

archieff

238

TECHNISCHE HOGESCHOOL DELFT

DE KINETIEK VAN DE OXIDATIE VAN EEN SUL-
FIETOPLOSSING GEMETEN IN EEN NATTEWAND-
KOLOM

R. E. GUIT
AFSTUDEERVERSLAG
oktober 1967

LABORATORIUM VOOR FYSISCH TECHNISCHE

DE KINETIEK VAN DE OXIDATIE VAN EEN SULFIETOPLOSSING

GEMETEN IN EEN NATTEWAND KOLOM

Afstudeerverslag,

R.E. Guit.

Delft, oktober 1967

Laboratorium voor Fysische Technologie te Delft

INHOUDSOPGAVE

| | blz. |
|---|------|
| Samenvatting | 3 |
| I Inleiding | 4 |
| II Meetopstelling | 5 |
| III Theorie | 8 |
| IV Meetmethode | 12 |
| IV.1 Formule, die het verband geeft tussen de partiaalspanning van de zuurstof en de gemeten volumestroom per seconde | 12 |
| IV.2 Formule voor het kontaktoppervlak | 14 |
| V Meetresultaten | 15 |
| VI Conclusies en Aanbevelingen | 18 |
| Literatuurlijst | 19 |
| Lijst van symbolen | 20 |
| Appendix 1: Zeepvliesvorming in de gasburet | 22 |
| " 2: Berekening van He | 22 |
| " 3: Berekening van D | 23 |
| " 4: Correctie voor de geabsorbeerde zuurstof tijdens het doorspoelen | 23 |
| " 5: Correctie voor de afname van P_{O_2} tijdens de meting | 24 |
| " 6: De desorptie of absorptie van stikstof | 27 |
| " 7: De temperatuurstijging van het grensvlak als gevolg van de reactie | 29 |
| " 8: Waarnemingen | 31 |
| " 9: Algolprogramma. | 37 |

Samenvatting:

Het doel van dit onderzoek is geweest de reactie-kinetiek vast te stellen van de reactie tussen zuurstof en een waterige oplossing van sulfiet gekatalyseerd door cobaltionen.

Voor dit doel is gebruik gemaakt van een natte wandkolom. De orde van de reactie voor wat betreft de zuurstof is bepaald zowel voor verschillende cobaltionenconcentraties als verschillende temperaturen. Tevens zijn de reaktiesnelheidskonstanten bepaald.

Voor cobaltionenconcentraties van $0,33 \cdot 10^{-3}$ tot $4,91 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ bij T = 30°C, voor cobaltionenconcentraties van $0,298 \cdot 10^{-3}$ tot $0,892 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ bij T = 40°C en voor cobaltionenconcentraties van $0,238 \cdot 10^{-3}$ tot $0,595 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ bij T = 50°C, werd een tweede orde reactie in zuurstof gevonden. Bij al deze experimenten was de sulfietconcentratie 100 gram sulfiet per liter (gedestilleerd) water en de pH = 8,00.

I Inleiding

Om kontakt-oppervlakken tussen de vloeistoffase en de gasfase in gasbelwassers te bepalen kan gebruik gemaakt worden van een modelreactie. Een geschikte modelreactie is de reactie van zuurstof met een waterige oplossing van sulfiet, gekatalyseerd door cobaltionen.

Wil men echter met behulp van zo'n modelreactie kontaktoppervlakken bepalen, dan moet de kinetiek van die reactie volledig bekend zijn.

De Waal en Okeson (1) hebben om de kinetiek van deze reactie te bepalen, metingen verricht in een natte wandkolom. Uit deze metingen bleek, dat de reactie pseudo-eerste orde was in zuurstof en nulde orde in sulfiet, indien de sulfiet-koncentratie groter is dan 0,4 mol/liter.

Toen met behulp van deze kinetiek metingen van Ouwehand (2) geïnterpreteerd werden, bleek dat er een faktor 2 à 3 verschil was tussen de kontakt-oppervlakken, die bepaald waren met zuivere zuurstof en die bepaald met lucht.

Lubbinge (3) heeft toen opnieuw de kinetiek van deze reactie onderzocht, en vond dat de reactie tweede orde was in zuurstof voor cobaltionenconcentraties van $5,67 \cdot 10^{-4}$ tot $11,35 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³ bij een temperatuur van 30^o, een pH van 8,00 en een sulfietconcentratie van 100 gram sulfiet per liter (gedestilleerd) water.

De doelstelling van dit onderzoek is om de door Lubbinge gevonden tweede orde reactie te bevestigen voor een groter gebied van cobaltionenconcentraties en voor verschillende temperaturen. De metingen zijn verricht in dezelfde natte wandkolom als die door de Waal en Okeson en Lubbinge is gebruikt.

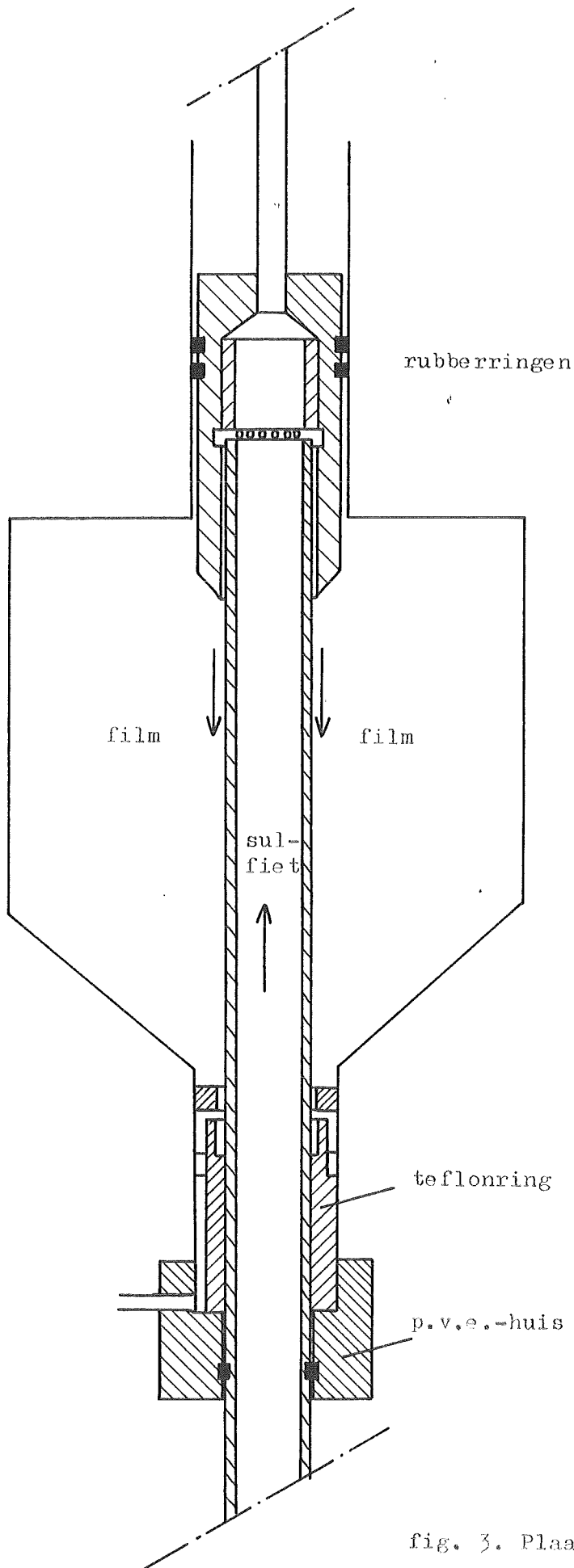


fig. 3. Plaatsing van de kolom in het reaktorvat.

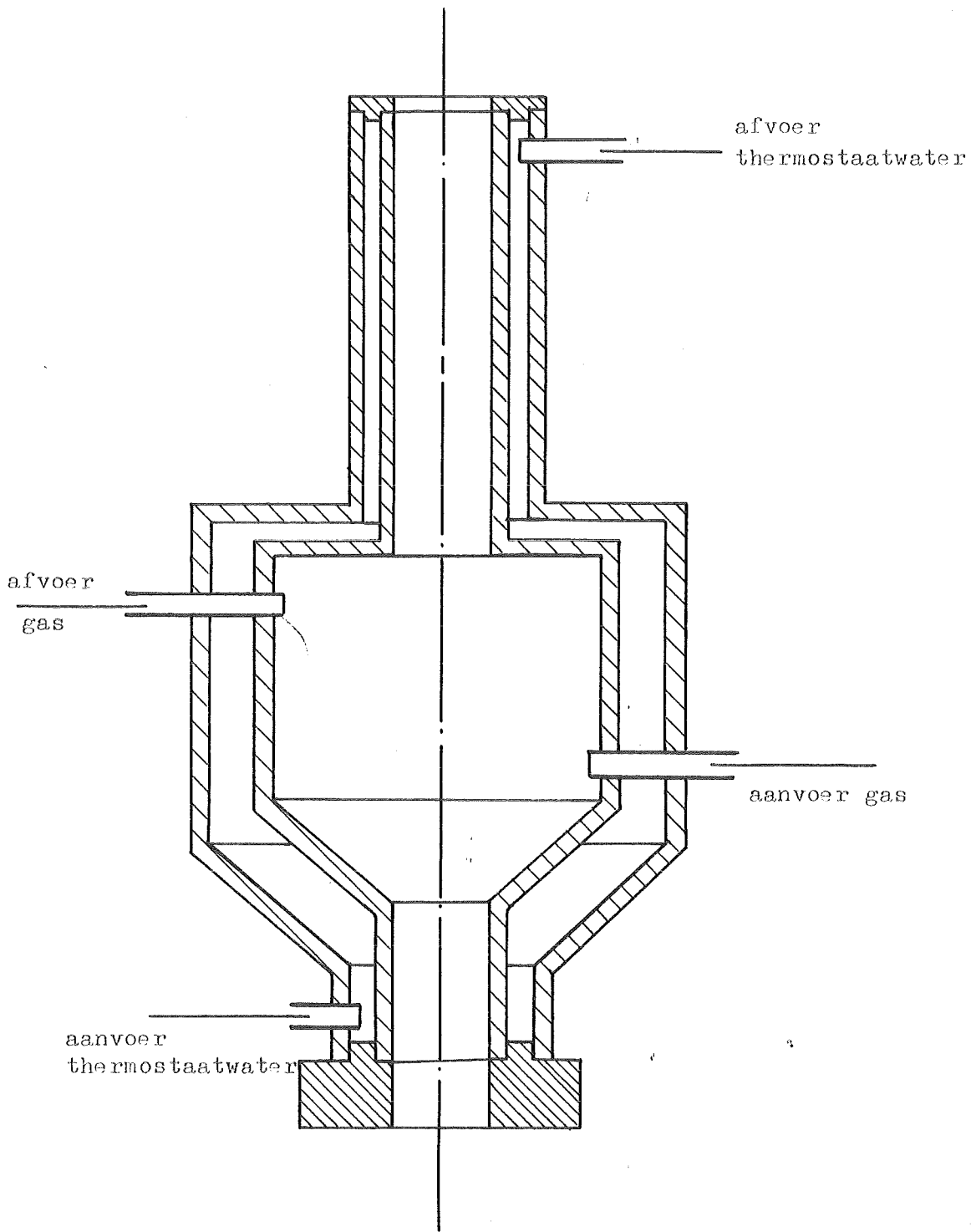
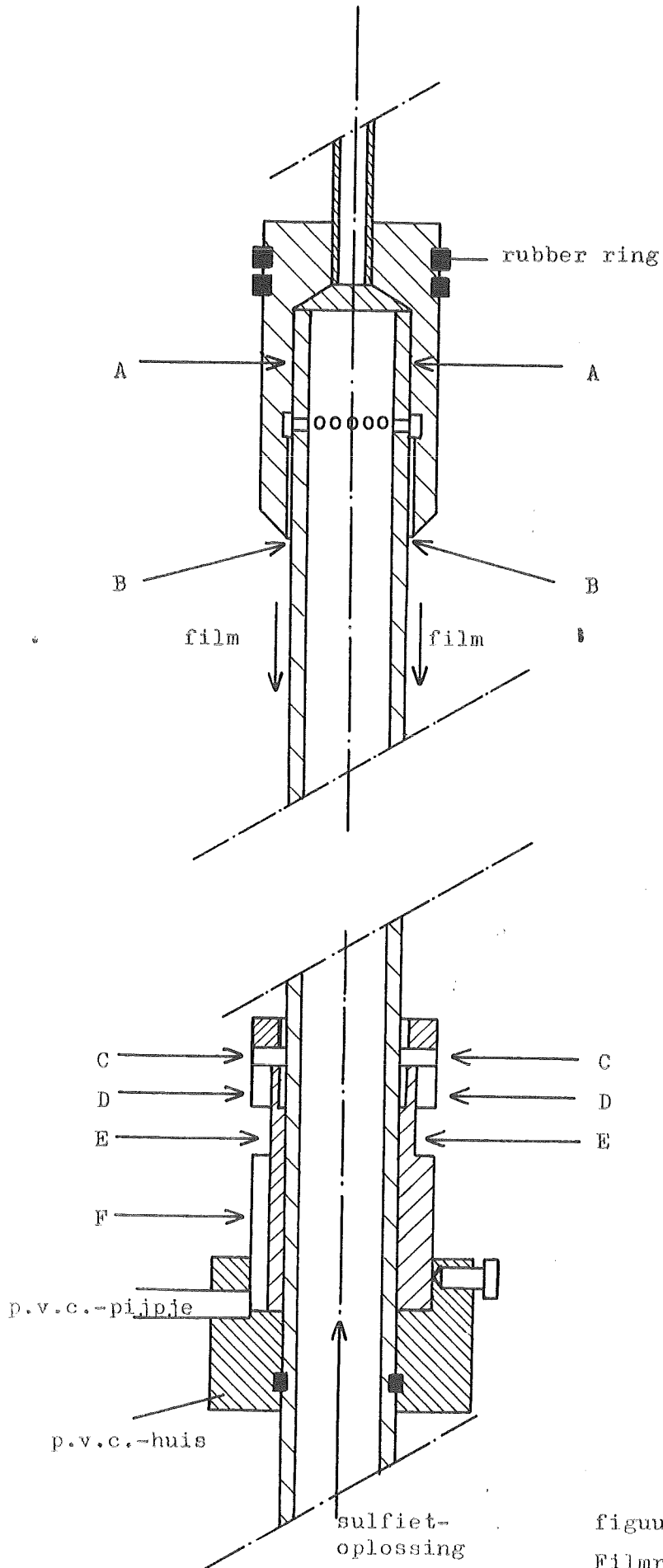


fig. 2 Het reaktorvat



figuur 1.
Filmreaktor.

II De meetopstelling

De experimenten zijn verricht in een natte wandkolom-reaktor. De natte wandkolom (zie fig. 1) is een roestvrij stalen buis met een uitwendige diameter van 1,685 cm. Enkele centimeters van de bovenkant van de buis zijn een aantal gaatjes geboord. Boven de gaatjes klemt bij A (zie fig. 1) de buis in een verdeelkap. De sulfietoplossing wordt via de binnenzijde van de buis omhoog gepompt en stroomt via de gaatjes aan de buitenkant van de buis naar beneden. Het begin van het kontakt-oppervlak is door de verdeelkap zeer goed gedefinieerd (bij B).

Aan de onderkant van de buis wordt de vloeistof-film opgevangen door een teflon ring (zie fig. 1). Deze ring is aan de bovenkant iets wijder dan de buis. Via een aantal gaatjes in de ring (bij C) en evenzovele verticale gootjes (bij D) stroomt de sulfietoplossing naar de horizontale goot (bij E). Deze goot voorkomt ophoping van de sulfietoplossing aan de bovenkant van de ring. Tenslotte stroomt de sulfietoplossing via drie verticale goten (bij F) en drie p.v.c.-pijpjes met slangetjes naar een overloopvat. Met dit overloopvat kan het vloeistof-niveau aan de bovenkant van de ring worden ingesteld. Op deze wijze is ook de ondergrens van het kontakt-oppervlak zeer goed gedefinieerd.

De natte wandkolom bevindt zich in een reaktorvat, vervaardigd van perspex (zie fig. 2). De hartlijn van de kolom en die van het vat vallen samen. De lengte van de vloeistof-film kan gevarieerd worden door de kolom op en neer te schuiven in het reaktorvat (zie fig. 3).

Het volume van het gasmengsel in het reaktorvat is 700 cm^3 . Aan de bovenkant wordt de gasruimte afgesloten door twee rubber ringen (zie fig. 3), die zich rond de verdeelkap van de kolom bevinden. De gasruimte wordt aan de onderkant begrensd door de vloeistof (zie fig. 3).

In figuur 4 is de meetopstelling geschetst. De sulfietoplossing^{*}) bevindt zich in een voorraadvat (1) vervaardigd van p.v.c. (poly-

^{*}) Voor de bereiding van de oplossing zie (3).

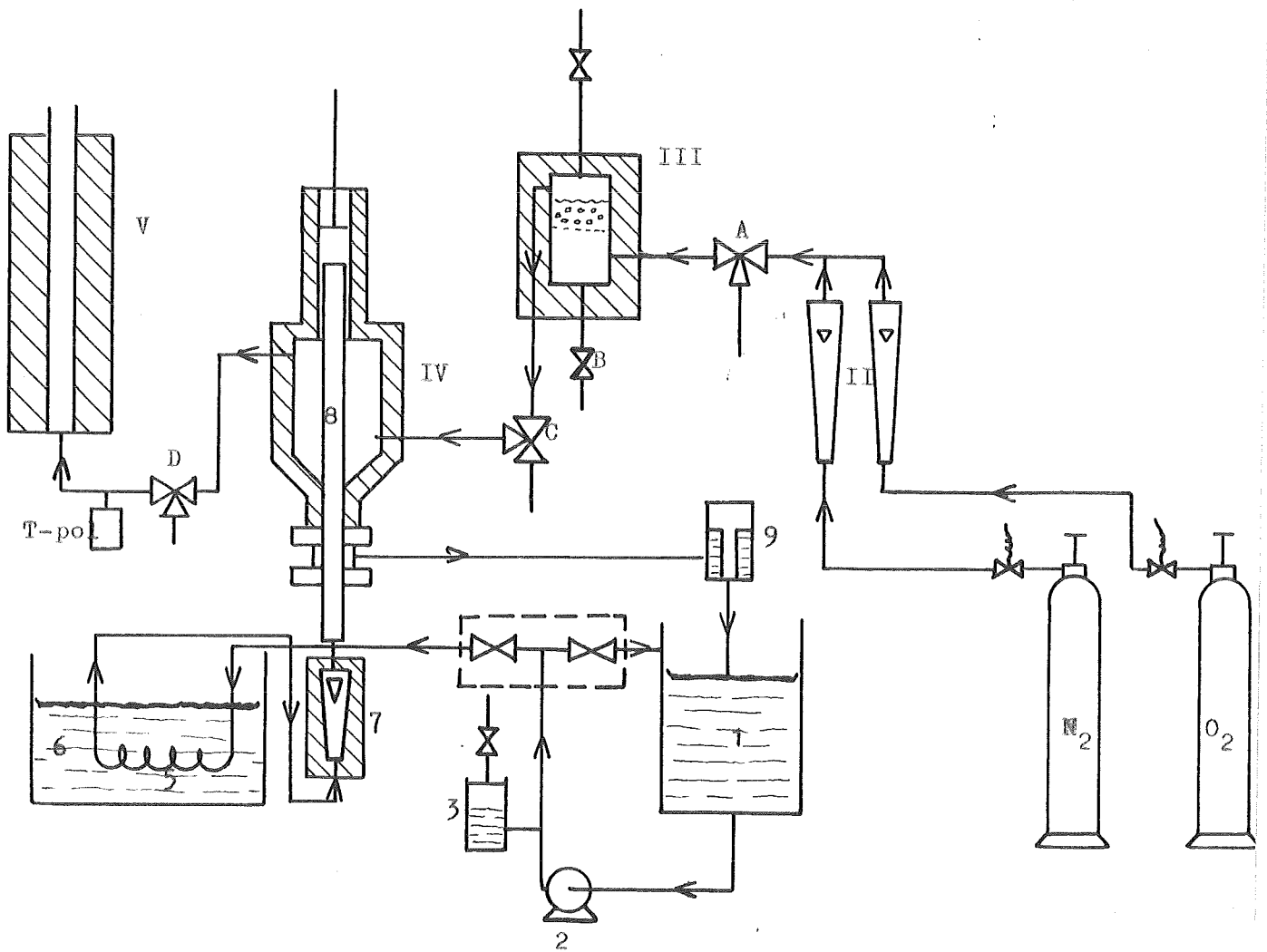


fig. 4. De meetopstelling

vinyl-chloride). Uit het voorraadvat wordt de sulfietoplossing door een slangenpomp (2) opgepompt. Via een windketel (3), die de pulserende werking van de pomp dempt, stroomt de sulfietoplossing in een by-pass (4); met de kranen E en F kan het debiet van de oplossing op de juiste waarde worden ingesteld. Vervolgens stroomt de oplossing in een spiraal (5), die zich in een thermostaatbak bevindt en zorgt voor de juiste temperatuur van de oplossing, dan in een rotameter (7); op de rotameter wordt het ingaande debiet van de oplossing afgelezen. Het debiet van de oplossing wordt zodanig gekozen, dat de stroming van de vloeistof-film in de natte wandkolom laminair is. Tenslotte bereikt de oplossing de natte wandkolom (8). Uit de reaktor gekomen, stroomt de oplossing via het hierboven genoemde overloopvat (9) terug in het voorraadvat.

Droge stikstof en zuurstof, afkomstig uit gasbombes (I) passeren elk een rotameter (II), waarmee het ingaande debiet wordt bepaald van de droge zuurstof en droge stikstof. Na de rotameters komen de gasstromen samen en stromen via een drieweg-kraan (A) een verzadiger (III) binnen. In de verzadiger wordt ten eerste het gasmengsel N_2-O_2 verzadigd met waterdamp en ten tweede op de juiste temperatuur gebracht. Het gasmengsel stroomt hierna via een met asbestkoord (warmte isolerend) omwikkelde leiding, waarin een drieweg-kraan (C), het reaktorvat (IV) binnen. Uit het reaktorvat gekomen, komt het gasmengsel via een met asbest koord omwikkelde leiding met driewegkraan (D) in een gasburet (V).

Wordt niet gemeten, dan stroomt het gas via de buret naar buiten *).

Wanneer gemeten wordt *), wordt met behulp van een T-pol oplossing (zie fig. 4) een zeepvlies in de buret geïntroduceerd. Het zeepvlies wordt meegevoerd door de gasstroom en aangekomen in het bovenste deel van de buret, wordt de gastoevoer afgesloten met kraan B onder aan de verzadiger (zie fig. 4). Door de reactie wordt nu zuurstof uit het gasmengsel geabsorbeerd, waardoor het zeepvlies zal dalen. Uit de snelheid, waarmee het zeepvlies daalt, volgt dan de geabsorbeerde volumestroom zuurstof per sekunde. Gemeten wordt

*) zie Appendix I.

deze volumestroom zuurstof per sekunde als functie van de partiaalspanning van de zuurstof van het gasmengsel.

Het reaktorvat, de gasburet, de verzadiger en de rotameter voor de sulfietoplossing waren omgeven door een watermantel, waardoor heen thermostaatwater stroomde.

Na elke meting moest het reaktorvat gevuld worden met het gasmengsel van de gewenste samenstelling. Daartoe werd voor elke meting het vat gedurende vijf maal de gemiddelde verblijftijd van het gasmengsel in het vat, doorstroomd met dit mengsel.

Tijdens het doorspoelen wordt zuurstof uit de gasstroom door de vloeistof-film geabsorbeerd. Door deze absorptie is de partiaalspanning van de zuurstof in het reaktorvat lager dan die van de aangevoerde gasstroom. Om deze afwijking klein te houden, wordt de volumestroom zuurstof van de aangevoerde gasstroom vele malen groter gekozen dan de volumestroom zuurstof, die tijdens het doorspoelen door de film wordt geabsorbeerd. Voor deze afwijking is bij de berekeningen gekorrigeerd ^{**}). Maximaal bedraagt deze afwijking 2%.

De reactie tussen zuurstof en de sulfietoplossing kan behalve door cobaltionen ook door andere metaalionen worden gekatalyseerd. De oplossing kwam dan ook nergens in contact met metalen tijdens zijn cirkulatie door de opstelling, alleen met de roestvrij stalen natte wandkolom; aangezien roestvrij staal niet door sulfiet wordt aangestast, had dit laatste contact geen verstorende invloed op de reactie.

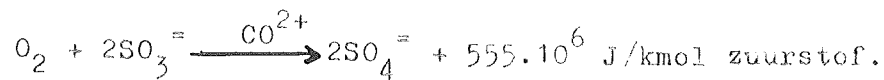
De experimenten zijn uitgevoerd bij drie verschillende temperaturen, n.l. 30°C, 40°C en 50°C. De cobaltionenconcentraties varieerden van $2,38 \cdot 10^{-4}$ tot $4,91 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. De sulfietconcentratie was bij alle experimenten 100 gram sulfiet ^{*}) per liter (gedestilleerd) water (= ca. 0,7 kmol/m³). De pH werd gedurende alle proeven op 8,00 gehouden door toevoeging van loog of zwavelzuur.

^{*}) BASF, "pro photo" grade Na₂SO₃ oaq.

^{**}) zie Appendix 4.

III Theorie

De bruto reactievergelijking voor een waterige oplossing van sulfiet met zuurstof, gekatalyseerd door cobaltionen, bij 30°C luidt:



Deze reactie is nulde orde in sulfiet, als de sulfietconcentratie groter is dan 0,4 kmol/m³ (1).

De vloeistoffilm wordt opgevat als een aanéenschakeling van half-oneindige starre vloeistofdeeltjes, die op tijdstip $t = 0$ - dat is het tijdstip, waarop de deeltjes, uit de uitstroomopening van de natte wandkolom (zie fig. 1) komen - met de zuurstof in het reaktorvat in contact gebracht worden. De verandering van de zuurstof-koncentratie in een vloeistofdeeltje, dat zich aan het grensvlak gas-vloeistof bevindt, als functie van de ouderdom van dat deeltje wordt beschreven met de penetratie theorie. Deze verandering van de zuurstof-koncentratie als functie van de tijd, voor diffusie, gevolgd door een homogene reactie in de vloeistoffase, die n^{de} orde is in zuurstof, luidt:

$$\frac{\partial \text{Co}_2}{\partial t} = D_{\text{O}_2} \frac{\partial^2 \text{Co}_2}{\partial x^2} - k_r \text{Co}_2^n \quad (1)$$

met randvoorwaarden:

$$t = 0, x > 0 \quad \text{Co}_2 = 0 \quad (1a)$$

$$t > 0, x = 0 \quad \text{Co}_2 = \text{Co}_2^* \quad (1b)$$

$$t > 0, x = \infty \quad \text{Co}_2 = 0 \quad (1c)$$

waarin : Co_2 = concentratie van de zuurstof in de vloeistof in kmol/m³.

t = tijd in s.

D_{O_2} = diffusiecoëfficiënt voor de zuurstof in de vloeistoffase in m²/s.

x = indringdiepte in de vloeistof van de zuurstof, gerekend vanaf het grensvlak in m.

kr = n^{de} -orde reaktiesnelheidskonstante in $\text{m}^{3n-3}/\text{kmol}^{n-1} \cdot \text{s}$.

n = orde van de reactie.

Co_2^* = de evenwichtskoncentratie van de zuurstof in de vloeistof aan het grensvlak in kmol/m^3 .

Indien de weerstand voor de stofoverdracht van de zuurstof in de gasfase verwaarloosd wordt en de ideale gaswet en de wet van Henry geldig zijn, is:

$$Co_2^* = \frac{Po_2}{Heo_2 RT} \quad (2)$$

waarin : Po_2 = de partiëlespanning van de zuurstof in N/m^2 .

Heo_2 = de **koëfficiënt** van Henry voor zuurstof.

R = gaskonstante (= $8,31 \cdot 10^7 \text{ J}/\text{kmol}^\circ\text{C}$).

T = temperatuur in $^\circ\text{K}$.

Indien $n \neq 0$ of 1 is, bestaat er geen analytische oplossing van de differentiaal vergelijking van (1). Voor twee grensgevallen kan (1) worden opgelost, namelijk voor $kr \rightarrow 0$ (er is alleen fysische absorptie) en $t \rightarrow \infty$ (de absorptie is volledig chemisch versneld).

Voor $kr \rightarrow 0$ volgt uit (1) de kmolen stroomdichtheid van de zuurstof $\bar{I}_{\text{kmol } O_2}$ als functie van de ouderdom t voor een vloeistof-deeltje aan het grensvlak gas-vloeistof (4):

$$\bar{I}_{\text{kmol } O_2}'' = Co_2^* \sqrt{\frac{D_{O_2}}{\pi t}} \quad [\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}] \quad (3)$$

Indien de geabsorbeerde kmolenstroom over het gehele oppervlak van de film wordt geïntegreerd volgt uit (3):

$$\bar{I}_{\text{kmol } O_2} = A Co_2^* \sqrt{\frac{4D_{O_2}}{\pi t}} \quad [\text{kmol}/\text{s}] \quad (4)$$

waarin: Φ_{kmolO_2} = de geabsorbeerde kmolenstroom zuurstof voor het gehele oppervlak van de film in kmol/s.
 A = oppervlak van de vloeistoffilm in m^2 .
 τ = de verblijftijd van een vloeistofdeeltje aan het kontaktoppervlak in sek.

Voor τ geldt, indien L de lengte van de vloeistoffilm is en V_{opp} de snelheid van een vloeistofdeeltje aan het kontaktoppervlak:

$$\tau = \frac{L}{V_{\text{opp}}} \quad (5)$$

De voorwaarde $t \rightarrow \infty$, d.w.z. $\frac{\partial \text{Co}_2}{\partial t} \rightarrow 0$ (stationaire concentratieprofielen), gekombineerd met (1) geeft:

$$\Phi_{\text{kmolO}_2}'' = \text{Co}_2^* \sqrt{\frac{2kr}{n+1} \cdot D_{\text{O}_2} \cdot \text{Co}_2^{*n-1}} \quad [\text{kmol/m}^2 \text{s}] \quad (6)$$

Vergelijking (4) geldt voor het geval, dat de concentratieprofielen van de zuurstof stationair geworden zijn. Deze vergelijking geldt niet voor het bovenste deel (inloop-lengte y_1) van de vloeistoffilm.

Indien voor de verhouding van de kmolenstroombichtheden bij volledig chemische versnelde absorptie en alleen fysische absorptie (getal van Hatta: Ha) geldt:

$$Ha = \frac{\text{Co}_2^* \sqrt{\frac{2kr}{n+1} \cdot D_{\text{O}_2} \cdot \text{Co}_2^{*n-1}}}{\text{Co}_2^* \sqrt{\frac{D_{\text{O}_2} V_{\text{opp}}}{\pi y_1}}} \gg 1 \quad (7)$$

$$\text{voor } \frac{y_1}{L} \ll 1$$

mag vergelijking (4) voor het gehele filmoppervlak A worden gebruikt. Voor de laagste kr - en Co_2^* -waarde bij onze experimenten was $Ha = 5$ voor $y_1/L = 4 \cdot 10^{-2}$, zodat de fysische absorptie verwaarloosd mag worden.

Bij het opstellen van vergelijking (1) is aangenomen, dat er sprake is van een star halfoneindig medium, d.w.z. de snelheid ver-

andert bijna niet over de afstand δ_c , waarover de zuurstof penetreert. Voor δ_c geldt (4):

$$\delta_c = \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{1}{C_{O_2} \cdot n-1} \cdot \frac{D_{O_2}}{kr}} \quad (8)$$

Voor de meest extreme situatie bij onze experimenten was

$\delta_c = 2 \cdot 10^{-6}$ m, terwijl voor de dikte van de vloeistoffilm d gold

$d = 2 \cdot 10^{-4}$ m., waaruit een waarde van δ_c/d volgt van 1%. De

film stroomde laminair, zodat het snelheidsprofiel halfparabolisch was met aan het grensvlak gas-vloeistof de snelheid V_{opp} . We kunnen uit bovenstaande konkluderen, dat de vloeistof voor deze penetratie inderdaad als star en half-oneindig mag worden beschouwd.

Tenslotte is bij vergelijking (1) verondersteld, dat de reactie nulde orde is in sulfiet. Door de Waal en Okseson (1) is aangetoond dat dit het geval is voor sulfietconcentraties groter dan $0,4 \text{ kmol/m}^3$, bij de heersende condities in de natte wandkolom.

IV De meetmethode

In dit hoofdstuk zullen de formules worden afgeleid, die gelden voor de bij de experimenten gevolgde meetmethode.

IV.1 Formule, die het verband geeft tussen de partiaalspanning van de zuurstof en de gemeten volumestroom per seconde.

Stel de gemeten volumestroom per seconde is Φ_v . Uit de ideale gaswet volgt, mits de waterdamp in het gasmengsel gemakkelijk condenseert:

$$\Phi_{\text{kmolO}_2} = \Phi_v \cdot \frac{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \quad (9)$$

waarin P_{bar} = de luchtdruk in N/m^2 .

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ = de partiaalspanning van de waterdamp in N/m^2 .

Formule (4) is geldig voor elke partiaalspanning van de zuurstof. Uit (2), (6) en (9) volgt:

$$\Phi_v = \frac{A \cdot \sqrt{\frac{2kr \cdot D_{\text{O}_2}}{n+1}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{n+1}{2}}}{(RT)^{\frac{n-1}{2}} \cdot He_{\text{O}_2}^{\frac{n+1}{2}} \cdot (P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (10)$$

Wordt nu $\log \Phi_v$ uitgezet tegen $\log P_{\text{O}_2}$, dan kan uit de helling van de rechte, die ontstaat, de orde n worden bepaald.

Voor de berekening van He_{O_2} wordt verwezen naar Appendix 2 en voor die van D_{O_2} naar Appendix 3.

Op formule (10) zijn twee korrekties aangebracht. In de eerste plaats is gecorrigeerd voor de geabsorbeerde volumestroom zuurstof tijdens het doorspoelen. Voor deze correctie wordt verwezen naar Appendix 4. Voor de ongunstigste situatie die zich voordeed bij onze metingen, bedroeg deze correctie 2%, meestal was de correctie niet groter dan 1%.

In de tweede plaats is gekorrigeerd voor de afname van de partiaalspanning van de zuurstof, tijdens de meting. Voor deze korrektie wordt verwezen naar Appendix 5. Deze korrektie was ten hoogste 1%.

In formule (10) is aangenomen, dat de volumeverandering uitsluitend het gevolg is van de absorptie van zuurstof. De stikstof echter, die in de sulfietoplossing is opgelost kan desorberen; ook kan er stikstof uit het gasmengsel geabsorbeerd worden. Dit heeft tot gevolg, dat voor de gemeten volumevermindering een te kleine of te grote waarde wordt gevonden. Voor de berekening van de volumeverandering als gevolg van deze desorptie of absorptie van stikstof wordt verwezen naar Appendix 6. Voor dit effect is niet gekorrigeerd, omdat de stikstofconcentratie van de oplossing niet bekend was. Voor het geval, dat de oplossing verzadigd is met stikstof, is berekend hoe groot de fout ten gevolge van de desorptie is; deze bedraagt in het ongunstigste geval 7%, meestal is de fout ongeveer 3%. Voor de absorptie van stikstof worden dezelfde waarden gevonden, indien de stikstof-koncentratie in de film nul wordt gesteld.

Tenslotte is bij formule (10) aangenomen dat de reaktiewarmte, die vrijkomt, geen gevolgen heeft voor de gemeten volumestroom geabsorbeerde zuurstof. In werkelijkheid zal door deze warmte de oplossing warmer worden en daardoor de geabsorbeerde volumestroom groter, aangezien de reaktiesnelheid toeneemt bij hogere temperaturen. Deze temperatuurstijgingen van het grensvlak zijn berekend *) en in de ongunstigste situatie bedroeg deze stijging 1°C . Aangezien kr ongeveer toeneemt met 7% **) per $^{\circ}\text{C}$ en de geabsorbeerde volumestroom zuurstof evenredig is met de wortel uit kr , betekent dit een fout van $3,5\%$. Voor de meeste andere metingen bedroeg deze fout ongeveer 2% . Voor dit effect is niet gekorrigeerd, aangezien de juiste temperatuurstijging van het grensvlak niet bekend is.

*) Zie Appendix 7

**) Bij de meetresultaten zal de afhankelijkheid van kr met de temperatuur berekend worden.

IV.2 Formule voor het kontaktoppervlak

Als d de dikte van de film is en de uitwendige diameter van de natte wandkolom D_u bedraagt, geldt voor het kontaktoppervlak A bij een lengte L van de film:

$$A = \pi \cdot (D_u + d) \cdot L \quad (11)$$

De lengte van de film werd gemeten met een kathetometer. De dikte van de film werd bepaald met behulp van de laminaire filmtheorie (5). Als $d \ll D_u$ is, geldt:

$$d = \left(\frac{3\eta}{\rho g} \cdot \frac{\dot{Q}_{s.f.}}{\pi D_u} \right)^{1/3} \quad (12)$$

waarin: η = de viscositeit van de oplossing in Ns/m^2 .

ρ = de soortelijke massa van de oplossing in kg/m^3 .

g = de versnelling van de zwaartekracht ($= 9,81 \text{ m/s}^2$).

$\dot{Q}_{s.f.}$ = het debiet van de oplossing in m^3/s .

De viscositeit is met de viskosimeter van Ubbelohde gemeten.

In formule (11) is aangenomen, dat de film laminair stroomt. Indien het Reynolds getal van de film Re_f ongeveer 100 is, verschijnen er golfjes op de film (4). Wil de film dus laminair stromen, dan dient Re_f kleiner te zijn dan 100. We zullen Re_f uitrekenen voor de meest ongunstige situatie, die zich voordeed bij onze experimenten:

$$Re_f = \frac{\frac{\dot{Q}_{s.f.}}{\pi d D_u} \cdot d \cdot \rho}{\eta} = \frac{\dot{Q}_{s.f.} \cdot \rho}{\pi D_u \cdot \eta} \quad (13)$$

Voor de meest ongunstige situatie gold een Reynoldsgetal van 63, zodat de veronderstelling dat de film laminair stroomt, juist is.

Uit (13) en (14) volgt:

$$A = \pi \cdot L \left[D_u + \left(\frac{3\eta}{\rho g} \cdot \frac{\dot{Q}_{s.f.}}{\pi D_u} \right)^{1/3} \right] \quad (14)$$

| Co ²⁺ -kon- centratie in kmol/m ³ | tempe- ratuur in °C | orde n tot Po ₂ ⁺ 2.10 ⁴ N/m ² | orde n tot Po ₂ ⁺ 3(of 4)10 ⁴ $\frac{N}{m^2}$ | maximale desorptie of absorp- tie in % | max.temp. stijging in °C. | kr in m ³ /kmol.s |
|---|---------------------------|--|--|---|---------------------------------|---------------------------------|
| 0,333.10 ⁻³ | 30.2 | - | 1,964 | 7 % | 0,3 | 7,63.10 ⁶ |
| 1,97 .10 ⁻³ | 30.2 | 1,972 | 2,028 | 2,5 % | 0,7 | 4,52.10 ⁷ |
| 3,28.10 ⁻³ | 30.2 | 1,954 | 2,012 | 2 % | 0,8 | 6,73.10 ⁷ |
| 4,91.10 ⁻³ | 30.2 | 1,900 | 1,958 | 1 % | 1,0 | 1,03.10 ⁸ |
| 0,298.10 ⁻³ | 40.2 | - | 1,913 | 5 % | 0,4 | 1,67.10 ⁷ |
| 0,595.10 ⁻³ | 40.2 | - | 1,966 | 3 % | 0,5 | 2,93.10 ⁷ |
| 0,892.10 ⁻³ | 40.2 | 1,942 | 2,033 | 2,5 % | 0,6 | 4,70.10 ⁷ |
| 0,238.10 ⁻³ | 50.0 | - | 2,072 | 5 % | 0,4 | 1,66.10 ⁷ |
| 0,357.10 ⁻³ | 50.2 | 2,022 | 2,061 | 3,5 % | 0,6 | 3,56.10 ⁷ |
| 0.595.10 ⁻³ | 49.6 | 1,926 | 2,043 | 3 % | 0,7 | 5,15.10 ⁷ |

V Meetresultaten

Alle waarnemingen zijn vermeld in Appendix 6. Een overzicht van de belangrijkste resultaten en berekeningen ziet men in tabel I.

In fig. 5 is $\log \bar{p}_v^{+ *})$ uitgezet tegen $\log P_{O_2}^{+ *})$ voor $T = 30^\circ\text{C}$. In fig. 6 is hetzelfde gedaan voor $T = 40^\circ\text{C}$ en tenslotte is fig. 7 geldig voor $T = 50^\circ\text{C}$. Zoals gezegd, kan uit de helling van de rechten de orde van de reactie worden bepaald. De helling van de rechten is volgens de methoden van de kleinste kwadraten bepaald met behulp van de TR 4-computer ^{***)}. In tabel I vindt men een overzicht van deze berekeningen. In de tabel is de orde n vermeld, die wordt gevonden, als we de meetpunten meerekenen tot partiële spanningen van zuurstof van ongeveer $0,2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ en de orde n , die wordt gevonden, indien we rekenen met meetpunten tot partiële spanningen van ongeveer $0,3 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Bij de cobaltionen-koncentratie van $0,33 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ kan niet verder worden gemeten dan een partiële spanning van $0,4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Aangezien bij deze cobaltionenkoncentratie de geabsorbeerde volumestromen zuurstof zeer klein waren, konden voor lagere partiële spanningen van zuurstof dan $0,4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ geen reproduceerbare metingen meer worden uitgevoerd met onze opstelling.

Voorts is in de tabel vermeld het quotient van de maximaal geabsorbeerde of geabsorbeerde volumestroom stikstof en de geabsorbeerde volumestroom zuurstof beide per seconde in procenten. Eveneens wordt de maximale temperatuurstijging van het grensvlak vermeld. Deze waarden zijn berekend voor de meest extreme situatie ^{***)}. Tenslotte is uit de metingen de waarde van de reactiesnelheidsconstante berekend.

In figuur 8 zijn de kr -waarden uitgezet als functie van de cobaltionenkoncentraties. Rechte a geldt voor $T = 30^\circ\text{C}$ en is gemeten door Lubbinge en de Waal en Okeson. We zien dat onze meetpunten tot $\text{Co}^{2+} = 2 \cdot 10^{-3}$ goed bij deze rechte aansluiten. De meetpunten bij $\text{Co}^{2+} = 3,28 \cdot 10^{-3}$ en $\text{Co}^{2+} = 4,91 \cdot 10^{-3}$ zijn aan de lage kant. De Waal en Okeson (1) vonden ditzelfde verschijnsel bij hoge reactiesnelheden.

*) \bar{p}_v^{+} en $P_{O_2}^{+}$ zijn de gekorrigeerde waarden van \bar{p}_v en P_{O_2} (zie Appendices 4 en 5).

**) zie Appendix 8.

***) zie Appendix 7.

Zij weten dit aan de neerslag van de cobaltionen bij deze hoge reaktiesnelheden. Dit kon men konstateren aan het bruin worden van de oplossing tijdens de meting.

Dit laatste is ook inderdaad geconstateerd bij het meetpunt van $\text{Co}^{2+} = 4,91 \cdot 10^{-3}$ en in zeer lichte mate bij het meetpunt van $\text{Co}^{2+} = 3,28 \cdot 10^{-3}$. Om deze reden is dezelfde rechte aangehouden bij $T = 30^{\circ}\text{C}$ als Lubbinge, de Waal en Okeson vonden. De rechte b geldt voor $T = 40^{\circ}\text{C}$ en rechte c voor $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Tenslotte is in figuur 9 $\log kr$ uitgezet tegen $\frac{1}{T}$ voor een cobaltionenconcentratie van $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$. De kr -waarden zijn aan figuur 8 ontleend. Uit de helling van de rechte, die ontstaat, is met de vergelijking van Arrhenius de activeringsenergie te berekenen:

$$kr = kr_{\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (15)$$

Uit de helling volgt:

$$E = 536 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

Hieronder volgt de berekening voor de afhankelijkheid van kr met de temperatuur. We berekenen $\frac{1}{kr} \left(\frac{d kr}{dT}\right)$. Met behulp van (17) vinden we hiervoor: $\frac{E}{R} \frac{1}{T^2}$. Voor 30°C houdt dit in, dat kr per graad $^{\circ}\text{C}$ met 6,5% verandert, voor 40°C is dit 7% en voor 50°C ook 7%.

VI Konklusies en Aanbevelingen

1. De reactie van zuurstof met sulfiet, gekatalyseerd door cobalt-ionenconcentraties van $0,33 \cdot 10^{-3}$ tot $4,91 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ bij $T = 30^{\circ}\text{C}$ is tweede orde in zuurstof.
2. Bij andere temperaturen (40°C en 50°C) is deze reactie eveneens tweede orde in zuurstof.
3. De resultaten sluiten goed aan op de resultaten van Lubbinge en de Waal en Okeson.
4. Het verdient aanbeveling om de sulfiet oplossing te verzadigen met stikstof tijdens de metingen, zodat voor de desorptie van stikstof gecorrigeerd kan worden.

Literatuurlijst.

- (1) K.J.A. de Waal, J.C. Okeson,
Chemical Engineering Science,
(1966) 21 blz. 559.
- (2) P.W. Ouwehand,
Afstudeerverslag Fysische Technologie,
Delft, 1966.
- (3) R. Lubbinge,
Afstudeerverslag Fysische Technologie,
Delft, 1966.
- (4) W.J. Beek,
Stofoverdracht met en zonder chemische reactie,
College-diktaat, Fysische Technologie, B.O.,
Delft, 1961.
- (5) H. Kramers,
College-diktaat, Fysische transportverschijnselen,
Delft, 1961.

Voorts is nog geraadpleegd:

Handbook of Chemistry and Physics,
43th edition 1961-1962.

Symbolenlijst.

| | | |
|-------------|--|---|
| A | kontaktoppervlak vloeistof-gas | m^2 |
| C_{O_2} | concentratie v.d. zuurstof in de vloeistof | $kmol/m^3$ |
| $C_{O_2}^*$ | evenwichtskoncentratie van de zuurstof in de vloeistof aan het grensvlak | $kmol/m^3$ |
| C_p | soortelijke warmte | $J/kg^{\circ}K$ |
| DN_2 | diffusiecoëfficiënt van de stikstof in de vloeistof | m^2/s |
| DO_2 | diffusiecoëfficiënt van de zuurstof in de vloeistof | m^2/s |
| D_u | uitwendige diameter van de kolom | m |
| E | activeringsenergie | $J/kmol$ |
| Ha | getal van Hatta | |
| ΔH | reaktiewarmte | $J/kmol$ |
| He_{N_2} | Henry-coëfficiënt voor stikstof | $\frac{kmol/m^3_{gas}}{kmol/m^3_{vloeistof}}$ |
| He_{O_2} | Henry-coëfficiënt voor zuurstof | $\frac{kmol/m^3_{gas}}{kmol/m^3_{vloeistof}}$ |
| L | Lengte vloeistoffilm | m |
| P_{bar} | luchtdruk | N/m^2 |
| P_{H_2O} | waterdampspanning | N/m^2 |
| P_{1,N_2} | partiaalspanning van de stikstof in de lucht | N/m^2 |
| P_{O_2} | partiaalspanning van de zuurstof in het gasmengsel | N/m^2 |
| P_{O_2} | partiaalspanning van de zuurstof in het gasmengsel | N/m^2 |
| $P_{O_2}^+$ | gecorrigeerde partiaalspanning P_{O_2} | N/m^2 |
| R | gaskonstante | $8,31 \cdot 10^3 J/kmol^{\circ}K$ |
| Re_f | Reynoldsgetal voor de film | |
| T | temperatuur | $^{\circ}C, ^{\circ}K$ |
| ΔT | temperatuurstijging van het grensvlak | $^{\circ}C$ |
| V_{opp} | snelheid van het grensvlak | m/s |
| V_r | reaktorvolumen | m^3 |
| ΔV | volumeverandering tijdens de meting | m^3 |
| a | temperatuursvereffeningscoëfficiënt | m^2/s |
| d | dikte vloeistoffilm | m |

| | | |
|---------------------------|--|--|
| g | versnelling van de zwaartekracht | $9,81 \text{ m/s}^2$ |
| k_L | partiële stofoverdrachtscoëfficiënt voor het gas in de vloeistof | m/s |
| k_r | reactiesnelheidskonstante | $\text{m}^{3n-3}/\text{kmol}^{n-1}\cdot\text{s}$ |
| n | orde van de reactie | |
| t | tijd | s |
| x | afstand in de vloeistof tot het grensvlak | m |
| y_i | inlooptlengte van de film | m |
| δ_l | penetratiediepte voor de warmte | m |
| δ_c | penetratiediepte van het gas | m |
| η | viscositeit van de vloeistof | Ns/m^2 |
| ρ | de soortelijke massa | kg/m^3 |
| τ | gemiddelde verblijftijd van de film | s |
| $\Phi''_{\text{kmol}O_2}$ | geabsorbeerde kmolenstroom aan het grensvlak dichtheid zuurstof | $\text{kmol/m}^2\cdot\text{s}$ |
| Φ_{kmol,O_2} | geabsorbeerde kmolenstroom zuurstof | kmol/s |
| Φ'_{O_2} | zuurstofdebiet | m^3/s |
| Φ_d | geabsorbeerde volumestroom zuurstof tijdens het doorspoelen | m^3/s |
| Φ_v | gemeten geabsorbeerde volumestroom | m^3/s |
| Φ_v^+ | gecorrigeerde waarde van Φ_v | m^3/s |
| Φ'_{N_2} | stikstofdebiet | m^3/s |
| Φ_{N_2} | gedesorbeerde of geabsorbeerde volumestroom stikstof | m^3/s |
| $\Phi_{s.f}$ | sulfietdebiet | m^3/s |

Appendix 1 : Zeepvliesvorming in de gasburet.

Indien niet wordt gemeten, stroomt het gas via de buret naar buiten, waardoor deze aan de binnenzijde uitdroogt. Dit uitdrogen maakt het zeer moeilijk een zeepvlies te vormen. Om het uitdrogen te voorkomen is kraan D aangebracht. Wanneer niet wordt gemeten stroomt het gas bij D naar buiten.

Om een goed zeepvlies te vormen, moet de gassnelheid niet te hoog zijn. Dit zouden we kunnen bereiken door de ingaande debieten zuurstof en stikstof klein te kiezen, maar dit veroorzaakt lange wachttijden. Om dit laatste te voorkomen en toch goede zeepvliezen te krijgen is kraan A aangebracht. Vlak voor een meting wordt met deze kraan het gasdebiet verkleind.

Appendix 2 : Berekening van He.

He is berekend met de vergelijking van van Krevelen en Hoftijzer:

$$\log \left[\frac{\text{He sulfiet}}{\text{He water}} \right] = \left(\frac{i_+ + i_- + i_g}{2} \right) \sum c_i z_i^2 \quad (16)$$

waarin: $i_+ = 0,094$ (Na^+ -ionen)
 $i_- = 0,021$ (sulfaat-ionen)
 $i_g = 0,033$ bij $T = 15^\circ\text{C}$ voor zuurstof
 c_i = ionenconcentratie
 z_i = valentie van de ionen.

Er is aangenomen, dat geldt:

1. de sulfaationen hebben dezelfde waarde voor i_- als de sulfietionen
2. de temperatuursafhankelijkheid van i_g is lineair.

In onderstaande tabel zijn de berekende waarden vermeld.

Tabel II

| T in °C | Heo ₂ in $\frac{\text{kmol/m}^3 \text{ gas}}{\text{kmol/m}^3 \text{ vl.}}$ |
|------------|--|
| 30°C | 69 |
| 40°C | 74 |
| 50°C | 78 |

Appendix 3: Berekening van D

Uitgegaan werd van de door de Waal en Okeson bepaalde waarde van D bij $T = 30^\circ\text{C}$ voor de sulfietoplossing. Deze was $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Met de formule van Nernst-Einstein kunnen dan de waarden van D bij 40°C en 50°C worden bepaald, als de viscositeiten bij deze temperaturen bekend zijn:

$$\frac{D\eta}{T} = \text{konstant} \quad (17)$$

In onderstaande tabel zijn de berekende waarden voor zuurstof vermeld:

Tabel III

| T in °C | D_0 in m^2/s |
|------------|-----------------------------------|
| 30°C | $2,1 \cdot 10^{-9}$ |
| 40°C | $2,6 \cdot 10^{-9}$ |
| 50°C | $3,3 \cdot 10^{-9}$ |

Appendix 4 : Korrektie voor de geabsorbeerde zuurstof tijdens het doorspoelen.

Stellen we de geabsorbeerde volumestroom zuurstof per seconde tijdens het doorspoelen \dot{V}_d , dan geldt, indien de ideale gaswet geldig is:

$$\dot{V}_d = \dot{V}_{\text{kmol}O_2} \cdot \frac{RT}{P_{\text{bar}}} \quad (18)$$

Nemen we aan, dat zowel tijdens de meting als

tijdens het doorspoelen dezelfde kmolenstroom zuurstof wordt geabsorbeerd i.v.m. deze correctie, dan volgt uit (9) en (18):

$$\Phi_d = \Phi_v \frac{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{bar}}} \quad (19)$$

Indien de ingaande debieten van zuurstof en stikstof bekend zijn van het mengsel geldt nu met behulp van (19):

$$P_{\text{O}_2}^+ = \frac{\Phi_{\text{O}_2}' - \Phi_v \frac{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{bar}}}}{\Phi_{\text{O}_2}' + \Phi_{\text{N}_2}' - \Phi_v \frac{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{bar}}}} \cdot (P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (20)$$

De maximale afwijking, die door dit effect kon worden veroorzaakt, bedraagt 2%.

Appendix 5 : Korrektie voor de afname van P_{O_2} tijdens de meting.

In onderstaande formules geldt:

$$a = (P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}})/RT$$

$$b = A(2krD_{\text{O}_2}/n+1)^{1/2}$$

$$P_{\text{O}_2} = F$$

$$c = P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \frac{n+1}{2} \quad \frac{1-n}{2}$$

$$f = A \cdot (2krD_{\text{O}_2}/n+1)^{1/2} \cdot He_{\text{O}_2} \quad \frac{n+1}{2} \quad (RT) \quad \frac{1-n}{2}$$

$$g = (P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot A^{-1} (2krD_{\text{O}_2}/n+1)^{-1/2} \cdot He_{\text{O}_2} \quad \frac{n+1}{2} \quad (RT) \quad \frac{1-n}{2}$$

V = volumen van het gas, dat kan reageren met de sulfietoplossing.

De massabalans voor de zuurstof in de reaktor luidt:

$$a \frac{dV}{dt} = \frac{P}{He_{\text{O}_2}RT} \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{V}{He_{\text{O}_2}RT} \cdot \frac{dP}{dt} = - b \left(\frac{P}{He_{\text{O}_2}RT} \right)^{\frac{n+1}{2}}$$

$$\rightarrow c \frac{dV}{dt} = P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} = -f p^{\frac{n+1}{2}} \quad (21)$$

P wordt nu uit de laatste vergelijking geëlimineerd.

$$\rightarrow p^{\frac{n+1}{2}} = -\frac{c}{f} \frac{dV}{dt} \quad \rightarrow \quad P = (-g \frac{dV}{dt})^{\frac{2}{n+1}} \quad (22)$$

$$\text{We stellen: } \frac{dV}{dt} = \frac{dV'}{dt} \quad (23)$$

Uit (21), (22) en (23) volgt:

$$g^{\frac{2}{n+1}} \left(\frac{dV'}{dt}\right)^{\frac{2+n}{n+1}} - V' \cdot \frac{2g}{n+1} \left(g \frac{dV'}{dt}\right)^{\frac{1-n}{n+1}} \frac{d^2V'}{dt^2} = c \frac{dV'}{dt} \quad (24)$$

$$\text{We stellen: } y = \frac{dV'}{dt} \quad (25)$$

$$\text{Aangezien geldt: } \frac{d^2V'}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dV} \left(\frac{dV'}{dt}\right)^2 \quad (26)$$

volgt uit (27), (28) en (29):

$$g^{\frac{2}{n+1}} y^{\frac{2}{n+1}} - V' \frac{2g}{n+1} \cdot g^{\frac{1-n}{1+n}} y^{\frac{1-n}{1+n}} \frac{dy}{dV'} = c$$

$$\frac{dV'}{V'} = \frac{2g}{n+1} g^{\frac{1-n}{1+n}} \cdot \frac{y^{\frac{1-n}{1+n}} dy}{g^{\frac{2}{n+1}} y^{\frac{2}{n+1}} - c}$$

$$\ln V' = \ln \left(g^{\frac{2}{n+1}} y^{\frac{2}{n+1}} - c \right) + \ln (\text{Konstante}_1)$$

$$V' = \text{konst.}_1 \left(g^{\frac{2}{n+1}} y^{\frac{2}{n+1}} - c \right) \quad (27)$$

Bepaling van de Konstante₁:

Op $t = 0$ is $V = V_r$ en $P = P_0$.

Uit deze voorwaarden op $t = 0$ en (25) en (27) volgt:

$$\text{Konstante}_1 = \frac{V_r}{P_{O_2^+} - c} \quad (28)$$

Uit (25), (27) en (28) volgt na enig rekenen:

$$\frac{dV'}{dt} = \left(\frac{V'}{V_r} \cdot (P_{O_2^+} - c) + c \right)^{\frac{n+1}{2}} \cdot g^{-1} \quad (29)$$

Integratie van (29) levert

$$\left(\frac{V'}{V_r} (P_{O_2^+} - c) + c \right)^{\frac{1-n}{2}} \cdot \frac{2g \cdot V_r}{1-n} = t + \text{Konst}_2 \quad (30)$$

Bepaling van Konstante₂ :

Op $t = 0$ is $V' = V_r$. Hieruit volgt met behulp van (30):

$$\begin{aligned} \left(V_r + \frac{cV_r}{P_{O_2^+} - c} \right)^{\frac{1-n}{2}} - \left(V' + \frac{cV_r}{P_{O_2^+} - c} \right)^{\frac{1-n}{2}} &= \\ &= \frac{n-1}{2} \left(\frac{V_r}{P_{O_2^+} - c} \right)^{\frac{n+1}{2}} \cdot g^{-1} \cdot t \end{aligned} \quad (31)$$

Met behulp van $V' = V_r \left(1 + \frac{\Delta V}{V_r} \right)$ vinden we voor (31):

$$\begin{aligned} \left(\frac{P_{O_2^+} - c}{P_{O_2^+}} \right)^{\frac{n-1}{2}} - \left(\frac{P_{O_2^+}}{P_{O_2^+} - c} + \frac{\Delta V'}{V_r} \right)^{\frac{1-n}{2}} &= \\ &= \left(P_{O_2^+} - c \right)^{\frac{n+1}{2}} \cdot \frac{n-1}{2} \left(\frac{V_r}{P_{O_2^+} - c} \right)^{-\frac{n+1}{2}} g^{-1} \cdot t \end{aligned} \quad (32)$$

Taylor-ontwikkeling van (32) levert met $\Delta V' = -\Delta V$:

$$-\frac{\Delta V}{t} \left(1 - \frac{n+1}{4} \left(\frac{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2^{*+}}} - 1 \right) \frac{\Delta V}{V_r} \right) = (P_{\text{O}_2^{*+}})^{\frac{n+1}{2}} \cdot g^{-1} \quad (33)$$

Uit (33) volgt tenslotte:

$$\frac{\Delta V}{t} = \Phi_v = \frac{-A \sqrt{\frac{2kr D_{\text{O}_2}}{n+1}}}{(RT)^2 \cdot \text{Heo}_2^{\frac{n-1}{2}} \cdot \frac{n+1}{2} (P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}})} \times \frac{(P_{\text{O}_2^{*+}})^{\frac{n+1}{2}}}{1 - \frac{n+1}{4} \left(\frac{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2^{*+}}} - 1 \right) \frac{\Delta V}{V_r}} \quad (34)$$

Hieruit volgt de gekorrigeerde Φ_v^{*+} :

$$\Phi_v^{*+} = \left(1 + \frac{n+1}{4} \left(\frac{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2^{*+}}} - 1 \right) \frac{\Delta V}{V_r} \right) \Phi_v \quad (35)$$

Bij de berekeningen is in de korrektiefactor van (35) $n=2$ gesteld.

Appendix 6 : De desorptie of absorptie van stikstof.

In deze Appendix zal de formule worden afgeleid voor de desorptie of absorptie van de stikstof voor de film.

In onderstaande formules geldt:

$$a = A \cdot \text{He}_{\text{N}_2}^{-1} (RT)^{-1} \cdot (4 D_{\text{N}_2} / \pi \tau)^{1/2}, \quad \tau = \text{gemiddelde verblijftijd van de film aan het grensvlak}$$

$$b = (P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) / RT$$

$$P_{\text{N}_2} = \text{de partiële spanning van de stikstof in het gasmengsel in } N/m^2$$

$$c = A^{-1} \cdot \text{He}_{\text{N}_2} (4 D_{\text{N}_2} / \pi \tau)^{-1/2} \cdot (P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$h = RT \cdot a - P_{1, \text{N}_2} \cdot \frac{a}{5}$$

P_{1, N_2} is de partiële spanning van de stikstof in de lucht.

Voor onderstaande afleiding is aangenomen, dat de sulfietoplossing volledig verzadigd was met stikstof.

Uit de massabalans voor de stikstof volgt:

$$b \frac{dV}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dP_{N_2}}{dt} + \frac{P_{N_2}}{RT} \frac{dV}{dt} = a(P_{1,N_2} - P_{N_2}) \quad (36)$$

Uit (36) volgt:

$$P_{N_2} = - \frac{b}{a} \frac{dV}{dt} + P_{1,N_2} \quad (37)$$

We elimineren P_{N_2} uit (36) en (37) en na enig rekenen vinden we dan:

$$V \frac{d^2V}{dt^2} + h \frac{dV}{dt} + \left(\frac{dV}{dt}\right)^2 = 0 \quad (38)$$

Met behulp van (25) en (26) volgt uit (38) (zie Appendix 5) :

$$V \frac{dy}{dV} + h + y = 0 \quad (39)$$

Integratie van (39) levert:

$$h + y = \frac{\text{Konst}_1}{V} \quad (40)$$

Bepaling van konst_1 :

Op $t = 0$ is $P_{N_2} = P_{0,N_2}$ en $V = V_r$.

Met deze voorwaarden en (35) en (40) vinden we:

$$\text{Konst}_1 = V_r \left(h + \frac{P_{1,N_2} - P_{0,N_2}}{c} \right) \quad (41)$$

Uit (41) en (42) vinden we na enig rekenen en integreren:

$$\begin{aligned} \frac{V}{h} + \frac{V_r}{h^2} \left(h + \frac{P_{1,N_2} - P_{0,N_2}}{c} \right) \ln \left(h(V_r - V) + \frac{P_{1,N_2} - P_{0,N_2}}{c} \right) &= \\ = -t + \text{Konst}_2 \end{aligned}$$

Bepaling van Konstante c_2 :

Op $t = 0$ is $V = V_r$. Met deze voorwaarden en (42) volgt dan:

$$\text{Konstante } c_2 = \frac{V_r}{h} + \frac{V_r}{h^2} \left(h + \frac{P_{1,N_2} - P_{0,N_2}}{c} \right) \cdot \ln \left(\frac{P_{0,N_2} - P_{1,N_2}}{c} \right) \quad (43)$$

Voeren we in $\Delta V = V - V_r$, waarbij ΔV de volumetoename is in m^3 t.g.v. de desorptie. Ontwikkelen we nu de natuurlijke logaritme in een reeks, waarbij we moeten bedenken, dat $\frac{\Delta V}{V_r} \ll 1$, dan volgt uit (43):

$$\frac{\Delta V}{t} = \frac{P_{1,N_2} - P_{0,N_2}}{c} \quad (44)$$

Na invulling van de konstante c wordt dit:

$$\left(\frac{\Delta V}{t} \right)_{\text{des.}} = \frac{P_{1,N_2} - P_{0,N_2}}{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{A}{He_{N_2}} \cdot \sqrt{\frac{4D_{N_2}}{\pi \tau}} \quad (45)$$

In geval van absorptie van stikstof wordt (45), indien de concentratie van de stikstof in de vloeistoffilm nul wordt verondersteld:

$$\left(\frac{\Delta V}{t} \right)_{\text{abs.}} = - \frac{P_{0,N_2}}{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{A}{He_{N_2}} \cdot \sqrt{\frac{4D_{N_2}}{\pi \tau}} \quad (46)$$

De fout ten gevolge van de desorptie of absorptie van stikstof bedraagt maximaal 7%, meestal echter 4%.

Appendix 7 : De temperatuurstijging van het grensvlak als gevolg van de reactie.

Tijdens de metingen zal de temperatuur van de vloeistof aan het grensvlak door de reactie hoger worden. Voor deze stijging ΔT van het grensvlak geldt (4):

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{\rho C_p} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{kr D_{O_2}}{\pi a}} \left(\frac{Po_2^+}{RT Heo_2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \tau^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

waarin: ΔH = de reactie warmte (= $555 \cdot 10^6$ J/kmol)

C_p = de soortelijke warmte van de oplossing
(= 4190 J/kg $^{\circ}$ K)

a = de temperatuursvereffeningscoëfficiënt
(= $1,44 \cdot 10^{-7}$ m 2 /s bij 30° C)

τ = de verblijftijd van de film aan het grensvlak in s.

Bij deze formule is aangenomen dat de reactie tweede orde is in zuurstof. Voorts is verondersteld dat de penetratiediepte δ_c van het gas veel kleiner is dan die van de warmte δ_L ; dit houdt in dat moet gelden:

$$\frac{\delta_L}{\delta_c} = \frac{\sqrt{a\tau}}{\sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{RT Heo_2}{Po_2} \frac{D_{O_2}}{kr}}} \gg 1 \quad (48)$$

Voor de meest ongunstige situatie bij onze experimenten wordt (48)

$\frac{\delta_T}{\delta_c} = 10^3$, zodat de veronderstelling juist is.

Bij de berekening van ΔT is verondersteld, dat er geen warmtewisseling plaats heeft met de sulfiet, die aan de binnenzijde van de natte wandkolom naar boven stroomt. Dit is niet juist. Immers voor δ_c geldt $\delta_c \approx 2 \cdot 10^{-6}$ m, terwijl $\delta_T/\delta_c \approx 10^3$ is, zodat $\delta_T \approx 2 \cdot 10^{-3}$ m is; aangezien de dikte van de film $d \approx 2 \cdot 10^{-4}$ m is, zal er derhalve wel warmtewisseling plaats hebben.

De temperatuurstijging van het grensvlak is dus maximaal ΔT . Door deze maximale temperatuurstijging ΔT kan ten hoogste een fout van 3,5% worden veroorzaakt voor de meest extreme situatie bij onze experimenten; meestal bedroeg deze fout 2%.

Appendix 8: Waarnemingen.

Verklaring van de symbolen.

- Φ'_{O_2} = zuurstofdebiet
 Φ_{N_2} = stikstofdebiet
 P_{O_2} = de gecorrigeerde partiaalspanning van de zuurstof.
 Φ_{V_+} = de gecorrigeerde waarde van de gemeten geabsorbeerde volumestroom zuurstof per seconde.
 $\Phi_{des N_2}$ = de gedesorbeerde volumestroom stikstof per seconde.
 ΔT = de stijging van de temperatuur van het grensvlak
 Co^{2+} = de cobaltionenconcentratie
 T = temperatuur
 bar = barometer
 L = lengte van de film

Voor de stofkonstanten bij de verschillende temperaturen gold:

Tabel IV

| stofkonstanten | 30°C | 40°C | 50°C |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| ρ | 1,085 $\cdot 10^3$ | 1,085 $\cdot 10^3$ | 1,085 $\cdot 10^3$ |
| η | 1,1395 $\cdot 10^{-3}$ | 0,9505 $\cdot 10^{-3}$ | 0,7813 $\cdot 10^{-3}$ |
| D_{O_2} | 2,1 $\cdot 10^{-9}$ | 2,6 $\cdot 10^{-9}$ | 3,3 $\cdot 10^{-9}$ |
| D_{N_2} | 2,1 $\cdot 10^{-9}$ | 2,6 $\cdot 10^{-9}$ | 3,3 $\cdot 10^{-9}$ |
| He $_{O_2}$ | 69 | 74 | 78 |
| He $_{N_2}$ | 40 | 43 | 45 |
| ΔH | 555 $\cdot 10^6$ | 555 $\cdot 10^6$ | 555 $\cdot 10^6$ |
| C_p | 4190 | 4190 | 4190 |
| P_{H_2O} | 0,042 $\cdot 10^5$ | 0,074 $\cdot 10^5$ | 0,119 $\cdot 10^5$ |
| a | 1,44 $\cdot 10^{-7}$ | 1,46 $\cdot 10^{-7}$ | 1,47 $\cdot 10^{-7}$ |

| \bar{a}'_{CO_2} in $\frac{m^3}{s}$ | \bar{a}'_{N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | $P_{O_2}^+$ in $\frac{N}{m^2}$ | \bar{a}_v^+ in $\frac{m^3}{s}$ | \bar{a}_{des, N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | ΔT in $^{\circ}C$ | $P_{O_2}^+$ in $\frac{N}{m^2}$ | \bar{a}_v^+ in $\frac{m^3}{s}$ | \bar{a}_{des, N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | ΔT in $^{\circ}$ |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------|
| $14,7 \cdot 10^{-6}$ | 0 | $9,78 \cdot 10^4$ | $0,260 \cdot 10^{-6}$ | $0,96 \cdot 10^{-8}$ | 0,3 | $9,74 \cdot 10^4$ | $0,499 \cdot 10^{-6}$ | $0,98 \cdot 10^{-8}$ | 0,7 |
| 14,7 " | $1,00 \cdot 10^{-6}$ | 9,14 " | 0,186 " | 0,90 " | 0,3 | 9,10 " | 0,445 " | 0,90 " | 0,6 |
| 14,7 " | 3,14 " | 8,04 " | 0,147 " | 0,77 " | 0,2 | 7,99 " | 0,368 " | 0,76 " | 0,5 |
| 14,7 " | 5,67 " | 7,04 " | 0,121 " | 0,65 " | 0,2 | 6,99 " | 0,304 " | 0,64 " | 0,5 |
| 14,7 " | 9,10 " | 6,03 " | 0,097 " | 0,52 " | 0,2 | 5,99 " | 0,242 " | 0,51 " | 0,4 |
| 14,7 " | 13,8 " | 5,03 " | 0,072 " | 0,55 " | 0,2 | 4,99 " | 0,182 " | 0,39 " | 0,3 |
| 8,9 " | 10,25 " | 4,53 " | 0,061 " | 0,32 " | 0,1 | 4,48 " | 0,159 " | 0,32 " | 0,2 |
| 8,9 " | 12,70 " | 4,02 " | 0,048 " | 0,27 " | 0,1 | 3,96 " | 0,128 " | 0,27 " | 0,2 |
| 5,0 " | 8,88 " | | | | | 3,47 " | 0,108 " | 0,21 " | 0,2 |
| 5,0 " | 11,20 " | | | | | 2,99 " | 0,079 " | 0,15 " | 0,2 |
| 5,0 " | 14,40 " | | | | | 2,49 " | 0,068 " | 0,09 " | 0,1 |
| 3,5 " | 13,46 " | | | | | 1,99 " | 0,049 " | 0,03 " | 0,1 |

$Co^{2+} = 0,33 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$
 $T = 30,2 \text{ }^{\circ}C$
 $bar = 764,4 \text{ mm kwik}$
 $L = 10,6 \text{ cm}$

$Co^{2+} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$
 $T = 30,2 \text{ }^{\circ}C$
 $bar = 761,4 \text{ mm kwik}$
 $L = 10,6 \text{ cm}$

| ϕ'_{O_2} in $\frac{m^3}{s}$ | ϕ'_{N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | Po_2^+ in $\frac{N}{m^2}$ | ϕ_v^+ in $\frac{m^3}{s}$ | ϕ_{des, N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | T in $^{\circ}C$ | Po_2^+ in $\frac{N}{m^2}$ | ϕ_v^+ in $\frac{m^3}{s}$ | ϕ_{des, N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | T in $^{\circ}C$ |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------|
| 14,7 10^{-6} | 0 | 9,75 10^4 | 0,610 10^{-6} | 0,98 10^{-8} | 0,8 | 9,73 10^4 | 0,756 10^{-6} | 0,98 10^{-8} | 1,0 |
| 14,7 " | 1,00 10^{-6} | 9,11 " | 0,549 " | 0,90 " | 0,8 | 9,08 " | 0,682 " | 0,90 " | 0,9 |
| 14,7 " | 3,14 " | 8,00 " | 0,416 " | 0,76 " | 0,6 | 7,97 " | 0,554 " | 0,76 " | 0,8 |
| 14,7 " | 5,67 " | 6,99 " | 0,356 " | 0,64 " | 0,5 | 6,96 " | 0,453 " | 0,64 " | 0,6 |
| 14,7 " | 9,10 " | 5,98 " | 0,292 " | 0,51 " | 0,4 | 5,95 " | 0,385 " | 0,52 " | 0,5 |
| 14,7 " | 13,8 " | 5,00 " | 0,209 " | 0,39 " | 0,3 | 4,97 " | 0,281 " | 0,39 " | 0,4 |
| 8,9 " | 10,25 " | 4,49 " | 0,171 " | 0,33 " | 0,3 | 4,46 " | 0,238 " | 0,32 " | 0,3 |
| 8,9 " | 12,70 " | 3,98 " | 0,149 " | 0,27 " | 0,2 | 3,96 " | 0,193 " | 0,45 " | 0,3 |
| 5,0 " | 8,88 " | 3,46 " | 0,131 " | 0,21 " | 0,2 | 3,43 " | 0,170 " | 0,20 " | 0,2 |
| 5,0 " | 11,2 " | 2,97 " | 0,101 " | 0,15 " | 0,2 | 2,95 " | 0,128 " | 0,14 " | 0,2 |
| 5,0 " | 14,4 " | 2,48 " | 0,084 " | 0,09 " | 0,2 | 2,47 " | 0,105 " | 0,08 " | 0,2 |
| 3,5 " | 13,46 " | 1,99 " | 0,055 " | 0,03 " | 0,1 | 1,97 " | 0,076 " | 0,02 " | 0,1 |

$C_{O_2}^{2+} = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$
 T = 30,2 $^{\circ}C$
 bar = 762,3 mm kwik
 L = 10,6 cm

$C_{O_2}^{2+} = 4,91 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$
 T = 30,2 $^{\circ}C$
 bar = 760,8 mm kwik
 L = 10,6 cm

| ϕ'_{O_2} in $\frac{m^3}{s}$ | ϕ'_{N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | $P_{O_2}^+$ in $\frac{N}{m^2}$ | ϕ_v^+ in $\frac{m^3}{s}$ | $\bar{\phi}_{des,N_2}$ in $\frac{m^3}{s}$ | ΔT in $^{\circ}C$ | $P_{O_2}^+$ in $\frac{N}{m^2}$ | ϕ_v^+ in $\frac{m^3}{s}$ | $\bar{\phi}_{des,N_2}$ in $\frac{m^3}{s}$ | ΔT in $^{\circ}C$ |
|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|---------------------------|
| 14,7 $\cdot 10^{-6}$ | 0 | 9,41 $\cdot 10^4$ | 0,324 $\cdot 10^{-6}$ | 1,08 $\cdot 10^{-8}$ | 0,4 | 9,49 $\cdot 10^4$ | 0,429 $\cdot 10^{-6}$ | 1,08 $\cdot 10^{-8}$ | 0,5 |
| 14,7 " | 1,00 $\cdot 10^{-6}$ | 8,80 " | 0,286 " | 1,00 " | 0,3 | 8,87 " | 0,390 " | 1,00 " | 0,5 |
| 14,7 " | 3,14 " | 7,73 " | 0,237 " | 0,81 " | 0,3 | 7,79 " | 0,326 " | 0,86 " | 0,4 |
| 14,7 " | 5,64 " | 6,77 " | 0,197 " | 0,72 " | 0,2 | 6,81 " | 0,281 " | 0,73 " | 0,3 |
| 14,7 " | 9,10 " | 5,79 " | 0,155 " | 0,59 " | 0,2 | 5,83 " | 0,226 " | 0,59 " | 0,3 |
| 14,7 " | 13,8 " | 4,84 " | 0,123 " | 0,46 " | 0,2 | 4,87 " | 0,160 " | 0,46 " | 0,2 |
| 8,9 " | 12,7 " | 3,86 " | 0,086 " | 0,33 " | 0,1 | 3,88 " | 0,116 " | 0,33 " | 0,2 |
| 5,0 " | 11,2 " | 2,88 " | 0,057 " | 0,19 " | 0,1 | 2,90 " | 0,075 " | 0,19 " | 0,1 |

| | |
|--|--|
| $Co^{2+} = 2,98 \cdot 10^{-4}$ kmol/m ³ | $Co^{2+} = 5,95 \cdot 10^{-4}$ kmol/m ³ |
| T = 40,2 $^{\circ}C$ | T = 40,2 $^{\circ}C$ |
| bar = 752,7 mm kwik | bar = 756,4 mm kwik |
| L = 11,75 cm | L = 11,67 cm |

| $\dot{\phi}_{CO_2}$ in $\frac{m^3}{s}$ | $\dot{\phi}_{N_2}$ in $\frac{m^3}{s}$ | $P_{O_2}^+$ in $\frac{N}{m^2}$ | $\dot{\phi}_V^+$ in $\frac{m^3}{s}$ | $\dot{\phi}_{des, N_2}$ in $\frac{m^3}{s}$ | ΔT in $^{\circ}C$ | $P_{O_2}^+$ in $\frac{N}{m^2}$ | $\dot{\phi}_V^+$ in $\frac{m^3}{s}$ | $\dot{\phi}_{des, N_2}$ in $\frac{m^3}{s}$ | ΔT in $^{\circ}C$ |
|--|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------|
| 14,7 · 10 ⁻⁶ | 0 | 9,41 · 10 ⁴ | 0,533 · 10 ⁻⁶ | 1,07 · 10 ⁻⁸ | 0,6 | 8,84 · 10 ⁴ | 0,360 · 10 ⁻⁶ | 1,45 · 10 ⁻⁸ | 0,4 |
| 14,7 " | 1,00 · 10 ⁻⁶ | 8,60 " | 0,462 " | 0,99 " | 0,6 | 8,27 " | 0,316 " | 1,35 " | 0,3 |
| 14,7 " | 3,14 " | 7,72 " | 0,379 " | 0,84 " | 0,5 | 7,27 " | 0,248 " | 1,16 " | 0,3 |
| 14,7 " | 5,67 " | 6,75 " | 0,321 " | 0,71 " | 0,4 | 6,36 " | 0,203 " | 1,00 " | 0,2 |
| 14,7 " | 9,10 " | 5,78 " | 0,256 " | 0,58 " | 0,3 | 5,44 " | 0,167 " | 0,84 " | 0,2 |
| 14,7 " | 13,8 " | 4,62 " | 0,196 " | 0,45 " | 0,2 | 4,55 " | 0,112 " | 0,66 " | 0,2 |
| 8,9 " | 12,7 " | 3,84 " | 0,148 " | 0,32 " | 0,2 | 3,62 " | 0,088 " | 0,49 " | 0,2 |
| 5,0 " | 11,2 " | 2,87 " | 0,081 " | 0,18 " | 0,1 | 2,71 " | 0,059 " | 0,32 " | 0,1 |
| 3,5 " | 13,46 " | 1,92 " | 0,053 " | 0,06 " | 0,1 | | | | |

$Co^{2+} = 8,92 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$
 $T = 40,2 \text{ }^{\circ}C$
 $bar = 760,9 \text{ mm kwik}$
 $L = 11,48 \text{ cm}$

$Co^{2+} = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$
 $T = 49,6 \text{ }^{\circ}C$
 $bar = 752,7 \text{ cm}$
 $L = 12,27 \text{ cm}$

| \dot{Q}_{CO_2} in $\frac{m^3}{s}$ | \dot{Q}_{N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | P_{O_2} in $\frac{N}{m^2}$ | \dot{Q}_V in $\frac{m^3}{s}$ | \dot{Q}_{des, N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | ΔT in $^{\circ}C$ | P_{O_2} in $\frac{N}{m^2}$ | \dot{Q}_V in $\frac{m^3}{s}$ | \dot{Q}_{des, N_2} in $\frac{m^3}{s}$ | ΔT in $^{\circ}C$ |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|---------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|---------------------------|
| $14,7 \cdot 10^{-6}$ | 0 | $8,98 \cdot 10^4$ | $0,527 \cdot 10^{-6}$ | $1,50 \cdot 10^{-8}$ | 0,6 | $8,20 \cdot 10^4$ | $0,564 \cdot 10^{-8}$ | $1,42 \cdot 10^{-8}$ | 0,7 |
| 14,7 " | $1,00 \cdot 10^{-6}$ | 8,39 " | 0,486 " | 1,38 " | 0,5 | 8,34 " | 0,483 " | 1,31 " | 0,6 |
| 14,7 " | 3,14 " | 7,37 " | 0,369 " | 1,19 " | 0,4 | 7,31 " | 0,414 " | 1,14 " | 0,5 |
| 14,7 " | 5,67 " | 6,44 " | 0,318 " | 1,02 " | 0,4 | 6,40 " | 0,327 " | 0,97 " | 0,4 |
| 14,7 " | 9,10 " | 5,51 " | 0,242 " | 0,85 " | 0,3 | 5,48 " | 0,264 " | 0,81 " | 0,3 |
| 14,7 " | 13,8 " | 4,61 " | 0,185 " | 0,67 " | 0,2 | 4,58 " | 0,190 " | 0,64 " | 0,3 |
| 8,9 " | 12,7 " | 3,67 " | 0,124 " | 0,50 " | 0,2 | 3,65 " | 0,136 " | 0,47 " | 0,2 |
| 5,0 " | 11,2 " | 2,74 " | 0,090 " | 0,32 " | 0,1 | 2,72 " | 0,094 " | 0,31 " | 0,1 |
| 3,5 " | 13,46 " | | | | | 1,82 " | 0,056 " | 0,14 " | 0,1 |

$Co^{2+} = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$
 $T = 50,0 \text{ }^{\circ}C$
 $bar = 762,8 \text{ mm kwik}$
 $L = 13,14 \text{ cm}$

$Co^{2+} = 5,95 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$
 $T = 50,2 \text{ }^{\circ}C$
 $bar = 758,5 \text{ mm kwik}$
 $L = 11,76 \text{ cm}$

Appendix 9. Algolprogramma.

Verklaring van de symbolen van het programma:

| | |
|-------|--|
| g | getalbandnummer |
| n | totaal aantal waarnemingen |
| m | aantal waarnemingen gedaan bij één partiële spanning van de zuurstof |
| bmm | barometerstand in m.m. kwik |
| l | lengte van de vloeistoffilm in m |
| sf | sulfietdebiet in m^3/s |
| vr | volume van het reaktorvat en aanvoerleidingen in m^3 |
| pH | pH-waarde |
| so | sulfietconcentratie in % |
| Co | cobaltconcentratie in kmol/m^3 |
| fv | volume-afname tijdens de meting in m^3 |
| tijd | aantal sekunden nodig voor fv. |
| fo | zuurstofdebiet in m^3/s |
| fn | stikstofdebiet in m^3/s |
| deso | gedesorbeerde volumestroom per seconde van stikstof in m^3/s |
| dt | temperatuurstijging van het grensvlak in $^{\circ}\text{C}$ |
| d | dikte van de film in m |
| visk | viskositeit in Ns/m^2 |
| ro | soortelijke massa in kg/m^3 |
| rad | straal van de natte wandkolom |
| vpp | volume v.d. film in m^3 |
| z | spanning van de waterdamp in N/m^2 |
| hen | He-koëfficiënt van stikstof |
| heo | " " van zuurstof |
| do | diffusiekoëfficiënt van zuurstof |
| tau | verblijftijd van de film aan het grensvlak |
| opp | oppervlak film in m |
| k | reaktiesnelheidskonstante |
| r | gaskonstante in $\text{J}/\text{kmol } ^{\circ}\text{K}$ |
| t | temperatuur in $^{\circ}\text{K}$ |
| rw | reaktiewarmte in J/kmol |
| cp | soortelijke warmte in $\text{J}/\text{kg } ^{\circ}\text{K}$ |
| t.v.c | temperatuursvereffeningskoëfficiënt in m^2/s |

```

'begin'   'integer' g,n,m; 'real' bmm,l,sf,vr,ph,s0,c0;
          'procedure' nul; 'code';
          read(g,n,m,bmm,l,sf,vr,ph,s0,c0);
'begin'   'array' fv,tyd,y,f0,fn,w,x,y,des0,wl [1:n];
          'integer' i,j,q,q0,j0; 'array' sigma,p [0:1];
          'real' dt,d,visk,r0,rad,vpp,b,z,hen,d0,ww,ss,tau,orde,opp,
k,r,t,he0,som,tot,rw,st,stww,cp,tvc,tt,sst,dh,u,sa,kk,kkk;
          read(t,visk,r0,z,hen,d0,he0,rw,cp,tvc);
          read(f0,fn,fv); read(tyd); r:=8310; rad:=(0.01685)/2;
          d:=((3/2*3.14159))*(visk/(r0*9.81))*(sf/rad)
          'power' (1/3); opp:=2*3.14159*(rad+d)*l;

          vpp:=3.14159*((rad+d) 'power' 2)-rad 'power' 2)*l;
          tau:=2/3*vpp/sf; b:=101400*(bmm/760); print(9); nclr(3);
          write('partiaalsp zuurstof      geabs zuurstof per s
gedes stikstof per s'); nclr(1);
          'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin'   u=(fv[i]/tyd[1]);
          v[1]:=((f0[i]-u*(b-z)/b)/(f0[i]+fn[i]-u*(b-z)/b))*
(b-z); w[i]:=u*(1+0.75*((b-z)/v[i]-1)*fv[i]/vr);
          x[i]:=ln(v[i]); y[i]:=ln(w[i]);
          des0[i]:=((v[i]+z-0.22*b)/(b-z))*(opp/hen)*(sqrt(4*d0/(
3.14159*tau)));
          print(v[i], '      ',w[i], '      ', des0[i]);
'end'
          nclr(5); nul(x,y,n,1,sigma,p);
          orde:=2*p[1]-1; kk:=0;

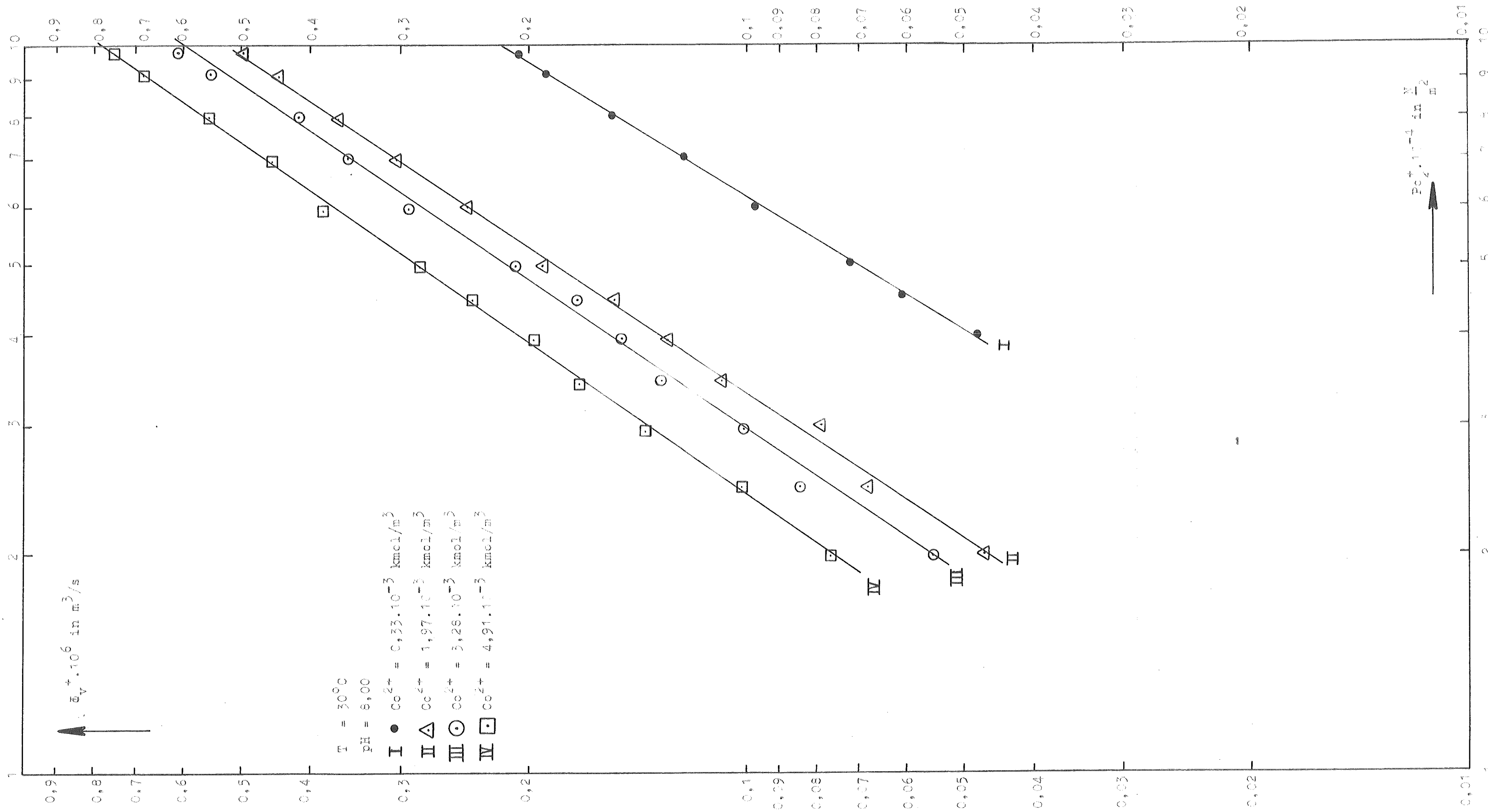
          'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
          kk:=kk+w[i]*w[i]/(v[i]*v[i]*v[i]);
          kkk:=kk/n;
          k:=1.5*r*t*he0*he0*he0*(b-z)*(b-z)/
(opp*opp*d0)*kkk;
          write('partiaalsp zuurst p s      gem geabs zuurst p s
gem gedes stikstof      temperatuurstijging      fout gem geabs z p s');
          nclr(1);
          'for' i:=1 'step' m 'until' n 'do'
'begin'   som:=0; tot:=0; sa:=0;
          'for' j:=a 'step' 1 'until' m 'do'
'begin'   j0:=j+i-1; som:=som+des0[j0];
          tot:=tot+w[j0];
'end'
          ss:=som/m; ww:=tot/m;
          'for' q:=1 'step' 1 'until' m 'do'
'begin'   q0:=q+1-1; sa:=(w[q0]-ww) 'power' z+sa;
'end'
          stww:=sqrt(sa/(m*(m-1)));
          dt:=((v[i]/(r*t*he0)) 'power' 1.50)*2*rw/2/(r0*cp)*
(sqrt(2*k*d0*tau/(tvc*3.14159)));
          print(v[i], '      ',w[i], '      ',
ss, '      ',dt, '      ',stww);
'end'
          nclr(5);
          print(0.4343*p[0], '      ',p[1]); nclr(5); tt:=0;
          'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin'   wl[i]:=exp(p[0])*(v[i] 'power' p 1);
          st:=((wl[i]-w[i]) 'power' 2); tt:=tt+st;

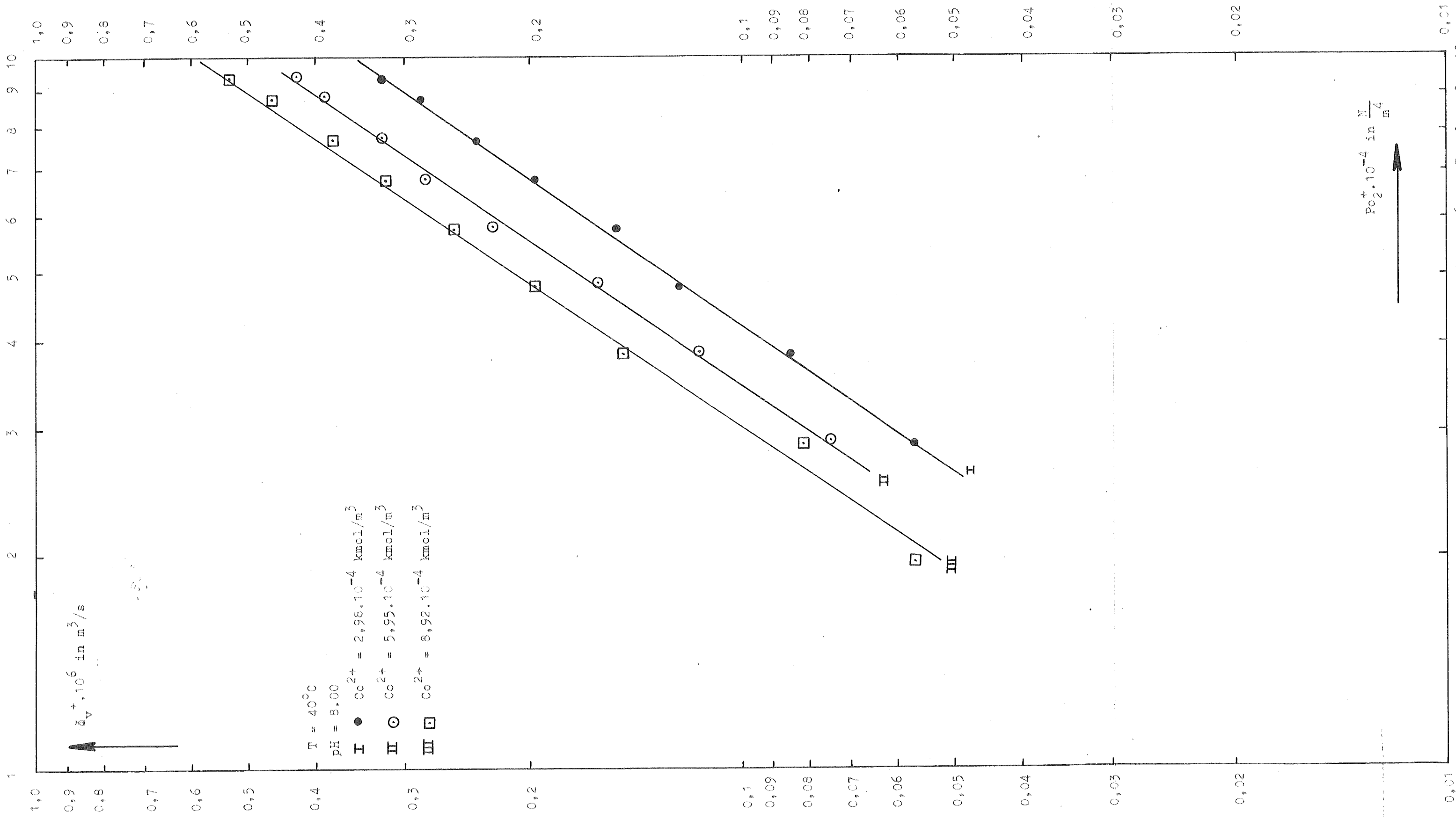
```

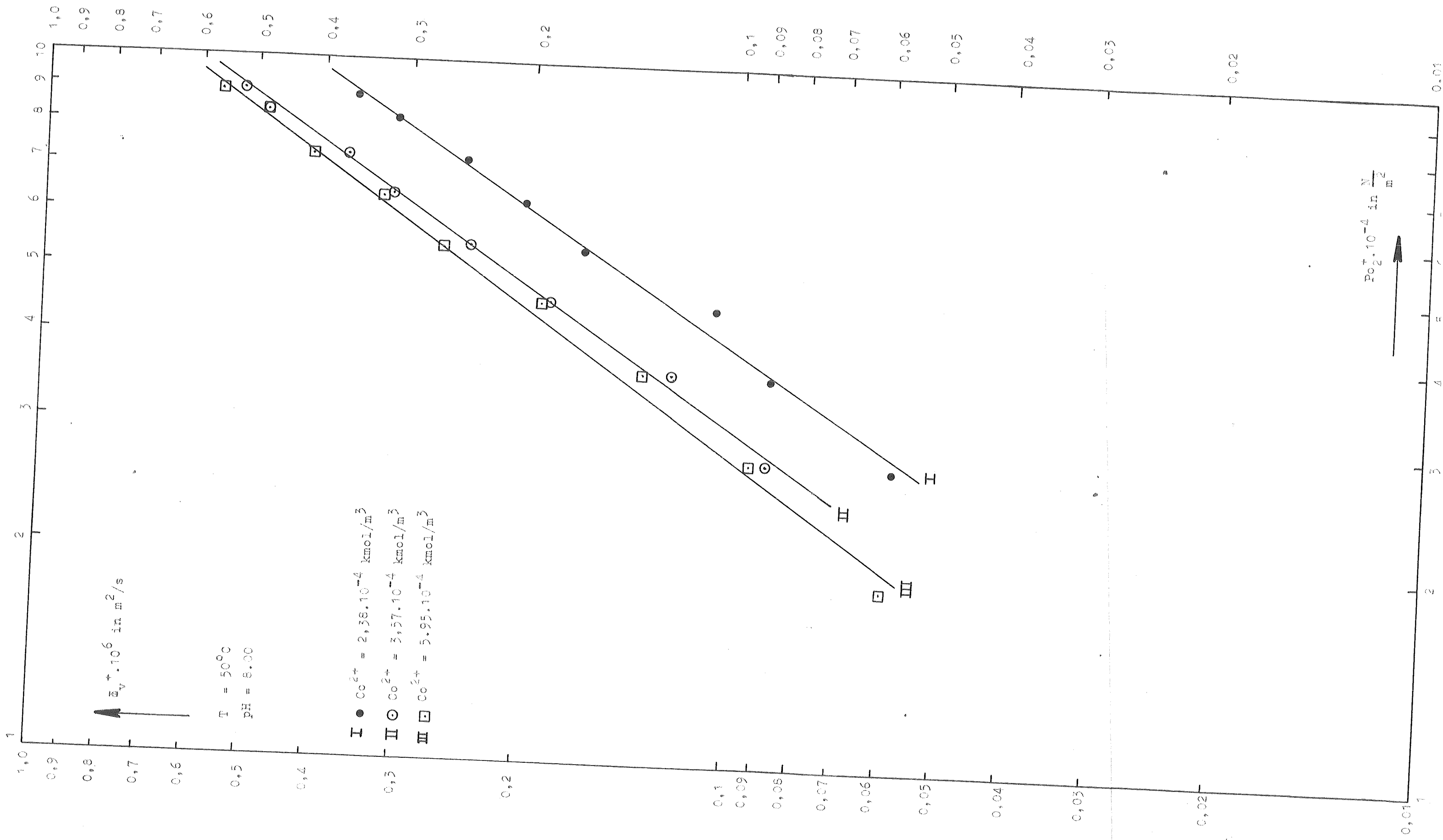
```

'end';
sst:=sqrt(tt/(n*(n-1))); dh:=(ln(wl[1]+sst)-ln(wl[n]
-sst))/(x[1]-x n )-p[1];
print('c0 concentratie      ','c0); nlc(1);
print('reaktiekonstante     ','k); nlc(1);
print('orde n                ','orde); nlc(1);
print('rel nauwk orde n     ','200*dh/orde); nlc(1);
print('temperatuur          ','t); nlc(1);
print('ph                    ','ph); nlc(3);
print('dikte film            ','d); nlc(1);
print('lengte film           ','l); nlc(1);
print('oppervlak film        ','opp); nlc(1);
print('diff koeficient z     ','d0); nlc(1);
print('koeff v henry he z    ','he0);
nlc(1);
print('sulfiert flow         ','sf); nlc(1);
print('sulfiert oplossing    ','s0); nlc(1);
print('barometer mm          ','bmm); nlc(1);
print('dampspanning          ','z);
'end'
'end';

```







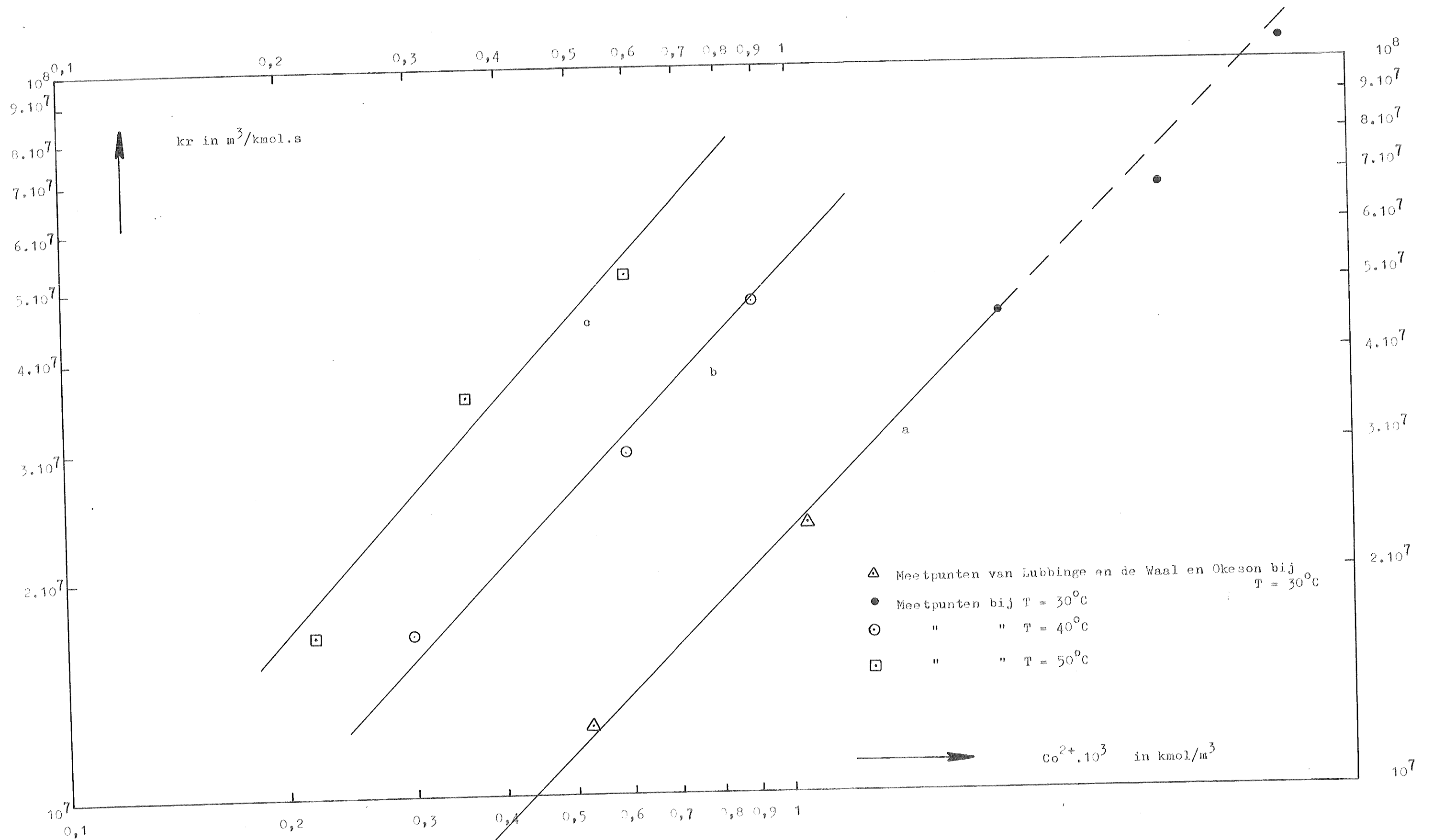
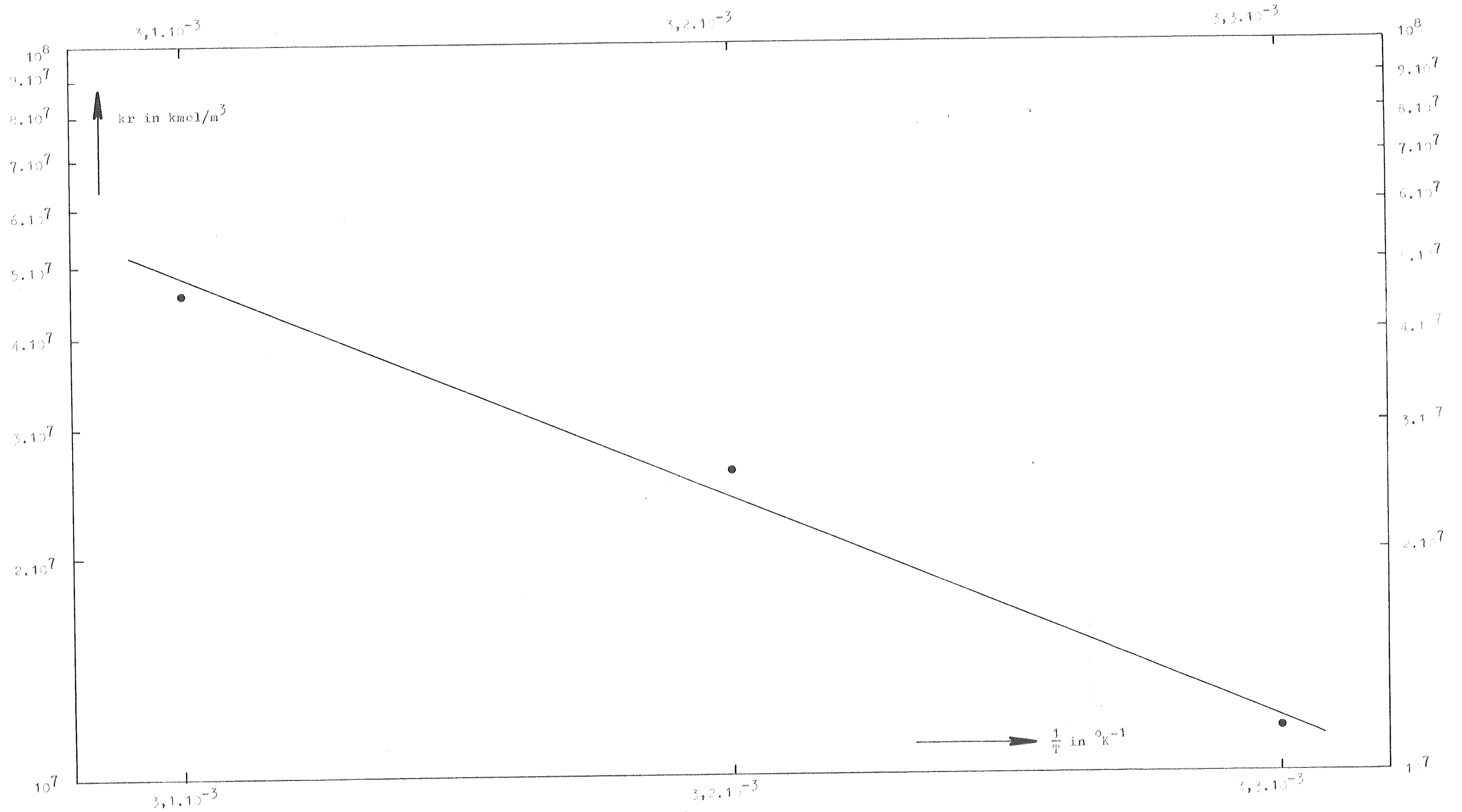


fig. 8. Verband tussen k_r en Co^{2+} .



Figuur 9. Verband tussen $\frac{1}{T}$ en k_r bij $\text{Co}^{2+} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$