138
IV/3					IV	1.8	0.0130
3					V	1.5	0.0705
I/4					I	9.4	0.0015
II/4					II	3.8	0.0023
III/4	11.02.94	7	1.2	90	III	2.5	0.0041
IV/4					IV	1.8	0.0035
4					V	1.5	0.0220
I/5					I	9.4	0.0062
II/5					II	3.8	0.0111
III/5	14.02.94	24	-6.2	66	III	2.5	0.0090
IV/5					IV	1.8	0.0097
5					V	1.5	0.1238
I/6					I	9.4	0.0279
II/6					II	3.8	0.0188
III/6	15.02.94	24	-1.8	50	III	2.5	0.0161
IV/6					IV	1.8	0.0145
6					V	1.5	0.1274
I/7					I	9.4	0.0173
II/7	22.02.94				II	3.8	0.0272
III/7	-25.03.94	72	-	-	III	2.5	0.0308
IV/7					IV	1.8	0.0240
7					V	1.5	0.1788

Tabela 4.1.5

Stężenie siarczanów w średniodobowych próbkach powietrza*) pobranych w Katowicach Załężu w okresie grzewczym 1993/94 r.

Data	Stężenie SO_4^{2-} [$\mu g/m^3$]
15.XII.1993	2.95
8.I.1994	6.07
21.I.1994	6.27
27.I.1994	1.03
9.II.1994	9.21
16.II.1994	8.50
17.II.1994	15.30
23.II.1994	8.90

*) obliczono ze stężenia siarczanów w pyle zawieszonym

Tabela 4.1.6

Wyniki pomiarów opadu atmosferycznego w okresie grzewczym 1993/94 r. w Katowicach Załężu

Data wystąpienia opadu	Wys. opadu [mm]	pH	Stężenie (mg/dm^3)					
			SO_4^{--}	NH_4^+	Pb	Zn	Mn	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8	9
9.01.93	4.90	4.19	5.62	2.71	-	-	-	-
10-12.12.93	0.92	4.60	10.81	4.15	-	-	-	-
14.12.93	6.76	4.44	0.86	1.49	-	-	-	-
17-19.12.93	8.75	4.56	3.89	1.90	-	-	-	-
20.12.93	9.28	4.20	0.01	1.99	0.16	0.12	0.02	0.09
21.12.93	4.37	4.17	0.01	1.90	0.14	0.08	0.03	0.14
22.12.93	1.13	4.57	6.05	3.80	0.16	0.33	0.07	0.08
24-26.12.93	16.83	4.32	0.01	0.53	0.09	0.11	0.04	0.11
28.12.93	3.18	4.75	9.51	2.49	0.15	0.32	0.06	0.25
30.12.93	1.0	4.02	7.78	4.39	0.21	0.57	0.15	0.58
31.12.93	2.85	4.18	6.05	2.34	0.36	0.69	0.08	0.15
3.01.94	2.52	3.95	3.89	2.43	0.41	0.31	0.07	0.27
4.01.94	11.66	4.73	0.01	0.64	0.05	0.1	-	-
12.01.94	1.50	4.43	0.01	3.28	0.05	0.17	0.05	0.17
13.01.94	1.17	4.62	6.61	4.47	0.08	0.23	0.03	0.14
17.01.94	1.59	4.43	6.61	3.80	0.18	0.45	0.07	0.22
21-23.01.94	11.27	4.45	0.01	1.46	0.09	0.31	0.03	0.20
25.01.94	4.90	4.04	0.01	1.75	0.23	0.21	0.02	0.15
26.01.94	3.84	4.42	0.01	1.20	0.11	0.08	0.03	0.07
27-30.01.94	16.57	4.92	0.01	0.88	0.05	0.11	0.03	0.10
31.01.94	1.72	4.22	8.22	2.34	0.15	0.48	0.15	0.49
1.02.94	1.99	3.94	12.97	2.78	0.21	0.17	0.05	0.30
3.02.94	1.99	4.01	18.59	2.37	0.22	0.45	0.11	0.58
10.02.94	1.19	3.65	5.33	4.04	0.31	0.46	0.08	0.32
23.02.94	5.04	4.51	10.16	1.96	0.05	0.27	0.05	0.24

Tabela 4.1.7

Pobór pyłu w Katowicach Załężu w okresie letnim 1994 r.

Nr filtra	Data poboru	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5
2				0.2144
3	23.VI	19.8	43	0.3318
4				0.4420
5				0.3628
7	4.VII	29.79	34	0.2577
8				0.3610
9				0.3481
10	5.VII	22.8	67	0.2957
12				0.2907
13				0.2248
15	6.VII	25.2	37	0.2452
16				0.2426
18				0.2014
19	7.VII	26.3	39	0.1724
20				0.1650
22				0.1639
23	11.VII	25.8	46	0.1321
24				0.1464
34				0.1127
35	14.VII	29.5	38	0.1150
36				0.1147
78				0.1759
79	29.VII	34.1	31	0.1461
80				0.1777
99				0.1573
100	6.IX	17.5	59	0.1392
101				0.1348
107				0.1400
108	8.IX	26.0	52	0.1543
109				0.1520
119				0.1986
120	13.IX	23.8	60	0.1693
121				0.1610
123				0.06135
124	14.IX	24.6	61	0.1095
125				0.1140
130				0.2598
132	19.IX	14.7	51	0.2458
133				0.1181
134	20.IX	11.9	97	0.0195
137				0.0937

cd. tabeli 4.1.7

Nr filtra	Data poboru	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5
138				0.05955
139	21.IX	11.9	91	0.0833
141				0.1066
143				0.1646
144	22.IX	15.6	64	0.1105
145				0.2342
146				0.2884
147	26.IX	21.0	69	0.3201
149				0.3521

Tabela 4.1.8

Pobór pyłu w Piekarach Śląskich w okresie letnim 1994 r.

Nr filtra	Data poboru	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5
30				0.0516
31	13.VII	27.7	40	0.0452
32				0.0430
47	9.VIII	19.8	93	0.0474
49				0.1306
54				0.0101
56	18.VIII	13.9	95	0.0135
57				0.0111
58				0.0930
59	22.VIII	22.0	51	0.1069
61				0.0882
66				0.0779
67	25.VIII	23.3	60	0.0630
68				0.0593
86				0.0501
87	31.VIII	21.0	59	0.0586
88				0.0483
94				0.0462
96	5.XI	21.0	56	0.0481
97				0.0460
110				0.0956
111	9.XI	16.6	82	0.0807
112				0.0703
114				0.0354
116	12.XI	20.1	69	0.0312
117				0.0325

Tabela 4.1.9

Pobór pyłu w Sosnowcu w okresie letnim 1994 r.

Nr filtra	Data poboru	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5
27				0.0450
28	12.VII	25.4	59	0.0497
29				0.0466
42				0.0654
43	5.VIII	32.1	43	0.0520
44				0.0755
51				0.0360
52	12.VIII	20.9	69	0.0403
53				0.0325
62				0.0265
63	24.VIII	24.3	45	0.0779
64				0.0630
71				0.0389
72	26.VIII	17.8	87	0.0327
73				0.0342
82				0.0529
84	30.VIII	21.5	39	0.0441
85				0.0429
91				0.0479
92	2.IX	25.0	66	0.0396
93				0.0426
102				0.0508
103	7.IX	21.2	71	0.0427
105				0.0464
126				0.0487
127	25.IX	23.7	49	0.0466
129				0.0560

Tabela 4.1.10

Skład frakcyjny pyłu zawieszonego w roku 1994 (czas poboru próbek pyłu: 24 godz.)

Nr filtra	Data	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Stopień impaktora	D_p [μm]	Masa pyłu [g]
1	2	3	4	5	6	7
I/I				I	9.4	0.0047
I/II				II	3.8	0.0060
I/III	7.07	25.2	37	III	2.5	0.0058
I/IV				IV	1.8	0.0049
I/V				V	1.5	0.0704
II/I				I	9.4	0.0086
II/II				II	3.8	0.0069
II/III	12.07	23.4	67	III	2.5	0.0130
II/IV				IV	1.8	0.0102
II/V				V	1.5	0.0910
III/I				I	9.4	0.0138
III/II				II	3.8	0.0154
III/III	13.07	23.7	57	III	2.5	0.0142
III/IV				IV	1.8	0.0117
III/V				V	1.5	0.1412
IV/I				I	9.4	0.0053
IV/II				II	3.8	0.0068
IV/III	17.08	19.5	64	III	2.5	0.0067
IV/IV				IV	1.8	0.0057
IV/V				V	1.5	0.0532
V/I				I	9.4	0.0224
V/II				II	3.8	0.0211
V/III	23.08	18.8	63	III	2.5	0.0202
V/IV				IV	1.8	0.0180
V/V				V	1.5	0.1374
1/I				I	9.4	0.0081
1/II				II	3.8	0.0083
1/III	13.12	8.5	78	III	2.5	0.0079
1/IV				IV	1.8	0.0070
1/V				V	1.5	0.0543
2/I				I	9.4	0.0069
2/II				II	3.8	0.0089
2/III	13.12	8.5	78	III	2.5	0.0074
2/IV				IV	1.8	0.0067
2/V				V	1.5	0.0745

Tabela 4.1.11

Stężenie siarczanów w średniodobowych próbkach pyłu pobranych w okresie letnim 1994 r.

Data poboru	Stężenie SO_4^{2-} [$\mu g/m^3$]
1	2
KATOWICE ZAŁĘŻE	
23.VI	24.20
4.VII	25.62
5.VII	13.15
6.VII	19.00
7.VII	20.04
11.VII	13.37
14.VII	9.07
29.VIII	8.36
6.IX	14.81
8.IX	7.26
13.IX	15.75
14.IX	11.96
19.IX	18.92
20.IX	6.25
21.IX	15.43
22.IX	21.21
26.IX	67.20
PIEKARY ŚLĄSKIE	
13.VII	29.24
9.VIII	45.96
18.VIII	14.34
22.VIII	20.26
25.VIII	43.35
31.VIII	26.45
5.IX	38.44
9.IX	26.13
12.IX	34.38
SOSNOWIEC	
12.VII	34.93
5.VIII	69.24
12.VIII	53.35
24.VIII	33.45
26.VIII	52.74
30.VIII	24.64
2.IX	30.39
7.IX	21.67
15.IX	31.73

Tabela 4.1.12

Wyniki pomiarów masy pyłu, na filtrach przeznaczonych do oznaczeń metali w Katowicach Załężu, Piekarach Śląskich i Sosnowcu, sezon letni 1994 r.

Nr filtra	Data	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Masa pyłu [g]
KATOWICE ZAŁĘŻE				
1	23.VI	19.8	43	0.0992
6	4.VII	29.8	34	0.14165
11	5.VII	22.8	67	0.1427
14	6.VII	25.2	37	0.11975
17	7.VII	26.3	39	0.100
21	11.VII	25.8	46	0.07025
34	14.VII	29.5	38	0.05155
77	29.VIII	34.1	31	0.0746
98	6.IX	17.5	59	0.0768
106	8.IX	26.0	52	0.0696
118	13.IX	23.8	60	0.0940
122	14.IX	24.6	61	0.1185
131	19.IX	14.7	51	0.12395
136	20.IX	11.9	97	0.05275
135	21.IX	11.9	97	0.1227
142	22.IX	19.6	64	0.2131
148	26.IX	29.0	69	0.17485
PIEKARY ŚLĄSKIE				
33	13.VII	27.7	48	0.271
46	9.VIII	19.8	93	0.06245
55	18.VIII	13.9	95	0.01275
60	22.VIII	22.0	51	0.0559
69	25.VIII	23.3	60	0.0411
89	31.VIII	21.0	59	0.02965
95	5.IX	21.0	56	0.0280
113	9.IX	16.6	82	0.0463
115	12.IX	20.1	60	0.0185
SOSNOWIEC				
26	12.VII	25.4	59	0.0243
45	5.VIII	32.1	43	0.03355
50	12.VIII	20.9	69	0.0224
65	24.VIII	24.3	45	0.0593
70	26.VIII	17.8	87	0.0210
81	30.VIII	21.5	39	0.02755
90	2.IX	25.0	66	0.0242
104	7.IX	21.2	71	0.0266
128	15.IX	23.7	49	0.02745

4.2. Oznaczanie stężenia jonów siarczanowych i wybranych metali ciężkich w pyle zawieszonym w powietrzu atmosferycznym

4.2.1. Metodyka oznaczeń

Przedmiotem analizy były próbki pyłów pobranych przez zespół badawczy Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Katowicach. Próby pobrano w sezonie grzewczym 1993/94 w Katowicach (45 prób), Piekarach Śląskich (24 próby) oraz Sosnowcu (23 próby). Oprócz tego metale ciężkie oznaczono w specjalnie do tego celu pobranych sześciu próbkach pyłów i we frakcjach pyłów uzyskanych za pomocą impaktora kaskadowego. Wyniki oznaczeń jonów siarczanowych i metali podano w tablicach.

Oznaczanie stężenia jonów siarczanowych w próbkach pyłu zawieszonego

Do ilościowego oznaczania jonów siarczanowych w próbkach pyłów zastosowano metodę konduktometrycznego miareczkowania strąceniowego. Roztwór wodny zawierający siarczany wyługowane z pyłu gorącą wodą redestylowaną miareczkowano roztworem octanu baru zgodnie z równaniem reakcji:

$$SO_4^{2-} + Ba(CH_3COO)_2 = BaSO_4 + 2CH_3COO^- \qquad (4.2.1)$$

Wykonanie oznaczenia

25 cm^3 roztworu zawierającego jony siarczanowe przenoszono do zlewki o poj. 100 cm^3. Dodawano taką samą objętość metanolu, umieszczano w zlewce mieszadełko magnetyczne i zanurzano w roztworze platynową elektrodę konduktometryczną. Dodawano z biurety po 0,5 cm^3 0,005-molowego roztworu octanu baru mieszając roztwór po dodaniu każdej porcji i mierząc każdorazowo przewodnictwo roztworu. Z krzywych miareczkowania konduktometrycznego wyznaczano graficznie punkt końcowy miareczkowania oraz odpowiadającą mu objętość odczynnika i obliczano stężenie siarczanów w badanej próbce.

Oznaczanie stężenia wybranych metali ciężkich w próbkach pyłu zawieszonego

W próbkach oznaczano stężenie żelaza, manganu, ołowiu, kobaltu, niklu, miedzi i cynku, których kationy mogą pełnić funkcję katalizatora w procesie utleniania związków siarki (IV), jak również kadmu i chromu, które są inhibitorami w tym procesie. Próbki przeprowadzano do roztworu przez rozpuszczenie filtrów z włókna szklanego, na których zbierano pyły,

w kwasie fluorowodorowym i dalszą mineralizację w wodzie królewskiej. Uzyskane roztwory poddawano analizie na zawartość wymienionych wcześniej metali metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) przy użyciu aparatu firmy Carl Zeiss-Jena typ AAS3.

Wykonanie oznaczenia

Filtry szklane roztwarzano w zlewkach teflonowych za pomocą 5 cm^3 kwasu fluorowodorowego przy łagodnym ogrzewaniu, pozostały osad mineralizowano w 10 cm^3 wody królewskiej. Zawartości zlewek odparowywano dwukrotnie do sucha z wodą destylowaną. Pozostałość przenoszono do kolb miarowych, których objętość uzupełniano do kreski wodą destylowaną. W uzyskanych w ten sposób roztworach oznaczano metodą ASA zawartość wymienionych wcześniej metali stosując warunki zalecane jako optymalne dla stosowanego przyrządu. Oznaczenia prowadzono przy atomizacji płomieniowej (acetylen-powietrze) dokonując pomiaru z deuterową korektą tła.

4.2.2. Oznaczanie stężenia wybranych metali ciężkich w wodnych ekstraktach pyłu zawieszonego

Próbkę z 1/3 części filtrów, które zatrzymały największą ilość pyłów pobranych w Katowicach, Sosnowcu i Piekarach Śląskich, zadawano w zlewce 90 cm^3 wody destylowanej i pozostawiano na jedną dobę, w temperaturze otoczenia, okresowo mieszając. Następnie całość przesączano do kolbki miarowej, a uzyskany przesącz dopełniano do 100 cm^3. W przesączu oznaczono zawartość Fe, Mn i Cu metodą ASA. Następnie do ekstraktów wodnych w kolbce miarowej na 100 cm^3 dodawano odpowiednie ilości 0,02M kwasu siarkowego, aż do uzyskania pH ~ 4. Po upływie jednej doby mierzono w próbce ponownie zawartość Fe, Mn i Cu metodą ASA. Sposób postępowania dotyczy próbek nr 1 i 2 (tabela 4.2.7). W przypadku próbek nr 3 i 4 (tabela 4.2.7) postępowanie różniło się tym, że po dodaniu w zlewce do próbki filtrów 90 cm^3 wody destylowanej i zmierzeniu wartości pH od razu dodano odpowiednią ilość 0,02M kwasu siarkowego w celu uzyskania pH ~ 4. Następnie całość pozostawiano w zlewce na jedną dobę, w temperaturze otoczenia, okresowo mieszając. W przesączu określono zawartość Fe, Mn i Cu metodą ASA. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.2.7.

4.2.3. Wyniki oznaczeń

Wyniki oznaczeń siarczanów i metali w próbkach i ekstraktach pyłu zawieszonego zamieszczono w tabelach od 4.2.1 do 4.2.7.

Tabela 4.2.1

Stężenie siarczanów (w % wag.) i metali (w ppm) w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w Katowicach Załężu w okresie grzewczym 1993/94

Lp.	Nr próbki	Masa [mg]	Siarczany	Zn	Mn	Pb	Fe	Cd	Cu	Co	Cr
1	1	130.8	8.23	19552	1820	472.9	41146	9.63	2307.8	69.3	6291.7
2	2	247.8	6.51	10359	1159	2411.1	20940	1.45	631.7	62.7	2813.3
3	6	223.3	0.00	11398	993	1176.1	14628	11.29	364.6	31.2	3147.3
4	13	168.5	6.81	15155	3526	73.4	22368	27.06	1330.0	39.5	355.0
5	15	238.0	6.63	10693	2360	3352.9	16389	13.11	1505.6	78.4	410.7
6	16	164.0	6.01	15515	895	838.9	15523	2.20	901.1	57.4	469.4
7	17	149.0	4.58	17245	966	1659.6	1697	3.62	795.7	83.8	578.7
8	28	185.6	3.67	13747	1248	778.8	20940	5.50	347.5	59.2	497.2
9	29	299.7	7.90	8439	422	1649.9	14037	5.41	437.2	68.9	263.3
10	32	306.4	8.42	8215	396	1570.1	14356	8.42	455.7	75.4	274.2
11	54	162.4	4.59	15331	387	1162.0	20283	5.12	2559.3	91.0	597.8
12	55	143.0	7.28	17588	887	1464.8	24230	8.81	2525.0	87.7	746.0
13	56	115.6	9.30	21608	884	1105.0	19592	11.94	3155.7	74.7	844.5
14	57	124.4	6.05	19659	1476	913.0	25817	1.93	1590.2	117.2	794.4
15	68	140.6	5.73	17502	4949	2179.0	29690	4.27	2621.9	129.3	907.7
16	69	164.9	5.55	15013	4100	1797.8	29189	5.46	3350.0	108.8	773.6
17	70	113.4	4.59	21550	1032	808.5	3651	14.27	1501.6	114.3	815.3
18	71	113.1	3.96	21856	1297	829.2	41576	3.18	6044.6	70.0	836.1
19	72	152.8	5.63	16557	4765	2447.1	26333	15.71	1923.7	88.7	832.9
20	73	187.2	5.94	13438	3936	2238.8	24500	7.37	1166.7	77.9	749.7
21	74	260.7	4.81	9597	969	1172.4	14202	1.38	1210.8	47.9	437.7
22	75	203.7	5.63	12494	1251	1505.2	17610	3.83	1253.3	48.0	572.0
23	76	251.0	5.72	9874	576	1800.0	13564	0.00	802.5	83.7	466.9
24	77	246.3	5.31	10228	592	2037.5	13272	7.06	1368.1	64.1	478.7
25	78	400.7	6.72	6251	618	338.1	13709	34.14	258.8	45.3	272.5
26	79	381.1	6.40	6519	548	2133.9	1233	23.77	378.0	88.6	326.4
27	80	384.5	9.33	6516	537	1822.5	12194	18.41	478.4	100.8	331.1
28	81	243.3	9.43	10085	1594	2758.3	16019	106.78	1203.5	56.2	532.7
29	82	213.3	7.23	11806	1182	1466.9	18502	2.53	1345.4	72.0	570.8
30	83	280.9	3.45	8898	1450	3397.1	18268	20.51	594.0	72.4	560.9
31	84	375.2	4.06	6540	656	1031.8	14365	3.52	1766.6	65.9	370.5
32	86	529.7	4.00	4675	617	1631.7	12702	37.72	391.8	58.2	363.4
33	87	422.0	3.95	5787	519	1556.9	13112	38.53	752.7	37.0	344.1
34	89	398.0	4.42	6152	683	1753.1	14953	35.58	2150.5	68.7	459.9
35	90	453.4	4.27	5405	781	303.6	14903	47.64	558.5	13.0	407.6
36	91	384.6	11.89	6319	383	1005.2	12489	14.98	662.9	2.2	292.7
37	92	380.9	13.75	6305	337	919.5	10237	8.19	695.0	20.3	297.2
38	93	312.9	9.74	7715	517	801.0	15439	5.75	944.7	15.5	375.8
39	94	345.1	8.31	7003	554	939.2	11656	9.21	700.0	5.2	271.9
40	95	282.6	8.00	8497	690	120.8	14432	11.46	1001.3	13.8	284.7
41	96	258.4	8.33	9199	775	84.1	22118	13.24	800.0	18.1	336.7
42	97	375.7	9.07	66114	587	1260.0	13455	17.57	4041.9	23.2	338.9
43	98	25.2	12.81	91040	2848	276.2	166571	11.90	29.7	171.4	3340.5

Tabela 4.2.2

Stężenie siarczanów (w % wag.) i metali (w ppm) w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w Katowicach Załężu w okresie letnim 1994 r.

Lp.	Nr próbki	Masa [mg]	Siarczany	Cr	Cu	Pb	Fe	Zn	Mn	Ni	Co	Cd
1	2	214.4	6.21	443.6	295.0	1372.7	18618	7998	1457	133	82.6	84
2	3	331.8	6.44	334.0	274.0	1654.4	13175	5172	1380	274	47.7	10.80
3	4	442.0	4.63	313.0	268.2	1700.2	10437	3915	1446	77	52.5	7.47
4	5	362.8	6.90	328.5	199.8	2787.0	12093	4780	1295	288	180.3	80.21
5	7	257.7	8.56	355.0	262.4	2407.0	15972	6675	1303	405	193.7	58.91
6	8	361.0	6.55	280.6	168.8	2011.3	11956	4774	1170	119	144.6	60.33
7	9	648.1	6.23	305.8	224.6	2519.5	13098	4962	1569	49	72.2	21.37
8	10	295.7	6.79	320.2	238.4	2526.8	15005	5843	1518	149	73.1	20.29
9	12	295.7	8.55	352.3	272.9	2807.2	15618	6026	1735	707	84.4	27.45
10	13	224.8	7.66	361.1	355.5	2188.3	18913	7748	1320	3103	142.0	220.46
11	15	245.2	6.64	577.2	430.4	1750.4	16290	7003	1186	337	102.0	271.62
12	16	242.6	7.69	641.1	456.8	2246.7	16627	7079	1305	54	118.9	278.24
13	18	201.4	10.68	494.5	310.1	1286.7	15040	8442	1147	120	47.4	24.43
14	19	172.4	14.35	554.4	331.0	511.3	17113	9860	1162	154	45.6	28.89
15	20	165.0	13.04	584.4	438.2	224.7	18559	10423	1511	193	49.1	35.27
16	22	163.9	11.60	308.2	1018.1	311.2	10788	9804	549	193	28.6	40.63
17	23	132.1	12.76	85.4	422.0	324.8	3104	10389	122	16	4.5	13.17
18	24	136.4	12.62	677.4	2626.1	2585.6	20689	12490	1229	0	79.2	71.70
19	34	112.7	8.96	980.7	7634.4	2354.8	26767	15250	1704	683	14.9	51.11
20	35	115.0	13.10	1035.1	3059.5	2008.7	31561	14881	1746	2298	59.5	54.78
21	36	114.7	9.69	985.0	1398.8	2328.9	27694	14961	1655	1258	100.4	38.19
22	78	175.9	8.05	1304.8	3243.6	2483.2	22687	10104	2778	169	62.4	13.99
23	79	146.1	8.71	1482.6	5555.7	2577.4	25931	12137	2799	155	67.8	10.27
24	80	177.7	8.22	1321.2	2306.8	2466.5	23085	9961	2916	147	75.6	13.51
25	99	157.3	9.35	1618.4	7369.4	1770.6	22155	11384	2045	158	58.7	21.74
26	100	139.2	9.40	1619.4	4734.5	829.7	25726	12793	2060	213	68.1	23.71
27	101	134.8	9.18	1683.4	3754.0	1980.7	23201	13194	2109	34	79.7	11.57
28	107	140.0	9.09	1487.6	9299.6	1116.0	23138	12719	1618	213	36.4	23.14
29	108	154.3	8.83	1301.5	13132.7	1324.0	20445	11518	1343	1	10.9	12.44
30	109	152.0	9.56	1571.5	4913.7	937.5	23997	11723	1549	199	29.6	26.84
31	119	198.6	7.68	1256.2	3697.0	2703.6	21295	8983	1989	36	54.1	53.47
32	120	169.3	7.94	1768.1	3292.0	847.0	24472	10577	1876	113	23.0	72.65
33	121	161.0	9.19	379.4	1989.7	568.7	10408	10055	402	42	2.2	14.16
34	124	109.5	9.17	1981.4	5852.1	1477.8	25596	16285	1680	315	29.6	15.89
35	125	114.0	8.97	1717.4	19688.9	1326.3	23144	15606	1461	29	22.6	9.47
36	130	259.8	6.63	837.1	12936.9	2305.0	15009	6827	1353	130	16.9	40.42
37	132	245.8	7.04	1180.5	1986.8	732.1	17073	7264	1593	154	5.1	54.19
38	133	118.1	10.02	1996.1	16082.1	3785.9	32013	15203	2275	236	24.9	91.96
39	134	109.5	10.81	1922.7	5844.4	4295.9	31916	16362	2036	382	16.0	94.79
40	137	93.7	11.48	2364.1	8477.5	927.2	33880	19183	2216	264	10.9	107.58
41	139	83.3	13.35	2699.6	11552.7	856.4	31148	21585	3060	521	86.4	44.66
42	141	106.6	13.12	1993.1	11349.3	640.5	25711	16806	2323	982	93.4	38.64
43	143	164.6	8.72	1398.7	11297.9	2312.9	23347	10916	2442	109	63.4	22.96
44	145	234.2	4.29	1297.6	7131.6	1174.6	18281	7693	2082	94	55.9	22.54
45	146	288.4	14.77	1229.1	8114.4	1277.0	14087	6229	1161	119	50.8	73.23
46	147	321.0	12.89	862.2	6715.3	2097.7	11631	5598	1114	50	62.8	38.60
47	149	352.1	11.46	591.7	2759.2	2292.5	11764	5062	883	27	46.4	63.73

Tabela 4.2.3

Stężenie siarczanów (w % wag.) i metali (w ppm) w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w Sosnowcu w okresie grzewczym 1993/94

Lp.	Nr próbki	Masa [mg]	Siarczany	Zn	Mn	Pb	Fe	Cd	Cu	Co	Cr
1	3	42.2	15.30	81222	3219	2718.5	44819	4.27	844.6	11.4	12196.2
2	4	84.1	9.39	40363	1093	761.9	31814	48.51	374.6	99.2	8730.3
3	5	101.2	9.04	33676	1085	1152.0	32024	24.90	393.7	153.6	4639.9
4	18	49.5	7.25	67035	2550	6759.0	49211	96.97	1470.3	124.9	790.3
5	19	47.7	7.52	61389	814	3735.9	27067	45.28	372.3	76.7	340.9
6	20	51.8	6.92	62905	2196	7297.3	31161	70.66	1235.9	169.1	1019.3
7	21	50.0	7.12	66092	3373	9231.0	33999	57.14	2176.2	145.2	1041.7
8	37	33.1	7.04	97961	2195	4280.0	89889	29.00	2200.6	627.2	1319.4
9	38	29.9	6.59	109120	1890	3323.0	51443	52.17	1629.4	503.7	1541.1
10	39	33.4	6.49	71538	377	215.6	13195	5.39	538.9	9.0	274.9
11	40	29.4	7.32	114653	3635	4026.5	62722	81.63	1246.9	575.5	2159.2
12	44	45.9	5.86	71952	3614	3466.7	40369	128.10	846.1	441.8	980.4
13	45	45.4	5.57	79083	4558	2513.1	36399	190.24	1636.7	290.0	2161.9
14	47	47.7	5.27	79059	4174	1273.0	50645	286.79	1371.1	537.7	1639.0
15	48	47.3	5.31	74835	4156	2180.6	32299	134.46	1253.3	515.0	1760.7
16	50	99.8	3.60	34836	1713	244.1	27715	107.01	1004.6	147.3	770.1
17	51	103.3	3.64	33493	1564	905.5	19720	8.13	980.5	44.1	809.7
18	52	86.4	4.15	37542	1483	1662.5	25909	33.33	733.3	263.2	517.4
19	53	98.2	4.02	31960	1191	1153.0	23853	32.99	587.8	164.4	280.5
20	64	203.4	3.00	15876	1108	1337.8	17394	21.83	559.3	125.7	315.9
21	65	187.2	2.30	17379	1454	1193.0	23424	33.01	657.1	80.1	390.4
22	66	234.5	1.84	13936	1322	957.7	17736	32.49	325.7	75.7	335.7
23	67	173.8	2.89	187563	1509	1970.5	21585	38.32	436.7	157.8	491.9

Tabela 4.2.4

Stężenie siarczanów (w % wag.) i metali (w ppm) w próbkach pyłu zawieszonego w Sosnowcu w okresie letnim 1994 r.

Lp.	Nr próbki	Masa [mg]	Siarczany	Cr	Mn	Co	Cu	Fe	Pb	Cd	Ni	Zn
1	27	45.0	15.14	1084.0	1937	8.0	684.7	54509	526.7	29.33	1529.3	39029
2	28	49.7	14.79	759.4	1713	44.7	482.9	33128	1836.2	16.90	705.0	35040
3	29	46.6	17.32	726.2	1702.	112.0	345.1	55839	348.9	23.18	1268.2	37257
4	42	65.4	13.71	701.8	1767	103.7	558.7	50183	50.5	43.12	1125.7	26989
5	43	52.0	13.79	831.8	1757	95.8	653.1	41102	1225.4	34.62	126.9	33757
6	44	75.5	12.59	511.8	1758	122.4	298.8	30004	1354.2	9.54	190.7	23241
7	51	36.0	22.67	1011.7	1985	200.0	541.7	48105	736.7	26.67	275.0	48442
8	52	40.3	21.36	884.4	1696	151.9	467.5	50373	2422.3	40.20	397.5	43242
9	53	32.5	23.17	1572.9	2989	227.1	803.1	94855	4089.2	79.38	3624.0	54908
10	62	26.5	40.60	1512.5	3638	2.3	1007.6	90204	1954.0	72.45	2255.0	66305
11	63	77.9	12.43	496.0	1174.	727.1	203.3	25120	171.0	38.51	681.6	22846
12	64	63.0	15.09	774.3	1245	21.9	272.4	30561	52.4	29.52	219.1	27541
13	71	38.9	32.27	950.1	2113	115.7	593.8	42262	260.7	27.76	316.2	21179
14	72	32.7	30.71	908.3	2070	62.2	444.0	66242	1460.6	44.04	807.3	23697
15	73	34.2	28.84	1575.4	2719	40.4	410.5	61582	148.2	43.86	1426.3	25163
16	82	52.9	13.56	3039.7	4073	129.3	918.7	54592	2160.7	58.98	324.4	17141
17	84	44.1	14.64	4332.0	4488	62.6	1385.0	84130	1712.9	61.22	9744.2	20321
18	85	42.9	16.72	3405.6	4036	118.9	1176.2	60261	1835.0	37.76	485.3	20562
19	91	47.9	18.72	3672.7	3428	83.9	1158.7	62849	3083.9	81.42	635.1	18909
20	92	39.6	20.83	3256.1	2914	83.3	1568.2	46929	2036.4	63.63	471.2	22144
21	93	42.6	18.52	3622.5	3618	105.6	842.3	51142	2515.5	91.55	3093.0	21170
22	102	50.8	16.41	3094.5	3751	354.3	1440.0	56034	2540.6	81.50	483.1	17711
23	103	42.7	18.90	4281.5	4269	272.6	1552.7	73585	3139.1	101.17	751.8	20911
24	105	46.4	16.23	2737.5	3331	234.1	1803.9	44939	2366.4	50.43	475.9	35855
25	126	48.7	10.49	3606.2	3288	166.3	1036.1	40239	1844.4	46.82	401.6	36160
26	127	46.6	10.76	3603.9	4213	254.9	2349.8	46357	2021.5	30.90	359.2	37926
27	129	56.0	8.65	3530.4	3259	191.8	976.1	37878	1554.6	15.00	397.5	31306

Tabela 4.2.5

Stężenie siarczanów (w % wag.) i metali (w ppm) w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w Piekarach Śląskich w okresie grzewczym 1993/94

Lp.	Nr próbki	Masa [mg]	Siarczany	Zn	Mn	Pb	Fe	Cd	Cu	Co	Cr
1	9	108.3	14.08	32192	1345	1674.8	22207	15.51	1707.5	106.4	4683.7
2	11	147.4	9.25	23386	934	1052.2	18059	7.73	1983.2	49.7	3540.2
3	22	65.4	3.84	50625	4287	1886.2	40961	44.95	5195.4	134.9	841.3
4	23	88.9	4.84	33917	662	8999.0	14988	17.48	1640.7	23.6	303.7
5	24	67.9	3.96	49182	4735	1951.1	34744	10.60	5498.1	168.8	794.4
6	25	62.9	3.99	53114	5134	2018.4	40185	41.02	7234.3	37.2	1018.8
7	26	87.7	4.50	36854	1177	2107.2	28540	19.16	3058.2	316.1	790.9
8	27	60.9	3.83	54018	4266	2194.1	33791	21.67	4469.9	364.5	933.0
9	30	80.7	5.07	41052	1367	1903.4	33678	36.43	7516.7	119.7	771.8
10	31	85.0	4.22	38460	1242	1714.6	36895	24.00	4197.2	136.9	776.5
11	33	110.4	3.58	40446	1148	2333.2	25298	22.28	3603.8	194.0	659.8
12	34	103.7	3.80	32534	1242	2686.4	28466	10.99	1786.1	228.5	677.0
13	35	101.9	3.34	32795	1440	2527.8	33025	11.79	4124.6	290.9	681.8
14	36	106.8	3.86	23622	744	2329.2	30119	7.30	2591.6	180.3	638.8
15	41	44.9	5.97	74115	2380	2388.0	43662	16.04	5310.4	375.5	1640.9
16	42	45.9	7.62	71310	2084	1670.6	34522	39.22	8300.6	209.2	958.2
17	43	41.2	7.40	78923	2407	629.1	51549	16.02	1885.9	221.4	1613.6
18	49	45.4	7.51	73001	2303	1390.3	39361	30.40	8664.3	310.6	1337.4
19	58	94.8	4.91	34436	1256	1612.0	22549	34.81	1028.5	258.2	557.0
20	60	97.0	4.81	34190	1338	1554.4	28388	9.28	764.5	335.3	624.8
21	61	94.5	2.85	26064	786	350.5	31181	8.25	6685.1	17.1	871.8
22	62	83.0	3.24	29989	1016	537.8	44391	9.45	4711.8	101.9	1112.5
23	63	88.8	1.82	28031	917	712.8	26299	1.35	4612.2	148.0	1116.2
24	69	164.9	2.94	15014	4100	1797.8	29189	5.46	3350.0	108.8	773.6

Tabela 4.2.6

Stężenie siarczanów (w % wag.) i metali (w ppm) w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w Piekarach Śląskich w okresie letnim 1994 r.

Lp.	Nr próbki	Masa [mg]	Siarczany	Mn	Cu	Co	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni	Fe
1	30	51.6	12.16	2153	600.0	181.4	33997	23.26	1518.6	674.4	96.5	30052
2	31	45.2	13.49	2659	2389.4	144.7	38541	23 89	1626.1	795.1	1054.0	54639
3	32	43.0	15.85	2011	1144.2	226.1	40436	16.74	1943.7	823.3	1765.1	55620
4	47	47.4	23.32	2854	1877.2	131.7	37400	129.11	2671.0	970.9	857.0	41303
5	49	130.6	17.58	1670	3329.9	56.5	13427	91.42	113.0	383.6	2704.6	22202
6	54	10.1	42.61	5525	18000.0	570.3	175924	166.37	2643.6	4336.6	1146.5	128442
7	56	13.5	66.44	4120	8128.9	577.8	130151	111.11	2128.9	2493.3	2960.0	72724
8	57	11.1	48.88	5113	11589.2	556.8	159470	162.16	5529.7	3032.4	2005.4	99335
9	58	93.0	8.87	1214	1005.2	55.5	19059	27.74	45.8	356.1	159.4	23259
10	59	106.9	7.88	1208	374.9	2.8	16426	22.45	269.9	377.2	176.8	22250
11	61	88.2	8.95	990	878.2	85.7	19063	18.37	900.7	579.6	340.8	17201
12	66	77.9	15.19	1272	1231.0	113.2	21782	19.26	1964.0	778.7	49.3	20394
13	67	63.0	15.94	1783	2519.0	111.4	27157	26.67	1404.8	1055.2	73.3	28826
14	68	59.3	16.33	1192	6291.4	68.8	28848	37.44	69.8	572.7	138.6	16041
15	86	50.1	12.53	3151	5209.6	178.4	35521	17.96	2791.6	3673.0	52.7	40727
16	87	58.6	11.02	2821	871.3	200.7	30230	11.26	1918.8	3398.3	3387.0	39309
17	88	48.9	12.44	3957	1587.6	175.2	36998	53.42	1613.7	4950.3	144.1	47914
18	94	46.2	16.70	4371	3072.7	71.4	19195	20.78	1674.0	3301.3	242.9	44658
19	96	48.1	14.91	3797	3301.9	56.1	19104	23.70	58.6	3113.5	275.7	49181
20	97	46.0	15.59	4611	3266.1	97.8	19750	26.09	1391.7	3499.6	306.5	50502
21	110	95.6	5.82	1860	1716.5	87.9	17477	6.90	1045.6	1483.7	27.0	24137
22	111	80.7	6.89	2267	1365.8	63.9	20854	13.38	554.7	2895.9	102.6	34596
23	112	70.3	6.76	2396	2771.3	135.0	23970	9.39	961.9	2075.7	68.3	32000
24	114	35.4	18.19	4836	2449.2	262.7	50166	144.07	4922.0	5327.1	386.4	62966
25	116	31.2	19.54	5304	2884.6	221.2	56815	138.46	4219.2	6496.2	340.4	67071
26	117	32.5	19.31	4776	2396.3	264.0	54615	90.46	5457.2	5403.7	256.6	50212

Tabela 4.2.7

Stężenie wybranych metal ciężkich w wodnych ekstraktach pyłu zawieszonego

Nr próbki oraz okres poboru	Wartości pH	Stężenie metali w ekstrakcie w mol/dm^3x10^6			Uwagi
		Fe	Mn	Cu	
1 okres letni 1994	7,43	2,23	1,07	7,03	woda
	4,15	6,0	5,1	9,7	wodny roztwór kwasu siarkowego 0,02M
2 okres zimowy 1993/94	6,14	1,73	14,78	3,55	woda
	3,98	3,9	11,0	3,50	wodny roztwór kwasu siarkowego 0,02M

cd. tabeli 4.2.7

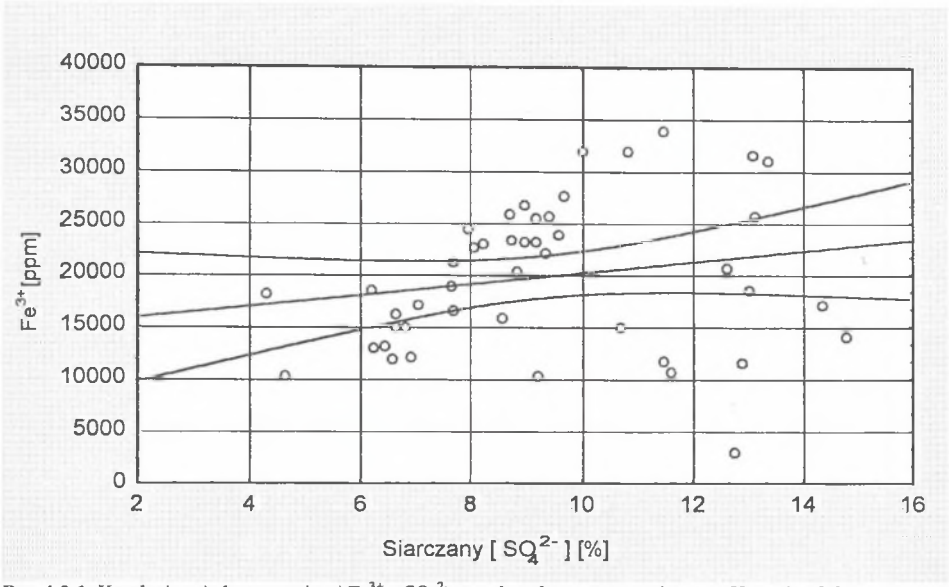
3 okres letni 1994	7,47				woda
	3,75	3,08	6,06	0,87	wodny roztwór kwasu siarkowego 0,02M
4 okres zimowy 1993/94	6,48				woda
	3,96	8,41	14,62	6,64	wodny roztwór kwasu siarkowego 0,02M

4.2.4. Ocena statystyczna uzyskanych wyników

Wyniki oznaczeń siarczanów, Fe, Mn i Cu w próbkach pobranych w okresie zimowym i letnim w Katowicach Załężu, Sosnowcu i Piekarach Śląskich poddano ocenie statystycznej w celu zbadania korelacji między zawartością siarczanów i poszczególnych, aktywnych katalitycznie, wymienionych wcześniej metali. Na rysunkach 4.2.1. do 4.2.18. przedstawiono wykresy odpowiednich korelacji wyznaczonych na poziomie ufności $\alpha = 95\%$. Na rysunkach r oznacza obliczony współczynnik korelacji. W tych równaniach [ ] oznacza w przypadku metali stężenie w ppm, natomiast w przypadku SO_4^{2-} stężenie w procentach. Zbadano także korelacje pomiędzy temperaturą i wilgotnością powietrza a stężeniem siarczanów w pobranych próbkach w okresie letnim i zimowym w badanych miejscach. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 4.2.8.

Na rysunkach 4.2.19. - 4.2.24. przedstawiono histogramy stężenia siarczanów w pyle zawieszonym w badanych miejscach.

W Katowicach i Sosnowcu zaobserwowano korelację tylko między żelazem a siarczanami, z tym że w Katowicach słabszą i tylko zimą. Korelacji między manganem a siarczanami oraz miedzią i siarczanami nie stwierdzono. W Piekarach z kolei zauważono istotną korelację między wszystkimi metalami (Fe, Mn, Cu) a siarczanami, ale tylko latem. Między wilgotnością a siarczanami istotną korelację, zarówno latem, jak i zimą, stwierdzono w Piekarach, w Katowicach tylko zimą, a w Sosnowcu tylko latem.

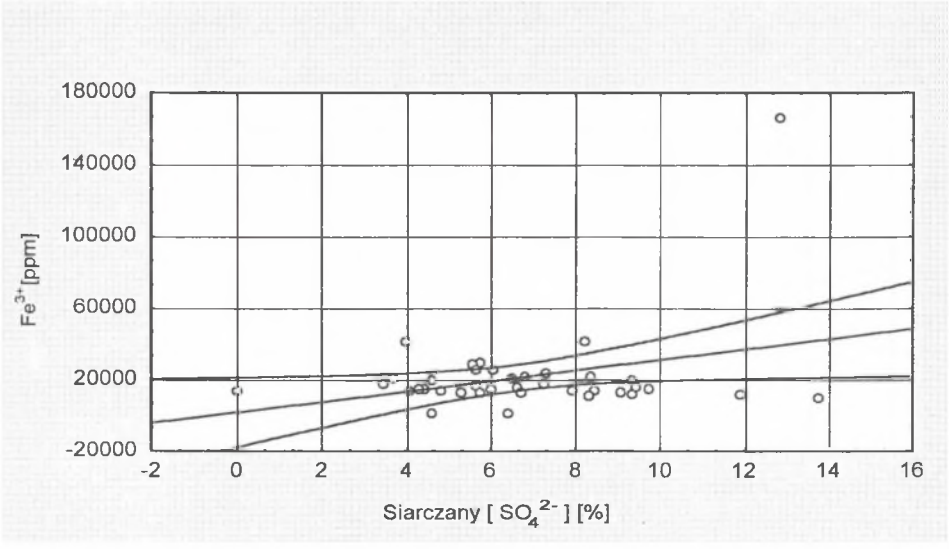


Rys. 4.2.1. Korelacja między stężeniami Fe^{3+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Katowicach latem 1994 r.

Fig.4.2.1. Correlation between Fe^{3+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Katowice

$$[Fe^{3+}]=14832+532.79\cdot[SO_4^{2-}]$$

$$r=0.19701$$

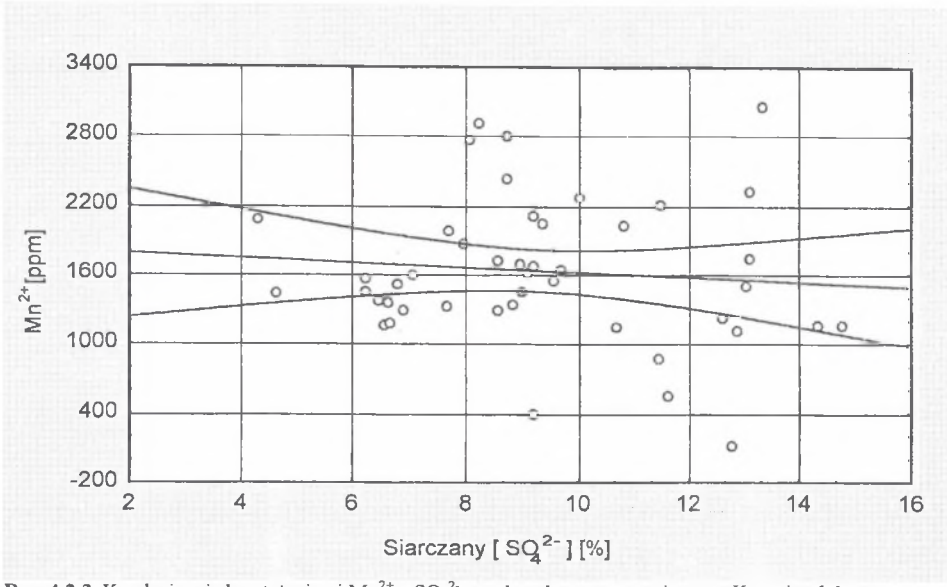


Rys. 4.2.2. Korelacja między stężeniami Fe^{3+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Katowicach zimą 1993/94 r.

Fig. 4.2.2. Correlation between Fe^{3+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Katowice

$$[Fe^{3+}]=1633.3+2928.3\cdot[SO_4^{2-}]$$

$$r=0.32138$$

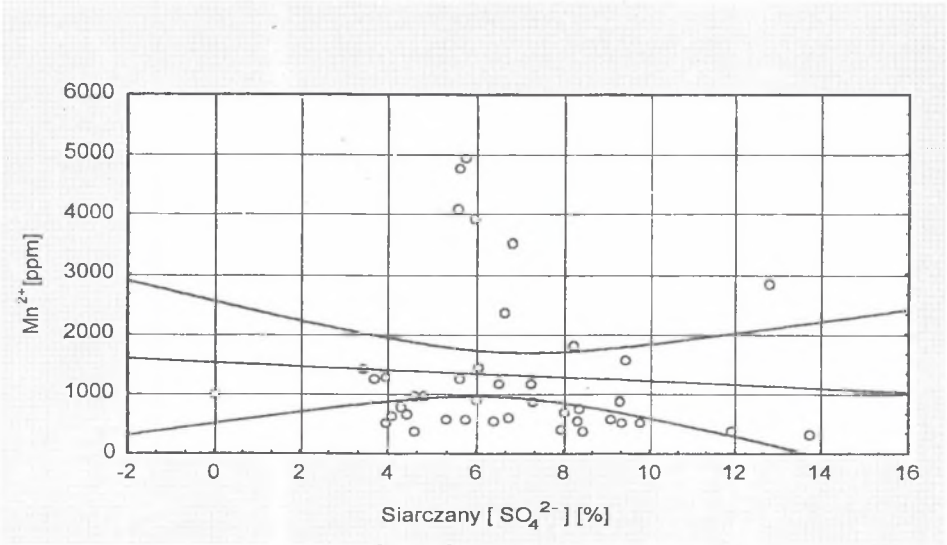


Rys. 4.2.3. Korelacja między stężeniami Mn^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Katowicach latem 1994 r.

Fig. 4.2.3. Correlation between Mn^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Katowice

$$[Mn^{2+}]=1829.2-21.25\cdot[SO_4^{2-}]$$

$$r=-0.0883$$

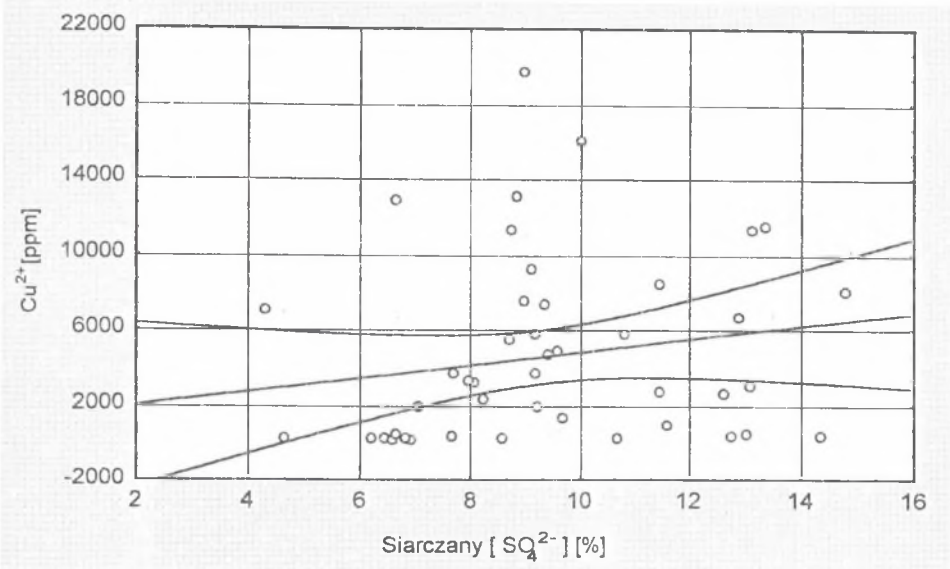


Rys. 4.2.4. Korelacja między stężeniami Mn^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Katowicach zimą 1993/94 r.

Fig. 4.2.4. Correlation between Mn^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Katowice

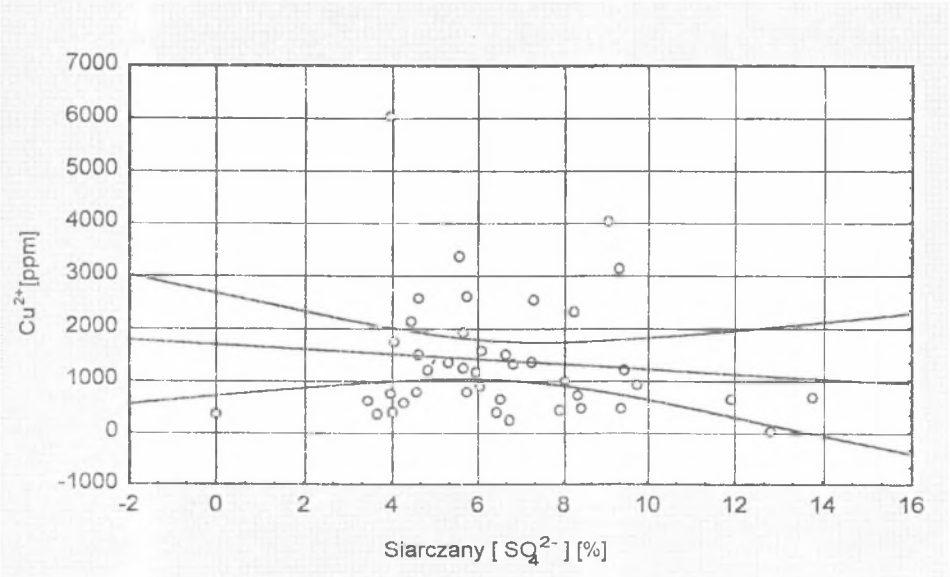
$$[Mn^{2+}]=1534.1-32.40\cdot[SO_4^{2-}]$$

$$r=-0.0711$$



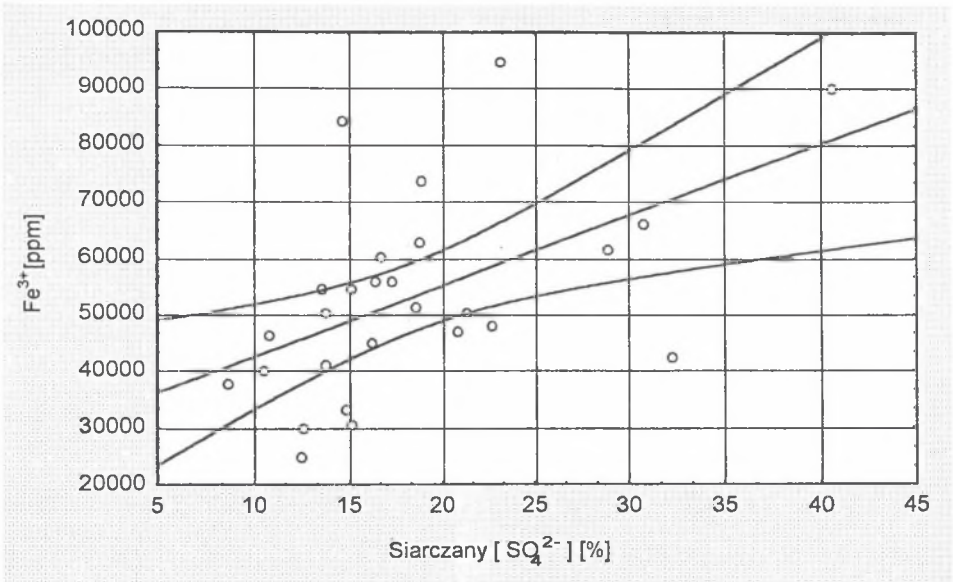
Rys. 4.2.5. Korelacja między stężeniami Cu^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Katowicach latem 1994 r.
Fig. 4.2.5. Correlation between Cu^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Katowice

$$[Cu^{2+}]=1313.4+347.45\cdot[SO_4^{2-}]$$
$$r=0.18314$$



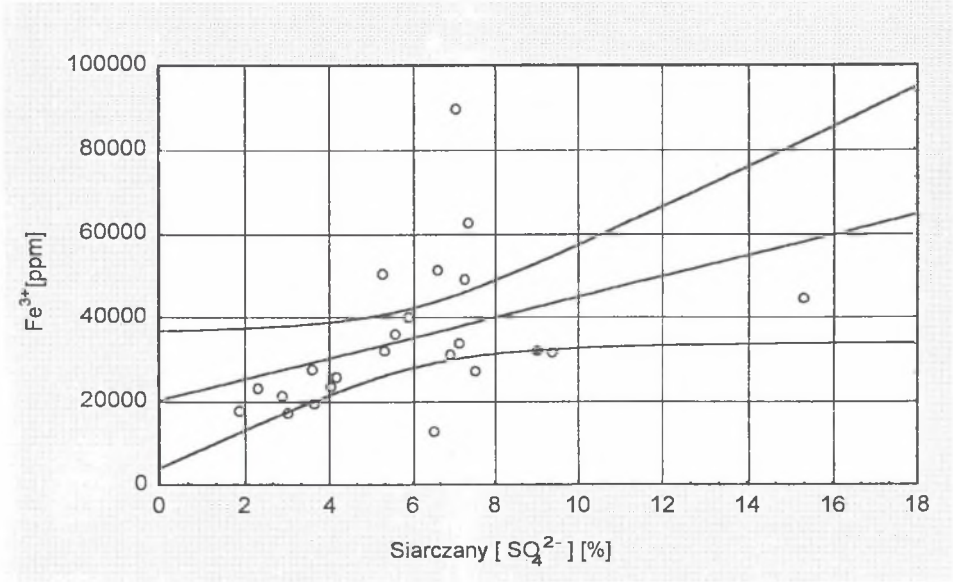
Rys. 4.2.6. Korelacja między stężeniami Cu^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Katowicach zimą 1993/94 r.
Fig. 4.2.6. Correlation between Cu^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Katowice

$$[Cu^{2+}]=1677.1-46.52\cdot[SO_4^{2-}]$$
$$r=-0.1057$$



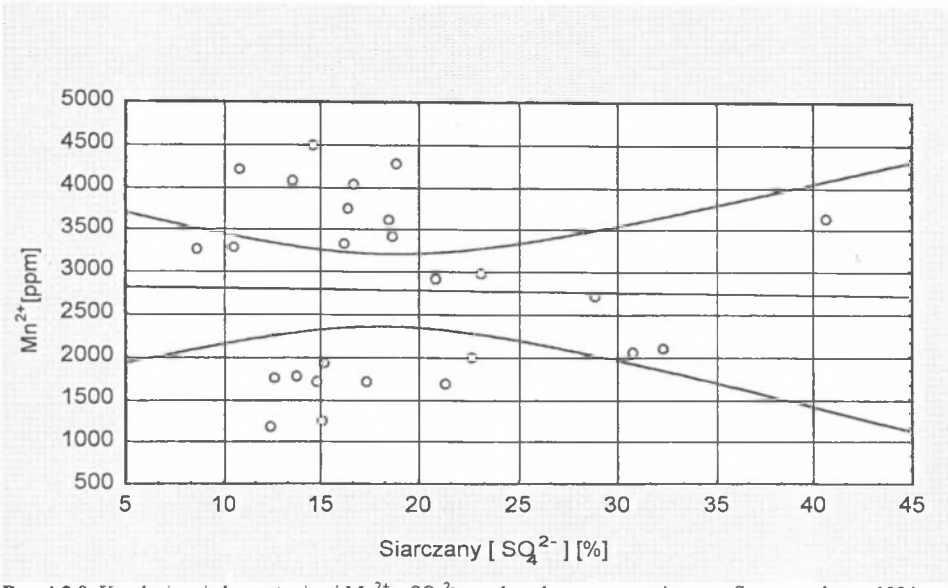
Rys. 4.2.7. Korelacja między stężeniami Fe^{3+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Sosnowcu latem 1994 r.
Fig. 4.2.7. Correlation between Fe^{3+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Sosnowiec

$$[Fe^{3+}]=29849+1256.9\cdot[SO_4^{2-}]$$
$$r=0.52895$$



Rys. 4.2.8. Korelacja między stężeniami Fe^{3+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Sosnowcu zimą 1993/94r.
Fig. 4.2.8. Correlation between Fe^{3+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Sosnowiec

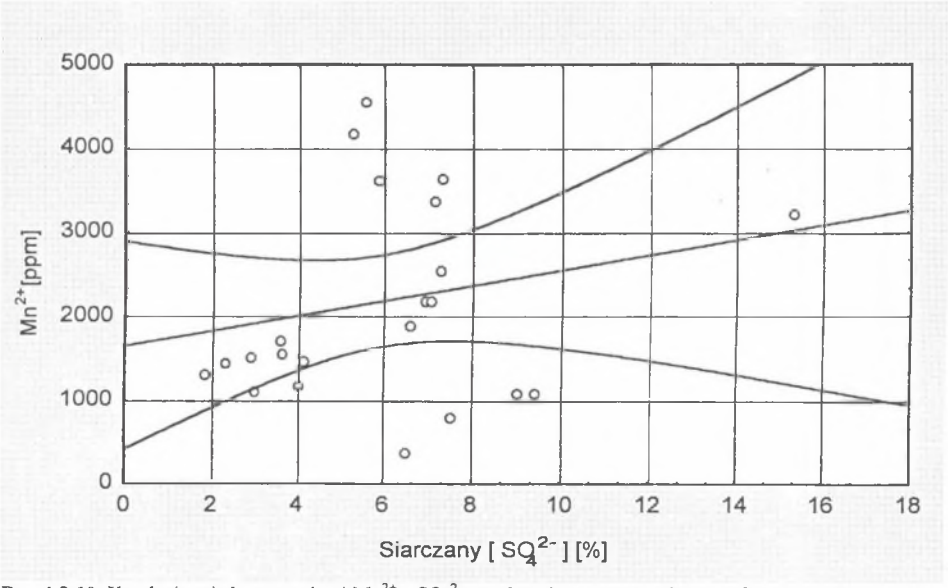
$$[Fe^{3+}]=20339+2449.2\cdot[SO_4^{2-}]$$
$$r=0.41065$$



Rys. 4.2.9. Korelacja między stężeniami Mn^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Sosnowcu latem 1994 r.
Fig. 4.2.9. Correlation between Mn^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Sosnowiec

$$[Mn^{2+}]=2821.1-2.485\cdot[SO_4^{2-}]$$

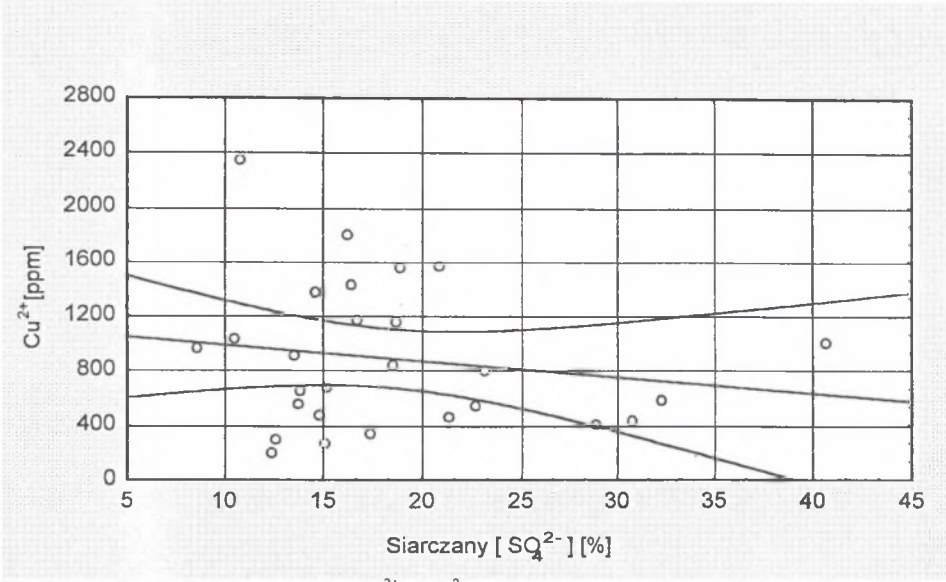
r=-0.0177



Rys. 4.2.10. Korelacja między stężeniami Mn^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Sosnowcu zimą 1993/94 r.
Fig. 4.2.10. Correlation between Mn^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Sosnowiec

$$[Mn^{2+}]=1652.6+89.225\cdot[SO_4^{2-}]$$

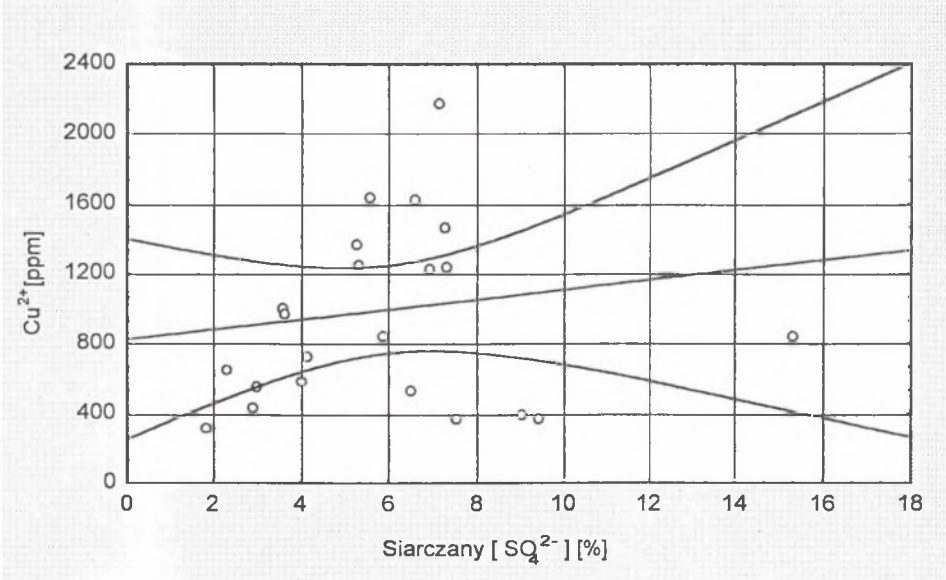
r=0.21238



Rys. 4.2.11. Korelacja między stężeniami Cu^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Sosnowcu latem 1994 r.
Fig. 4.2.11. Correlation between Cu^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Sosnowiec

$$[Cu^{2+}]=1107.8-11.90\cdot[SO_4^{2-}]$$

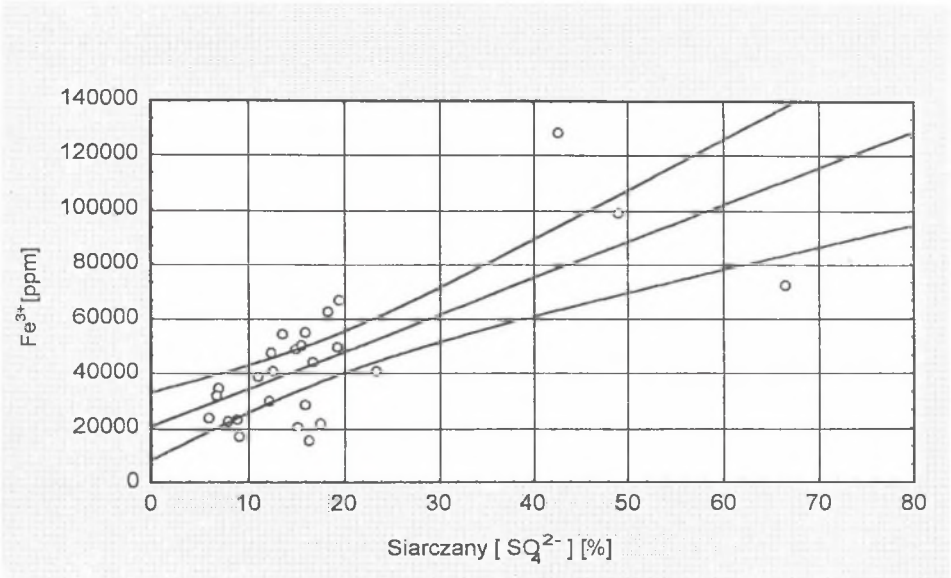
$$r=-0.1655$$



Rys. 4.2.12. Korelacja między stężeniami Cu^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Sosnowcu zimą 1993/94 r.
Fig. 4.2.12. Correlation between Cu^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Sosnowiec

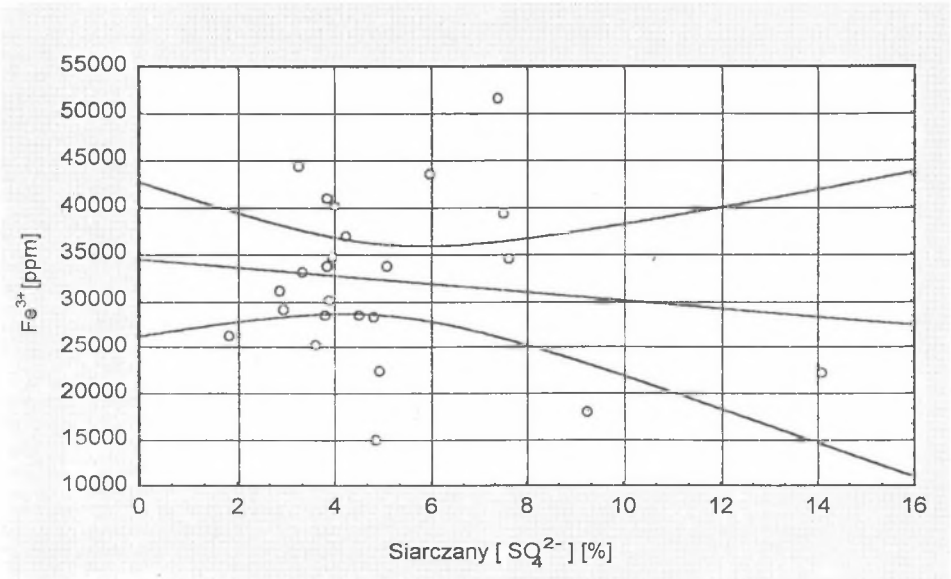
$$[Cu^{2+}]=825.40+28.316\cdot[SO_4^{2-}]$$

$$r=0.14703$$



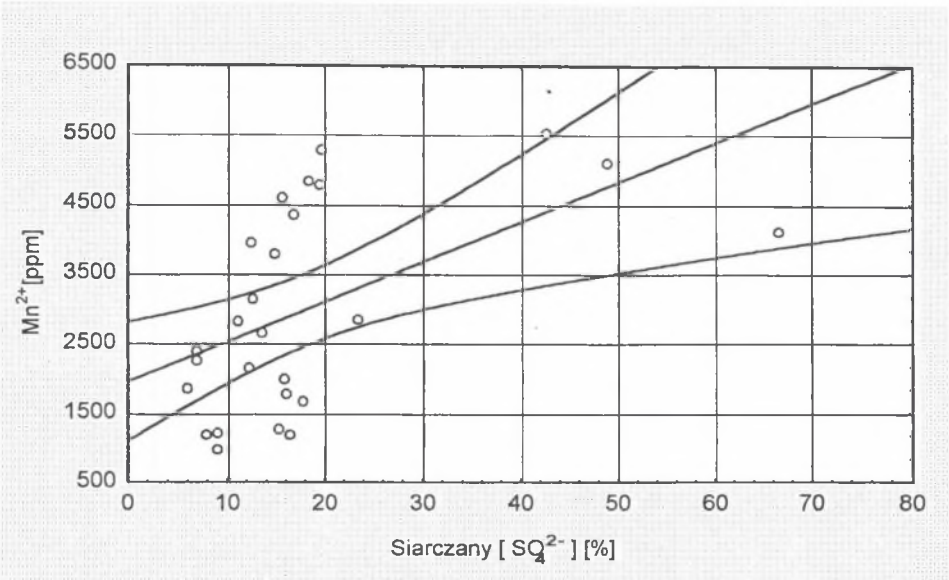
Rys. 4.2.13. Korelacja między stężeniami Fe^{3+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Piekarach latem 1994 r.
Fig. 4.2.13. Correlation between Fe^{3+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Piekary

$$[Fe^{3+}]=20601+1352.4\cdot[SO_4^{2-}]$$
$$r=0.72381$$



Rys. 4.2.14. Korelacja między stężeniami Fe^{3+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Piekarach zimą 1993/94 r.
Fig. 4.2.14. Correlation between Fe^{3+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Piekary

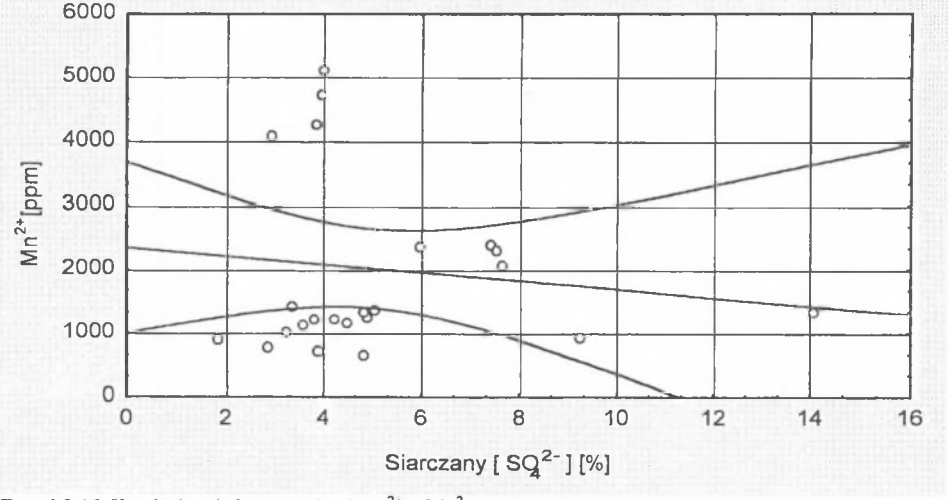
$$[Fe^{3+}]=34386-438.9\cdot[SO_4^{2-}]$$
$$r=-0.1323$$



Rys. 4.2.15. Korelacja między stężeniami Mn^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Piekarach latem 1994 r.
Fig. 4.2.15. Correlation between Mn^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Piekary

$$[Mn^{2+}]=1954.4+57.266 \cdot [SO_4^{2-}]$$

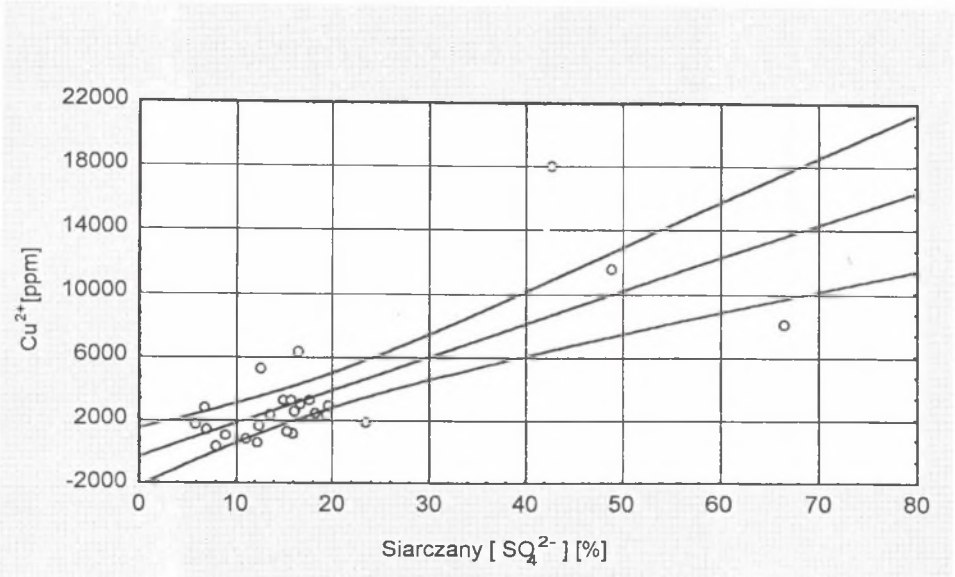
$$r=0.54016$$



Rys. 4.2.16. Korelacja między stężeniami Mn^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Piekarach zimą 1993/94 r.
Fig. 4.2.16. Correlation between Mn^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Piekary

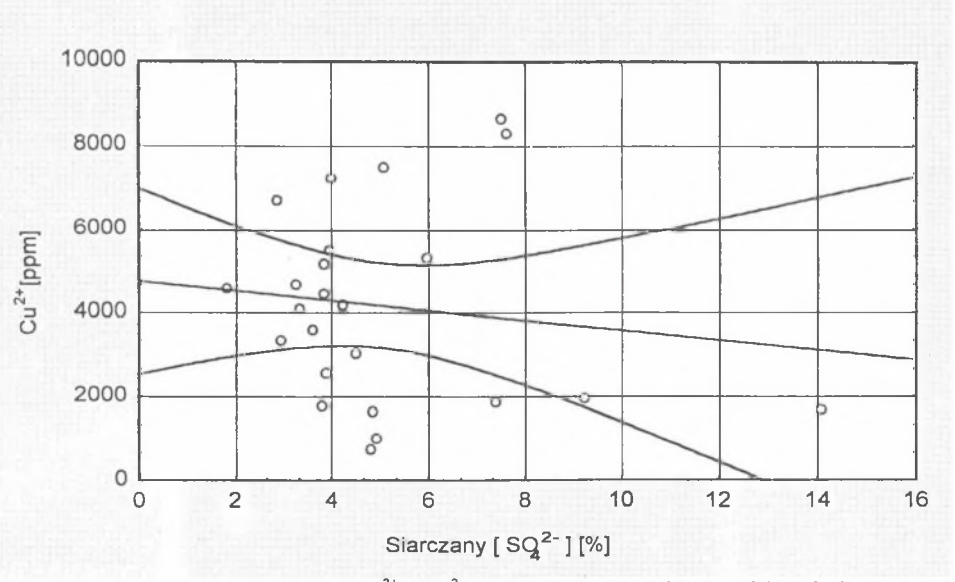
$$[Mn^{2+}]=2343.1-65.38 \cdot [SO_4^{2-}]$$

$$r=-0.1212$$



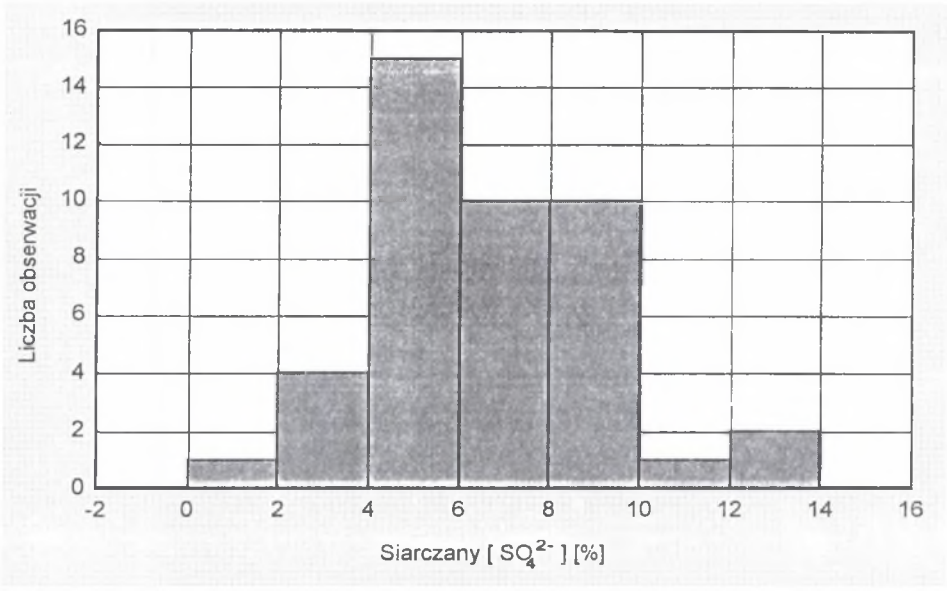
Rys. 4.2.17. Korelacja między stężeniami Cu^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Piekarach latem 1994 r.
Fig. 4.2.17. Correlation between Cu^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in summer 1994 in Piekary

$$[Cu^{2+}]=-331.6+208.95\,[SO_4^{2-}]$$
$$r=0.74641$$

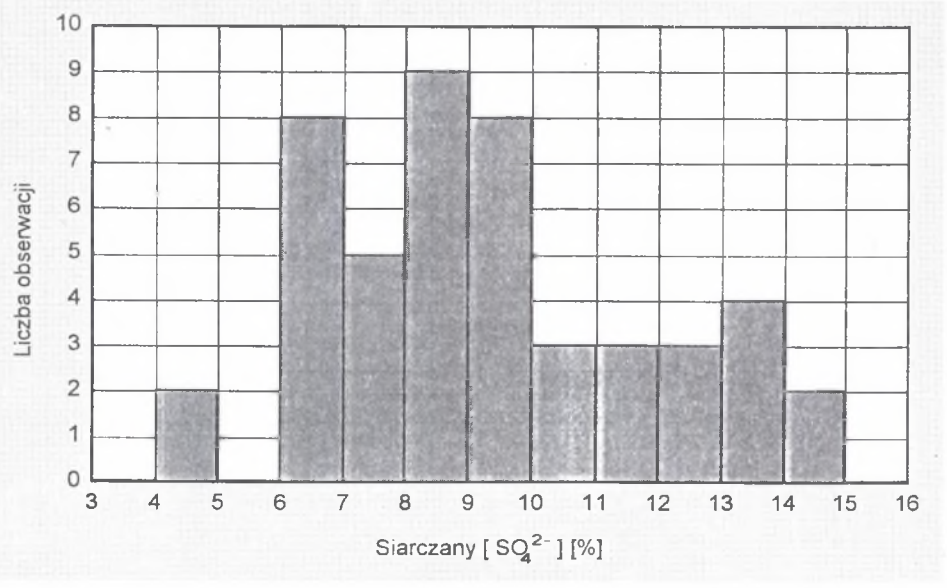


Rys. 4.2.18. Korelacja między stężeniami Cu^{2+} a SO_4^{2-} w pyle pobranym z powietrza w Piekarach zimą 1993/94 r.
Fig. 4.2.18. Correlation between Cu^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in suspended particulate matter taken from atmospheric air in winter 1993/94 in Piekary

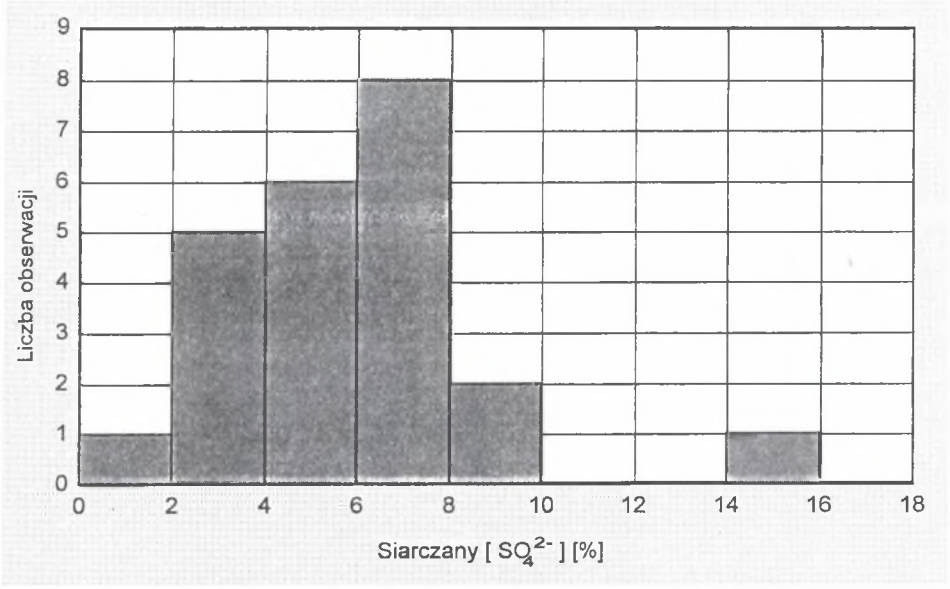
$$[Cu^{2+}]=4759.5-118.0\,[SO_4^{2-}]$$
$$r=-0.1327$$



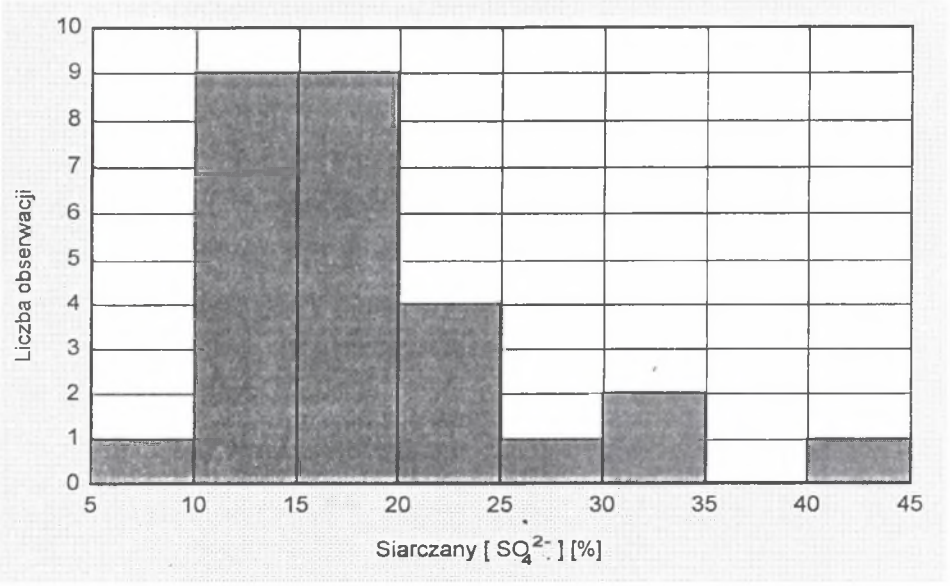
Rys. 4.2.19. Histogram stężenia siarczanów [SO_4^{2-}] w pyle pobranym z powietrza w Katowicach zimą 1993/94
Fig. 4.2.19. Histogram of sulphate concentration [SO_4^{2-}] in suspended particulate matter taken from urban air in winter 1993/94 in Katowice



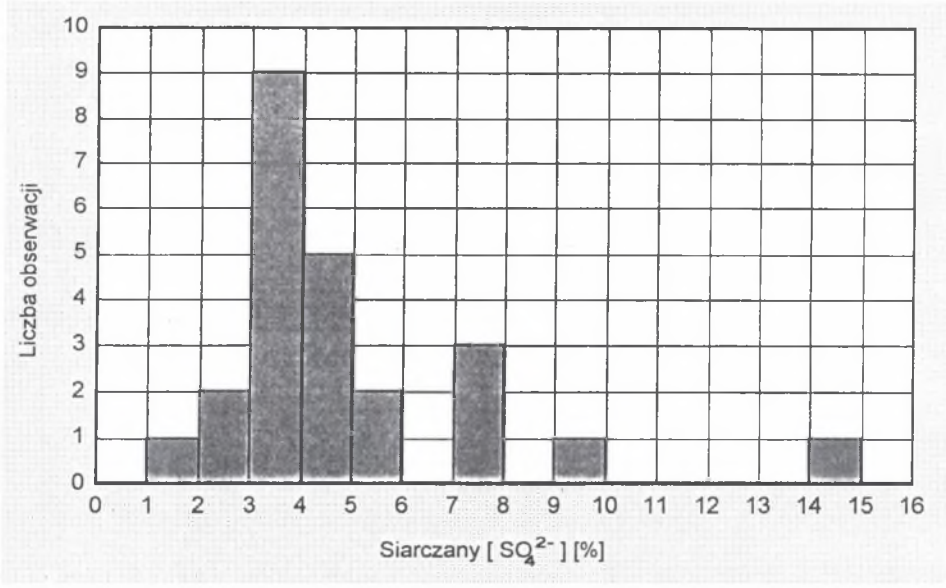
Rys. 4.2.20. Histogram stężenia siarczanów [SO_4^{2-}] w pyle pobranym z powietrza w Katowicach latem 1994 r.
Fig. 4.2.20. Histogram of sulphate concentration [SO_4^{2-}] in suspended particulate matter taken from urban air in summer 1994 in Katowice



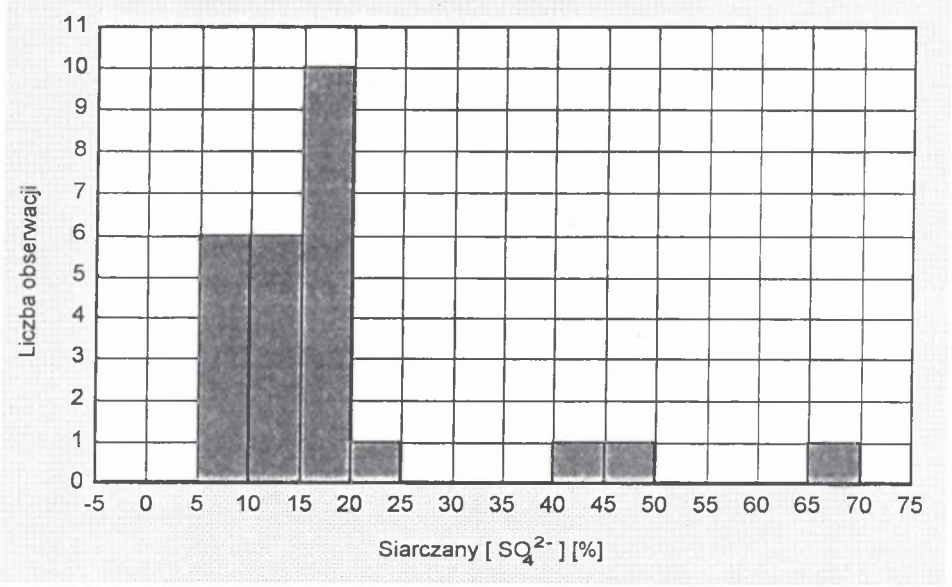
Rys. 4.2.21. Histogram stężenia siarczanów [SO_4^{2-}] w pyle pobranym w Sosnowcu zimą 1993/94 r.
Fig. 4.2.21. Histogram of sulphate concentration [SO_4^{2-}] in suspended particulate matter taken from urban air in winter 1993/94 in Sosnowiec



Rys. 4.2.22. Histogram stężenia siarczanów [SO_4^{2-}] w pyle pobranym z powietrza w Sosnowcu latem 1994
Fig. 4.2.22. Histogram of sulphate concentration [SO_4^{2-}] in suspended particulate matter taken from urban air in summer 1994 in Sosnowiec



Rys. 4.2.23. Histogram stężenia siarczanów [SO_4^{2-}] w pyle pobranym w Piekarach zimą 1993/94 r.
Fig. 4.2.23. Histogram of sulphate concentration [SO_4^{2-}] in suspended particulate matter taken from urban air in winter 1993/94 in Piekary



Rys. 4.2.24. Histogram stężenia siarczanów [SO_4^{2-}] w pyle pobranym w Piekarach latem 1994 r.
Fig. 4.2.24. Histogram of sulphate concentration [SO_4^{2-}] in suspended particulate matter taken from urban air in summer 1994 in Piekary

Tabela 4.2.8

Korelacja między temperaturą i wilgotnością powietrza a stężeniem siarczanów w pyle pobranym z powietrza

Katowice Załęże - zima 1993/94 N=43			
Wielkość	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Siarczany [%]
Temperatura [°C]	1,00	0,02	0,03
Wilgotność [%]	0,02	1,00	0,53*
Siarczany [%]	0,03	0,53*	1,00

Piekary - zima 1993/94 N=24			
Wielkość	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Siarczany [%]
Temperatura [°C]	1,00	-0,81*	-0,035
Wilgotność [%]	-0,81*	1,00	0,41*
Siarczany [%]	-0,35	0,41*	1,00

Sosnowiec - zima 1993/94 N=23			
Wielkość	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Siarczany [%]
Temperatura [°C]	1,00	-0,93*	0,30
Wilgotność [%]	-0,93*	1,00	-0,09
Siarczany [%]	0,30	-0,09	1,00

Katowice Załęże - lato 1994 N=47			
Wielkość	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Siarczany [%]
Temperatura [°C]	1,00	-0,79*	0,10
Wilgotność [%]	-0,79*	1,00	0,03
Siarczany [%]	0,10	0,03	1,00

Piekary - lato 1994 N=26			
Wielkość	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Siarczany [%]
Temperatura [°C]	1,00	-0,85*	-0,54*
Wilgotność [%]	-0,85*	1,00	0,57*
Siarczany [%]	-0,54*	0,57*	1,00

Sosnowiec - lato 1994 N=27			
Wielkość	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Siarczany [%]
Temperatura [°C]	1,00	-0,61*	-0,47
Wilgotność [%]	-0,61*	1,00	0,56*
Siarczany [%]	-0,47	0,56*	1,00

Uwaga: *) - oznacza istotną korelację

4.3. *Badania kinetyki procesu utleniania S(IV)*

Na podstawie rozpoznania zakresu zawartości siarczanów i badanych metali o własnościach katalitycznych w pyle, rozpuszczalności aktywnych katalitycznie składników pyłu w wodzie, wartości pH wody atmosferycznej, a także w oparciu o dane literaturowe ustalono zakres stężenia substratu, tj. S(IV), pH roztworu, stężenia kationów metali - katalizatorów, temperaturę roztworu i sposób natleniania roztworów.

Kinetykę procesu utleniania S(IV) rozpuszczonym w roztworze tlenem przebadano w obecności kationów Fe^{3+}, Mn^{2+} i Cu^{2+} jako potencjalnie najbardziej efektywnych katalizatorów tego procesu w atmosferze. Badania przeprowadzono zarówno w obecności kationów pojedynczych metali, jak i ich mieszanin.

Pomiary prowadzono w stałej temperaturze równej 298K i przy stałym początkowym stężeniu S(IV) w roztworze wynoszącym około $1\cdot10^{-3}$mol/dm^3. Parametrami zmienianymi natomiast były stężenia katalizatorów i pH roztworu. Stężenia katalizatorów zmieniano w zakresie od 10^{-7} do 10^{-5}mol/dm^3, a pH roztworu w zakresie od 3 do 5.

Źródłem tlenu było przepuszczane przez roztwór powietrze. W celu określenia szybkości reakcji chemicznej proces należało prowadzić w taki sposób, by biegł on w obszarze kinetycznym, tzn. by szybkość ogólna procesu była limitowana szybkością reakcji chemicznej, a nie procesami dyfuzji. Dla osiągnięcia tego obszaru zastosowano reaktor z pianą dynamiczną, co zapewniało dobre mieszanie fazy gazowej i ciekłej oraz bardzo dużą powierzchnię zetknięcia faz.

4.3.1. Metodyka badania kinetyki procesu utleniania S(IV)

4.3.1.1. Aparatura

Stężenie S(IV) w roztworze mierzono za pomocą skaningowego spektrofotometru UV-VIS firmy SHIMADZU. W układzie zastosowano kuwetę przepływową SIPPER 260. Widmo roztworu siarczynu sodu sporządzono w zakresie UV, w przedziale λ = 200 - 400 nm. Dla roztworów Na_2SO_3 o pH = 3,4 i 5 określono maksima absorpcji, które odpowiadały kolejno długościom fali λ = 203 nm, λ = 205 nm i λ = 205 nm. Przy tych długościach fal prowadzono następnie pomiary, przy czym czas zasysania próbki wynosił każdorazowo 6s, natomiast szerokość szczeliny 2 mm.

Kinetykę procesu utleniania badano w reaktorze cylindrycznym zbiornikowym o pojemności około 0,5 dm^3 i średnicy 50 mm z czterema króćcami: w jednym umieszczono termometr, w drugim elektrodę służącą do pomiaru pH, w trzecim rurkę silikonową umożliwiającą pobór próbek. Z dołu poprzez bełkotkę doprowadzano powietrze z natężeniem przepływu 100dm^3/h mierzonym za pomocą rotametru. Reaktor umieszczono w termostacie.

4.3.1.2. Roztwory

Do sporządzenia roztworów używano wody dejonizowanej i odtlenionej przez przepuszczenie azotu pod ciśnieniem.

Roztwory o żądanym stężeniu:

1) 0,001 mol/dm^3 Na_2SO_3

2) 0,02 mol/dm^3 H_2SO_4

3) 0,001 mol/dm^3 $CuSO_4$

4) 0,001 mol/dm^3 $MnSO_4$

5) 0,001 mol/dm^3 $CoSO_4$

6) 0,001 mol/dm^3 $Fe_2(SO_4)_3$

przygotowano z odczynników cz. d. a. firmy Merck, natomiast użyty kwas siarkowy był spektralnie czysty.

4.3.1.3. Wyznaczenie krzywych wzorcowych

W kolbkach miarowych o pojemności 50 cm^3 sporządzono roztwory o następujących stężeniach Na_2SO_3 0,001 M; 0,0008 M; 0,0005 M. Absorbancje powyższych roztworów dla pH = 8 zmierzono przy długości fali λ = 220 nm.

W celu otrzymania krzywych wzorcowych dla roztworów o niższych pH odważono kolejno potrzebne ilości Na_2SO_3 oraz dodano odpowiednie ilości 0,02 M kwasu siarkowego, całość dopełniono wodą do kreski. Dla tak uzyskanych roztworów zmierzono absorbancję przy odpowiedniej długości fali. Wyniki przedstawiono poniżej w tabeli 4.3.1.

Tabela 4.3.1

Parametry oznaczeń roztworów Na_2SO_3

Stężenie Na_2SO_3	Ilość dodawanego 0,02M kwasu siarkowego [cm^3]					
	pH=3	λ=203mm	pH=4	λ=205mm	pH=5	λ=205mm
0,001M	1,75		1,50		1,40	
0,0008M	1,55		1,10		0,95	
0,00005M	1,00		0,70		0,60	

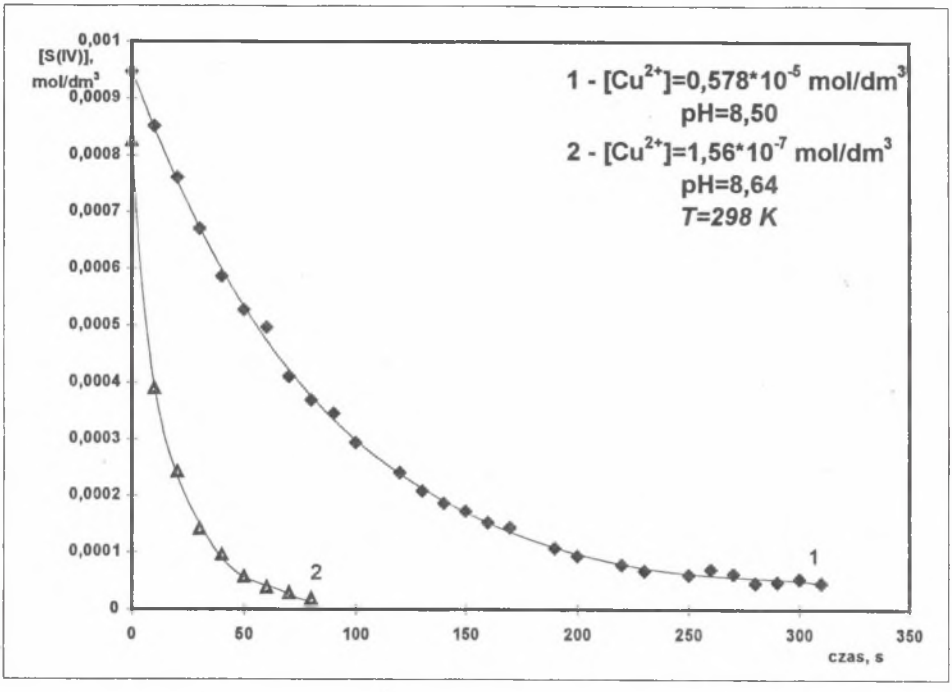
4.3.1.4. Wykonanie pomiarów

Przed każdym pomiarem przygotowywano świeży roztwór 0,001M Na_2SO_3. Wszystkie operacje prowadzono używając wody dejonizowanej. Przed pomiarem roztwór termostatowano do odpowiedniej temperatury. Następnie roztwór wprowadzono do reaktora, przepuszczano powietrze o natężeniu przepływu 100 dm^3/h i badano kinetykę reakcji mierząc absorbancję roztworu w różnych odstępach czasu.

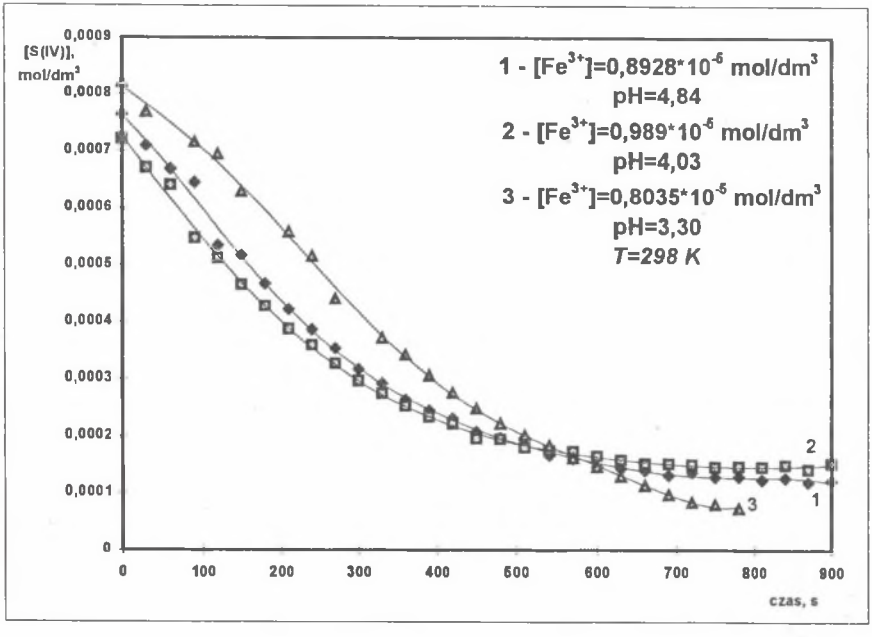
W przypadku reakcji katalitycznych roztwór katalizatora wprowadzano tuż przed przepuszczaniem powietrza. Po zakończonym procesie utleniania z reaktora pobierano próbki w celu dokładnego oznaczenia w nich stężenia katalizatora. Stężenie katalizatora oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) przy użyciu aparatu firmy Carl - Zeiss - Jena typ AAS3

4.3.2. Wyniki badań kinetyki

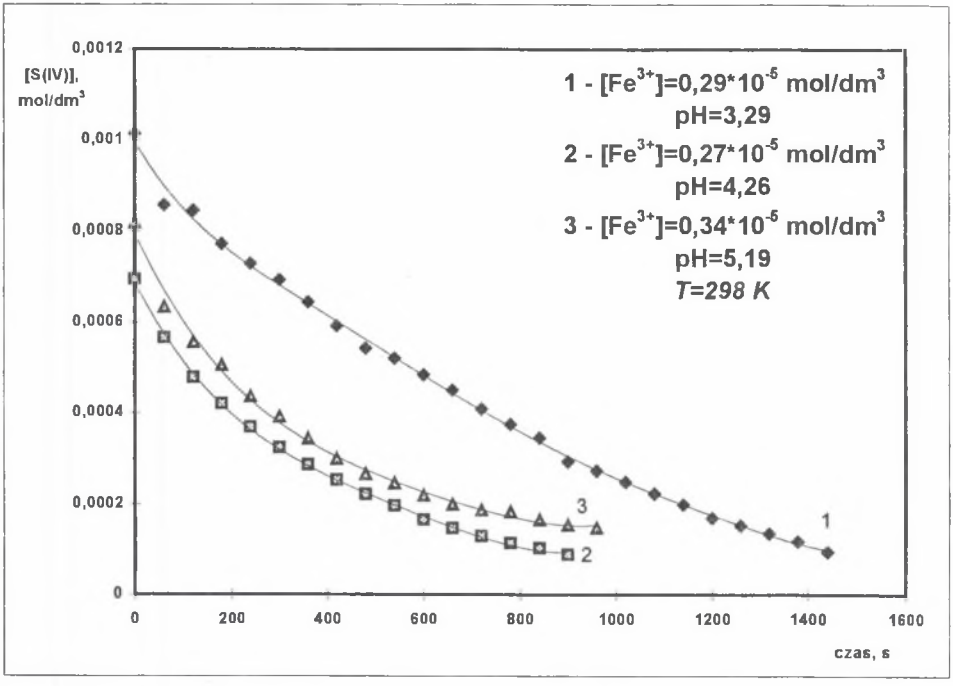
Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 4.3.1. - 4.3.11. w postaci zależności stężenia S(IV) od czasu dla poszczególnych katalizatorów i początkowych wartości pH roztworu.



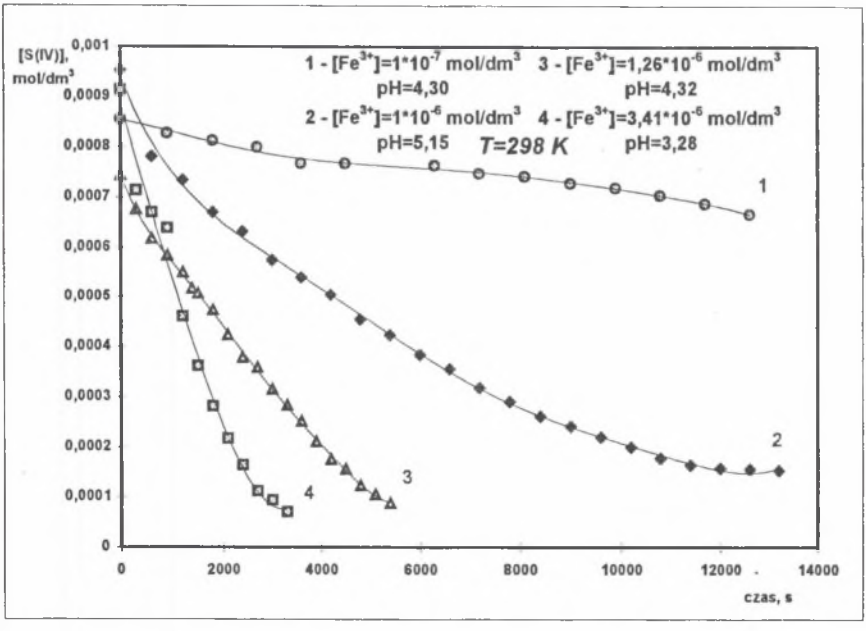
Rys.4.3.1. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.1. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



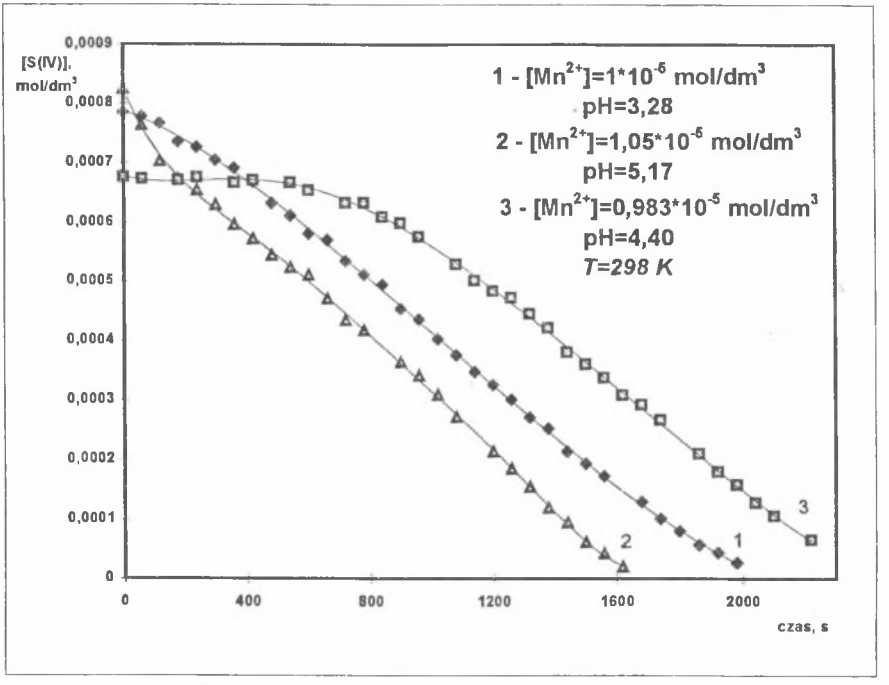
Rys. 4.3.2. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.2. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



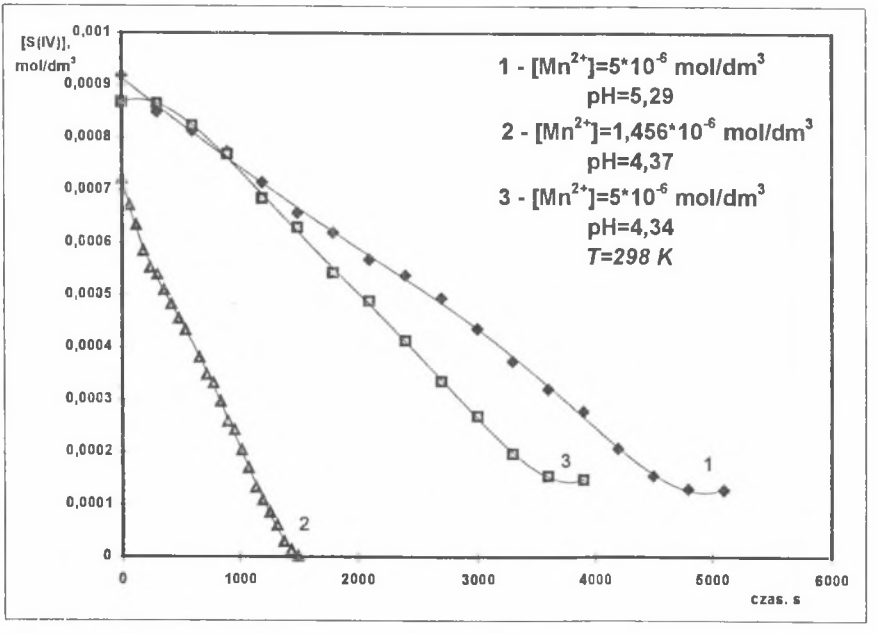
Rys. 4.3.3. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.3. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



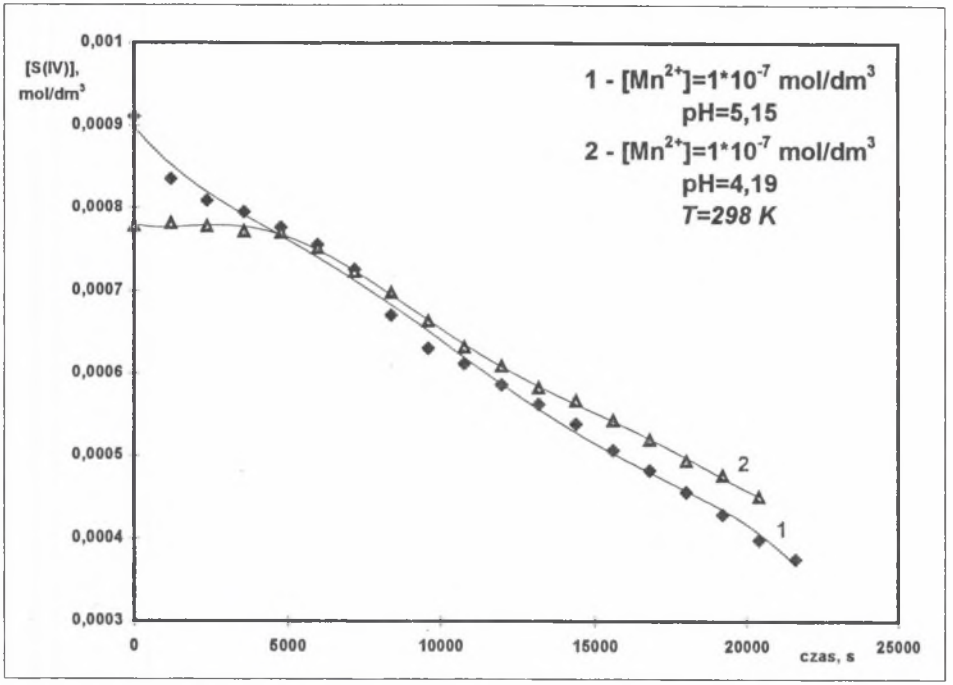
Rys. 4.3.4. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.4. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



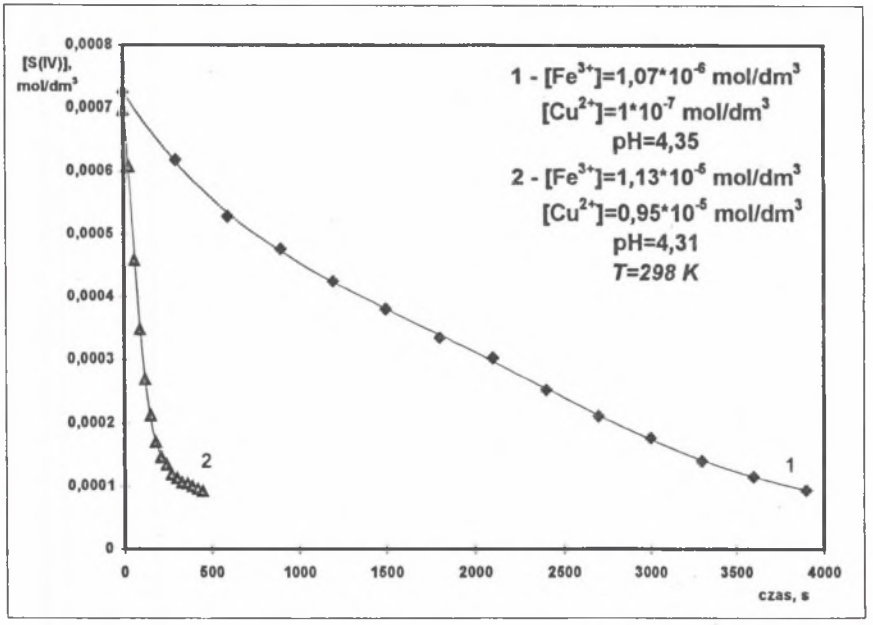
Rys. 4.3.5. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.5. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



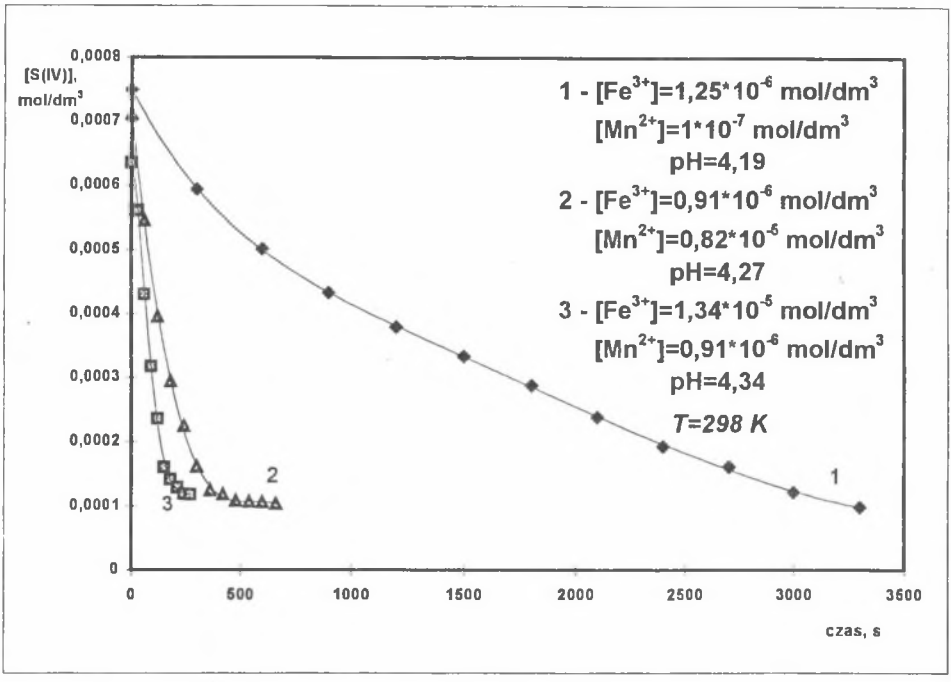
Rys. 4.3.6. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.6. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



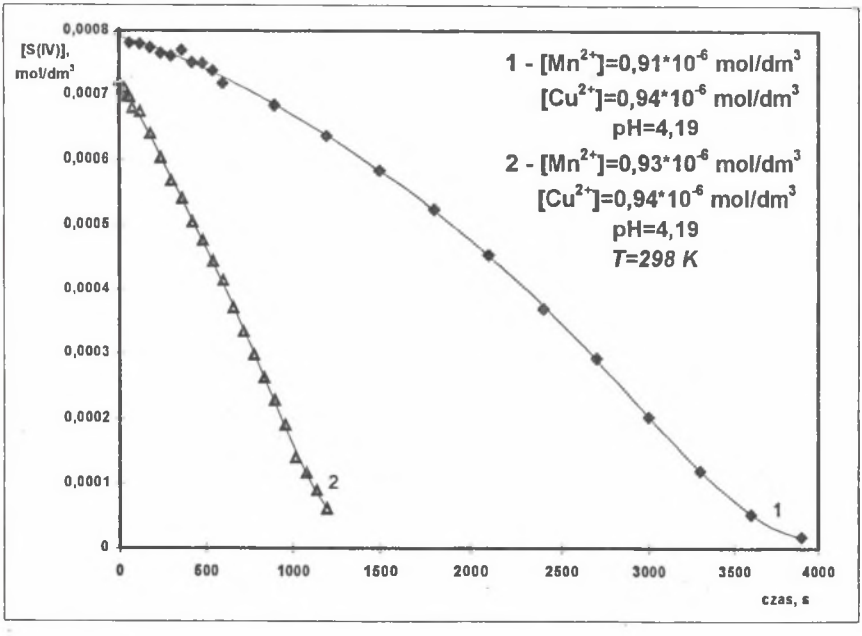
Rys. 4.3.7. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.7. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



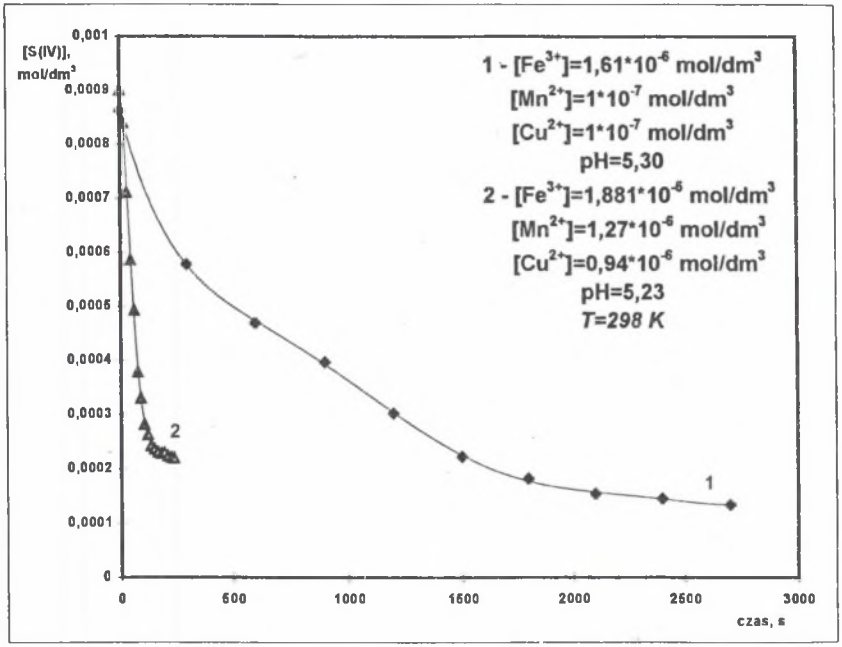
Rys. 4.3.8. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.8. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



Rys. 4.3.9. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.9. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



Rys. 4.3.10. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.10. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time



Rys. 4.3.11. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze w zależności od czasu
Fig. 4.3.11. Change in S(IV) concentration in aqueous solution with time

4.3.3. Sposób opracowania wyników

Ogólnie, szybkość utleniania S(IV) w roztworze wodnym w obecności jonów metali można opisać równaniem

$$r = -\frac{d[S(IV)]}{dt} = k_o[S(IV)]^p + k_1[S(IV)]^n \qquad (4.3.1)$$

W równaniu tym nie uwzględniono zależności szybkości reakcji od tlenu, ponieważ z danych literaturowych [1,3,18] wynika, że w badanych warunkach jest ona zerowego rzędu względem tlenu. Pierwszy wyraz wyrażenia po prawej stronie opisuje szybkość reakcji niekatalizowanej, a drugi reakcji katalizowanej. Ponieważ, jak stwierdzono w wyniku badań własnych, szybkość reakcji niekatalizowanej w porównaniu z szybkością katalitycznej jest bardzo mała, to w równaniu (4.3.1) można pominąć wyraz $k_o[S(IV)]^p$ i szybkość badanej reakcji przedstawić równaniem

$$r = -\frac{d[S(IV)]}{dt} = k_1[S(IV)]^n \qquad (4.3.2)$$

gdzie k_1 jest tzw. obserwowaną stałą szybkości reakcji. Jest ona funkcją stężenia katalizatora

$$k_1 = k\,[Me]^m \qquad (4.3.3)$$

i jest stała tylko przy stałym stężeniu katalizatora.

Obserwowaną stałą szybkości k_1 dla różnych stężeń katalizatora i rząd reakcji n względem S(IV) wyznaczono na podstawie otrzymanych doświadczalnie i przedstawionych w poprzednim punkcie serii wyników zależności stężenia S(IV) od czasu t. Zagadnienie to rozwiązano w wyniku przedstawionego poniżej postępowania.

Jeśli dla t = 0, $[S(IV)] = [S(IV)]_0$, to przy $n \neq 1$ rozwiązanie równania (4.3.2) ma postać

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{[S(IV)]^{(n-1)}} - \frac{1}{[S(IV)]_0^{(n-1)}}\right] = k_1 t \qquad (4.3.4)$$

którą można sprowadzić do zależności liniowej typu y = bx:

$$\frac{[S(IV)]_0 - [S(IV)]^{(n-1)}}{(n-1)\{[S(IV)]_0[S(IV)]\}^{(n-1)}} = k_1 t \qquad (4.3.5)$$

Dla reakcji pierwszego rzędu, n = 1, analogiczną zależność można przedstawić wzorem

$$\ln\frac{[S(IV)]_0}{[S(IV)]} = k_1 t \qquad (4.3.6)$$

Do każdej serii danych doświadczalnych [S(IV)] = f (t) dopasowano równania linii prostych o przedstawionych powyżej postaciach. Wartość n w równaniu zmieniano co 0,05 i obliczano odpowiadające im wartości k_1. Dla wszystkich otrzymanych w ten sposób prostych badano współczynnik korelacji. Wartości wyznaczonych ostatecznie obserwowanej stałej szybkości reakcji k_1 i rzędu reakcji n względem S(IV) odpowiadają parametrom prostej o najwyższej wartości współczynnika korelacji liniowej. Następnie na podstawie otrzymanych w ten sposób stałych szybkości k_1 dla różnych stężeń danego katalizatora wyznaczono rzeczywistą stałą szybkości reakcji k oraz rząd m względem katalizatora. Logarytmując zależność (4.3.3) otrzymuje się równanie linii prostej

$$lg\,k_1 = lg\,k + m\,lg\,[Me] \qquad (4.3.7)$$

o nachyleniu m i przecinającej oś rzędnych w punkcie lg k. Wartości m i k wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów.

W przypadku reakcji katalizowanej mieszaniną jonów dwóch różnych metali wyznaczono tylko wartość obserwowanej stałej szybkości k_1 oraz rząd reakcji względem S(IV).

Wyznaczone parametry równań kinetycznych zestawiono w tabelach 4.3.2 i 4.3.3.

Tabela 4.3.2

Zestawienie parametrów równań kinetycznych procesu utleniania S(IV) katalizowanego jonami pojedynczych metali

$$r = -\frac{d[S(IV)]}{dt} = k \cdot [Me]^m \cdot [S(IV)]^n, \quad \frac{mol}{kg \cdot min}$$

T = 298 K

Katalizator	Zakres pH	Zakres stężeń, mol/kg	k $(mol/kg)^{1-m-n}min^{-1}$	m	n
Cu^{2+}	8,5-6,5	$1 \cdot 10^{-7}$-$5 \cdot 10^{-6}$	1433,4	0,5	1,0
Fe^{3+}	4,5-2,7	$3,4 \cdot 10^{-7}$-$9,8 \cdot 10^{-6}$	70,26	0,5	1,0
Mn^{2+}	4,2-3,5	$1,5 \cdot 10^{-6}$-$1 \cdot 10^{-5}$	48,96	1,25	0,0
	4,0-30	$1,10 \cdot 10^{-7}$-$5 \cdot 10^{-6}$	$50,61 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,0

Tabela 4.3.3

Zestawienie parametrów równań kinetycznych procesu utleniania S(IV) katalizowanego mieszaninami jonów metali

$$r = -\frac{d[S(IV)]}{dt} = k_1 \cdot [S(IV)]^n, \quad \frac{mol}{kg \cdot min}$$

$$k_1 = k \cdot [Me]^m$$

T = 298 K

Katalizator	Zakres pH	Stężenia mol/kg	k_1 $(mol/kg)^{1-n}min^{-1}$	n
Fe^{3+}+Cu^{2+}	4,31-3,10	Fe^{3+} $1,13 \cdot 10^{-5}$ Cu^{2+} $0,94 \cdot 10^{-6}$	91,89	1,65
	4,35-3,26	Fe^{3+} $1,07 \cdot 10^{-6}$ Cu^{2+} $1 \cdot 10^{-7}$	$3,969 \cdot 10^{-3}$	0,75
Fe^{3+}+Mn^{2+}	4,27-3,07	Fe^{3+} $0,82 \cdot 10^{-5}$ Mn^{2+} $0,91 \cdot 10^{-5}$	0,291994	1,00
	4,34-3,15	Fe^{3+} $1,34 \cdot 10^{-5}$ Mn^{2+} $0,91 \cdot 10^{-6}$	161,79	1,70
	4,19-3,19	Fe^{3+} $1,25 \cdot 10^{-6}$ Mn^{2+} $1 \cdot 10^{-7}$	$1,0593 \cdot 10^{-2}$	0,85
Mn^{2+}+Cu^{2+}	4,19-3,12	Mn^{2+} $0,93 \cdot 10^{-5}$ Cu^{2+} $0,85 \cdot 10^{-5}$	$3,4273 \cdot 10^{-5}$	0,0
	4,19-3,14	Mn^{2+} $0,91 \cdot 10^{-6}$ Cu^{2+} $0,94 \cdot 10^{-6}$	$2,469 \cdot 10^{-5}$	0,05
Fe^{3+}+Mn^{2+}+Cu^{2+}	5,30-3,19	Fe^{3+} $1,61 \cdot 10^{-6}$ Mn^{2+} $1 \cdot 10^{-7}$ Cu^{2+} $1 \cdot 10^{-7}$	$2,0175 \cdot 10^{-2}$	0,90
	5,23-3,17	Fe^{3+} $1,88 \cdot 10^{-5}$ Mn^{2+} $1,27 \cdot 10^{-6}$ Cu^{2+} $0,94 \cdot 10^{-6}$	$1,2380 \cdot 10^{-2}$	1,0

4.4. Symulacja matematyczna procesu katalitycznego utleniania dwutlenku siarki

W oparciu o wyprowadzone równania kinetyczne 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. W obliczeniach modelowych uwzględniono 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.

4.4.1. Model katalitycznego utleniania SO_2 w atmosferycznych kroplach wody

Do przeprowadzenia symulacji zastosowano model matematyczny [35] uwzględniający następujące procesy fizyczne i chemiczne zachodzące w układzie gaz-ciecz: transport masy w fazie gazowej, absorpcję fizyczną składników gazowych w cieczy oraz reakcje chemiczne w fazie ciekłej.

Założono, że:

- układ jest otwarty,
- analizie poddaje się jedną kroplę cieczy zawieszoną nieruchomo w fazie gazowej,
- w fazie gazowej nie zachodzą reakcje chemiczne ani fotochemiczne,
- transport masy do lub od kropli zachodzi na drodze dyfuzji,
- stężenie danego składnika jest wyrównane w całej objętości kropli,
- w kropli zachodzą reakcje dysocjacji rozpuszczonych cząsteczek oraz reakcje utleniania S(IV) do S(VI) katalizowane jonami metali.

Różniczkowy bilans masy uwzględniający jednocześnie absorpcję i reakcję chemiczną można ogólnie opisać następująco:

$$\frac{dm_i}{dt} = (r_a)_i + \sum \nu_{ij} r_j \qquad (4.4.1)$$

gdzie:

m_i - całkowite stężenie składnika i w roztworze (suma stężeń postaci jonowych i cząsteczkowej), mol/kg H_2O[2)],

t - czas,

$(r_a)_i$ - szybkość absorpcji składnika i,

ν_{ij} - współczynnik stechiometryczny w reakcji utleniania, przy czym dla substratu, a więc składnika ubywającego ze środowiska reakcji jest on ujemny, a dla produktu dodatni,

r_j - szybkość reakcji utleniania.

Szybkość absorpcji ogólnie opisuje równanie

$$r_a = \frac{F_k}{V_k} \cdot N_i = \frac{3}{r_k} N_i \qquad (4.4.2)$$

gdzie:

N_i - strumień masy składnika dyfundującego do kropli, mol·dm^{-2}· min^{-1},

F_k - powierzchnia kropli, dm^2,

V_k - objętość kropli, dm^3,

r_k - promień kropli, dm,

$$N_i = \frac{k_g}{RT} \left(p_{gi} - \overset{*}{p}_i \right) \qquad (4.4.3)$$

Z równania Frösslinga [37]

$$Sh = 2 + 0{,}552\,\mathrm{Re}^{0,5}\, Sc^{0,33} \qquad (4.4.4)$$

[2)] W tej części pracy do wyrażania składu chemicznego fazy ciekłej przyjęto stężenia molalne (mol/kg rozpuszczalnika). Spowodowane jest to tym, że w skład równań stanowiących model matematyczny procesu wchodzą m. in. równania równowag fazowych i równowag reakcji chemicznych. W badanym procesie fazę ciekłą stanowi wodny roztwór elektrolitów i dlatego stężenia w tych równaniach muszą być wyrażane w jednostkach zgodnych z przyjętą definicją stanu standardowego jonów, tj. w molach/kg rozpuszczalnika. Przyjęcie takiej miary stężenia wynika stąd, że w opisie termodynamicznym skład roztworu, będący parametrem stanu, musi być wyrażony za pomocą stężeń niezależnych od temperatury. W odróżnieniu od stężenia molowego (mol/dm^3), stężenie molalne (mol/kg rozpuszczalnika) nie zmienia się ze zmianą temperatury. Stosowane dalej w pracy oznaczenie mol/kg oznacza mol/kg rozpuszczalnika, czyli mol/kg H_2O. W przypadku roztworów wodnych znacznie rozcieńczonych można przyjąć, że stężenie molowe równe jest stężeniu molalnemu ($c_i \approx m_i$).

wynika, że dla nieruchomych lub bardzo drobno rozpylonych kropel, o małych prędkościach opadania (np. kropel mgieł i chmur) można przyjąć, że

$$Sh = \frac{k_g d_k}{D_i} = 2 \tag{4.4.5}$$

stąd współczynnik wnikania masy w gazie

$$k_g = \frac{D_i}{r_k} \tag{4.4.6}$$

gdzie:

p_{gi} - ciśnienie cząstkowe składnika i w fazie gazowej,

p_i^* - równowagowe ciśnienie cząstkowe składnika i nad roztworem,

d_k - średnica kropli,

D_i - kinematyczny współczynnik dyfuzji, dm^2/min,

k_g - współczynnik wnikania masy, dm/min,

R - uniwersalna stała gazowa, dm^3 atm/(mol · K),

T - temperatura, K.

Po uwzględnieniu we wzorze (4.4.1) zależności (4.4.2) - (4.4.6) otrzymujemy

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{D_i}{r_k^2 RT}\left(p_{gi} - p_i^*\right) + \sum \nu_{ij} r_j \tag{4.4.7}$$

Równowagowe stężenia p_i^* nad roztworem wyznacza się z równań opisujących równowagi fazowe dla wszystkich składników gazowych

$$K_{ai}^H(T,p) = \frac{\dfrac{a_{i(aq)}}{m_i^\ominus}}{\dfrac{a_{pi}}{p^\ominus}} = \frac{\dfrac{\gamma_{mi} m_{i(aq)}}{m_i^\ominus}}{\dfrac{p_i^*}{p^\ominus}} \tag{4.4.8}$$

oraz równań równowagi chemicznej dla wszystkich niezależnych reakcji chemicznych w roztworze, których równowagi ustalają się natychmiast (reakcje dysocjacji, hydrolizy, zobojętnienia)

$$K_{aj}(T,p) = \prod_i \left(\frac{a_{mi}}{m_i^{\Theta}}\right)^{v_{ij}} = \prod_i \left(\frac{\gamma_i m_i}{m_i^{\Theta}}\right)^{v_{ij}} \qquad (4.4.9)$$

równań bilansu masy poszczególnych pierwiastków

$$m_{cA} = m_{czA} + \sum_j m_{jA} \qquad (4.4.10)$$

oraz równania elektroobojętności

$$\sum z_i m_i = 0 \qquad (4.4.11)$$

gdzie:

K_{ai}^{H} - termodynamiczna stała równowagi absorpcyjnej składnika i w układzie gaz-ciecz,

$a_{mi(aq)}$ - aktywność molalna niezdysocjowanych cząsteczek składnika i w fazie ciekłej,

a_{pi}^{*} - równowagowa aktywność ciśnieniowa składnika i w fazie gazowej,

γ_{mi} - współczynnik aktywności molalnej składnika i w fazie ciekłej,

$m_{i(aq)}$ - stężenie molalne niezdysocjowanych cząsteczek składnika i w fazie ciekłej, mol/kg,

m_i^{θ} - stężenie standardowe (m_i^{θ} = 1 mol/kg),

p^{θ} - ciśnienie standardowe (p^{θ} = 0,1013 MPa),

ν_{ij} - współczynnik stechiometryczny i-tego składnika w j - tej reakcji,

m_{cA} - całkowite stężenie pierwiastka A w roztworze,

m_{czA} - stężenie niezdysocjowanych cząsteczek, w skład których wchodzi pierwiastek A,

Σm_{jA} - suma stężeń jonów zawierających pierwiastek A,

z_i - ładunek jonu i.

Występujące w powyższych równaniach współczynniki aktywności molalnej γ_i obliczano metodą Pitzera [30]. Układ równań (4.4.7)-(4.4.11), stanowiący model matematyczny układu otwartego gaz - kropla cieczy, rozwiązywano metodą numeryczną.

Stałe termodynamiczne wszystkich równowag chemicznych ustalających się w analizowanym układzie zestawiono w tabeli 4.4.1, a parametry stosowanych równań kinetycznych reakcji utleniania S(IV) w tabelach 4.3.2 i 4.3.3.

Tabela 4.4.1

Wartości termodynamicznych stałych równowag w układzie

NH_3 - SO_2 - CO_2 - H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O w temperaturze 298,15 K

Lp.	Równowaga	K_a	Poz. lit.
1	$NH_{3(g)} + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O$	55.74	[28]
2	$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$1.774 \cdot 10^{-5}$	[31]
3	$H_2SO_{4(g)} \rightleftarrows H_2SO_{4(aq)}$	$0.2484 \cdot 10^{+14}$	*
4	$H_2SO_{4(aq)} \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$	1000.0	[29]
5	$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$	[33]
6	$HNO_{3(g)} \rightleftarrows HNO_{3(aq)}$	$1.983 \cdot 10^{5}$	[34]
7	$HNO_{3(aq)} \rightleftarrows H^+ + NO_3^-$	15.4	[32]
10	$CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(aq)}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	[33]
11	$CO_{2(aq)} \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	[33]
12	$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$	4.7 10-11	[33]
13	$SO_{2(g)} + H_2O \rightleftarrows SO_2 \cdot H_2O$	1.23	[33]
14	$SO_{2(aq)} \rightleftarrows HSO_3^- + H^+$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	[33]
15	$HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{2-} + H^+$	$6.6 \cdot 10^{-8}$	[33]
16	$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$	$1.008 \cdot 10^{-14}$	[31]

* Obliczono na podstawie stałych równowag $H_2SO_{4(g)} \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$ [27] i $H_2SO_{4(aq)} \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$ [29].

4.4.2. Wybór parametrów symulacji

Przeprowadzone doświadczenia laboratoryjne wykazały, że miedź w procesie utleniania SO_2 w roztworze zachowuje się odmiennie niż żelazo czy mangan. Miedź bowiem dobrze katalizuje proces utleniania S(IV) w obszarze alkalicznym, natomiast w obszarze kwaśnym proces ten jest bardzo wolny. Zaś żelazo i mangan wykazują własności katalityczne w obszarze

kwaśnym. Dla celów symulacji należało więc dobrać taki skład fazy gazowej, aby przed rozpoczęciem procesu symulacji roztwór posiadał wymaganą wartość pH.

Zakres pH, w którym przebadano reakcję utleniania S(IV) katalizowaną jonami miedzi, wynosił od 8,5 do 6,9. Jako początkowe pH przyjęto więc pH ok. 8. Natomiast dla jonów żelaza i manganu zakres ten wynosił od 4,5 do 3. Dla jonów tych metali, jak również dla ich mieszanin z miedzią początkowe pH przyjęto ok. 4. Należało tak dobrać stężenia równowagowe nad roztworem i stężenia w fazie gazowej, aby roztwór posiadał wymagane początkowe pH. Skład ten dobrano metodą prób, obliczając skład równowagowy i pH roztworu dla założonych składów fazy gazowej.

Stężenia poszczególnych składników w fazie gazowej dobierano tak, by były one możliwie zbliżone do stężeń spotykanych w rzeczywistości w atmosferze. W wyniku tych obliczeń dobrano dwa zestawy składów początkowych równowagowych nad roztworem i fazy gazowej dla uzyskania kwaśnego i alkalicznego odczynu roztworu.

Obliczenia symulacyjne katalitycznego utleniania SO_2 w fazie wodnej w obecności Fe^{3+} i Mn^{2+} jako katalizatorów oraz ich mieszanin zarówno między sobą, jak i z Cu^{2+} przeprowadzono dla następującego składu fazy gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm. Przyjęto następujące stężenia równowagowe składników nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm i CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm i HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm, co odpowiada początkowemu pH 4,429 oraz następującym początkowym stężeniom w fazie wodnej: S(IV) - $4,11 \cdot 10^{-5}$ mol/kg, N(-III) - $3,68 \cdot 10^{-6}$ mol/kg, C(IV) - $1,20 \cdot 10^{-5}$ mol/kg, S(VI) - $1,91 \cdot 10^{-12}$ mol/kg i N(V) - $8,75 \cdot 10^{-12}$ mol/kg. Obliczenia przeprowadzono dla trzech różnych stężeń każdego z katalizatorów: $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg.

Dla uzyskania zakresu pH 6,5 - 8,5 zaszła konieczność znacznego zwiększenia stężenia amoniaku w fazie gazowej, do 1ppm, co w warunkach przeciętnych nie jest często spotykane w atmosferze. Z takim stężeniem amoniaku można się spotkać w otoczeniu instalacji do usuwania CO z gazu do syntezy amoniaku za pomocą amoniakalnego roztworu miedzi. Jest tam duże prawdopodobieństwo pojawienia się aerozolu o odczynie alkalicznym zawierającego amoniak i rozpuszczoną miedź.

W przypadku katalitycznego utleniania S(IV) w obecności jonów Cu^{2+} jako katalizatora obliczenia przeprowadzono dla następującego składu fazy gazowej: NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm i HNO_3 - $0,85 \cdot 10^{-16}$ ppm. Początkowe równowagowe stężenia nad roztworem ustalono na poziomie: SO_2 - $0,5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm,

H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm i HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm, co odpowiada początkowemu pH 7,96 i następującym początkowym stężeniom w roztworze: S(IV) - $5{,}37 \cdot 10^{-7}$ mol/kg, N(-III) - $5{,}80 \cdot 10^{-4}$ mol/kg, C(IV) - $5{,}12 \cdot 10^{-4}$ mol/kg, S(VI) - $2{,}39 \cdot 10^{-5}$ mol/kg i N(V) - $2{,}58 \cdot 10^{-8}$ mol/kg. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch różnych stężeń SO_2 w fazie gazowej: $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ i $1 \cdot 10^{-2}$ ppm i trzech stężeń katalizatora (jonów Cu^{2+}) w roztworze: $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg.

W czasie symulacji utrzymywano stężenie poszczególnych składników w fazie gazowej na stałym poziomie. Różnica między stężeniem równowagowym a stężeniem danego składnika w gazie stanowiła siłę napędową procesu absorpcji.

4.4.3. Wyniki obliczeń i ich omówienie

4.4.3.1. Utlenianie S(IV) w obecności jonów Fe^{3+}

Przebieg zmian stężeń S(IV) w kropli w czasie przebiegu procesu przedstawiono na rys. 4.4.1. Dla wszystkich trzech stężeń katalizatora stężenie S(IV) w roztworze początkowo wzrasta, a później maleje. Początkowy wzrost jest tym mniejszy, a późniejszy spadek tym większy, im większe jest stężenie katalizatora.

Przebieg zmian stężeń S(IV) w roztworze zależy od zmian w czasie szybkości absorpcji i utleniania SO_2. Dopóki szybkość absorpcji jest większa od szybkości utleniania, to stężenie S(IV) w roztworze wzrasta. I odwrotnie, gdy szybkość utleniania jest większa od szybkości absorpcji, to stężenie S(IV) w roztworze maleje. Jeśli wartości szybkości utleniania i absorpcji SO_2 zrównają się i nie będą się zmieniały w czasie, to stężenie S(IV) będzie się utrzymywało na stałym poziomie.

Zmiany w czasie szybkości procesów absorpcji SO_2 i NH_3 oraz utleniania SO_2 przy stężeniu katalizatora - jonów Fe^{3+} wynoszącym $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg przedstawiono na rys. 4.4.2.

Szybkość absorpcji SO_2 w kropli maleje z czasem - początkowo szybko, a po ok. 3 min bardzo powoli. Szybkość utleniania rozpuszczonego SO_2 początkowo z czasem wzrasta, a po ok. 2 min maleje. Szybkość zmian stężenia S(IV) w roztworze równa jest różnicy między szybkością absorpcji a szybkością utleniania SO_2. Wartości szybkości absorpcji i utleniania SO_2 z upływem czasu coraz bardziej zbliżają się do siebie i w związku z tym stężenie S(IV) w roztworze wykazuje coraz mniejsze zmiany.

Szybkość absorpcji amoniaku jest znacznie mniejsza od szybkości absorpcji SO_2, co wynika z dużych różnic między siłami napędowymi absorpcji SO_2 i absorpcji NH_3. Siła napędowa absorpcji SO_2 wynosi 0,4 ppm, a NH_3 tylko 0,01 ppm. Szybkość absorpcji NH_3 dla obu stężeń katalizatora ($1 \cdot 10^{-5}$ i $1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg) jest praktycznie taka sama i nie zmienia się z czasem.

Na rys. 4.4.4, 4.4.5, 4.4.6 przedstawiono wpływ stężeń jonów Fe^{3+} na przebieg zmian całkowitych stężeń S(VI), N(-III) i C(IV) w roztworze w funkcji czasu.

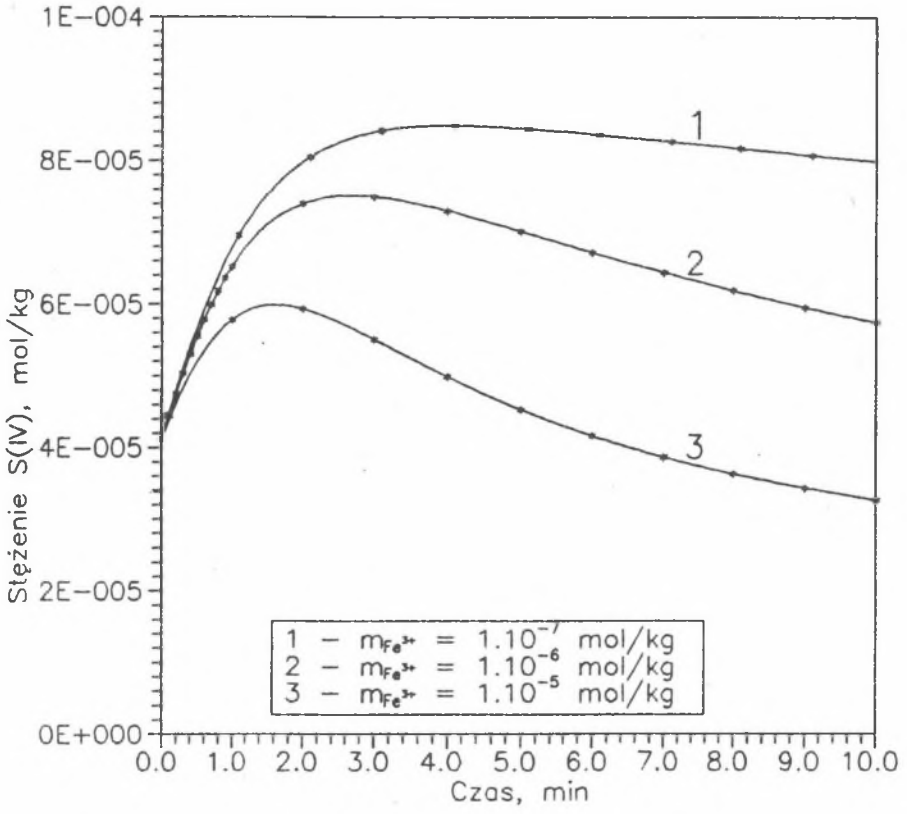
Stężenie S(VI) cały czas wzrasta i obserwuje się wyraźny wpływ stężenia katalizatora na wielkość tego wzrostu. Po 10 min przebiegu procesu stężenie S(VI) wzrasta od zera do ok. $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/kg przy stężeniu katalizatora $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg, do ok. $4,6 \cdot 10^{-5}$ mol/kg przy stężeniu katalizatora $1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg i do ok. $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/kg przy stężeniu katalizatora $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg.

Całkowite stężenie N(-III) w roztworze również wzrasta z czasem, ale wzrost ten jest niezależny od stężenia katalizatora. Krzywe dla trzech stężeń jonów Fe^{3+} pokrywają się (rys. 4.4.5). Podobnie, całkowite stężenie C(IV) praktycznie nie zmienia się w czasie i nie zależy od stężenia katalizatora (rys. 4.4.6).

Zmiany pH roztworu w czasie trwania procesu przedstawiono dla trzech stężeń katalizatora na rys. 4.4.7. W miarę przebiegu procesu pH roztworu spada od wartości początkowej 4,42 do tym niższej, im większe jest stężenie katalizatora. I tak, przy stężeniu katalizatora $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg pH po 10 min spada do ok. 4,02, a przy stężeniu katalizatora $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg do ok. 3,68.

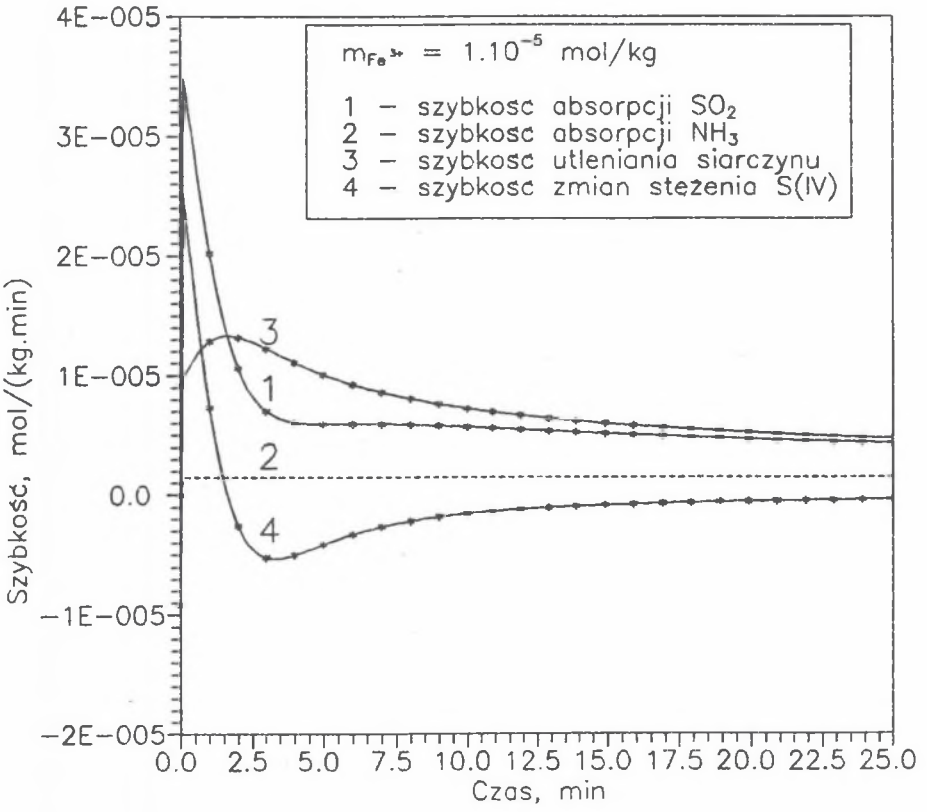
4.4.3.2. Utlenianie S(IV) w obecności jonów Mn^{2+}

W celu przeanalizowania procesu utleniania S(IV) w fazie ciekłej w obecności jonów Mn^{2+} jako katalizatora założono taki sam skład fazy gazowej i początkowe stężenia równowagowe nad roztworem jak przy katalizowaniu jonami Fe^{3+} i przeprowadzono podobną serię obliczeń. Wyniki przedstawiono na rys. 4.4.8 - 4.4.14. Rysunki 4.4.8, 4.4.9 i 4.4.10 prezentują zależność szybkości absorpcji SO_2, absorpcji NH_3, utleniania SO_2 i zmian stężenia S(IV) w roztworze od czasu dla trzech stężeń katalizatora $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg. Porównując te rysunki z rys. 4.4.2 i 4.4.3 widać, że szybkość utleniania SO_2 w obecności jonów Mn^{2+} jest większa niż w obecności jonów Fe^{3+}.



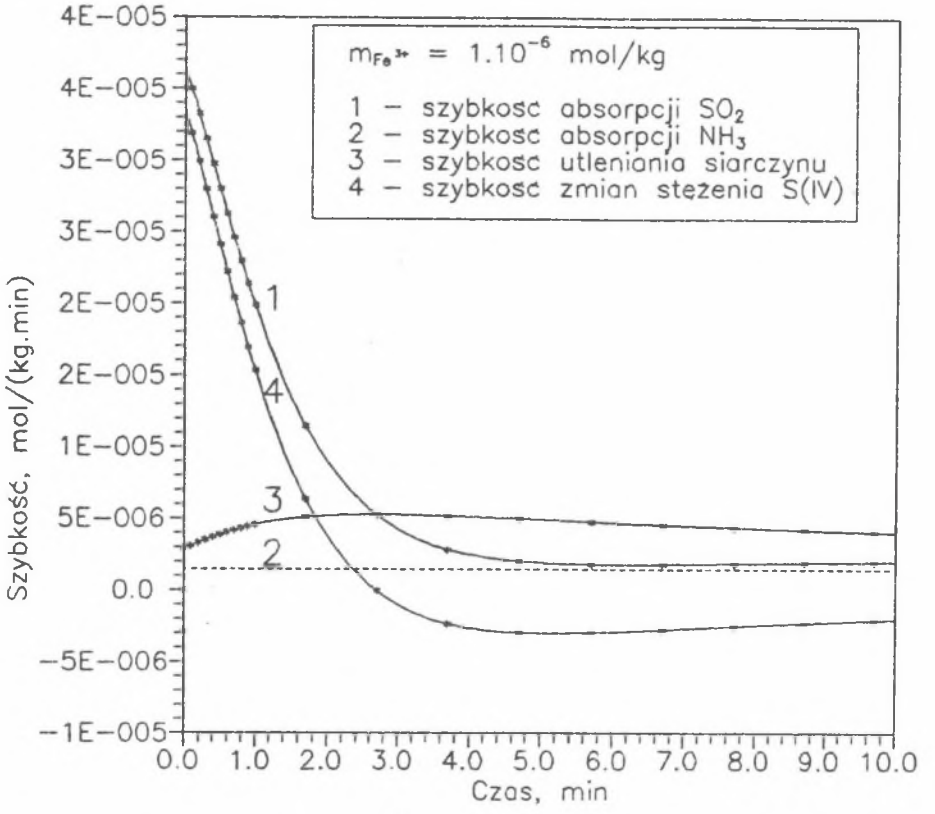
Rys. 4.4.1. Przebieg zmian stężeń S(IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.1. Change in S(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



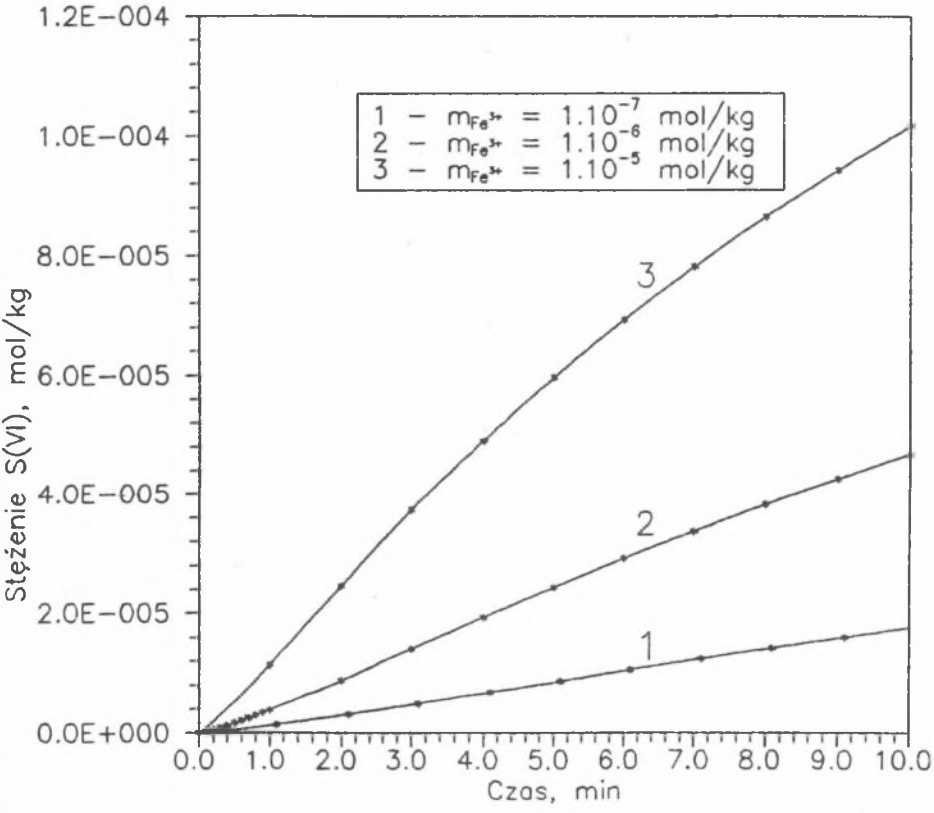
Rys. 4.4.2. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm,NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.2. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate
2 - NH_3 absorption rate
3 - sulphite oxidation rate
4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm.



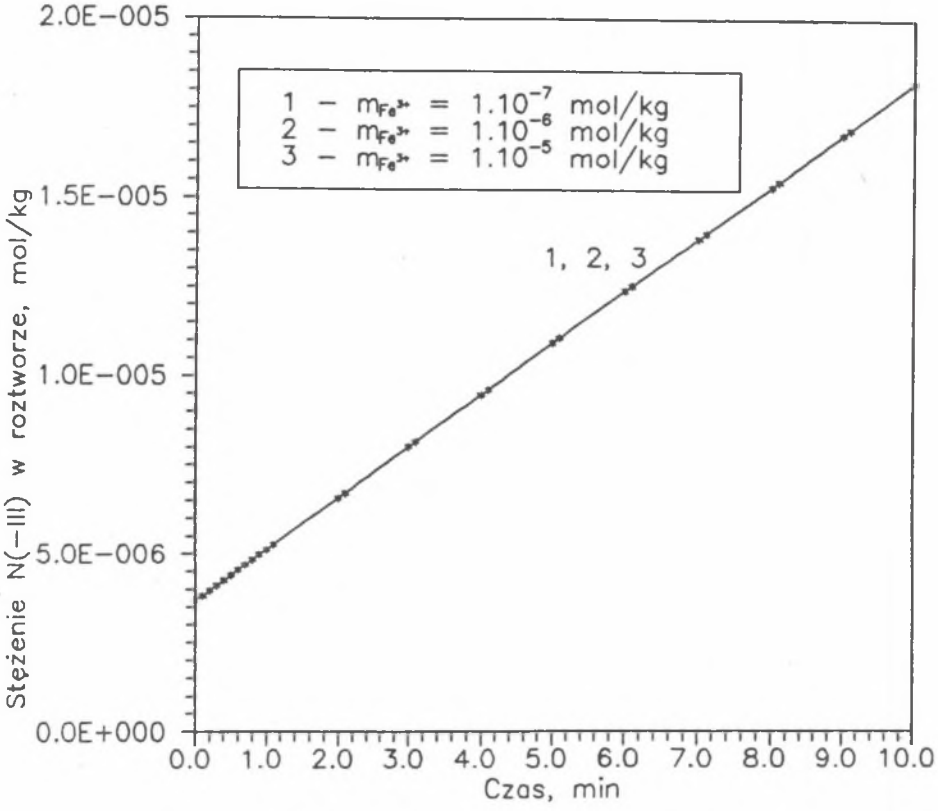
Rys. 4.4.3. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.3. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate
2 - NH_3 absorption rate
3 - sulphite oxidation rate
4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm.



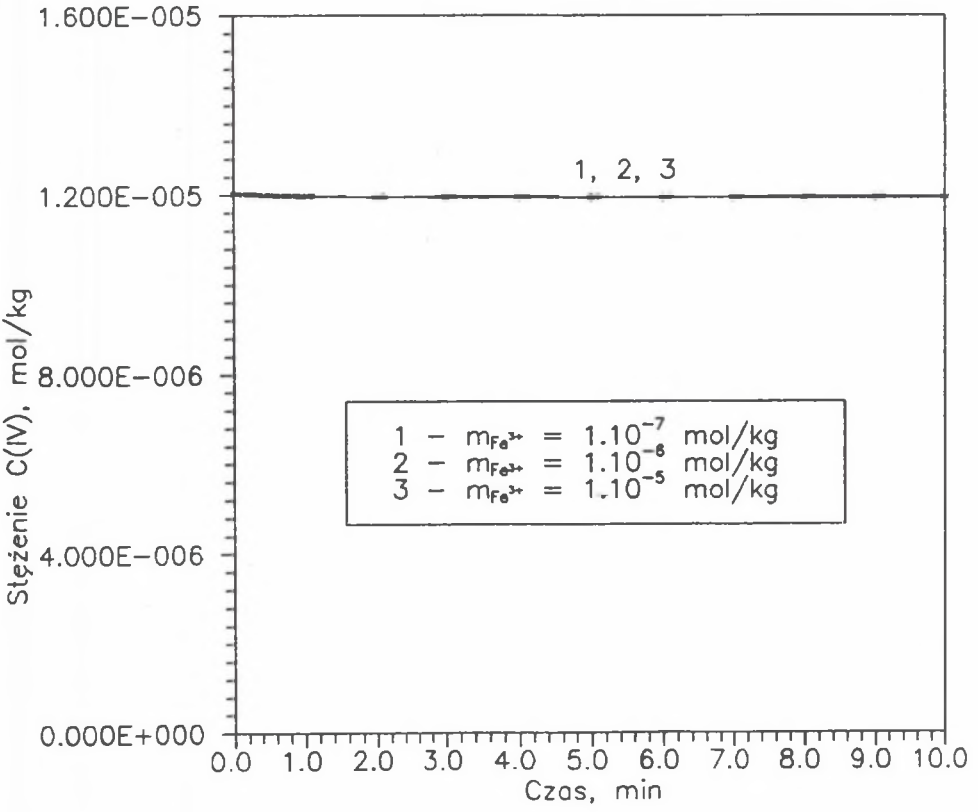
Rys. 4.4.4. Przebieg zmian stężeń S (VI) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.4.. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



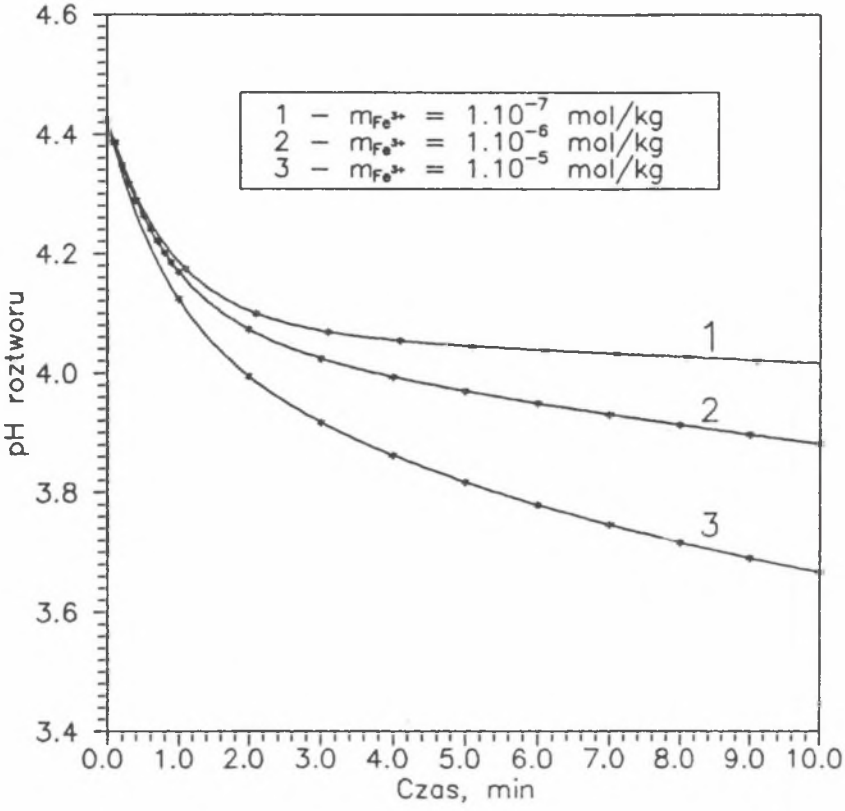
Rys. 4.4.5. Przebieg zmian stężeń N (-III) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.5. Change in N(-III) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



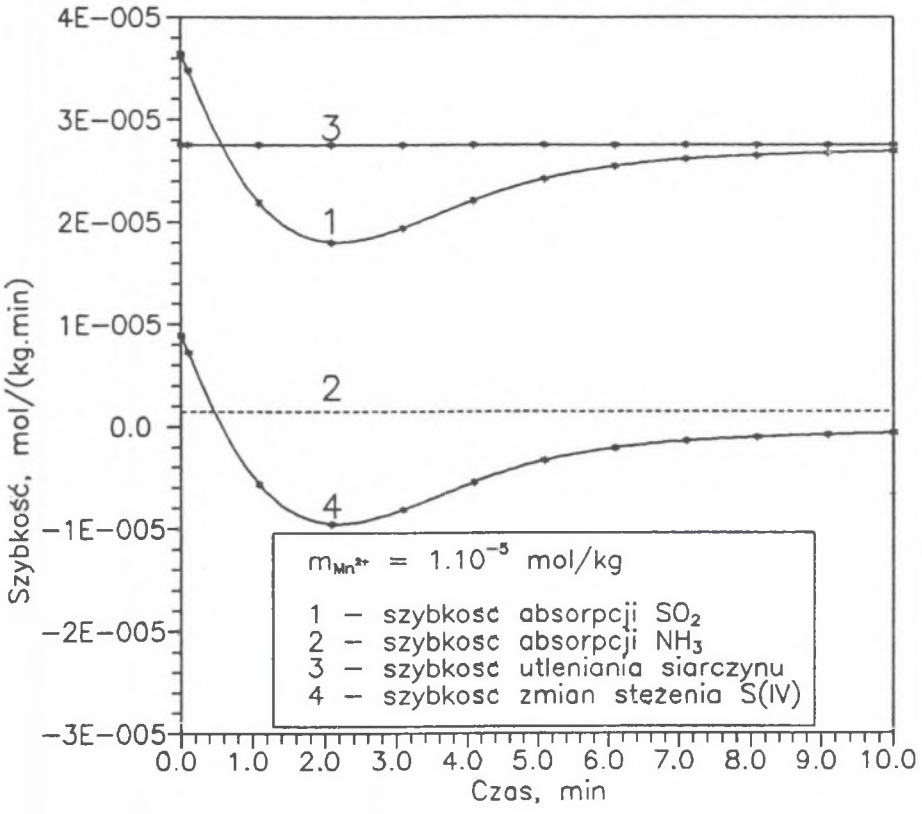
Rys. 4.4.6. Przebieg zmian stężeń C (IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.6. Change in C(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



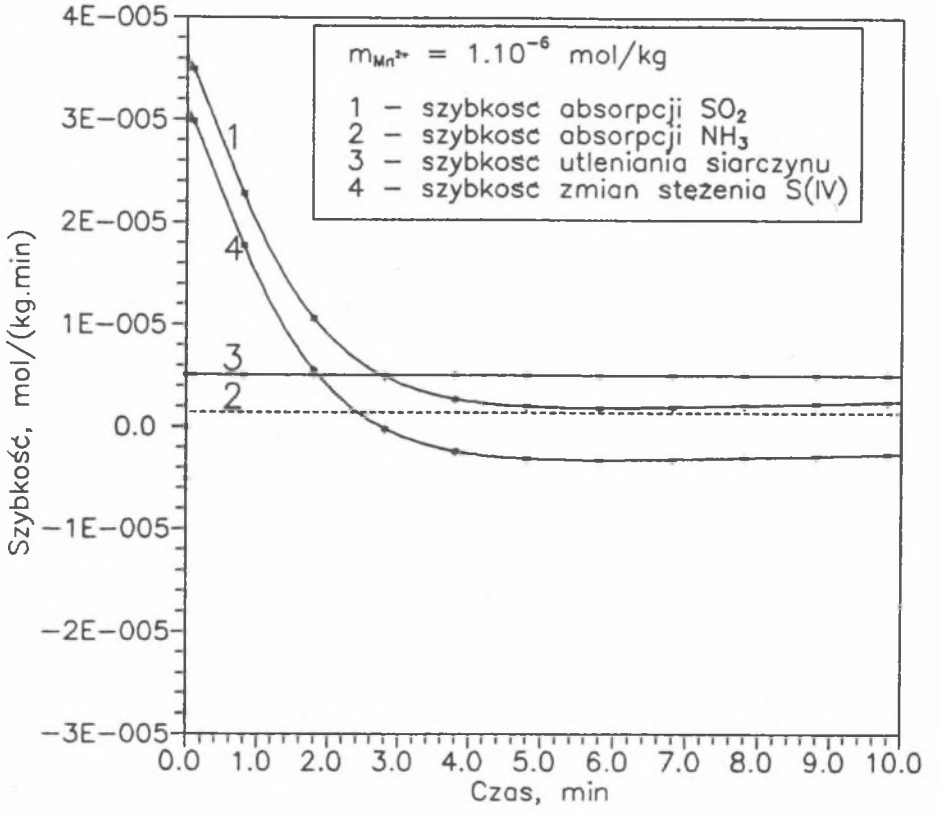
Rys. 4.4.7. Przebieg zmian pH roztworu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.7. Change in aqueous solution pH-value with time
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



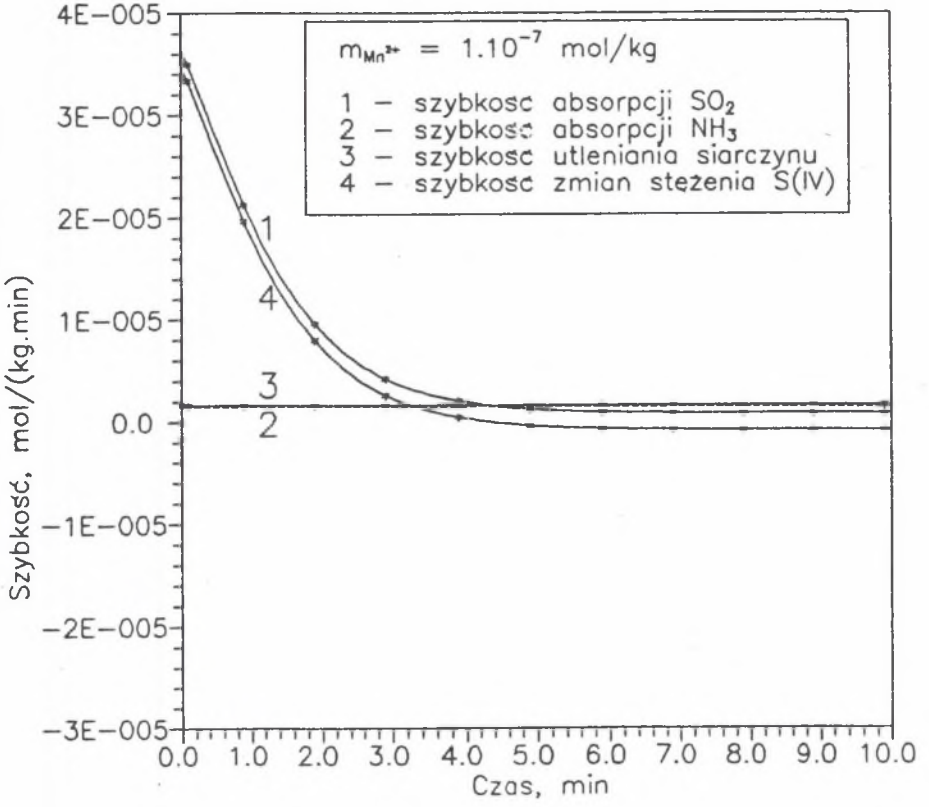
Rys. 4.4.8. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.8. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate
2 - NH_3 absorption rate
3 - sulphite oxidation rate
4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



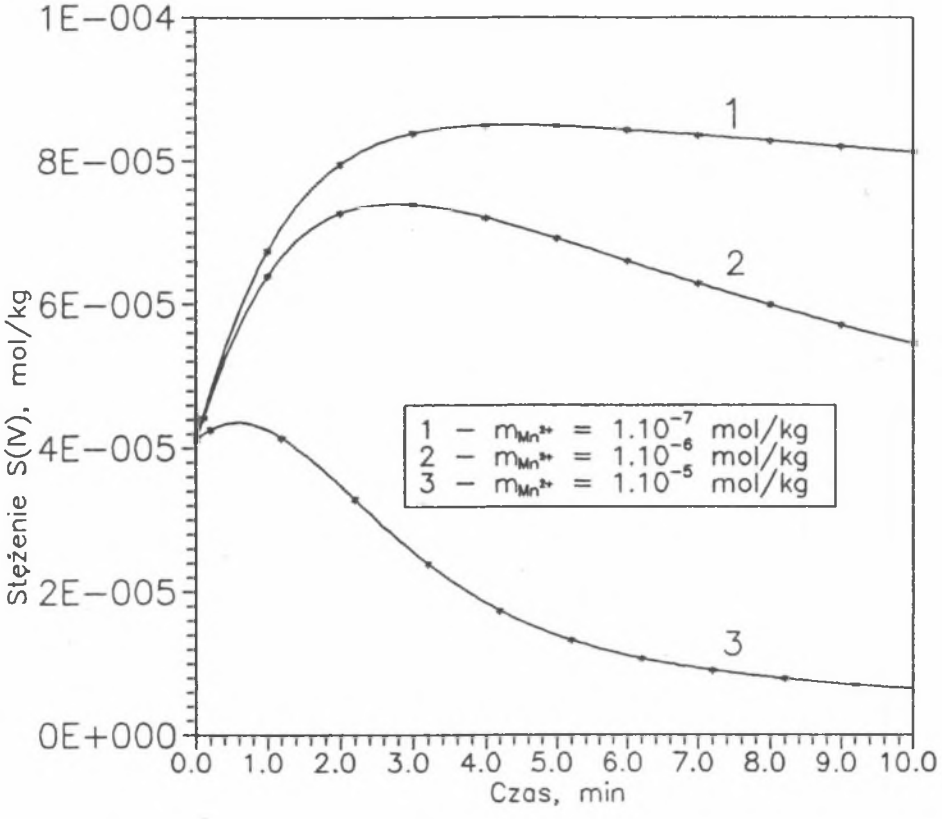
Rys. 4.4.9. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm,NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.9. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate
2 - NH_3 absorption rate
3 - sulphite oxidation rate
4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



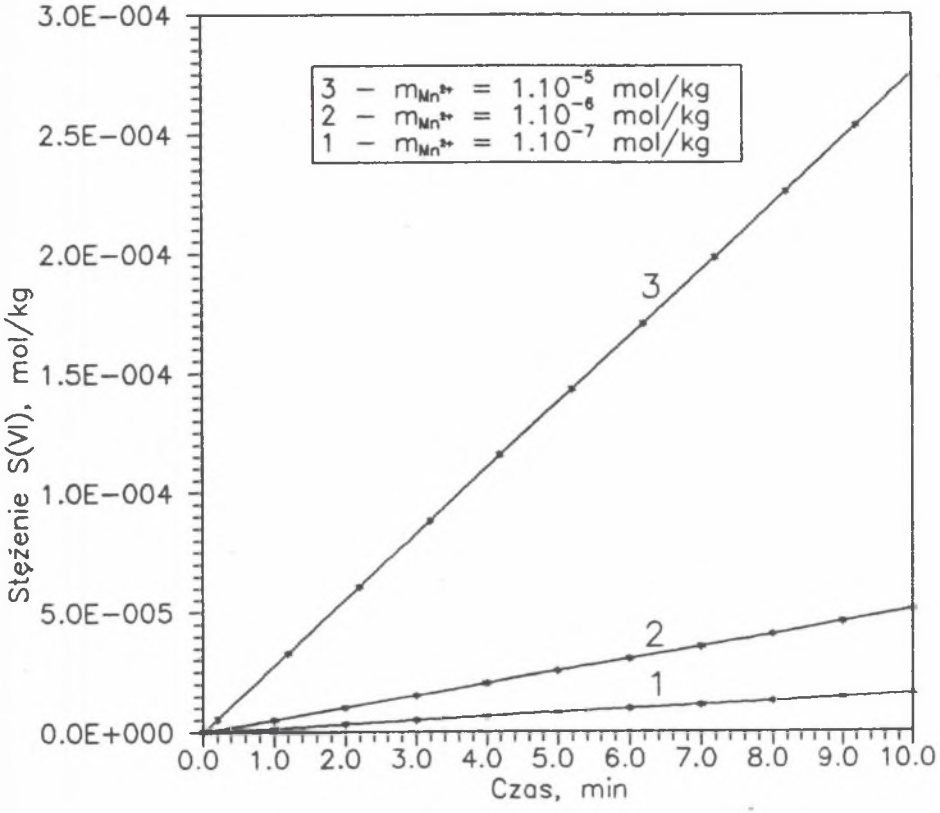
Rys. 4.4.10. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.10. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate
2 - NH_3 absorption rate
3 - sulphite oxidation rate
4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



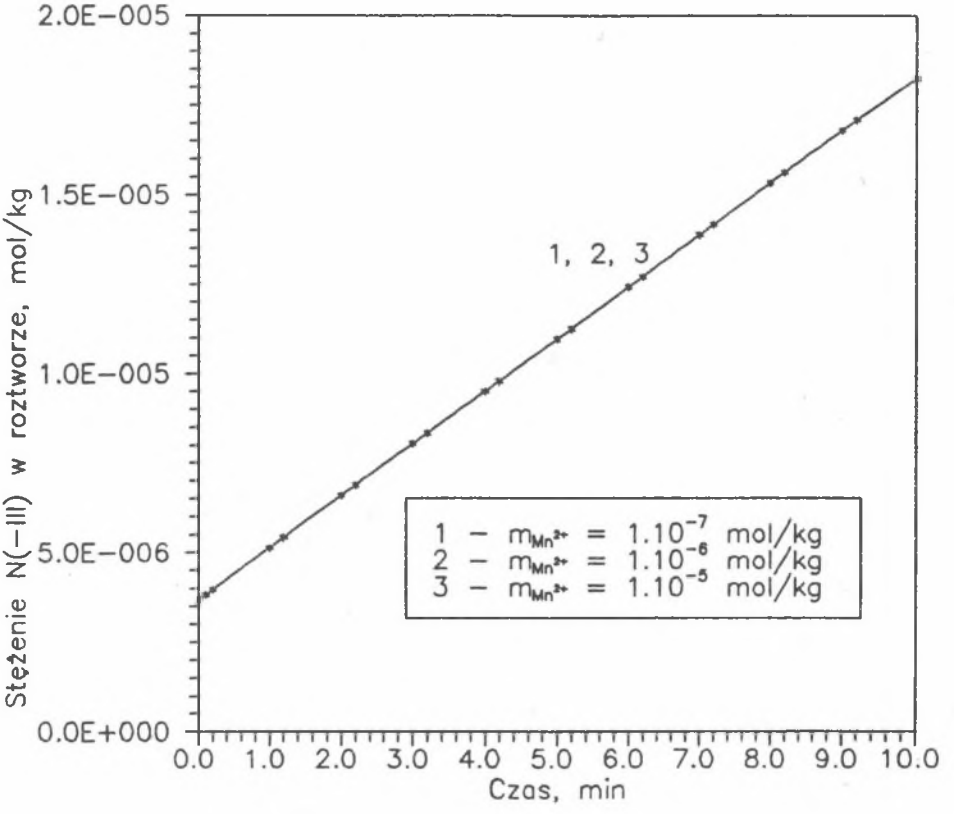
Rys. 4.4.11. Przebieg zmian stężeń S (IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.11. Change in S(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



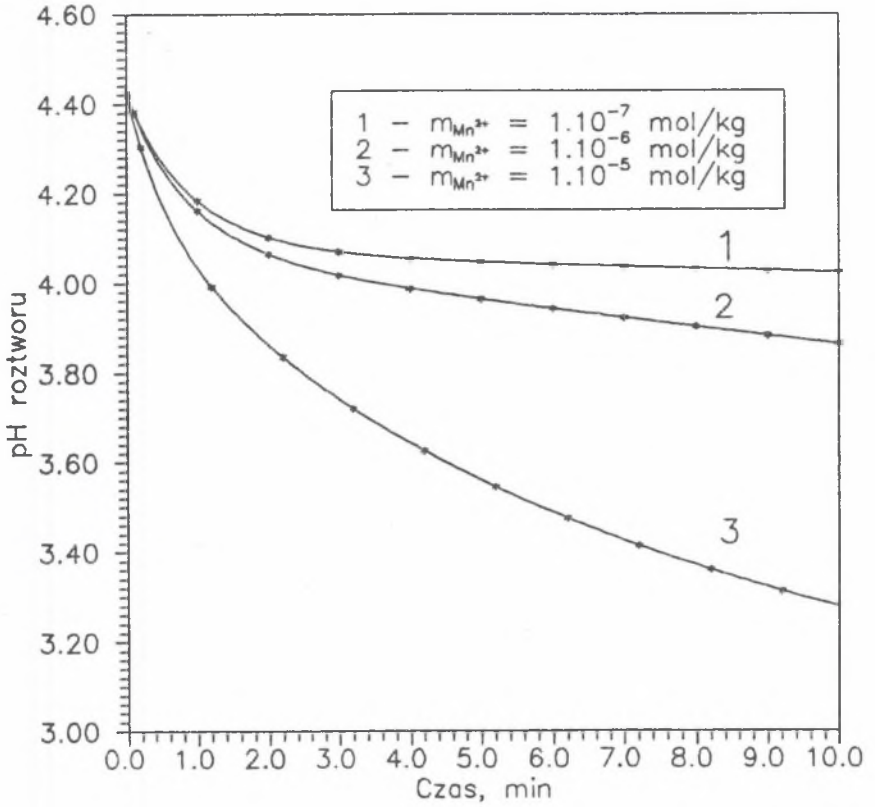
Rys. 4.4.12. Przebieg zmian stężeń S (VI) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.12.. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.13. Przebieg zmian stężeń N(-III) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.13. Change in N(-III) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.14. Przebieg zmian pH roztworu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.14. Change in aqueous solution pH-value with time.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Różnica ta jest tym większa, im większe są stężenia tych jonów. W miarę przebiegu procesu różnica ta zwiększa się jeszcze bardziej, ponieważ szybkość utleniania katalizowanego Fe^{3+} maleje (pomijając bardzo krótki początkowy okres niewielkiego wzrostu), a szybkość utleniania katalizowanego Mn^{2+} pozostaje stała. Stałość szybkości utleniania S(IV) w obecności Mn^{2+} jako katalizatora w czasie wynika z tego, że reakcja ta jest zerowego rzędu ze względu na S(IV) - w równaniu kinetycznym nie występuje stężenie S(IV).

Również szybkość absorpcji SO_2 w procesie katalitycznego utleniania S(IV) w obecności Mn^{2+} jest większa niż w obecności Fe^{3+}. Szybkość absorpcji amoniaku natomiast jest prawie taka sama w obu przypadkach.

Szybkość zmian stężenia S(IV) w roztworze określona jest różnicą między szybkościami absorpcji i utleniania SO_2. Przebieg zmian stężeń S(IV) w roztworze pokazano na rys. 4.4.11. O ile przy stężeniach katalizatora $1 \cdot 10^{-7}$ i $1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg stężenie S(IV) w roztworze w ciągu 2-3 pierwszych minut dość znacznie wzrasta i dopiero później maleje, to przy stężeniu katalizatora $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg po półminutowym okresie minimalnego wzrostu stężenie S(IV) dość gwałtownie spada.

Porównując przebieg zmian stężenia S(IV) w czasie dla obu jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} widzimy, że przy stężeniach katalizatora $1 \cdot 10^{-7}$ i $1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg różnica jest niewielka, a przy stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg stężenie S(IV) w roztworze spada o wiele gwałtowniej w obecności Mn^{2+} niż w obecności Fe^{3+}. W konsekwencji tego obserwujemy w roztworze największy przyrost stężenia S(VI) przy stężeniu katalizatora $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg (rys. 4.4.12). Jest on znacznie większy niż przyrost stężenia S(VI) w tym samym czasie w procesie katalizowanym jonami Fe^{3+} również o stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg. Im mniejsze są stężenia katalizatora, tym mniejsze są różnice między procesami katalizowanymi Mn^{2+} i Fe^{3+}. Przy stężeniu katalizatora $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg zmiany stężenia S(VI) w procesach katalizowanych Fe^{3+} i Mn^{2+} niewiele się już różnią.

Zależność stężenia S(VI) od czasu jest dla procesu prowadzonego w obecności Mn^{2+} liniowa, co wynika z równania kinetycznego reakcji utleniania S(IV) w obecności Mn^{2+} jako katalizatora, zgodnie z którym szybkość utleniania S(IV) nie zależy od stężenia S(IV).

Zależność całkowitego stężenia N(-III) od czasu trwania procesu (rys. 4.4.13) jest, podobnie jak w przypadku procesu katalizowanego Fe^{3+}, niezależna od stężenia katalizatora. Po 10 min przebiegu procesu stężenie N(-III) w roztworze wynosi ok. $1{,}567 \cdot 10^{-5}$ mol/kg i jest mniejsze od stężenia N(-III) w procesie katalizowanym jonami Fe^{3+} wynoszącego po tym samym czasie ok. $4 \cdot 10^{-5}$ mol/kg.

Przebieg zmian pH roztworu przedstawia rys. 4.4.14. Przy stężeniach katalizatora 10^{-6} i 10^{-7} mol/kg przebiegi zmian pH roztworu dla procesów katalizowanych jonami Mn^{2+} i Fe^{3+} niewiele się różnią. Natomiast w przypadku najwyższego stężenia katalizatora ($1 \cdot 10^{-5}$mol/kg) spadek pH w przypadku procesu katalizowanego jonami Mn^{2+} jest gwałtowniejszy niż w przypadku procesu katalizowanego jonami Fe^{3+}.

4.4.3.3. Utlenianie S(IV) w obecności jonów Cu^{2+}

Wyniki przedstawiono na wykresach 4.4.15-4.4.24. Rys. 4.4.15 i 4.4.20 obrazują przebieg zmian stężeń S(IV) w czasie w zależności od stężenia katalizatora dla obu stężeń SO_2 w fazie gazowej. Przy mniejszym stężeniu SO_2 w gazie (rys. 4.4.15) całkowite stężenie S(IV) w roztworze maleje wraz z czasem dla wszystkich trzech stężeń katalizatora. Spadek stężenia S(IV) jest tym większy i gwałtowniejszy, im wyższe jest stężenie katalizatora. Po upływie pewnego czasu stężenie S(IV) praktycznie już się nie zmienia. Czas ustalania się stężenia S(IV) w roztworze jest tym krótszy, im większe jest stężenie katalizatora. Przy stężeniu jonów Cu^{2+} wynoszącym $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg stężenie S(IV) ustala się bardzo szybko po około 3 minutach, przy stężeniu $1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg - po około 6 minutach, a przy stężeniu $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg - po około 15 minutach.

Przy wyższym stężeniu SO_2 w gazie (rys. 4.4.20) przebieg zmian stężeń S(IV) w czasie w zależności od stężeń katalizatora jest nieco inny. Dla dużego (jak na warunki atmosferyczne) stężenia Cu^{2+} ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg) przebieg ten jest podobny do poprzedniego, a dla mniejszych stężeń katalizatora stężenie S(IV) w roztworze przed dojściem do stanu ustalonego wzrasta. Wzrost stężenia S(IV) i czas dojścia do stanu ustalonego są tym większe, im mniejsze jest stężenie katalizatora.

Stężenie S(IV) w roztworze maleje, gdy szybkość utleniania SO_2 jest większa od szybkości absorpcji SO_2. Ze wzrostem stężenia katalizatora szybkość utleniania wzrasta i dlatego spadek stężenia S(IV) jest większy przy większych stężeniach katalizatora. W miarę upływu czasu wartości szybkości absorpcji i utleniania zbliżają się do siebie, co oznacza, że prawie cała ilość absorbowanego SO_2 ulega utlenianiu.

W przeciwnym wypadku, gdy szybkość absorpcji jest większa od szybkości utleniania, stężenie S(IV) w roztworze wzrasta aż do ustalenia się na stałym poziomie w wyniku zrównania się wartości szybkości absorpcji i utleniania.

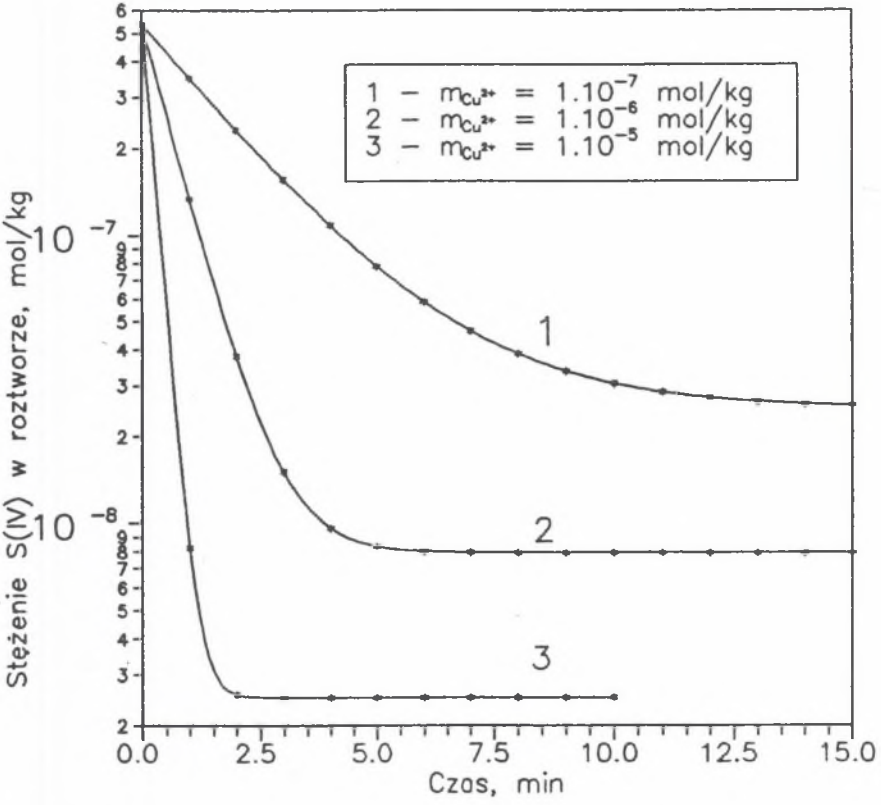
Na rys. 4.4.16 i 4.4.21 przedstawiono przebieg zmian stężeń S(VI). W przypadku mniejszego stężenia SO_2 w fazie gazowej ($1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm) stężenie S(VI) w roztworze wzrasta minimalnie, od wartości początkowej ok. $2{,}39 \cdot 10^{-5}$ mol/kg do ok $2{,}46 \cdot 10^{-5}$ mol/kg po 15 min.

Przy prawie stukrotnie wyższym stężeniu SO_2 w fazie gazowej i niezmienionych stężeniach pozostałych składników stężenie S(VI) w fazie ciekłej wzrasta po tym samym czasie, do tylko nieco większej wartości niż poprzednio, do ok. $3{,}55 \cdot 10^{-5}$ mol/kg. Nie jest to zmiana proporcjonalna do zmiany stężenia SO_2 w gazie. Jeśli chodzi o wpływ stężenia katalizatora (jonów Cu^{2+}) na zmiany stężeń S(VI) w roztworze, to zmiana jego stężenia z $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg do $1 \cdot 10^{-6}$mol/kg powoduje większy wzrost stężenia S(VI) w roztworze niż zmiana z $1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg do $1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg.

Przebieg zmian stężeń N(-III) w fazie wodnej przedstawiono na rys. 4.4.17 i 4.4.22. Stężenie N(-III) początkowo wzrasta dość szybko, a później coraz wolniej. Krzywe dla wszystkich trzech stężeń katalizatora pokrywają się. Wpływ zmiany stężenia SO_2 w fazie gazowej z $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm na 0,01 ppm jest prawie niezauważalny, zwłaszcza w początkowym okresie do ok. 7 minut. Po 15 minutach różnica między stężeniami N(-III) wynosi ok. $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ ppm na korzyść przypadku z większym stężeniem SO_2 w gazie.

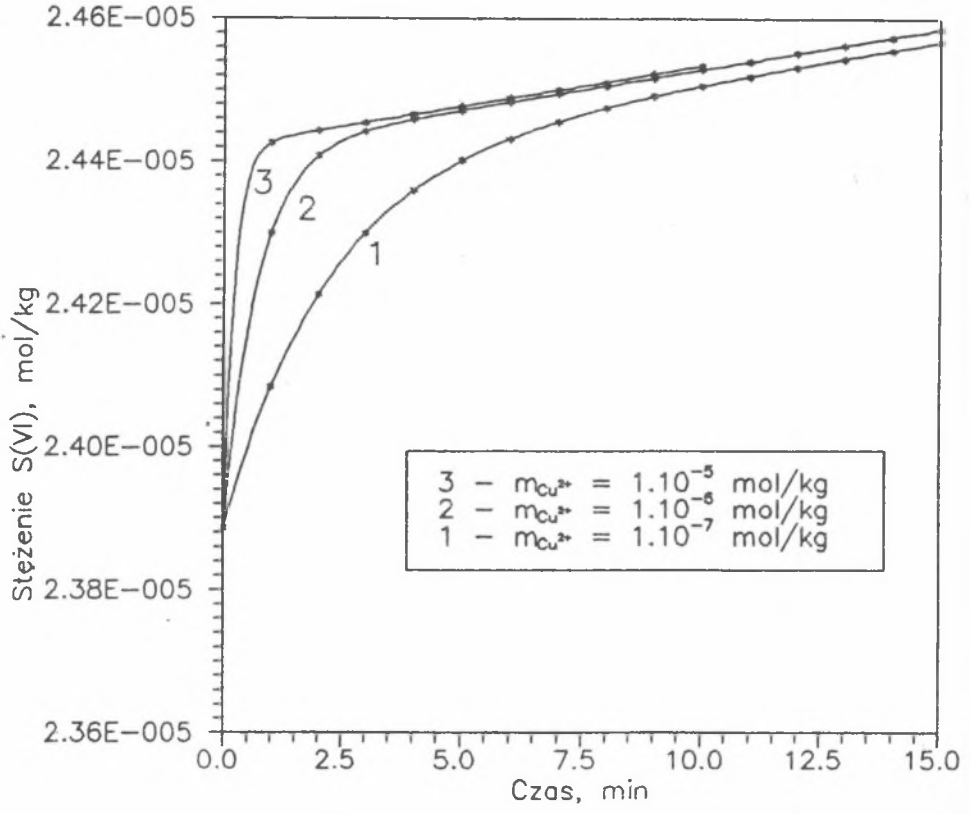
W przypadku zmian stężeń C(IV) w roztworze (rys. 4.4.18 i 4.4.23) sytuacja jest podobna. Początkowo, do ok. 3,5 min, przebieg zmian stężeń C(IV) jest identyczny dla wszystkich trzech stężeń Cu^{2+} i dwóch stężeń SO_2 w gazie. W miarę dalszego przebiegu procesu stężenia C(IV) w roztworze zaczynają się nieco różnić i są większe dla niższego stężenia SO_2 w gazie, a więc odwrotnie niż w przypadku N(-III).

W założonych do symulacji warunkach przebieg zmian pH roztworu jest niezależny od stężenia Cu^{2+}, a zależy tylko od stężenia SO_2 w fazie gazowej. W trakcie piętnastominutowego przebiegu procesu pH roztworu zmienia się od 7,95 do ok. 8,10 przy stężeniu SO_2 w gazie $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm (rys.4.4.30) i od 7,95 do ok. 8,09 przy stężeniu SO_2 w gazie 0,01 ppm (rys. 4.4.24).



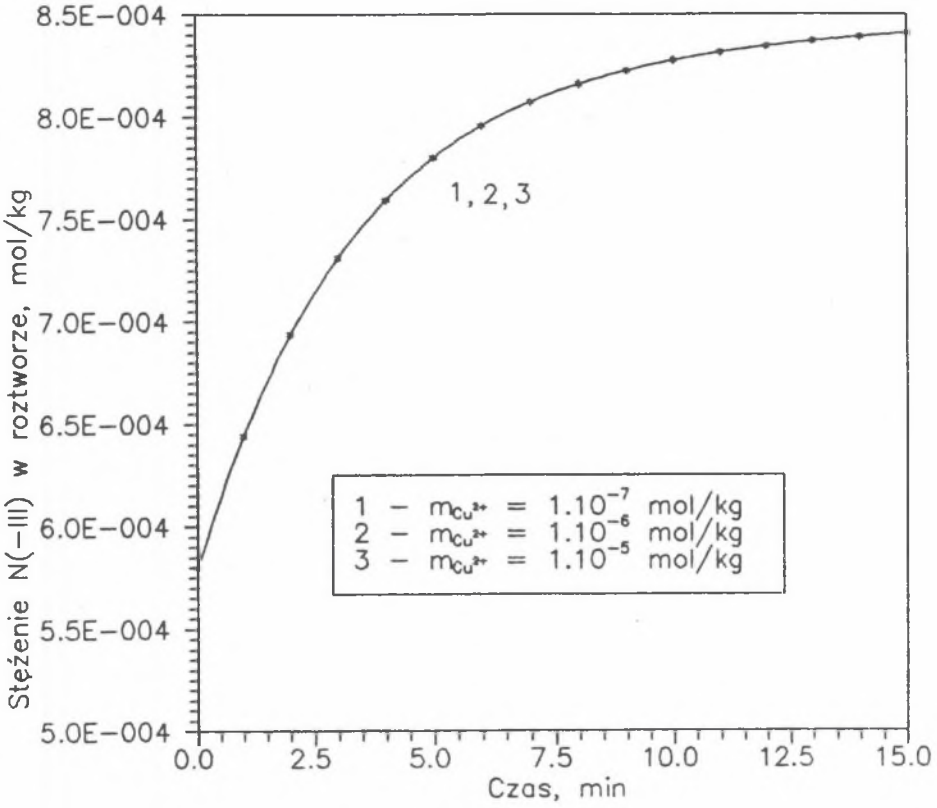
Rys. 4.4.15. Przebieg zmian stężeń S (IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.15. Change in S(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



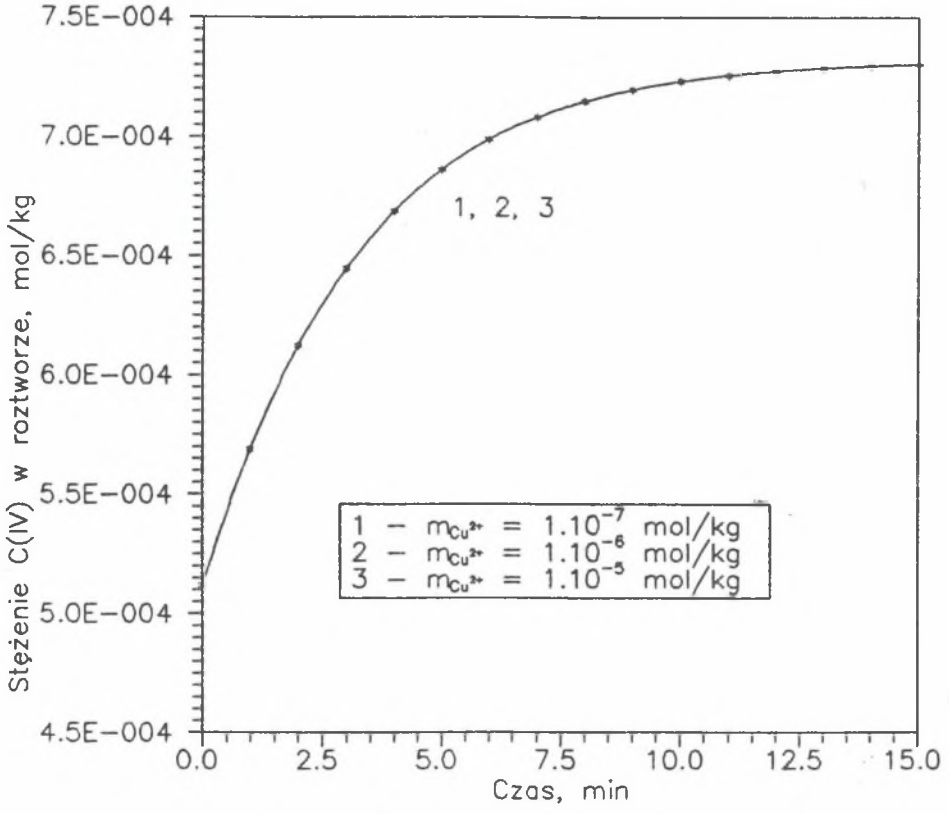
Rys. 4.4.16. Przebieg zmian stężeń S (VI) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.16. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



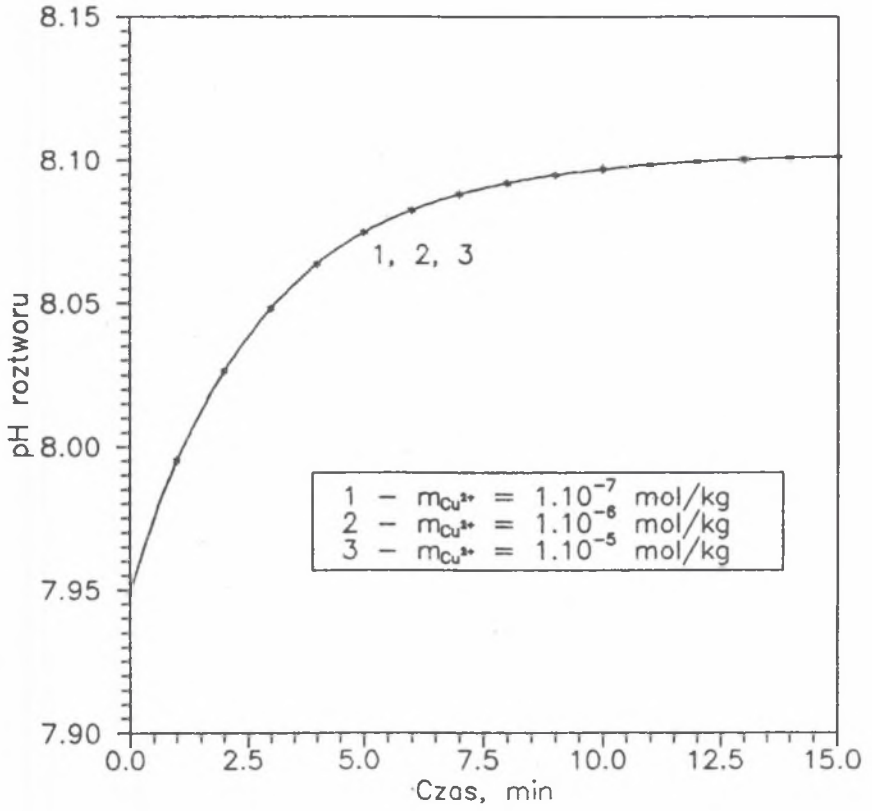
Rys. 4.4.17. Przebieg zmian stężeń N (-III) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.17.. Change in N(-III) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



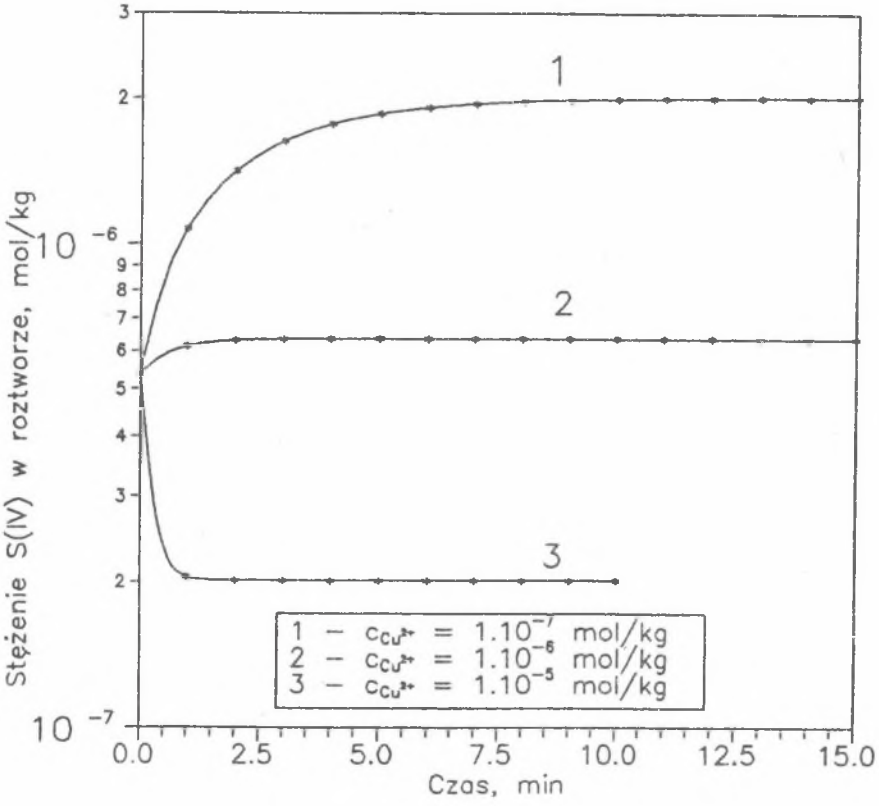
Rys. 4.4.18. Przebieg zmian stężeń C (IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.18. Change in C(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



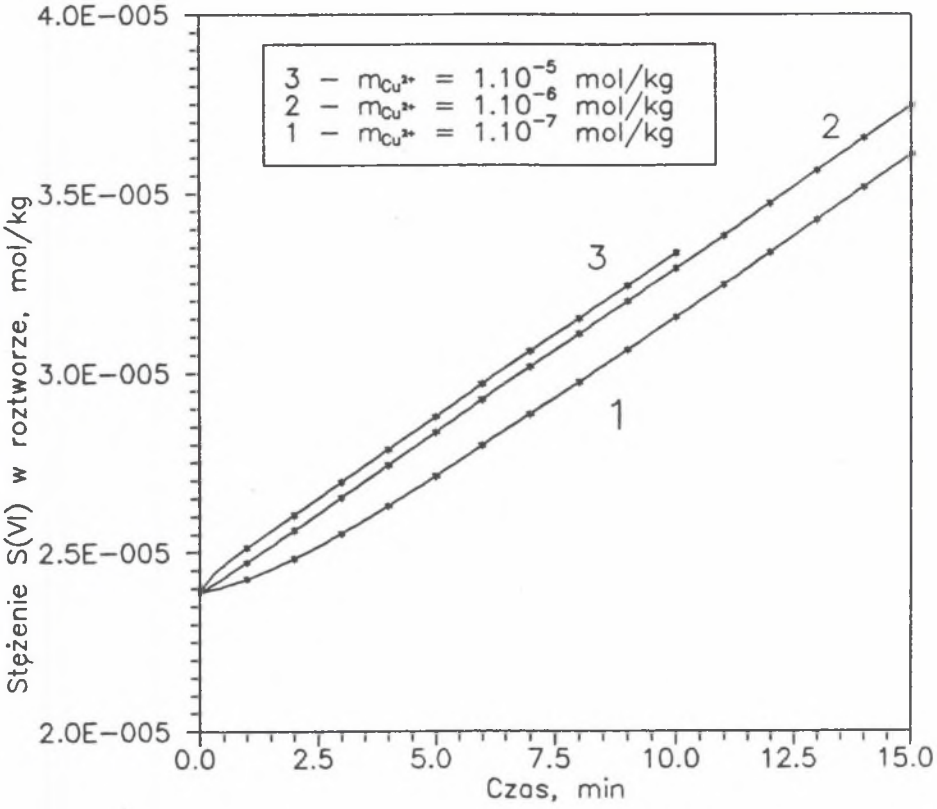
Rys. 4.4.19. Przebieg zmian pH roztworu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.19. Change in aqueous solution pH-value with time.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



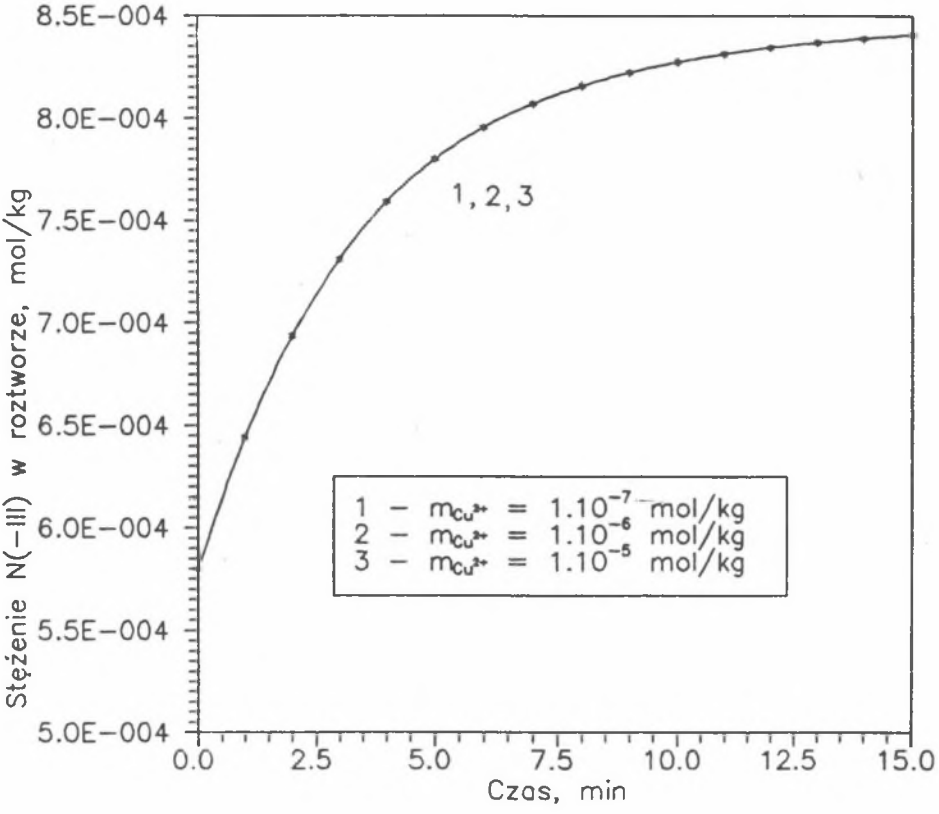
Rys. 4.4.20. Przebieg zmian stężeń S (IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,01 ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.20. Change in S(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



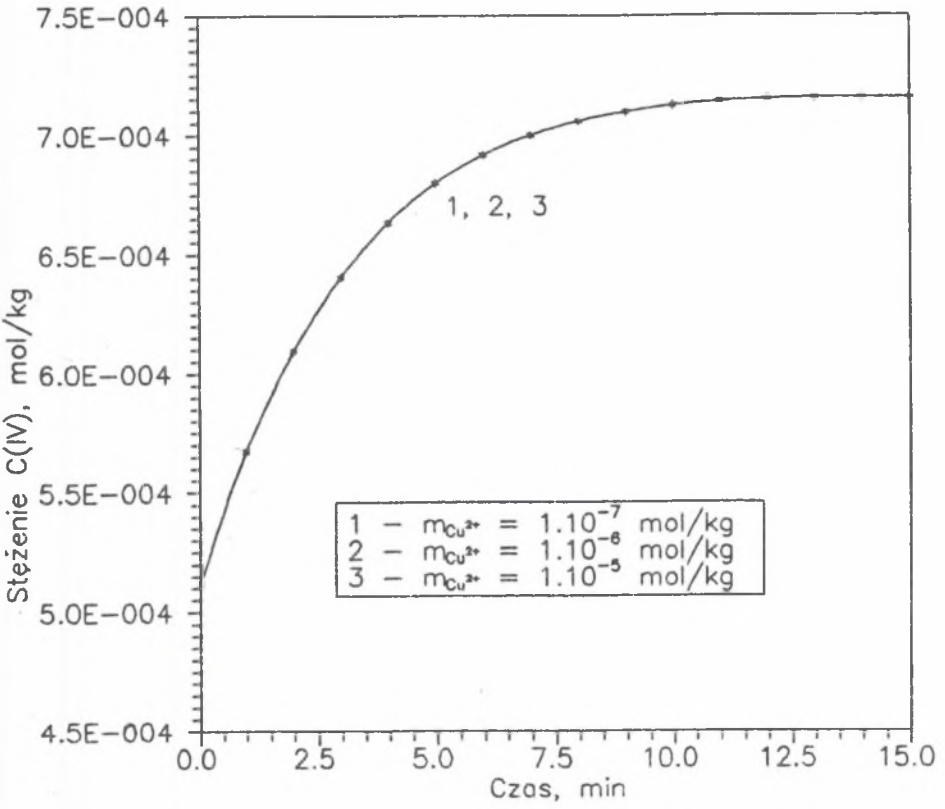
Rys. 4.4.21. Przebieg zmian stężeń S (VI) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,01 ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.21. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



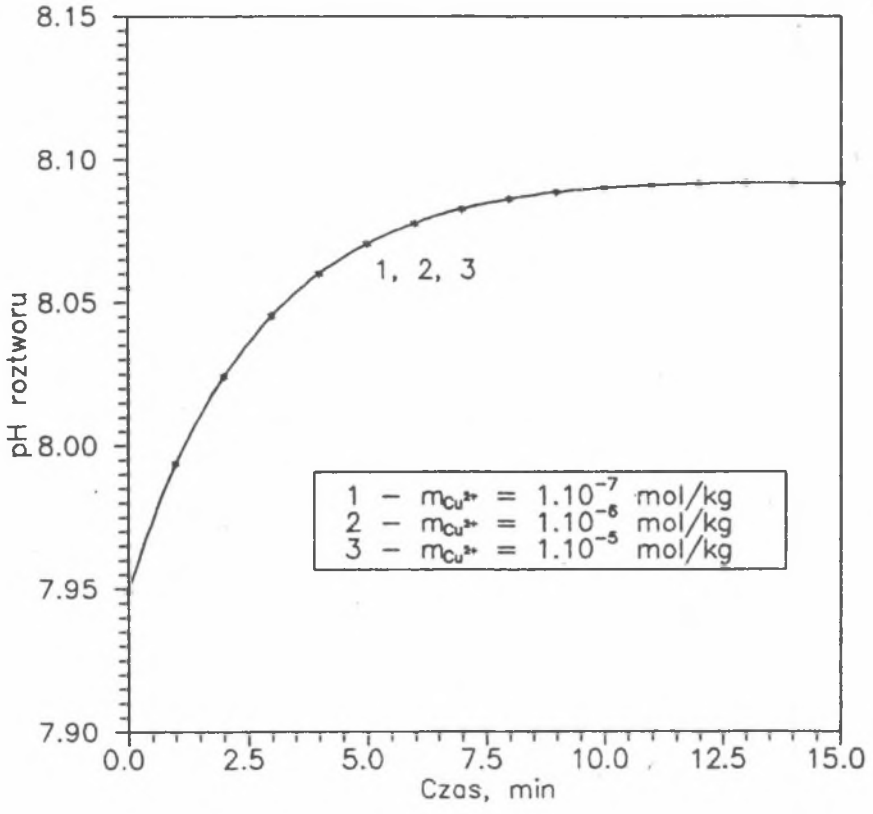
Rys. 4.4.22. Przebieg zmian stężeń N (-III) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,01 ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.22. Change in N(-III) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.23. Przebieg zmian stężeń C (IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,01 ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.23. Change in C(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.24. Przebieg zmian pH roztworu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,01 ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.24. Change in aqueous solution pH-value with time.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ ppm, NH_3 - 0,5 ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm, NH_3 - 1 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $0{,}85 \cdot 10^{-16}$ ppm

4.4.3.4. Utlenianie S(IV) w obecności mieszaniny jonów Fe^{3+} i Cu^{2+}

Obliczenia przeprowadzono dla takiego składu fazy gazowej i takich równowagowych stężeń nad roztworem, jak ustalono na początku dla obszaru kwaśnego i dla następujących stężeń jonów metali w roztworze:

1) $m_{Fe^{3+}} = 1{,}13 \cdot 10^{-5}$ mol/kg,

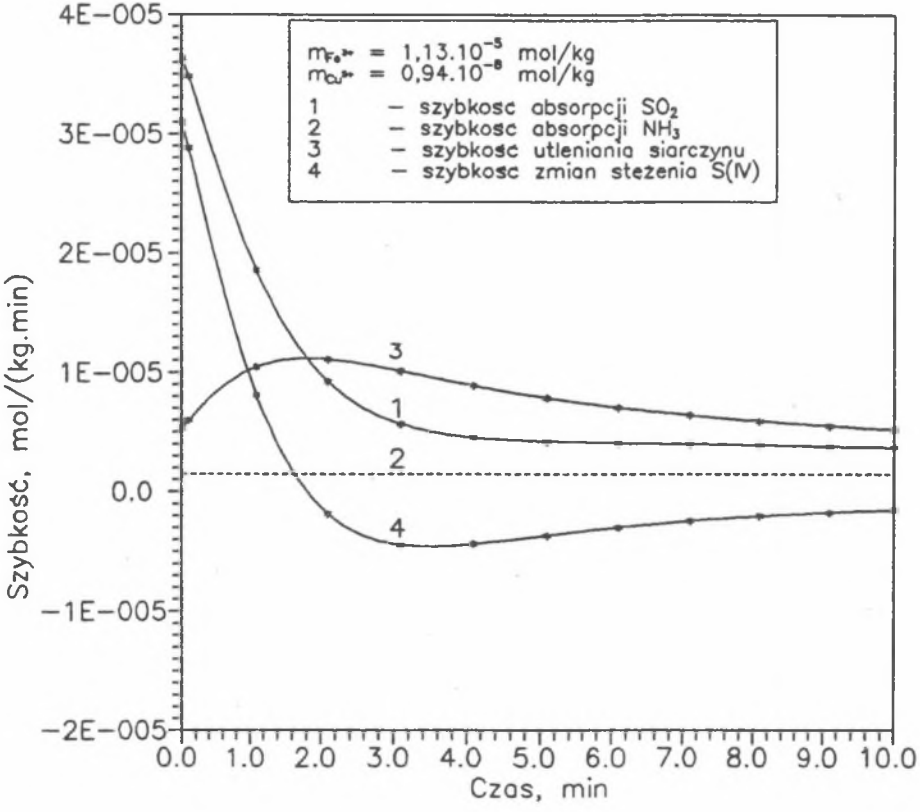
   $m_{Cu^{2+}} = 0{,}94 \cdot 10^{-6}$ mol/kg,

2) $m_{Fe^{3+}} = 1{,}07 \cdot 10^{-6}$ mol/kg,

   $m_{Cu^{2+}} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ mol/kg.

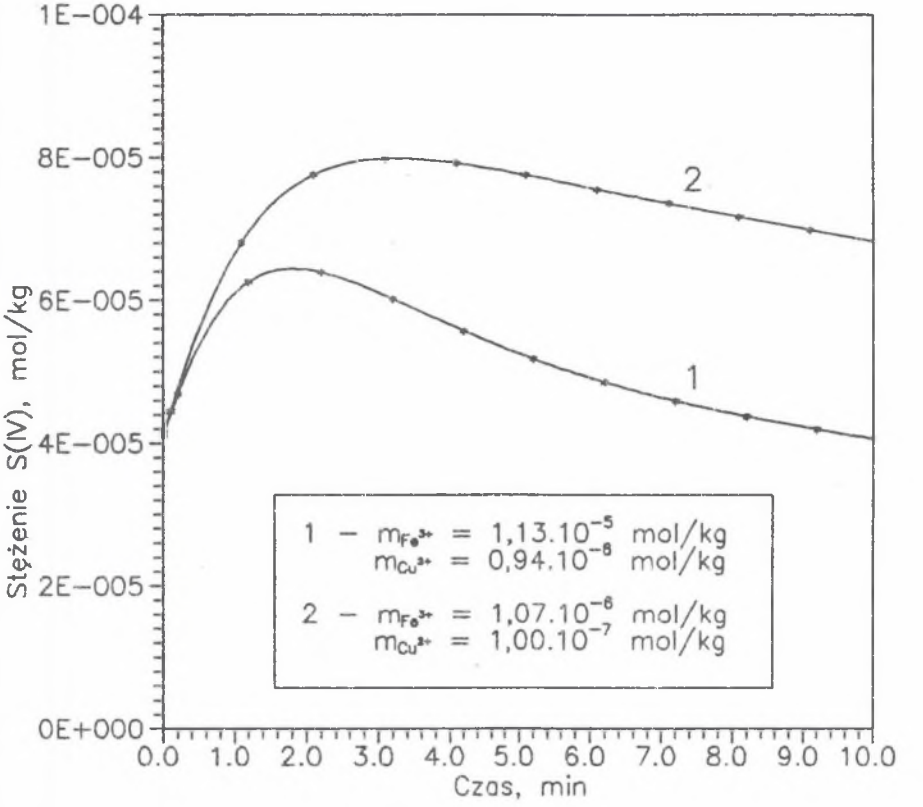
Przyjęte wartości stężeń jonów metali wynikają z typu równań kinetycznych, jakimi dysponowano dla reakcji utleniania S(IV) katalizowanych mieszaninami jonów metali (patrz tab. 4.3.3). Równania te słuszne są tylko dla konkretnych wartości stężeń jonów metali. Stężenia te zawarte są w wartościach stałych szybkości reakcji. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 4.4.25-4.4.28.

Porównując otrzymane wyniki (rys. 4.4.25) z wynikami dla procesu katalizowanego tylko jonami Fe^{3+} (rys. 4.4.2) widać, że szybkość procesu utleniania S(IV) katalizowanego mieszaniną jonów $Fe^{3+} + Cu^{2+}$ jest mniejsza od szybkości utleniania katalizowanego tylko jonami Fe^{3+}. Szybkości absorpcji SO_2 dla obu procesów są sobie prawie równe do ok. 2 min, a później szybkość absorpcji w procesie katalizowanym mieszaniną $Fe^{3+} + Cu^{2+}$ jest mniejsza od szybkości absorpcji procesu katalizowanego tylko jonami Fe^{3+}. Szybkość absorpcji amoniaku jest praktycznie taka sama w obu procesach (katalizowanym mieszaniną $Fe^{3+} + Cu^{2+}$ i katalizowanym tylko Fe^{3+}). Krzywe obrazujące przebiegi zmian pozostałych wielkości (rys. 4.4.26-4.4.28) mają dla obu procesów podobny kształt, ale w wyniku powyższego w określonym momencie trwania procesu stężenia całkowite S(IV) i N(-III) w roztworze oraz pH roztworu są dla procesu katalizowanego mieszaniną jonów większe niż dla procesu katalizowanego tylko jonami Fe^{3+}, a całkowite stężenie siarki (VI) jest mniejsze niż w procesie katalizowanym tylko Fe^{3+}.



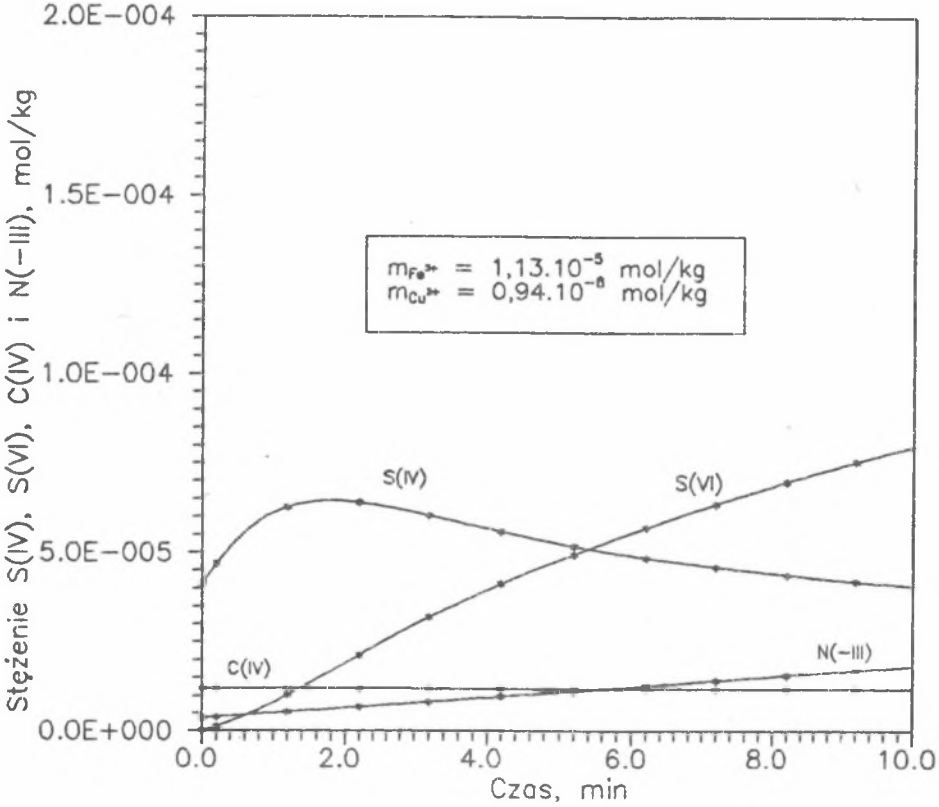
Rys. 4.4.25. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.25. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate
2 - NH_3 absorption rate
3 - sulphite oxidation rate
4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



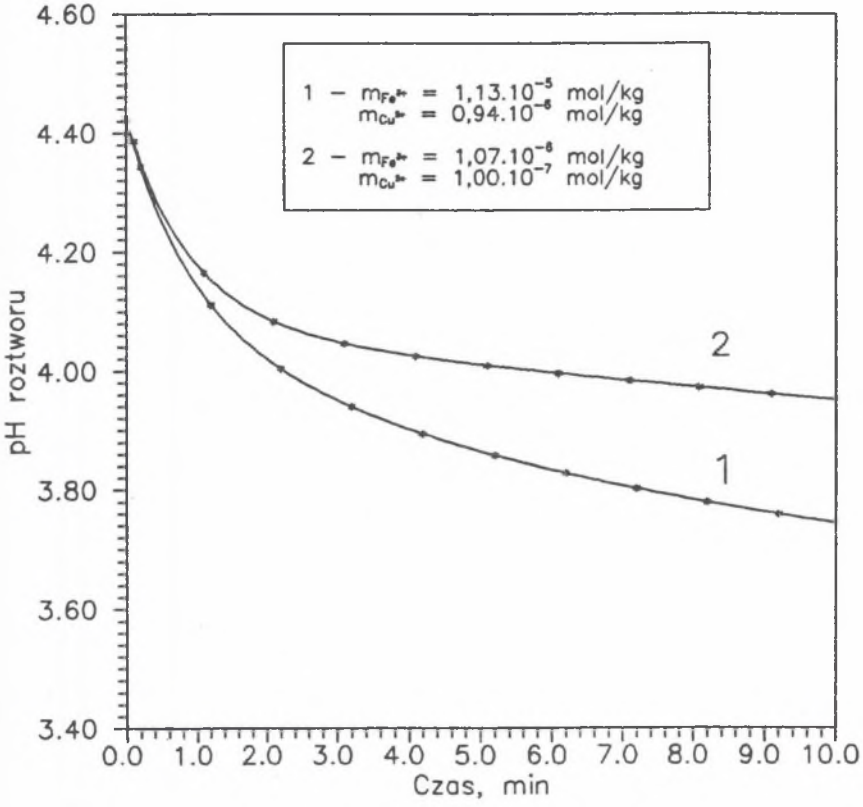
Rys. 4.4.26. Przebieg zmian stężeń S(IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.26. Change in S(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.27. Przebieg zmian stężeń S(IV), S(VI), C(IV) i N(-III) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.27. Change in S(IV), S(VI), C(IV) and N(-III) concentrations in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.28. Przebieg zmian pH roztworu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm,NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.28. Change in aqueous solution pH-value with time.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

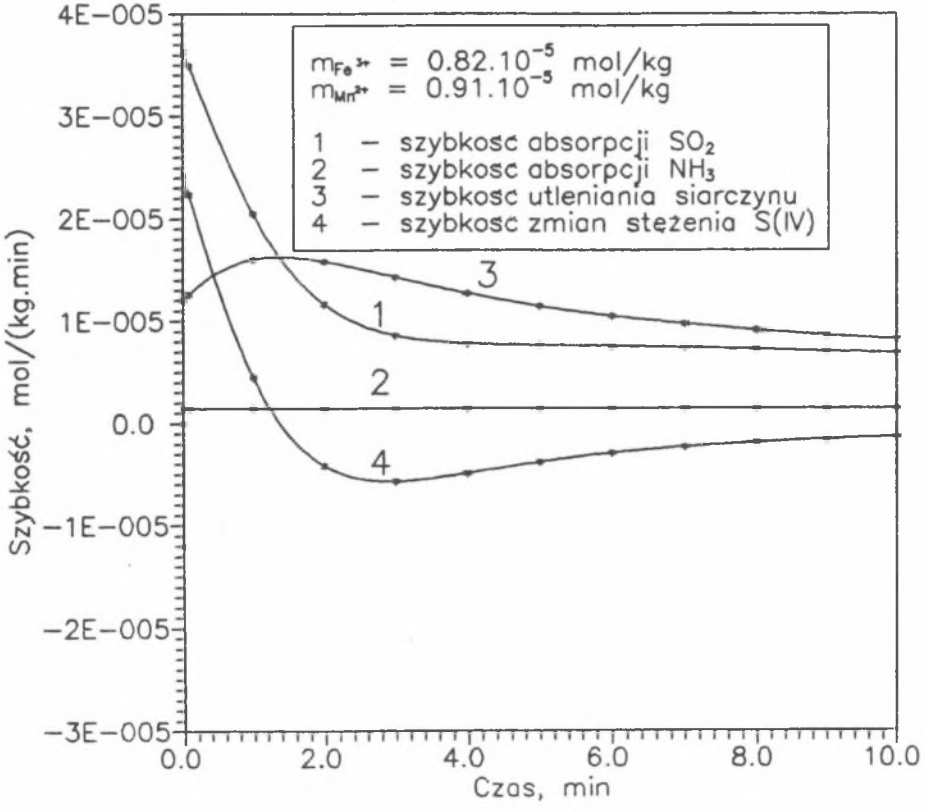
4.4.3.5. Utlenianie S(IV) w obecności mieszaniny jonów Fe^{3+} i Mn^{2+}

Obliczenia przeprowadzono dla następujących stężeń jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} w roztworze:

1) $m_{Fe^{3+}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}$ mol/kg,
   $m_{Mn^{2+}} = 0{,}91 \cdot 10^{-6}$ mol/kg,
2) $m_{Fe^{3+}} = 1{,}25 \cdot 10^{-6}$ mol/kg,
   $m_{Mn^{2+}} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ mol/kg.

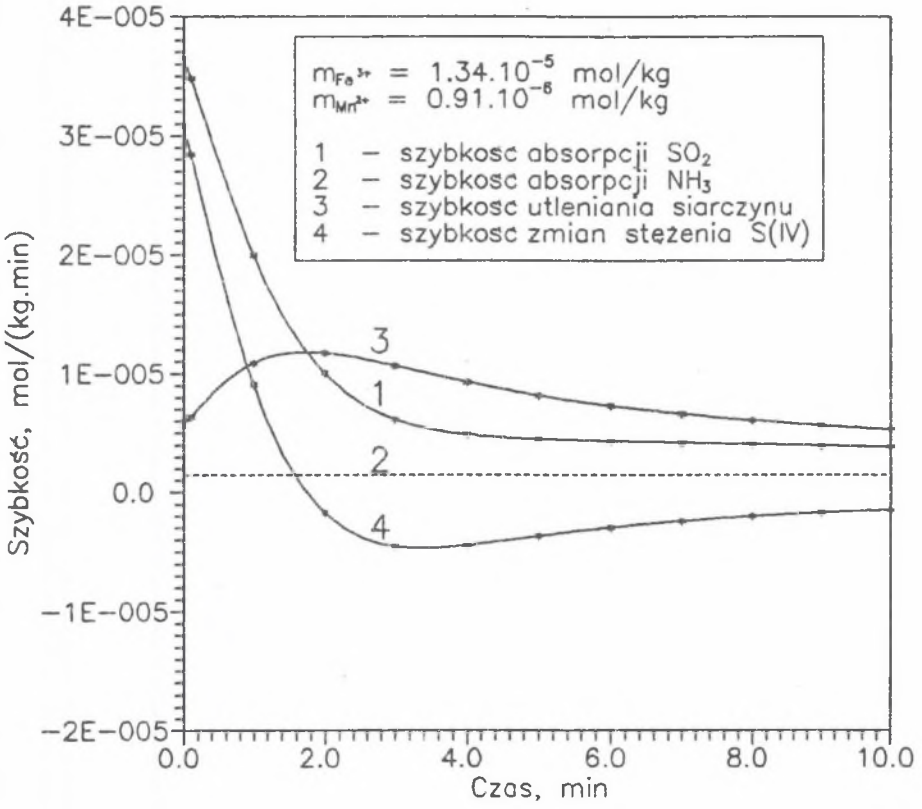
Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach. Porównując wykresy zależności szybkości oraz stężenia S(VI) od czasu (rys. 4.4.29-4.4.33) z takimi samymi wykresami dla procesu

katalizowanego tylko jonami Fe^{3+} czy Mn^{2+} o stężeniach podobnych jak w mieszaninie widać, że szybkości utleniania i absorpcji SO_2 w procesie katalizowanym mieszaniną jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} są mniejsze niż w procesie katalizowanym tylko jonami Fe^{3+} czy Mn^{2+}. Zgodnie z tym w procesie katalizowanym mieszaniną jonów stężenia S(IV) i N(III) w roztworze oraz pH roztworu są w każdym momencie większe, a stężenie S(VI) mniejsze niż w procesie katalizowanym tylko jonami Fe^{3+} czy Mn^{2+}.



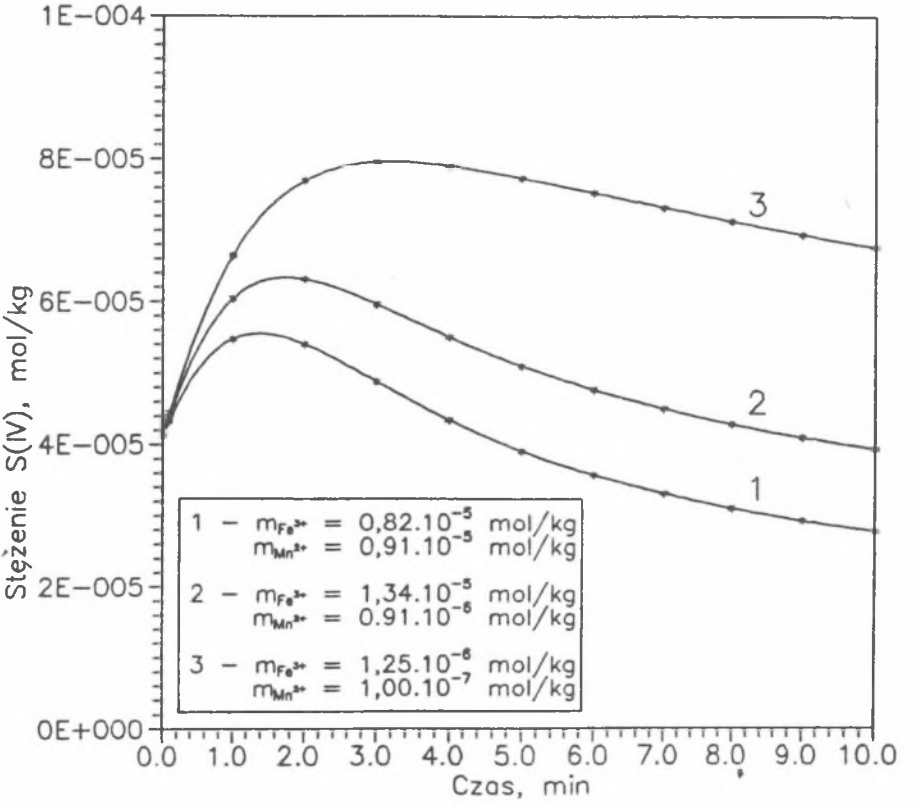
Rys. 4.4.29. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.29. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate, 2 - NH_3 absorption rate, 3 - sulphite oxidation rate, 4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



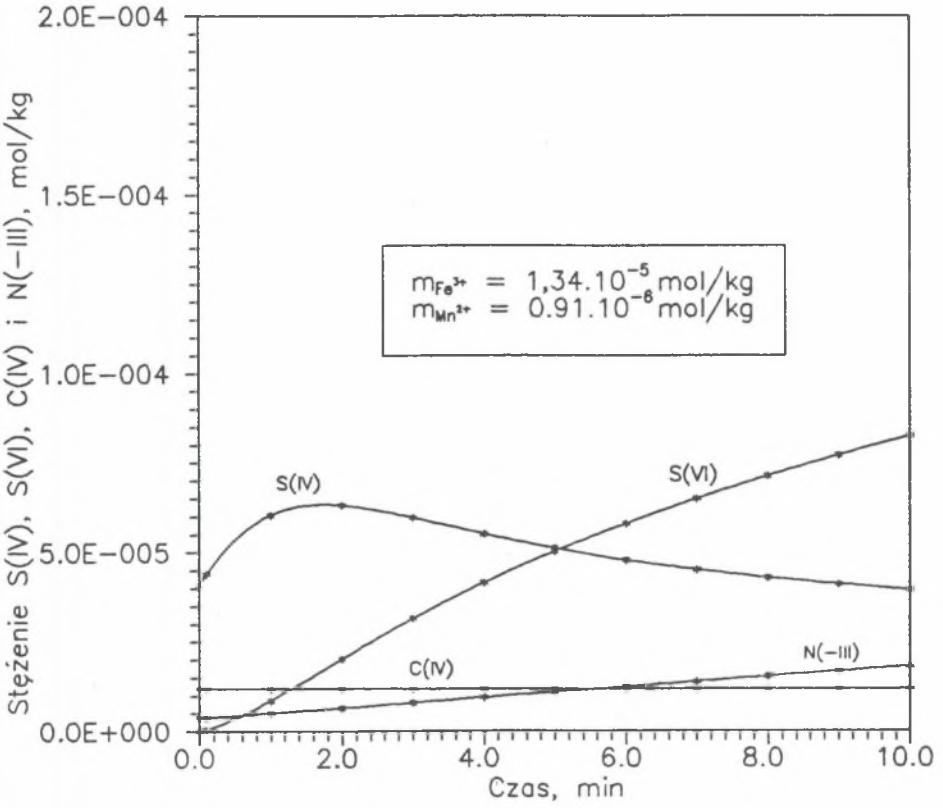
Rys. 4.4.30. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm,NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.30. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate, 2 - NH_3 absorption rate, 3 - sulphite oxidation rate, 4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



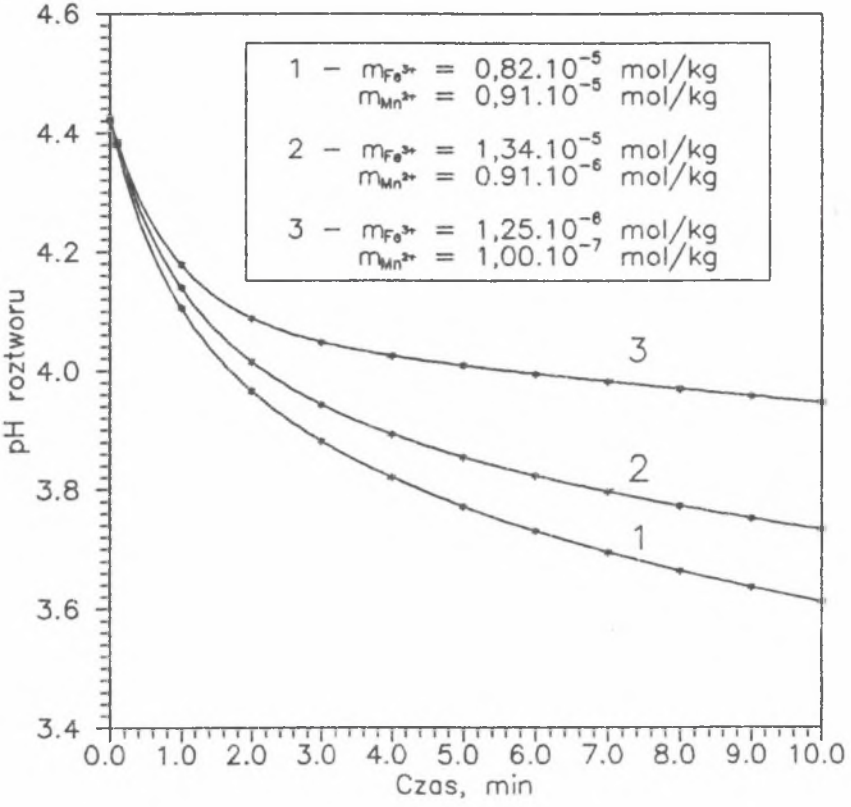
Rys. 4.4.31. Przebieg zmian stężeń S(IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.31. Change in S(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.32. Przebieg zmian stężeń S(IV), S(VI), C(IV) i N(-III) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.32. Change in S(IV), S(VI), C(IV) and N(-III) concentrations in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.33. Przebieg zmian pH roztworu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.33. Change in aqueous solution pH-value with time.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

4.4.3.6. Utlenianie S(IV) w obecności mieszaniny jonów Mn^{2+} + Cu^{2+}

Obliczenia przeprowadzono dla następujących stężeń jonów Mn^{2+} i Cu^{2+} w roztworze:

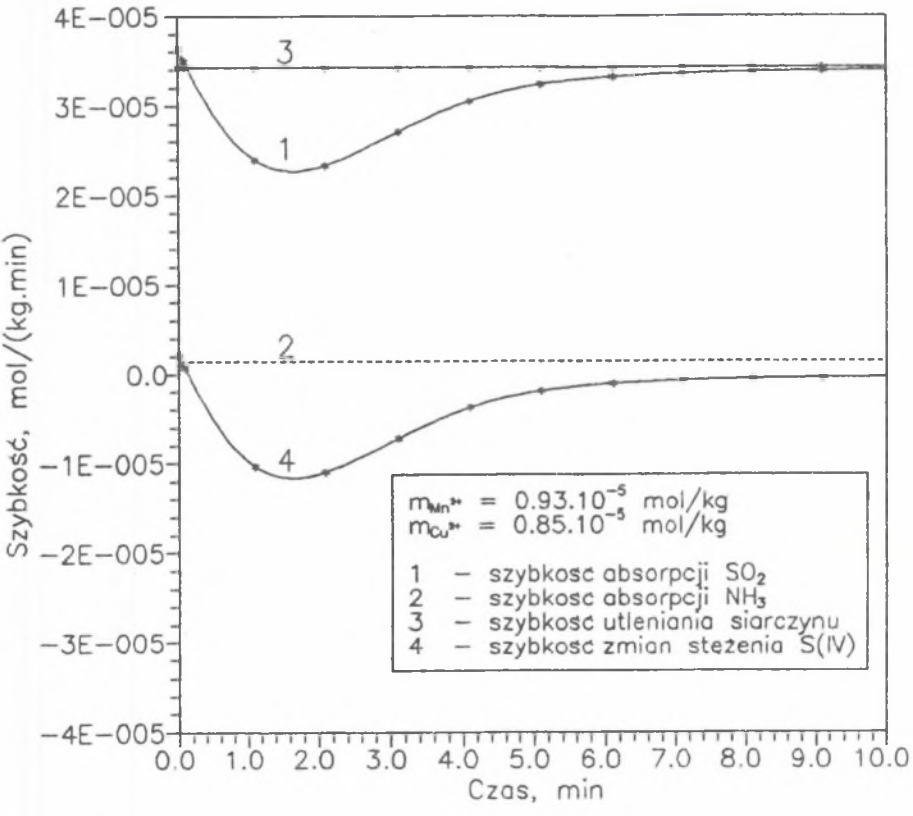
1) $m_{Mn^{2+}} = 0{,}93 \cdot 10^{-5}$ mol/kg,

$m_{Cu^{2+}} = 0{,}85 \cdot 10^{-5}$ mol/kg,

2) $m_{Mn^{2+}} = 0{,}91 \cdot 10^{-6}$ mol/kg,

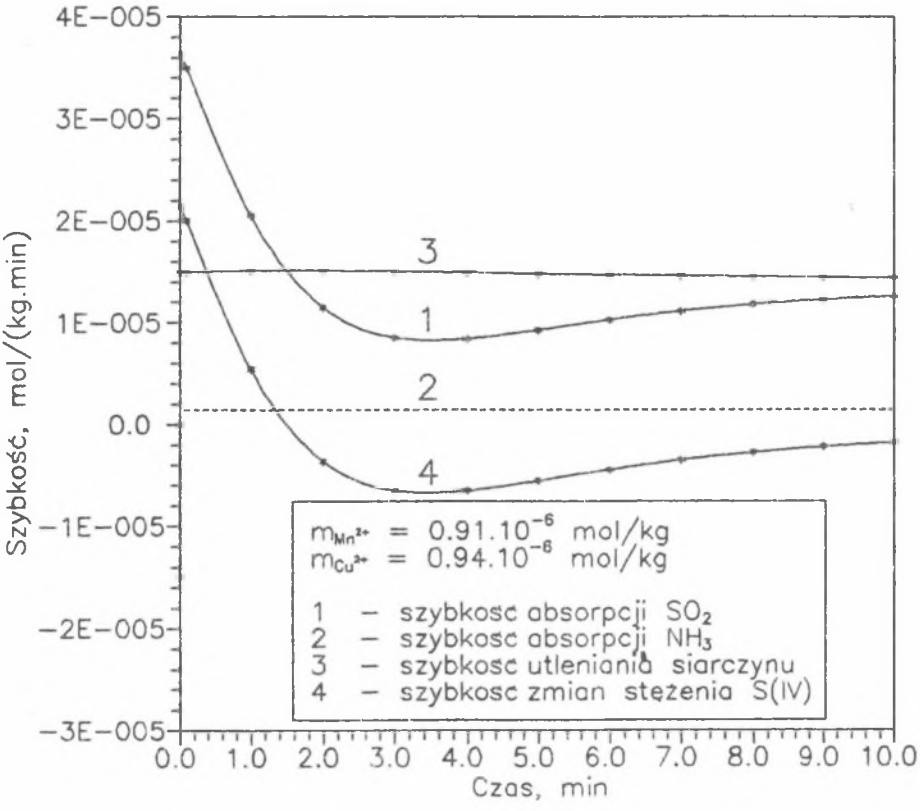
$m_{Cu^{2+}} = 0{,}94 \cdot 10^{-6}$ mol/kg.

Wyniki przedstawiono na rys. 4.4.34-4.4.38. Porównując otrzymane wyniki z wynikami dla procesu utleniania katalizowanego jonami pojedynczych metali o podobnych stężeniach jak w mieszaninie widzimy, że w przypadku obu zestawów stężeń jonów metali w mieszaninie szybkości absorpcji i utleniania SO_2 są większe niż w procesach przebiegających w obecności jonów tylko jednego z tych metali.



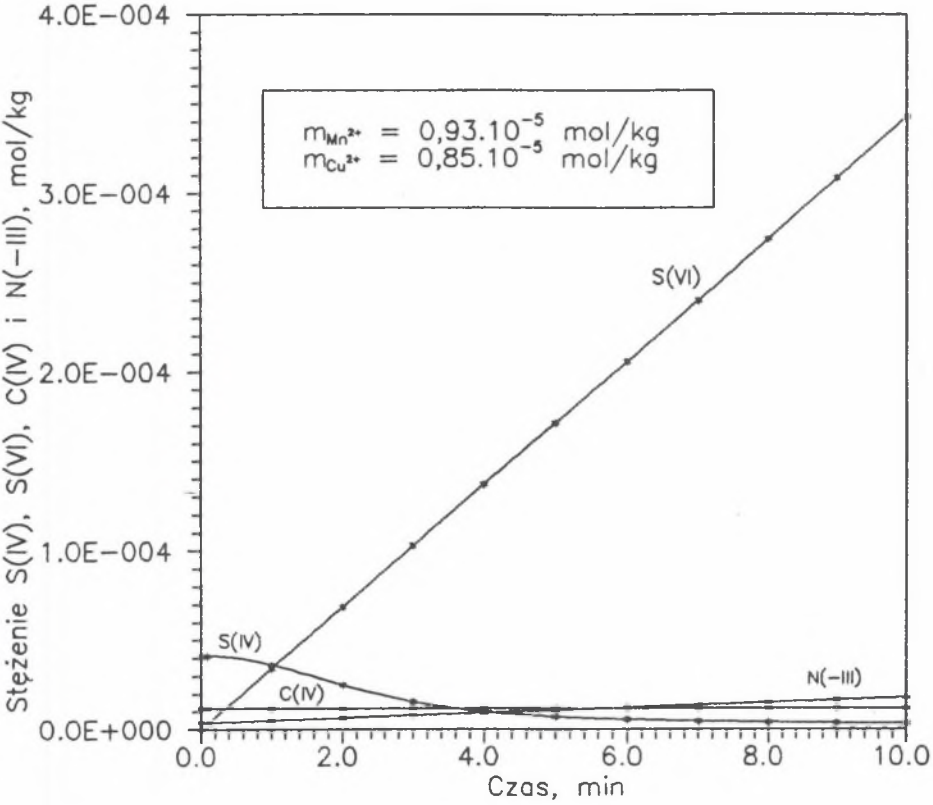
Rys. 4.4.34. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.34. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate, 2 - NH_3 absorption rate, 3 - sulphite oxidation rate, 4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



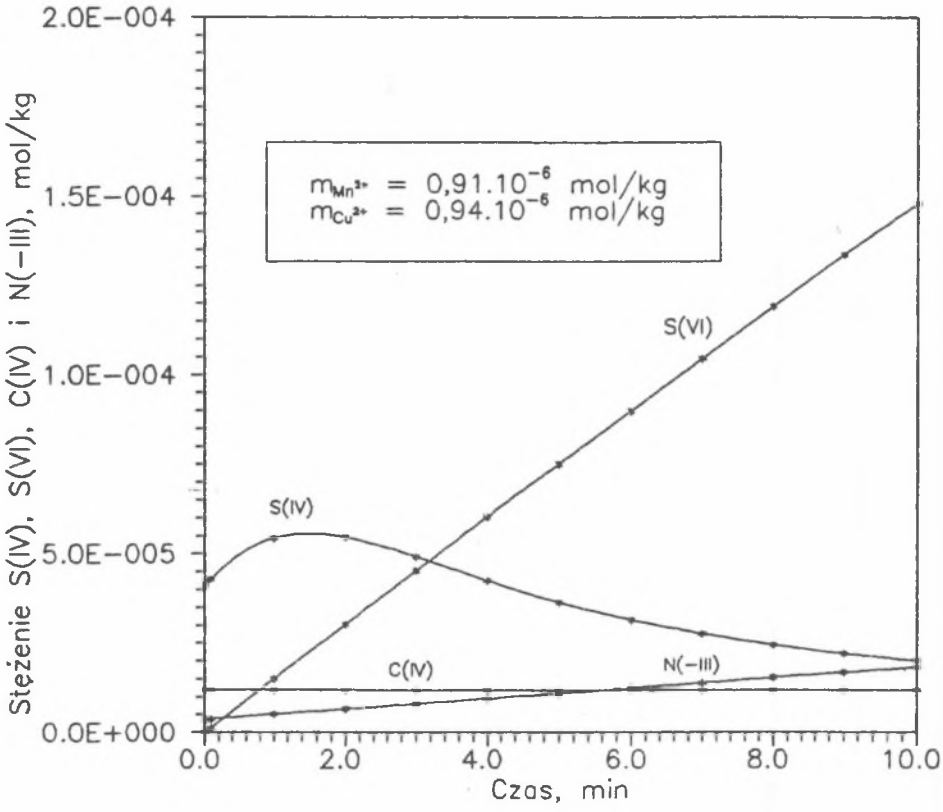
Rys. 4.4.35. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.35. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate, 2 - NH_3 absorption rate, 3 - sulphite oxidation rate, 4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



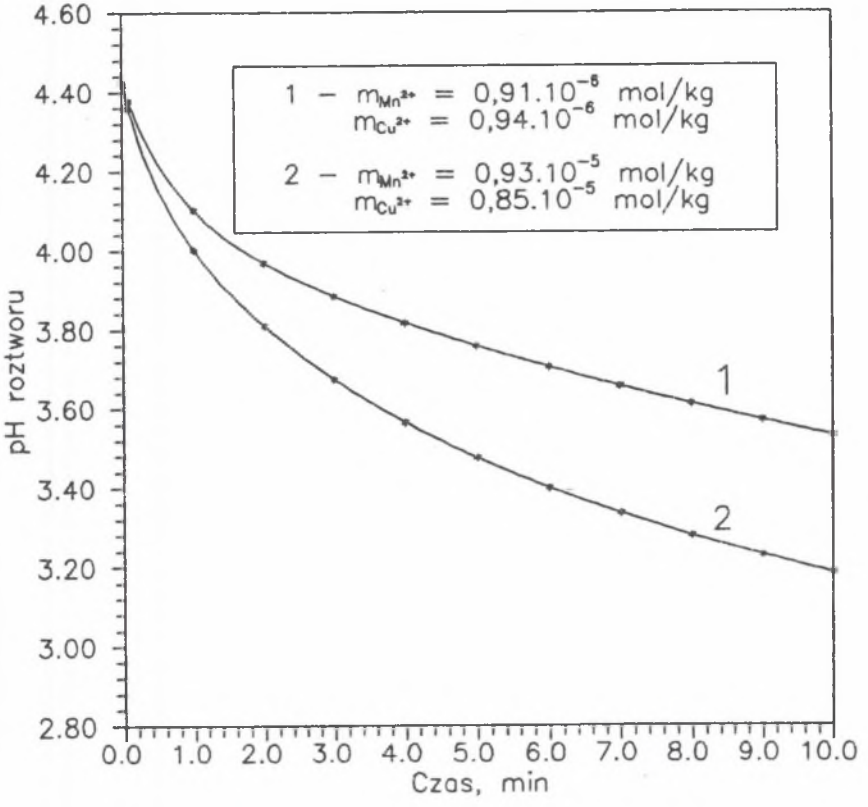
Rys. 4.4.36. Przebieg zmian stężeń S(IV), S(VI), C(IV) i N(-III) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.36. Change in S(IV), S(VI), C(IV) and N(-III) concentrations in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.37. Przebieg zmian stężeń S(IV), S(VI), C(IV) i N(-III) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm,
NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm,
H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.37. Change in S(IV), S(VI), C(IV) and N(-III) concentrations in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm,
CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm,
H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.38. Przebieg zmian pH roztworu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.38. Change in aqueous solution pH-value with time.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

4.4.3.7. Utlenianie S(IV) w obecności mieszaniny jonów Fe^{3+}, Mn^{2+} i Cu^{2+}

Obliczenia przeprowadzono dla takich stężeń jonów metali, dla których słuszne są równania kinetyczne, którymi dysponowano (tab. 4.33), a mianowicie:

1) $m_{Fe^{3+}} = 1{,}61 \cdot 10^{-6}$ mol/kg,

$m_{Mn^{2+}} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ mol/kg,

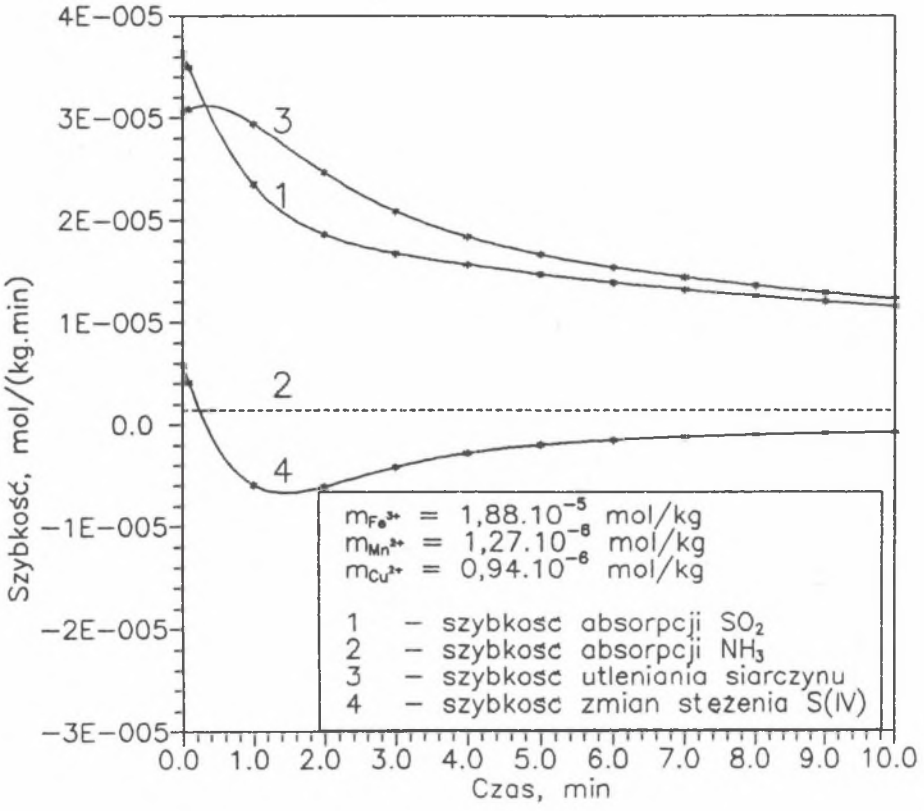
$m_{Cu^{2+}} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ mol/kg,

2) $m_{Fe^{3+}} = 1{,}88 \cdot 10^{-5}$ mol/kg,

$m_{Mn^{2+}} = 1{,}27 \cdot 10^{-6}$ mol/kg,

$m_{Cu^{2+}} = 0{,}94 \cdot 10^{-6}$ mol/kg.

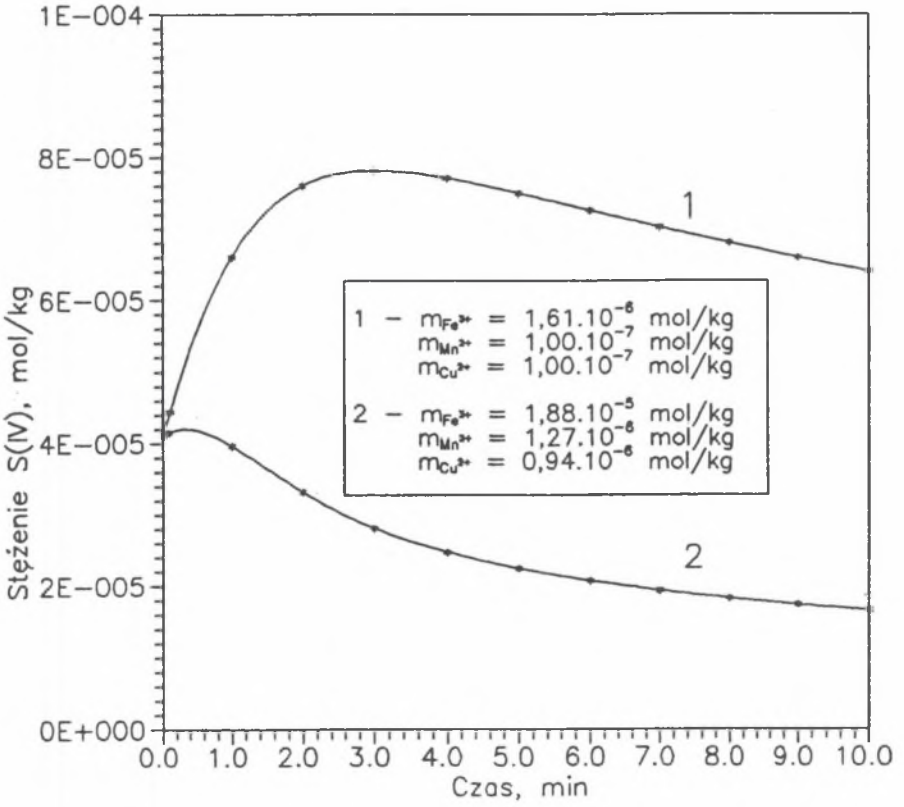
Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 4.4.39-4.4.42. Porównując otrzymane wyniki z wynikami uzyskanymi dla procesów katalizowanych tylko pojedynczymi metalami o podobnych stężeniach jak w mieszaninie stwierdzono, że w przypadku mieszaniny o wyższych stężeniach metali szybkości utleniania i absorpcji SO_2 są większe niż w procesach katalizowanych



Rys. 4.4.39. Zależność szybkości od czasu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

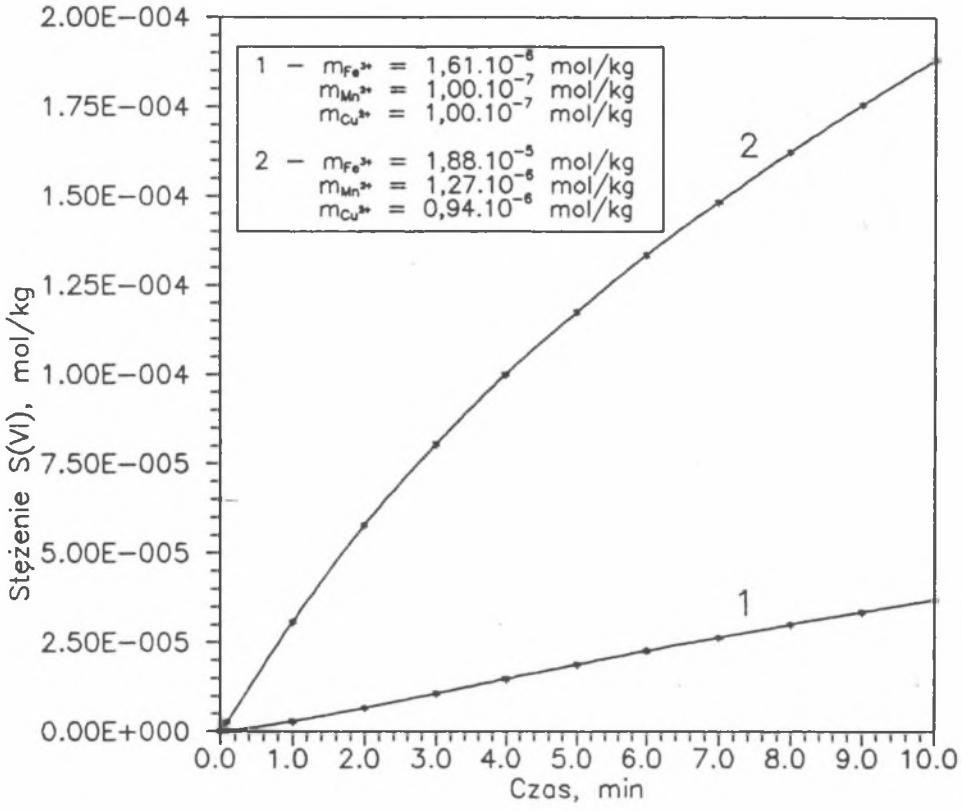
Fig. 4.4.39. Rate vs time.
1 - SO_2 absorption rate, 2 - NH_3 absorption rate, 3 - sulphite oxidation rate,
4 - rate of change in S(IV) concentration
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

jonami pojedynczych metali. W przypadku mieszaniny o niższych stężeniach jonów metali sytuacja jest odwrotna. Szybkości absorpcji i utleniania SO_2 są mniejsze niż w przypadku procesu katalizowanego tylko jonami żelaza o stężeniu $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm^3.



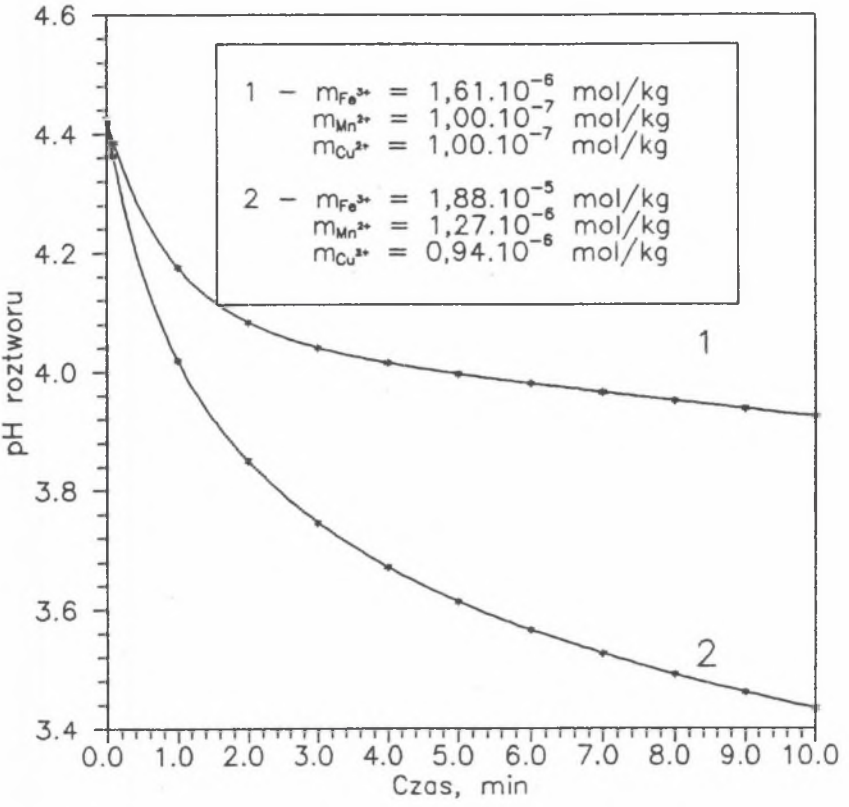
Rys. 4.4.40. Przebieg zmian stężeń S(IV) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.40. Change in S(IV) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.41. Przebieg zmian stężeń S(VI) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.41. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.42. Przebieg zmian pH roztworu.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.42. Change in aqueous solution pH-value with time.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

4.4.4. Podsumowanie

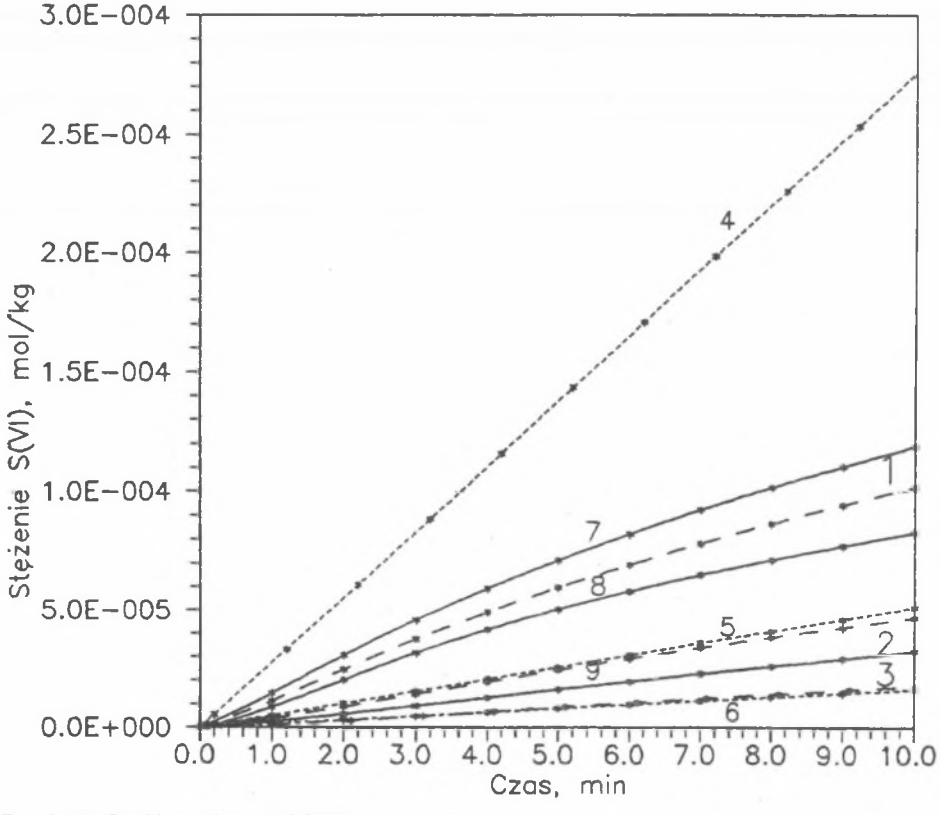
Celem tej części pracy były modelowe badania katalitycznego procesu utleniania S(IV) w kropli wody pozostającej w kontakcie z fazą gazową o określonym składzie zbliżonym do atmosferycznego. Katalizatorami procesu utleniania S(IV) były jony Fe^{3+}, Mn^{2+} i Cu^{2+} oraz ich mieszaniny.

Przy założonym składzie fazy gazowej i początkowym składzie roztworu szybkości absorpcji i utleniania SO_2 zależą od rodzaju i stężenia katalizatora. Ponieważ jony Mn^{2+} i Fe^{3+} wykazują aktywność katalityczną przy kwaśnym odczynie roztworu, więc dla procesów utleniania katalizowanych tymi jonami oraz mieszaninami tych jonów z jonami Cu^{2+} obliczenia przeprowadzono dla składu fazy gazowej determinującego kwaśny odczyn fazy wodnej (patrz p.4.4.2.). Dla procesu katalizowanego tylko jonami Cu^{2+}, nie wykazującymi raczej aktywności katalitycznej przy niższych pH, obliczenia przeprowadzono dla składu fazy gazowej zapewniającego odczyn alkaliczny roztworu. W obu przypadkach stężenia katalizatora zmieniano w zakresie od 10^{-7} mol/kg do 10^{-5} mol/kg.

4.4.4.1. Roztwory kwaśne

Jak wynika z zestawienia szybkości procesów utleniania S(IV) katalizowanych poszczególnymi jonami metali i ich mieszaninami (tab.4.4.3.) oraz zbiorczych wykresów przedstawiających przebiegi zmian stężeń S(VI) w roztworze w tych procesach (rys. 4.4.43 - 4.4.46), w obszarze kwaśnym szybkości absorpcji i utleniania SO_2 są większe w obecności jonów Mn^{2+} niż w obecności jonów Fe^{3+}. Różnica jest tym większa, im większe są stężenia katalizatora. Różnica ta powiększa się jeszcze w miarę przebiegu procesu, ponieważ szybkość utleniania w obecności jonów Mn^{2+} jest stała, a w obecności jonów Fe^{3+} maleje z czasem. Przy stężeniach katalizatora $1 \cdot 10^{-5}$ mol/ kg szybkość utleniania w obecności jonów Mn^{2+} na początku procesu jest ok. 2-3 razy większa od szybkości utleniania w obecności jonów Fe^{3+}, a po upływie 10 min jest większa ok. 5 razy. Szybkość utleniania zależy silnie od stężenia katalizatora i np. w przypadku jonów Mn^{2+} zmniejszenie stężenia z $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-6}$ mol/kg powoduje ok. 5-krotny spadek szybkości, a zmniejszenie stężenia z $1 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg powoduje ok. 4-krotny spadek szybkości.

Różnice między prędkościami procesów utleniania katalizowanych różnymi jonami są tym mniejsze, im mniejsze są stężenia katalizatorów i przy stężeniach rzędu 10^{-7} mol/kg są już minimalne. Szybkość procesu utleniania przy równoczesnej obecności w roztworze jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} o stężeniach rzędu 10^{-5} mol/kg jest dużo mniejsza od szybkości procesu katalizowanego tylko jonami Mn^{2+} i tylko trochę większa od szybkości procesu katalizowanego samymi jonami Fe^{3+}. Natomiast przy stężeniu jonów Fe^{3+} rzędu 10^{-5} i Mn^{2+} rzędu 10^{-6} mol/kg szybkość utleniania jest mniejsza niż w obecności tylko samych jonów Fe^{3+} i większa niż w obecności tylko jonów Mn^{2+} (o stężeniach takich jak w mieszaninie). Przy stężeniu jonów Fe^{3+} rzędu 10^{-6} i Mn^{2+} rzędu 10^{-7} mol/kg jest podobnie.



1 – $m_{Fe^{3+}} = 1.00.10^{-5}$ mol/kg
2 – $m_{Fe^{3+}} = 1.00.10^{-6}$ mol/kg
3 – $m_{Fe^{3+}} = 1.00.10^{-7}$ mol/kg

4 – $m_{Mn^{2+}} = 1.00.10^{-5}$ mol/kg
5 – $m_{Mn^{2+}} = 1.00.10^{-6}$ mol/kg
6 – $m_{Mn^{2+}} = 1.00.10^{-7}$ mol/kg

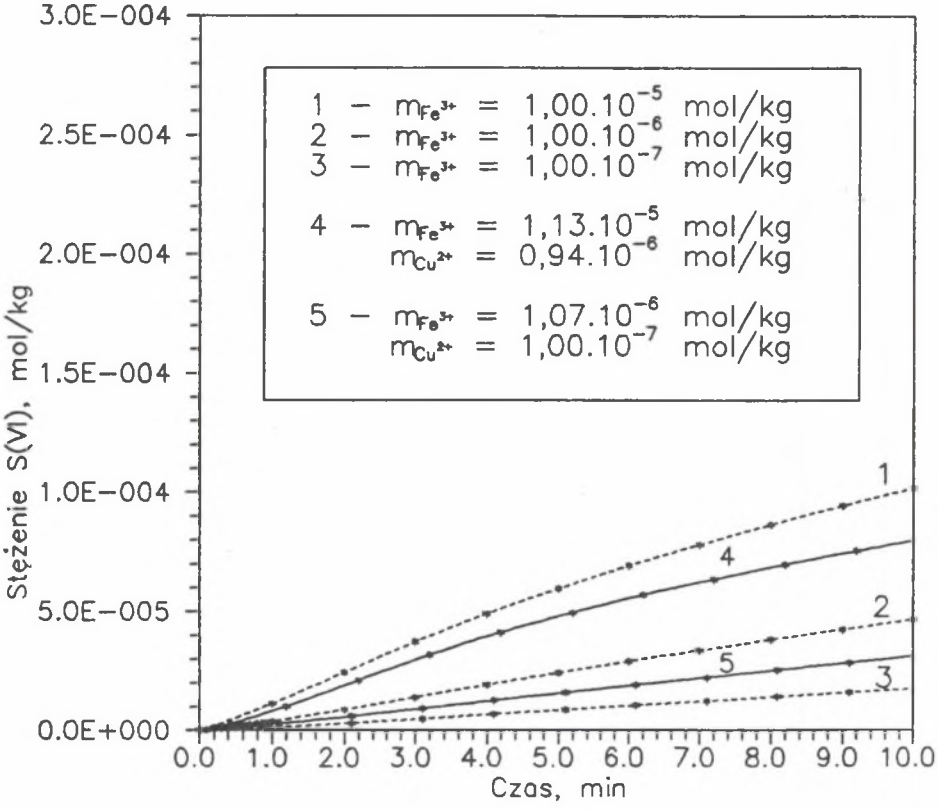
7 – $m_{Fe^{3+}} = 0{,}82.10^{-5}$ mol/kg
$m_{Mn^{2+}} = 0{,}91.10^{-5}$ mol/kg

8 – $m_{Fe^{3+}} = 1{,}34.10^{-5}$ mol/kg
$m_{Mn^{2+}} = 0.91.10^{-6}$ mol/kg

9 – $m_{Fe^{3+}} = 1{,}25.10^{-6}$ mol/kg
$m_{Mn^{2+}} = 1{,}00.10^{-7}$ mol/kg

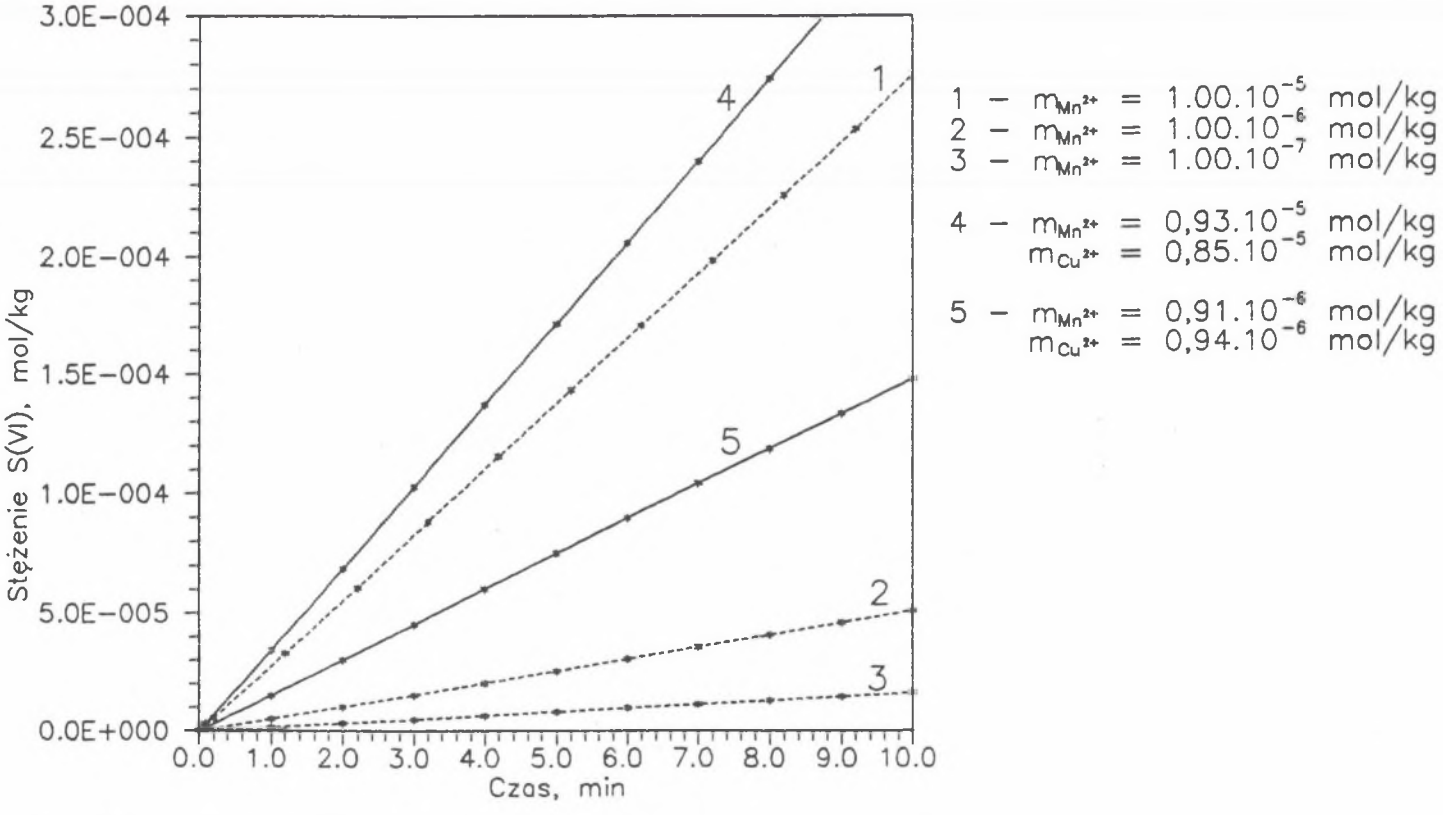
Rys. 4.4.43. Przebieg zmian stężeń S(VI) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.43. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



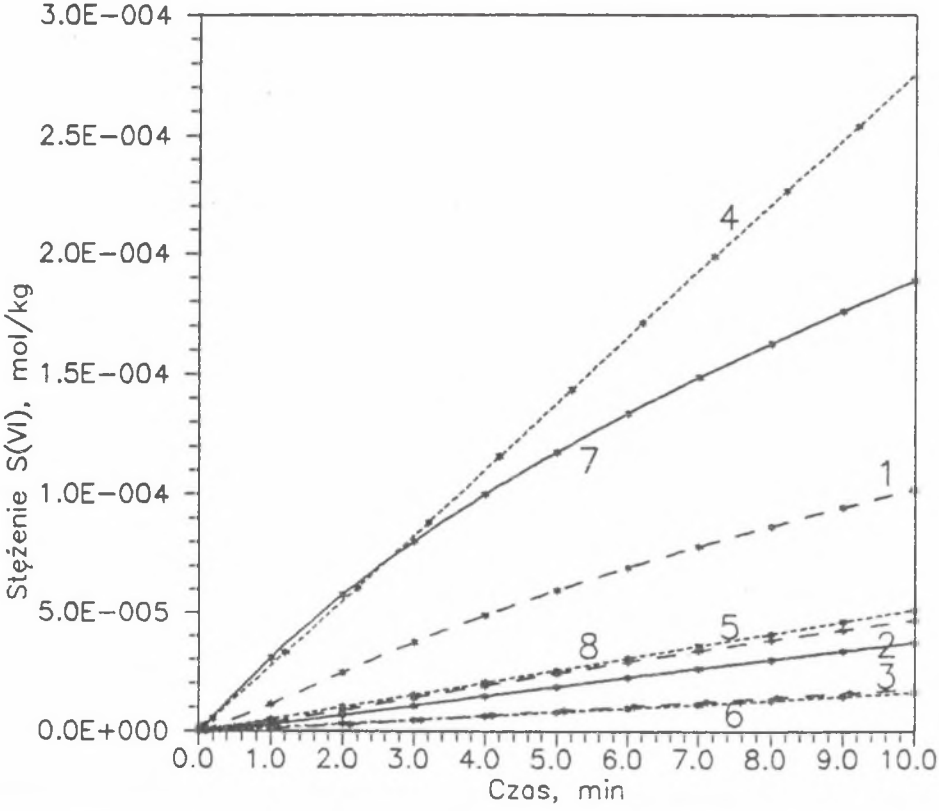
Rys. 4.4.44. Przebieg zmian stężeń S(VI) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.44. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm



Rys. 4.4.45. Przebieg zmian stężeń S(VI) w roztworze.
Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.45. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1{\cdot}10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1{\cdot}10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1{\cdot}10^{-16}$ ppm



1 – $m_{Fe^{3+}} = 1.00.10^{-5}$ mol/kg
2 – $m_{Fe^{3+}} = 1.00.10^{-6}$ mol/kg
3 – $m_{Fe^{3+}} = 1.00.10^{-7}$ mol/kg

4 – $m_{Mn^{2+}} = 1.00.10^{-5}$ mol/kg
5 – $m_{Mn^{2+}} = 1.00.10^{-6}$ mol/kg
6 – $m_{Mn^{2+}} = 1.00.10^{-7}$ mol/kg

7 – $m_{Fe^{3+}} = 1,88.10^{-5}$ mol/kg
$m_{Mn^{2+}} = 1,27.10^{-6}$ mol/kg
$m_{Cu^{2+}} = 0,94.10^{-6}$ mol/kg

8 – $m_{Fe^{3+}} = 1,61.10^{-6}$ mol/kg
$m_{Mn^{2+}} = 1,00.10^{-7}$ mol/kg
$m_{Cu^{2+}} = 1,00.10^{-7}$ mol/kg

Rys. 4.4.46. Przebieg zmian stężeń S(VI) w roztworze.
00Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Stężenia w fazie gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Fig. 4.4.46. Change in S(VI) concentration in aqueous solution.
Initial equilibrium concentrations over aqueous solution: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3 - $1 \cdot 10^{-6}$ ppm, CO_2 - 350 ppm.
Concentrations in the gas phase: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm

Tabela 4.4.2

Szybkość utleniania S(IV) w fazie wodnej w zależności od rodzaju i stężenia katalizatora. Skład fazy gazowej: SO_2 - 0,5ppm, NH_3-0,01 ppm, CO_2-350 ppm, H_2SO_4-$1\cdot10^{-29}$ ppm, HNO_3-$1\cdot10^{-16}$ ppm. Początkowe stężenia równowagowe nad roztworem: SO_2 - 0,1 ppm, NH_3-$1\cdot10^{-6}$ ppm, CO_2-350 ppm.T = 298 K

Katalizator	Stężenie katalizatora mol/dm^3	Szybkość utleniania, mol/(kg min)		
		początkowa	maksymalna	po 10 min.
Fe^{3+}	$1\cdot10^{-5}$	$0,9\cdot10^{-5}$	$1,3\cdot10^{-5}$	$0,7\cdot10^{-5}$
	$1\cdot10^{-6}$	$0,3\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	$0,4\cdot10^{-5}$
Mn^{2+}	$1\cdot10^{-5}$	$2,75\cdot10^{-5}$	$2,75\cdot10^{-5}$	$2,75\cdot10^{-5}$
	$1\cdot10^{-6}$	$0,5\cdot10^{-5}$	$0,5\cdot10^{-5}$	$0,5\cdot10^{-5}$
	$1\cdot10^{-7}$	$1,3\cdot10^{-6}$	$0,3\cdot10^{-6}$	$0,3\cdot10^{-5}$
Fe^{3+}+Mn^{2+}	Fe^{3+} $0,82\cdot10^{-5}$ Mn^{2+} $0,91\cdot10^{-5}$	$1,2\cdot10^{-5}$	$1,5\cdot10^{-5}$	$0,8\cdot10^{-5}$
	Fe^{3+} $1,34\cdot10^{-5}$ Mn^{2+} $0,91\cdot10^{-6}$	$0,55\cdot10^{-5}$	$1,2\cdot10^{-5}$	$0,6\cdot10^{-5}$
Mn^{2+}+Cu^{2+}	Mn^{2+} $0,93\cdot10^{-5}$ Cu^{2+} $0,85\cdot10^{-5}$	$3,4\cdot10^{-5}$	$3,4\cdot10^{-5}$	$3,4\cdot10^{-5}$
	Mn^{2+} $0,91\cdot10^{-6}$ Cu^{2+} $0,94\cdot10^{-6}$	$1,5\cdot10^{-6}$	$1,5\cdot10^{-5}$	$1,5\cdot10^{-5}$
Fe^{3+}+Cu^{2+}	Fe^{3+} $1,13\cdot10^{-5}$ Cu^{2+} $0,94\cdot10^{-6}$	$0,55\cdot10^{-5}$	$1,1\cdot10^{-5}$	$0,5\cdot10^{-5}$
Fe^{3+}+Mn^{2+}+Cu^{2+}	Fe^{3+} $1,88\cdot10^{-5}$ Mn^{2+} $1,27\cdot10^{-6}$ Cu^{2+} $0,94\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	$1,3\cdot10^{-5}$

Szybkość procesu utleniania zarówno w obecności mieszaniny jonów Fe^{3+} o stężeniu rzędu 10^{-5} mol/kg i Cu^{2+} o stężeniu rzędu 10^{-6} mol/kg, jak i mieszaniny o stężeniu jonów Fe^{3+} rzędu 10^{-6} mol/kg i Cu^{2+} rzędu 10^{-7} mol/kg jest mniejsza od szybkości procesu utleniania w obecności tylko jonów Fe^{3+} o stężeniu takim jak w mieszaninie.

W obecności równomolowej mieszaniny jonów Mn^{2+} i Cu^{2+} zarówno o stężeniach rzędu 10^{-5}, jak i 10^{-6} mol/kg, szybkość utleniania S(IV) jest stała i jest większa niż w przypadku samych jonów Mn^{2+} o takim samym stężeniu jak w mieszaninie.

Szybkość procesu utleniania S(IV) w obecności mieszaniny trzech jonów: Fe^{3+} o stężeniu rzędu 10^{-5} oraz Mn^{2+} i Cu^{2+} o stężeniach rzędu 10^{-6} mol/kg jest większa od szybkości utleniania w obecności zarówno samych jonów Fe^{3+}, jak i samych jonów Mn^{2+} o stężeniach takich jak w mieszaninie. Przy stężeniach każdego z jonów metali o rząd niższych sytuacja jest podobna.

Z powyższego można wywnioskować, że w analizowanych warunkach przebiegu procesu utleniania obecność jonów Fe^{3+} tłumi aktywność katalityczną jonów Mn^{2+}, a obecność jonów Cu^{2+} wyraźnie ją zwiększa, mimo iż same jony Cu^{2+} w obszarze kwaśnym praktycznie nie wykazują własności katalitycznych.

Całkowite stężenie C(IV) w roztworze praktycznie nie zależy od rodzaju i stężenia katalizatora, a jego zmiany podczas przebiegu procesu są tak niewielkie, że można je uznać za stałe. Wynosi ono ok. $1{,}2\,10^{-5}$ mol/kg.

Przebieg zmian stężeń N(-III) dla danego katalizatora nie zależy od jego stężenia.

W miarę przebiegu procesu utleniania pH roztworu spada od wartości początkowej do tym niższej, im bardziej aktywny katalitycznie jest katalizator i im większe jest jego stężenie.

4.4.4.2. Roztwory alkaliczne

Obecność dużej ilości NH_3 w fazie gazowej zwiększa ilość zaabsorbowanego SO_2 w roztworze, a to z kolei powoduje wzrost szybkości utleniania rozpuszczonego SO_2. Przebieg zmian stężenia S(IV) w roztworze zależy od różnicy między szybkościami absorpcji SO_2 i jego utleniania w fazie ciekłej.

W roztworze alkalicznym dochodzi o wiele szybciej do ustalenia się stężenia S(IV) niż w roztworze kwaśnym.

Przy ustalonym stężeniu NH_3 w fazie gazowej (1 ppm) stężenie S(IV) w roztworze w miarę przebiegu procesu albo maleje albo rośnie w zależności od stężenia SO_2 w fazie gazowej i stężenia jonów Cu^{2+} w roztworze. Przy najwyższym stężeniu katalizatora ($1\,10^{-5}$ mol/kg) stężenie S(IV) w roztworze szybko spada dla obu założonych stężeń SO_2 w fazie gazowej,

tj. 0,01 ppm i $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm. Po ok. 2 min zaczyna się już ono utrzymywać na stałym poziomie (różnym dla każdego ze stężeń SO_2 w gazie - niższym dla mniejszego i wyższym dla większego stężenia SO_2). Przy niższych stężeniach katalizatora ($1 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-7}$ mol/kg) stężenie S(IV) w roztworze maleje dla niższego stężenia SO_2 w fazie gazowej i rośnie dla wyższego stężenia SO_2 w fazie gazowej. W tym ostatnim przypadku stężenie S(IV) w roztworze rośnie, ponieważ szybkość utleniania SO_2 przy niższych stężeniach katalizatora jest mniejsza od szybkości absorpcji SO_2. Przy stężeniu SO_2 w gazie wynoszącym 0,01 ppm szybkość absorpcji SO_2 w fazie wodnej jest znacznie większa niż przy stężeniu $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm.

Im mniejsze jest stężenie katalizatora, tym dłuższy jest czas dochodzenia do ustalonego stężenia S(IV) w roztworze.

Stężenie C(IV), w odróżnieniu od obszaru kwaśnego, zmienia się w miarę przebiegu procesu. Stężenie katalizatora nie wpływa na przebieg zmian stężeń C(IV) w roztworze.

Przebieg zmian stężeń N(-III) również nie zależy od stężenia katalizatora.

Przy przyjętym składzie fazy gazowej pH roztworu nie zależy od stężenia katalizatora i zmienia się od wartości początkowej 7,95 do 8,10 dla stężenia SO_2 w gazie wynoszącego $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ ppm i do 8,09 dla stężenia SO_2 równego 0,01 ppm. Mimo 100-krotnej różnicy stężeń SO_2 różnica między końcowymi wartościami pH roztworu jest minimalna, tylko 0,01 jednostki. Wynika to z dużego stężenia NH_3 w fazie gazowej w porównaniu ze stężeniami SO_2.

4.4.4.3. Porównanie z wynikami innych badań

Wyniki modelowania matematycznego badanego procesu nigdy nie będą dokładniejsze niż wprowadzone do modelu dane wejściowe, w tym przypadku równania kinetyczne. Głównym problemem jest więc wybór odpowiednich, a więc jak najwiarygodniejszych danych kinetycznych. Jak już wspomniano, pomimo przeprowadzonych do tej pory licznych laboratoryjnych badań kinetyki reakcji utleniania S(IV) katalizowanej jonami metali zgodność między otrzymanymi wynikami jest niewielka. Dotyczy to zwłaszcza postaci równań kinetycznych, wartości stałych szybkości, zależności od pH, uszeregowania metali pod względem aktywności katalitycznej, energii aktywacji, mechanizmu reakcji itp. Badana reakcja jest reakcją łańcuchową, wolnorodnikową i mechanizm jej jest tak skomplikowany i wrażliwy na warunki prowadzenia procesu, że nawet nieznaczne ich zmiany mogą prowadzić do otrzymania znacznie różniących się wyników. Stwarza to trudności przy porównywaniu wyników prac różnych badaczy.

Wyznaczony w tej pracy rząd reakcji względem S(IV) w procesie katalizowanym jonami Fe^{3+} i Cu^{2+} wynosi 1, a w procesie katalizowanym jonami Mn^{2+} wynosi 0. Jest to zgodne z wynikami prac innych badaczy. Z danych literaturowych wynika, że w przypadku reakcji katalizowanej jonami manganu rząd reakcji względem S(IV) zmienia się od pierwszego przy niskich stężeniach siarki (IV), do zerowego przy wyższych. Martin i Hill [38] otrzymali zależność zerowego rzędu dla stężeń S(IV) większych od 10^{-4} mol/dm^3 i pierwszego rzędu dla stężeń mniejszych od 10^{-6} mol/dm^3. Również Martin [2] dla stężeń S(IV) większych od 10^{-5} mol/dm^3 podaje zależność zerowego rzędu względem S(IV) i pierwszego rzędu dla stężeń S(IV) mniejszych do 10^{-5} mol/dm^3. Także w większości innych badań przeprowadzonych przy wyższych stężeniach S(IV) uzyskano zależność zerowego rzędu względem S(IV) [39,17].

W przypadku reakcji katalizowanej jonami Fe^{3+} Fuzzi [40], Clarke i Radojevic [41] oraz Grgic i in. [14], podobnie jak w niniejszej pracy, uzyskali wyniki wskazujące, że reakcja ta jest pierwszego rzędu względem S(IV). Również równania kinetyczne polecane przez Martina [2] dla pH < 4 i [S(IV)] > 10^{-5} mol/dm^3 są pierwszego rzędu ze względu na S(IV).

Jeśli chodzi natomiast o rząd badanej reakcji względem katalizatora (jonów metali), to występują rozbieżności między wynikami niniejszej a wymienionych wyżej prac. Wyniki naszych badań wskazują na to, że rząd reakcji zarówno względem jonów Fe^{3+}, jak i Mn^{2+} przy ich stężeniach mieszczących się w zakresie 10^{-7} - 10^{-6} mol/dm^3 wynosi 0,5, a względem jonów Mn^{2+} w wyższym zakresie ich stężeń (10^{-6} - 10^{-5} mol/dm^3) wynosi 1,25. W wymienionych natomiast wcześniej pracach podaje się, że reakcja jest pierwszego rzędu względem jonów Fe^{3+} i Mn^{2+}. Jednak rząd reakcji utleniania S(IV) ze względu na jony metalu może też w pewnych warunkach wynosić 0,5. Jak wynika bowiem z teoretycznych rozważań nad postacią równania kinetycznego tej reakcji przeprowadzonych na podstawie akceptowanego przy obecnym stanie wiedzy jej mechanizmu, rząd reakcji względem jonów metali będzie równy 0,5 w warunkach, gdy o szybkości ogólnej reakcji decydował będzie etap rozwijania łańcucha i gdy stężenie tlenu jest wystarczająco wysokie w stosunku do stężenia S(IV) [42].

W wielu badaniach układów mieszanych zawierających zarówno jony Fe^{3+}, jak i Mn^{2+} zaobserwowano występowanie efektu synergetycznego polegającego na tym, że szybkość utleniania S(IV) przy równoczesnej obecności jonów żelaza i manganu jest większa od sumy szybkości tego procesu katalizowanego jonami każdego z metali oddzielnie [1, 15, 39, 43, 44]. Zjawisko to zwiększałoby znaczenie katalitycznego utleniania dwutlenku siarki w atmosferze z

powodu jednoczesnego występowania jonów tych metali w kroplach wody atmosferycznej. Badania Clarke'a i Radojevica [41] natomiast nie wykazały występowania synergizmu między katalitycznym oddziaływaniem jonów Fe^{3+} i Mn^{2+}. Podobnie i w naszych badaniach nie zaobserwowaliśmy takiego zjawiska, a nawet wręcz przeciwnie, obecność jonów Fe^{3+} obok jonów Mn^{2+} powodowała zmniejszenie szybkości utleniania S(IV) w porównaniu z szybkością w obecności samych jonów Mn^{2+}. Na podobną tendencję negatywnego wpływu obecności jonów Fe^{3+} wskazują wyniki pracy [44]. Wprawdzie jej Autorzy stwierdzili występowanie efektu synergetycznego między jonami Fe^{3+} i Mn^{2+} przy wszystkich badanych stężeniach tych jonów, jednak był on tym mniejszy, im większy był stosunek stężeń jonów żelaza do jonów manganu.

Różnice między otrzymanymi w omówionych wyżej pracach wynikami a naszymi mogą być spowodowane nieco odmiennymi warunkami prowadzenia badanego procesu. Zakres pH i stężeń jonów metali w pracach Clarkea i Radojevica [41], Ibusukiego i Takeuchiego [44] oraz w naszej pracy były podobne. Różnice dotyczyły głównie stężeń S(IV) w roztworze. Clarke i Radojevic [41] prowadzili swoje badania w wodzie deszczowej, przy stężeniach S(IV) zawierających się w zakresie od 10^{-5} do 10^{-4} mol/dm^3. W naszej pracy natomiast doświadczenia prowadziliśmy przy początkowym stężeniu S(IV) wynoszącym ok. 10^{-3} mol/dm^3, odpowiadającym stężeniom w wodzie chmur, mgły czy w niektórych ciekłych aerozolach atmosferycznych w warunkach silnie zanieczyszczonego powietrza atmosferycznego.

Równania kinetyczne podawane w literaturze przez cytowanych wyżej Autorów (zestawione w tabeli 4.4.3) zastosowano do obliczenia szybkości utleniania S(IV) w kroplach wody zawieszonych w fazie gazowej o takim samym składzie, jaki przyjęto przy symulacji matematycznej tego procesu przeprowadzonej w niniejszej pracy w oparciu o własne równania kinetyczne. Obliczone szybkości utleniania po 10 min. trwania procesu i przy składzie fazy gazowej: SO_2 - 0,5 ppm, NH_3 - 0,01 ppm, CO_2 - 350 ppm, H_2SO_4 - $1 \cdot 10^{-29}$ ppm, HNO_3 - $1 \cdot 10^{-16}$ ppm przedstawiono na rys. 4.4.47 - 4.4.49.

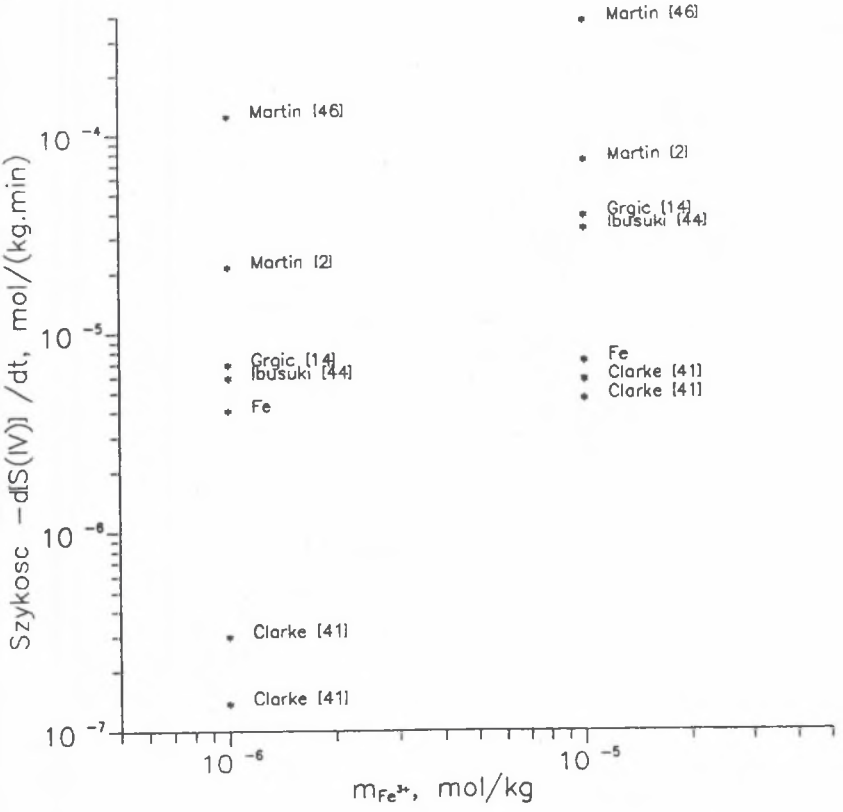
W przypadku procesu katalizowanego samymi jonami Fe^{3+} lub Mn^{2+} (rys. 4.4.47, 4.4.48) wyniki otrzymane na podstawie własnych równań kinetycznych z tabeli 4.3.2 (oznaczone na rys. jako Fe, Mn 1 i Mn 2) przybierają wartości w pobliżu lub pomiędzy wynikami innych Autorów, wykazujące między sobą również pewien rozrzut.

W przypadku procesu katalizowanego mieszaniną jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} (rys. 4.4.49) nasze wyniki (FeMn 1, FeMn 2 i FeMn 3) leżą poniżej wyników otrzymanych w oparciu o równania kinetyczne Autorów, którzy zaobserwowali efekt synergetyczny między tymi jonami. Na rysunku tym nie ma jednak wyników Autorów, którzy takiego efektu nie stwierdzili [41], ponieważ nie podają oni w swoim artykule równania kinetycznego utleniania S(IV) w obecności mieszaniny jonów Fe^{3+} i Mn^{2+}.

Tabela 4.4.3

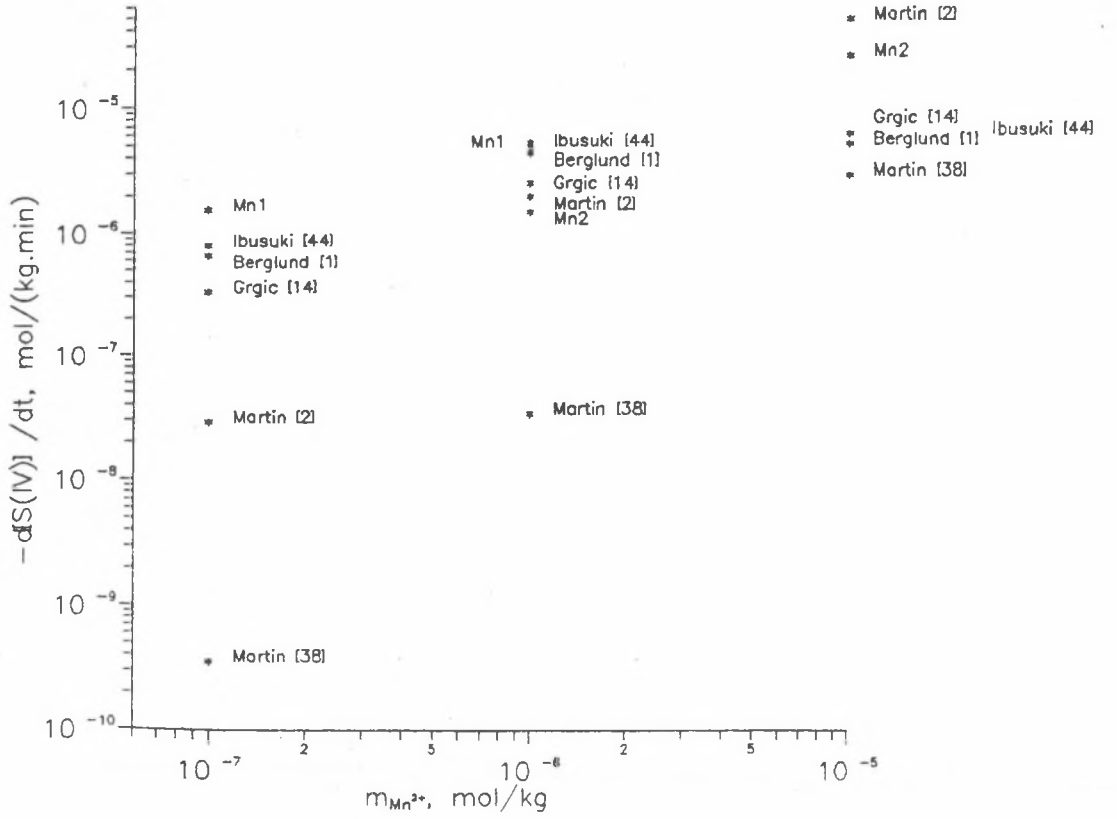
Zestawienie równań kinetycznych katalitycznego utleniania S(IV) zaczerpniętych z literatury

$-\frac{d[S(IV)]}{dt}, \frac{mol}{dm^3 \cdot \min}$	Pozycja literaturowa
$360\frac{10^{-2\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})}}{1+150[S(IV)]^{2/3}} \cdot \frac{[Fe^{3+}][S(IV)]}{[H^+]}$	[38]
$1{,}2 \cdot 10^5\ [Fe^{3+}]\ [S(IV)]$	[14]
$1{,}03 \cdot 10^5\ [Fe^{3+}]\ [S(IV)]$	[44]
$4{,}9 \cdot 10^7\ [H^+]^{0{,}514}\ [Fe^{3+}]^{1{,}33}\ [S(IV)]$	[41]
$3{,}99 \cdot 10^8\ [Fe^{3+}]^{1{,}87}\ [S(IV)]$	[41]
$4 \cdot 10^4 \cdot 10^{-4.07\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})}[Mn^{2+}]^2$	[38]
$1{,}56 \cdot 10^3\ [Mn^{2+}]\ [S(IV)]^{0{,}65}$	[14]
$1{,}01 \cdot 10^5\ [Mn^{2+}]\ [S(IV)]$	[44]
$8{,}4 \cdot 10^4\ [Mn^{2+}]\ [S(IV)]$	[1]
$\frac{282[Mn^{2+}]^2}{[H^+]} + \frac{49[Fe^{3+}][S(IV)]}{[H^+]} \cdot \left(1 + \frac{1{,}7 \cdot 10^3[Mn^{2+}]^{1{,}5}}{6{,}3 \cdot 10^{-6} + [Fe^{3+}]}\right)$	[2]
$6 \cdot 10^4\{[Mn^{2+}]+[Fe^{3+}]\}\ [S(IV)]^{0{,}85}$	[15]
$2{,}16 \cdot 10^{12}[Mn^{2+}]\ [Fe^{3+}]\ [S(IV)]$	[44]

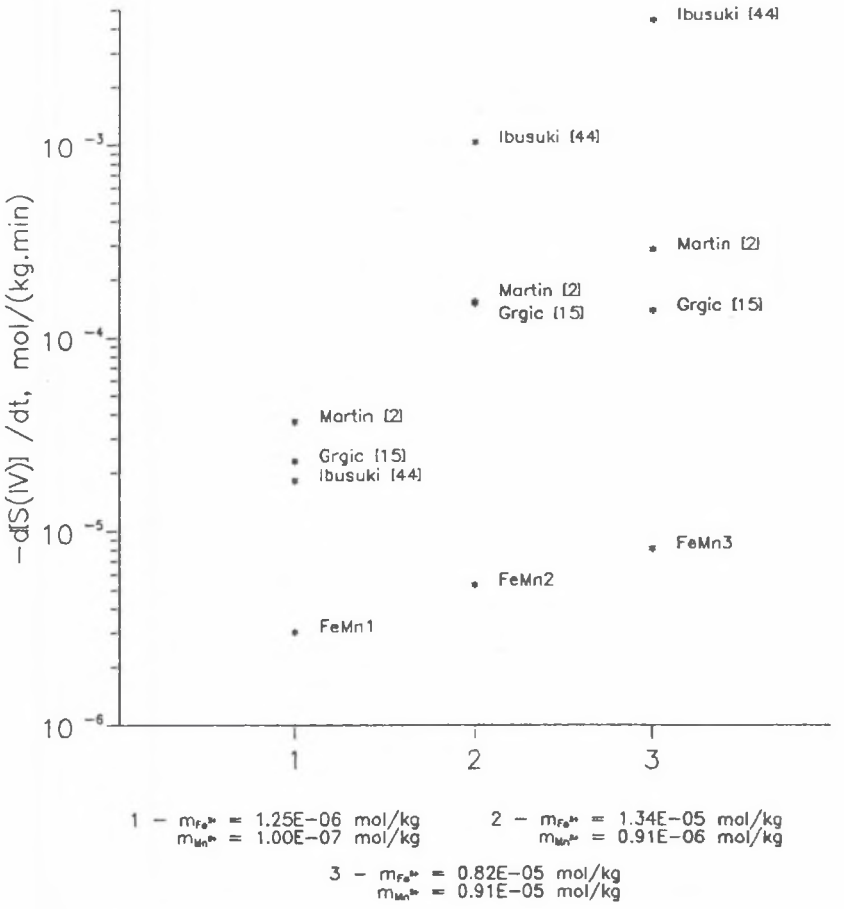


Rys. 4.4.47. Szybkość utleniania dwutlenku siarki w fazie ciekłej w obecności jonów Fe^{3+} obliczona według równań kinetycznych różnych autorów

Fig. 4.4.47. SO_2 oxidation rate in aqueous phase in presence of Fe^{3+} ions calculated according to rate equations determined by other authors



Rys. 4.4.48. Szybkość utleniania dwutlenku siarki w fazie ciekłej w obecności jonów Mn^{2+} obliczona według równań kinetycznych różnych autorów
Fig. 4.4.48. SO_2 oxidation rate in aqueous phase in presence of Mn^{2+} ions calculated according to rate equations determined by other authors



Rys. 4.4.49. Szybkość utleniania dwutlenku siarki w fazie ciekłej w obecności jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} obliczona według równań kinetycznych różnych autorów

Fig. 4.4.49. SO_2 oxidation rate in aqueous phase in presence of Fe^{3+} and Mn^{2+} ions calculated according to rate equations determined by other authors.

4.5. Oszacowanie szybkości usuwania gazowego SO_2 z powietrza atmosferycznego na drodze katalitycznego utleniania w wodzie atmosferycznej

W oparciu o wyniki otrzymane w modelowych badaniach katalitycznego procesu utleniania S(IV) w kropli wody pozostającej w kontakcie z fazą gazową o składzie zbliżonym do atmosferycznego (tab. 4.4.2) 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 $1 g/m^3$, co odpowiada wielkościom spotykanym w chmurach. Wyniki zestawiono w tabeli 4.5.1.

Szybkość usuwania SO_2 z fazy gazowej jest największa w przypadku procesu utleniania katalizowanego jonami Mn^{2+} (~8,07% 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, a nawet wyższe spotyka się w atmosferycznych kroplach wody w bardzo zanieczyszczonej atmosferze, jak np. na Górnym Śląsku.

Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku równoczesnej obecności wszystkich trzech kationów metali szybkość usuwania SO_2 jest duża mimo znacznie mniejszych stężeń Mn^{2+} i Cu^{2+} niż w przypadku obecności tylko jonu Mn^{2+} lub mieszaniny $Mn^{2+} + Cu^{2+}$ przy podobnej szybkości procesu.

Szybkość usuwania SO_2 w obecności tylko 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 niższych wartościach pH wody atmosferycznej, spotykanych przeważnie w zanieczyszczonej atmosferze, szybkość procesu katalizowanego jonami Fe^{3+} będzie większa.

Przemiana S(IV) do S(VI) w fazie ciekłej atmosfery, oprócz utleniania tlenem w obecności jonów metali przejściowych, zachodzi jeszcze na dwóch innych mających znaczenie drogach, a mianowicie na drodze utleniania nadtlenkiem wodoru i utleniania ozonem. Jak wynika z danych literaturowych [36], szybkość utleniania ozonem bardzo silnie zależy od pH i maleje liniowo wraz z obniżaniem się pH. Szybkość utleniania ozonem w obłoku kropelek przy pH ~4 wynosi ok. 1,5% h^{-1}, a przy pH ~3 wynosi już tylko kilka setnych % h^{-1} [40]. Ozon

jako utleniacz S(IV) w wodzie atmosferycznej ma większe znaczenie dopiero przy pH>5, a więc wtedy, gdy maleje znaczenie jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} jako katalizatorów.

Szybkość utleniania za pomocą H_2O_2 jest bardzo duża. W zależności od stężenia H_2O_2 może wynosić od ok. 8% h^{-1} przy stężeniach H_2O_2 ok. 0.01 ppb do ok. 100% h^{-1} przy stężeniach H_2O_2 ok. 1 ppb. Jednak ilość SO_2 usuwanego tą drogą ograniczona jest dostępnością H_2O_2 w atmosferze. Głównym źródłem H_2O_2 w atmosferze są przemiany fotochemiczne z udziałem wolnych rodników, głównie HO_2. Ogólnie biorąc, stężenia H_2O_2 w atmosferze nie są duże, a w zanieczyszczonej atmosferze szczególnie małe, co spowodowane jest dużą konkurencją o rodniki HO_2 między takimi zanieczyszczeniami jak tlenki azotu, węglowodory, tlenek węgla, formaldehyd czy inne aldehydy.

Utlenianie za pomocą H_2O_2 może stanowić dominującą drogę utleniania przy bardzo niskich wartościach pH, poniżej 3, przy których szybkość utleniania katalitycznego jest już niewielka.

Tabela 4.5.1

Szybkość usuwania SO_2 z fazy gazowej

T = 298K
SO_2 (g) - 0,5ppm
NH_3 (g) - 0,01ppm
CO_2 (g) - 350 ppm
Zawartość wody ciekłej - 1g/m^3

Katalizator	Stężenie katalizatora mol/ kg	Szybkość usuwania SO_2 $\%h^{-1}$
Fe^{3+}	$1 \cdot 10^{-5}$	2,64
	$1 \cdot 10^{-6}$	088
Mn^{2+}	$1 \cdot 10^{-5}$	8,07
	$1 \cdot 10^{-6}$	1,47
	$1 \cdot 10^{-7}$	0,88
$Fe^{3+} + Mn^{2+}$	Fe^{3+} $0,82 \cdot 10^{-5}$ Mn^{2+} $0,91 \cdot 10^{-5}$	3,52
	Fe^{3+} $1,34 \cdot 10^{-5}$ Mn^{2+} $0,91 \cdot 10^{-6}$	1,61
$Mn^{2+} + Cu^{2+}$	Mn^{2+} $0,93 \cdot 10^{-5}$ Cu^{2+} $0,85 \cdot 10^{-5}$	9,98
	Mn^{2+} $0,91 \cdot 10^{-5}$ Cu^{2+} $0,94 \cdot 10^{-5}$	4,4
$Fe^{3+} + Cu^{2+}$	Fe^{3+} $1,13 \cdot 10^{-5}$ Cu^{2+} $0,94 \cdot 10^{-6}$	1,61
$Fe^{3+} + Mn^{2+} + Cu^{2+}$	Fe^{3+} $1,88 \cdot 10^{-5}$ Mn^{2+} $1,27 \cdot 10^{-6}$ Cu^{2+} $0,94 \cdot 10^{-6}$	8,80

Z powyższego wynika, że w warunkach bardzo zanieczyszczonego powietrza, przy dużych stężeniach jonów metali przejściowych w wodzie atmosferycznej i wartościach pH w zakresie 3-5 dominującą drogę utleniania S(IV) do S(VI) może stanowić utlenianie tlenem katalizowane kationami Fe^{3+}, Mn^{2+} i Cu^{2+}.

5. WNIOSKI

Stężenie siarczanów w pyle zawieszonym w powietrzu na obszarze Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego utrzymywało się na poziomie od kilku do dwudziestu kilku procent, z tym że wyższe wartości obserwowano latem, a niższe w okresie zimowym.

Stężenia żelaza, manganu i miedzi w pyle zawieszonym były zróżnicowane i zawierały się w zakresie: od dziesiątej do kilkunastu % (wag.) w przypadku żelaza, od setnych do dziesiątych % (wag.) w przypadku manganu, od tysięcznych do dwu % (wag.) w przypadku miedzi.

Zauważono korelację między stężeniem żelaza a siarczanów, manganu i siarczanów, miedzi i siarczanów w okresie letnim, wyraźną w Piekarach Śl., słabą w Sosnowcu. W Katowicach korelacji nie stwierdzono.

Zróżnicowany poziom stężeń badanych metali w pyle zawieszonym i brak korelacji między nimi potwierdza pogląd o pochodzeniu pyłu zawieszonego z różnych źródeł emisji.

Na podstawie laboratoryjnych badań kinetyki procesu utleniania S(IV) w obecności jonów Fe^{3+}, Mn^{2+} i Cu^{2+} jako katalizatorów wyprowadzono równania kinetyczne tej reakcji.

Równania kinetyczne wykorzystano do symulacji matematycznej złożonego procesu absorpcji SO_2 w kroplach wody w obecności w fazie gazowej jeszcze innych gazów atmosferycznych i przy równoczesnym katalitycznym utlenianiu w fazie ciekłej zaabsorbowanego SO_2 w obecności jonów Fe^{3+}, Mn^{2+} i Cu^{2+}.

Szybkość procesu utleniania S(IV) katalizowanego jonami Mn^{2+} jest większa niż procesu katalizowanego jonami Fe^{3+}.

W miarę przebiegu procesu szybkość utleniania w obecności jonów Fe^{3+} maleje, a w obecności Mn^{2+} pozostaje cały czas taka sama.

Stwierdzono występowanie wyraźnego efektu synergetycznego między jonami Mn^{2+} i Cu^{2+} oraz Fe^{3+}, Mn^{2+} i Cu^{2+}.

W warunkach bardzo zanieczyszczonego powietrza, przy dużych stężenia jonów metali przejściowych w wodzie atmosferycznej i wartościach pH w zakresie 3-5, dominującą drogą przemiany S(IV) od S(VI) może być utlenianie katalityczne. W tych warunkach szybkość usuwania SO_2 z fazy gazowej w wyniku procesu katalizowanego jonami Mn^{2+} +Cu^{2+} oraz Fe^{3+} + Mn^{2+} + Cu^2 jest wysoka i wynosi ok. 10% h^{-1}.

LITERATURA

1. Berglund J., Elding L.J.: Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulphur dioxide in the atmospheric aqueous phase. Atmospheric Environment 29,1379-1391, (1995).
2. Martin L. R.: Kinetic studies of sulphite oxidation in aqueous solution. SO_2, NO and NO_2, oxidation mechanisms, edited by J. G. Calvert. Butterworth,Woburn, Mass, 63-100, (1984).
3. Huss A. Jr, Lim P. K., Eckert C. A.: On the uncatalyzed oxidation of sulphur (IV) in aqueous solution. J. Am. chem Soc. 100, 6252-6253, (1978).
4. Bhargava R., Prasad D. S.: Kinetics of autoxidation of aqueous sulphur dioxide in suspentions of nickel(III) oxide. Trans. met. Chem. 17, 238-241, (1992).
5. Faust B. C., Hoffmann M. R., Behanemann D.W.: Catalityc oxidation of sulphur dioxide in aqueous suspensions of a-Fe_2O_3. J. phys. Chem. 93, 6371-6381, (1989).
6. Kraft J., van Eldik R.: Kinetics and mechanism of the iron(III) catalyzed autoxidation of S(IV) oxides in aqueous solution l. Formation of transient iron(III) - sulphur(IV) complex. Inorg. Chem. 28, 2297-2305, (1989).
7. Prasad D. S. N., Rani A., Gupta K. S.: Surface catalysed autoxidation of sulphur(IV) in silica and copper(II) oxide suspensions. Envir. Sci. Technol. 26,1361-1368, (1992).
8. Cohen S., Chang S. G., Markowitz S. S., Novakov T.: Role of flyash in catalytic oxidation of S(IV) slurries. Envir. Sci. Technol. 15,1498-1502, (1981).
9. Seigneur C., Saxena P.: A study of atmospheric acid formation in different environments. Atmospheric Environment 18, 2109-2124, (1984).
10. Graedel T. E., Mandich M. L., Weschler C. J.: Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry-2. Homogenous transition chemistry in raindrops. J. Geophys. Res 91, 5205-5221, (1986).
11. Graedel T. E., Weschler C. J., Mandich M. L.: Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity. Nature 317, 240-242, (1985).

12. Huss A. Jr, Lim P. K., Eckert C.A.: Oxidation of aqueous sulfur dioxide 1. Homogenous manganese (II) and iron (II) catalysis at low pH. J. phys. Chem. 86, 4224-4228, (1982).
13. Conklin M. H., Hoffmann M. R.: Metal ion sulfur(1V) chemistry 3. Thermodynamics and kinetics of transient iron(III) - sulfur(IV) complexes. Envir. Sci. Technol. 22, 899-907, (1988).
14. Grgic I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J.: Aqueous S(IV) oxidation - I. Catalytic effects of some metal ions. Atmospheric Environment 25A, I 591-1597, (1991).
15. Grgic I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J.: Aqueous S(IV) oxidation - II. Synergistic effects of some metal ions. Atmospheric Environment 26A, 571-577, (1992).
16. Martin L. R., Good T.W.: Catalyzed oxidation of sulfur dioxide in solution: the iron - manganese synergism. Atmospheric Environment 25A, 2395-2399, (1991).
17. Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T.: The rate equation for SO_2 autoxidation in aqueous $MnSO_4$ solution containing H_2S0_4. Chem. Engng. Sci. 36, 215-219, (1981).
18. Pasiuk-Bronikowska W., Ziajka J.: Oxygen absorption in aqueous sulphur dioxide solutions. Chem. Engng. Sci. 40,1567-1572, (1985).
19. Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T.: Kinetic model of sulphite autoxidation under heterogeneous conditions. Chem. Engng. Sci. 44,1361-1368, (1989).
20. Pasiuk-Bronikowska W., Sokolowski A.: Activation energy variation for catalytic oxidation of aqueous SO_2. Chem. Engng. Sci. 38,121-125, (1983).
21. Chang S. G., Toosi R., Novakov T.: The importance of soot particles and nitrous acid in oxidizing SO_2 in atmospheric aqueous droplets. Atmospheric Environment 15,1287-I292, (1981).
22. Dlugi R.: Chemistry and deposition of soot particles in moist air and fog. Aerosol Sci. Technol. 10, 93- 105, (1989).
23. Madnawat P. V. S. and others.: Role of surface and leached metal ion catalysis in autoxidation of sulphur(IV) in power plant flyash suspensions. Atmospheric Environment 27A, 1985-1991, (1993).
24. Rocznik Statystyczny 1995, GUS, Warszawa (1995).
25. Inżynieria Chemiczna i Ochrona Środowiska Nr l, Politechnika Łódzka, Instytut Barwników i Produktów Organicznych, Łódź 1994.
26. Biuletyn Służbowy Monitoringu, Nr 6-7 (październik 1994-kwiecień 1 995), IMi GW, Oddział w Katowicach, WSSE w Katowicach, Ośrodek Badań i Kontroli Środowiska w Katowicach, Katowice 1995.

27. Basset M., Seinfeld J.H.:Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols, Atmospheric Environment, 17, 2237-2252 (1983).

28. Dasgupta P.K., Dong S.: Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia, Atmospheric Environment 20, 565 (1986).

29. Perrin D.D.: Ionization constants of inorganic acids and bases in aqueous solution, Pergamon Press, New York (1982).

30. Pitzer K.S., Kim J.J.: Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficient for Mixed Electrolytes. J. Am. Chem. Soc. 96, 5701 (1974).

31. Robinson R.A., Stokes R.H.: Electrolyte Solutions, Butterworth, London, U.K., (1965).

32. Schwartz S.E., White W.H.: Solubility equilibrium of the nitrogen oxides and oxyacid in dilute aqueous solution, Adv. Envir. Sci. Eng. 4, 1-45 (1981).

33. Smith R.M., Martell A.E.: Critical Stability Constants, Vol.4. Inorganic Complexes, Plenum Press, New York (1976).

34. Tang Y.N.: On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere, Atmospheric Environment 14, 819-828 (1980).

35. Wilkosz I., Wilkosz K.: Model matematyczny procesów usuwania zanieczyszczeń gazowych z powietrza przez krople wody, Archiwum Ochrony Środowiska 2, 15-26, (1992).

36. Hoffmann M.R.: On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone, Atmospheric Environment 20, 1145-1154, (1986).

37. Frössling N.: Gerlands Beitr. Geophys. 52, 1/2, 170, (1938) (wg Hoblera T.: Dyfuzyjny ruch masy i absorbery, WNT, Warszawa 1976).

38. Martin L. R., Hill M. W.: The effect of ionic strength on the manganese catalyzed oxidation of sulfur (IV), Atmospheric Enviroment 21, 2267 - 2270, (1987).

39. Penkett S.A, Jones B. M. R., Eggleton A. E. J.: A study of SO_2 oxidation in stored rainwater samplers, Atmospheric Enviroment 13,139 - 147, (1979).

40. Fuzzi S.: Study of iron (III) catalyzed sulphur dioxide oxidation in aqueous solution over a wide range of pH, Atmospheric Enviroment 12, 1439 - 1442. (1978)

41. Clarke A. G., Radojevic M.: Oxidation of SO_2 in rainwater and its role in acid rain chemistry, Atmospheric Environment 21,1115 - 1123, (1987).

42. Pasiuk-Bronikowska W., Ziajka J., Bronikowski T.: Autoxidation of Sulphur Compounds, PWN, Warszawa 1992.

43. Altwicker E. R., Nass K. K.: Evidence for enhanced mass transfer and synergistic catalysis of aqueous phase sulfur dioxide oxidation by mixtures of manganese and iron, Atmospheric Enviroment 17, 187 - 190, (1983).

44. Ibusuki T., Takeuchi K.: Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixture of manganese (II) and iron (III) in agueous solutions at environmental reaction conditions, Atmospheric Environment 21, 1555 - 1560, (1987).

45. Berglund J., Fronaeus S., Elding L. I., McGowan S., Salmon G.A.: Kinetics and mechanism for manganese - catalyzed oxidation of sulfur (IV) by oxygen in aqueous solution, Inorg. Chem. 32, 4257 - 4537, (1993).

46. Martin L. R., Hill M. W.: The iron - catalyzed oxidation of sulfur: Reconciliation of the literature rates, Atmospheric Environment 21, 1487 - 1490, (1987).

KINETYKA KATALITYCZNEGO UTLENIANIA DWUTLENKU SIARKI W POWIETRZU

Streszczenie

Stale utrzymujące się bardzo duże stężenie pyłu zawieszonego jest znamienną cechą powietrza na obszarze Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Wybrano trzy miasta w podjętych badaniach jako miejsca poboru próbek pyłu zawieszonego i przeprowadzenia pomiarów meteorologicznych. Są to Katowice, Sosnowiec i Piekary Śl. Wszystkie wybrane miejsca charakteryzują się wysokim stopniem zanieczyszczenia powietrza. W Katowicach występują źródła przemysłowe o zróżnicowanym charakterze: komunalne, energetyczne i komunikacyjne. Sosnowiec wyróżnia się znacznym udziałem źródeł emisji związanych z hutnictwem żelaza, a Piekary Śl. wyróżnia istotny wpływ emisji związanej z hutnictwem cynku i ołowiu.

Przeprowadzone pomiary i analizy wykazały, że stężenia metali w próbkach pyłu zawieszonego są bardzo zróżnicowane i w tym względzie potwierdzają spostrzeżenia wcześniejsze. Dokonana analiza statystyczna wyników oznaczeń siarczanów i żelaza manganu i miedzi w zasadzie wskazuje na korelację między tymi stężeniami. Pewną korelację zauważa się także między stężeniem siarczanów w próbkach pyłu zawieszonego a wilgotnością powietrza.

W toku obszernych badań laboratoryjnych nad kinetyką utleniania S(IV) w roztworach w obecności kationów żelaza, manganu i miedzi oraz ich mieszanin, przy zmiennych wartościach pH zebrano dane, które posłużyły do wyznaczenia parametrów równań kinetycznych katalitycznego utleniania siarczynów. W kolejnym etapie prac wykorzystano znalezione równania kinetyczne do opracowania modelu matematycznego procesu katalitycznego utleniania SO_2 w wodzie atmosferycznej. Stwierdzono, że w warunkach dużego stężenia zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu, a w konsekwencji dużych stężeń kationów metali przejściowych w wodzie atmosferycznej o utlenianiu S(IV) do S(VI) decyduje katalityczne utlenianie tlenem powietrza i że szybkość usuwania SO_2 sięga 10% w ciągu godziny.

KINETICS OF CATALYTIC SULPHUR DIOXIDE OXIDATION IN AIR

Summary

High concentration of suspended particulate matter (SPM) is a characteristic feature of Uppersilesian Industrial Area. Three cities with high air pollutants levels: Katowice, Sosnowiec and Piekary Śl. were choosen to sample SPM and carry out meteorological measurements. There are diversified industrial sources with domestic sector, road traffic and power stations in Katowice. Sosnowiec distinguishes with a considerable amount of emission sources attributed to ferrous metalurgy, while emission from non-ferrous metalurgy takes essential part in Piekary Śl.

Measurements and analysis confirm earlier observations and reveals diversified metals concentration in SPM samples. Statistical analysis of sulphates, iron, manganese and cooper amount in SM indicates quite good correlation between concentrations of these components. Slight correlation is also observed between sulphate concentration in SPM samples and humidity of the air.

During wide laboratory works focused on kinetics of S(IV) oxidation in presence of iron, manganese and cooper ions and their mixtures, at various pH, suitable data were collected which were used to obtain rate equations for the catalytic oxidation of sulphates. On this basis a matematical model of SO_2 catalytic oxidation process in atmospheric water was proposed. The final conclusion is that in conditions of high concentration of dust pollution in the air and in consequence high transition metal ion concentrations in atmospheric water, catalytic oxidation by atmospheric oxygen is the main pathway of S(IV) to S(VI) transformation and the rate of SO_2 removal reaches 10% per hour.