

waterloopkundig laboratorium
delft hydraulics laboratory

T.H. Twente
afdeling chemische technologie

kooldioxide en water:
reacties en transport verschijnselen

verslag onderzoek

R 1310-6

januari 1981

T.H. Twente
afdeling chemische technologie

kooldioxide en water:
reacties en transport verschijnselen

verslag onderzoek

R 1310-6

januari 1981

Voorwoord

Dit rapport behandelt het resultaat van een onderzoek naar het systeem $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$: reakties en transportverschijnselen.

De beïnvloeding van de chemie van natuurlijke wateren door het biologisch systeem vindt vooral plaats door CO_2 opname en afgifte. De reakties van CO_2 in het water met CO_2 uit de lucht en HCO_3^- en $\text{CO}_3^{=}$ bepalen vooral de pH, die op zijn beurt diverse andere chemische reakties beïnvloedt.

Dit onderzoek is uitgevoerd door Ir. J. Taat van de afdeling Chemische Technologie van de T.H. Twente, in samenwerking met Drs. N.M. de Rooij van het Waterloopkundig Laboratorium.

Het onderzoek is een deel van het WABASIM projekt (Water BASIn Model), dat wordt uitgevoerd door de afdeling Milieuhydrodynamica van het Waterloopkundig Laboratorium in opdracht van de afdeling Milieu en Inrichting van de Deltadienst van Rijkswaterstaat.

INHOUD

blz.

I	<u>Chemische evenwichten en reaktiesnelheden in het systeem H₂O en CO₂ (aq.)</u>	1
I.0	Inleiding	1
I.1.A	Evenwicht $\text{CO}_2(\text{aq.}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	2
I.1.A.1	Evenwichtskonstante K_{1A}	2
I.1.A.2	Reaktiesnelheidskonstante k_{1A} $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	2
I.1.A.3	Reaktiesnelheidskonstante k_{-1A} $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	4
I.1.B	Evenwicht $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	7
I.1.B.1	Evenwichtskonstante K_{1B}	7
I.1.B.2	Reaktiesnelheidskonstante k_{1B} $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	7
I.1.B.3	Reaktiesnelheidskonstante k_{-1B} $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-$	9
I.1.C t/m E	Parallelreakties	11
I.2	Evenwicht $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	11
I.3	Evenwicht $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	13
I.4	Evenwicht $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	13
I.5	Evenwicht $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	15
II	<u>Kooldioxide-uitwisseling tussen lucht en water</u>	16
II.1	Absorptie en desorptie van CO ₂ aan oppervlaktewater volgens Quinn en Otto (1971)	16
II.2	Gemeten chemische versnelling van het CO ₂ transport	29
II.3	Slotopmerkingen	34

LITERATUUR

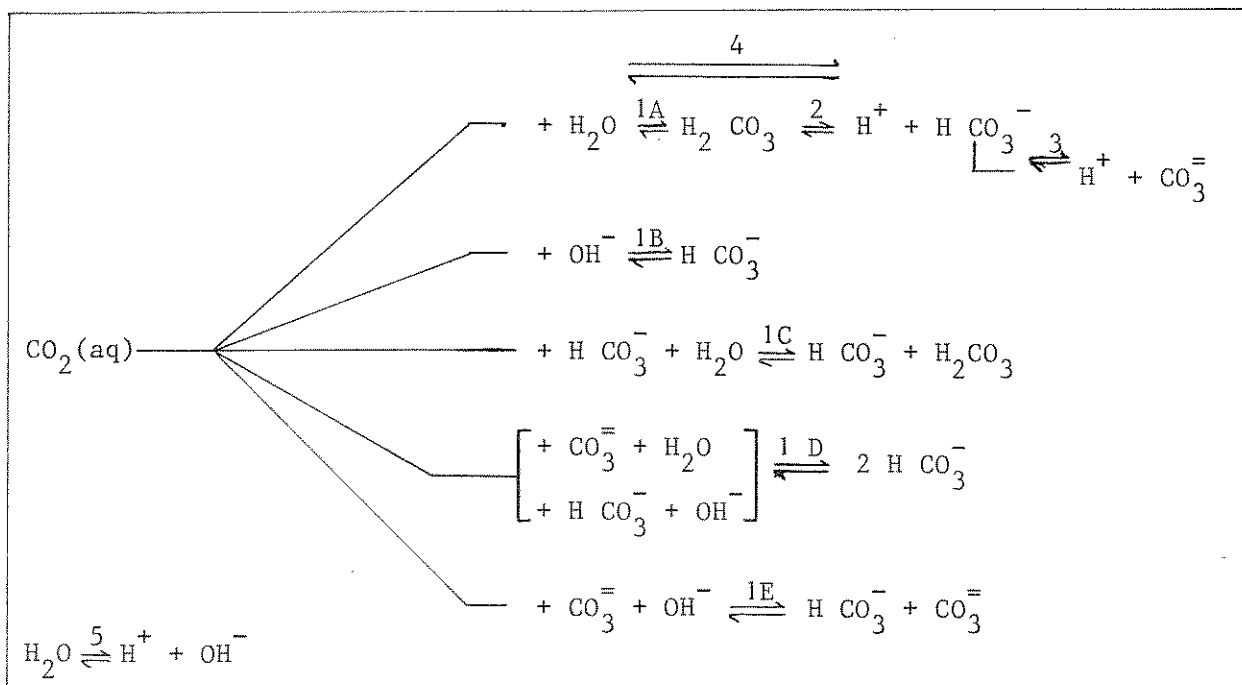
BIJLAGEN

- 1 Bewijs dat de stofoverdrachtweerstand in de waterfase ligt
- 2 De diffusiecoëfficiënt van CO₂ in water
- 3 De oplosbaarheid van CO₂ in water
- 4 Grafieken II.5A t/m II.11B en II.14

I Chemische evenwichten en reaktiesnelheden in het systeem H_2O en CO_2 (aq.)

I.o. Inleiding

De volgende evenwichtsreacties bepalen het systeem CO_2 en H_2O :



Schema I.1 Reacties in het systeem $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Voor bovenstaand schema zijn van de evenwichten 1A, 2 t/m 5 gegevens verzameld van de evenwichtskonstanten. Hierbij is speciaal aandacht besteed aan temperatuur- en ionsterkteinvloeden.

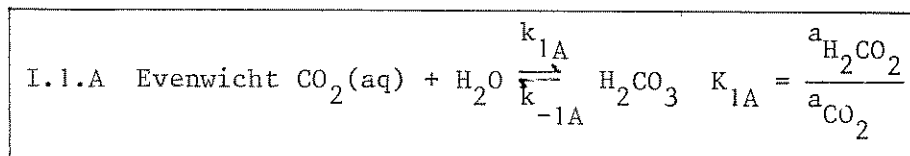
De snelheid, waarmee opgelost kooldioxide omgezet kan worden in bicarbonaat- en carbonaationen is gelijk aan de som van de reaktiesnelheden 1 A t/m E. Analoog geldt dat bij de omgekeerde reactie (van carbonaat/bicarbonaat naar $\text{CO}_2(\text{aq})$) de reaktiesnelheden - 1 A t/m - E¹⁾ van belang zijn. Van deze reaktiesnelheden zijn literatuurgegevens verzameld.

De ionreacties 2,3 en 5 zijn zeer snel, zodat de OH^- , H_2O , H^+ , $\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^- , H_2CO_3 moleculen in alle gevallen met elkaar in evenwicht zijn via de reacties 2, 3 en 5. Snelheidskonstanten van deze reacties worden daarom niet gegeven.

De schijnbare eerste dissociatieconstante K_4 is nauwkeuriger bekend dan de hydratatieconstante K_{1A} en de ware eerste dissociatieconstante K_2 . Om deze reden is K_4 in het schema opgenomen. (Reactie 4 moet dus niet gezien worden als een extra parallelreactie van de reacties 1A t/m E).

1) De teruggaande reacties worden aangegeven met een - teken.

De indeling van de volgende hoofdstukken stemt overeen met de nummering van de evenwichten.



I.1.A.1 Evenwichtskonstante K_{1A}

F.J.W. Roughton (1941) bepaalde met de "rapidflowthermoelectric" methode de waarde van $k_{1A} = 2.0 \text{ s}^{-1}$.

Hij neemt een waarde van $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ voor k_{1A} aan waaruit volgt:

$$K_{1A} = \frac{k_{1A}}{k_{-1A}} = 1.05 \cdot 10^{-3} \quad (0^\circ \text{ C, } 0.08 \text{ M NaCl})$$

Andere waarden van Roughton zoals geciteerd door S. Lunggren en O. Lamm (1958) zijn:

t °C	0	15	25	38
$k_{1A} \text{ s}^{-1}$	0.002	0.013	0.033	0.110
$k_{-1A} \text{ s}^{-1}$	2.0	11.0	26.6	89.0
K_{1A}	0.001	0.0012	0.00124	0.00126

K.F. Wissbrun cs. (1954) berekenden K_{1A} uit eigen meetresultaten van K_2 en de schijnbare eerste dissociatiekonstanten die door Harned en Davis (1943) bepaald zijn.

t °C	0	15	25	38
K_{1A}	0.00195	0.00216	0.0259	0.00315

Ionsterkte 2.10^{-3} M

Wissbrun neemt aan dat K_{1A} weinig afhankelijk is van de ionsterkte (zie ook I.2.1.).

I.1.A.2. Reaktiesnelheidskonstante $k_{1A} \text{ CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

Pinsent, Pearson en Roughton (1956) herberekenden de resultaten van de manometrische experimenten van Pinsent en Roughton (1951). (De metingen waren uitgevoerd bij pH = 8 en de invloed van de parallelreactie 1B was te laag geschat). Zij vonden een temperatuursafhankelijkheid volgens formule (I.1.):

$$(I.1.) \log k_{1A} = 329.85 - 110.541 \log T - 17265.4 / T$$

(T in °K, $k_{1A} \text{ s}^{-1}$, gemeten in $\text{HPO}_4^- / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ buffer, geëxtrapoleerd naar I = 0).

In tabelvorm:

t °C	0	5	10	15	20	25
k _{1A} gem. s ⁻¹	2.05 10 ⁻³			11.2 10 ⁻³		25.7 10 ⁻³
k _{1A} form(1) s ⁻¹	2.09 10 ⁻³	3.85 10 ⁻³	6.70 10 ⁻³	11.1 10 ⁻³	17.4 10 ⁻³	26.0 10 ⁻³

[Zie voor een overzicht: fig. (I.1), pag. 5.]

De schijnbare aktiveringsenergie daalt van 19 kcal/mol bij 0°C tot 10.75 kcal/mol bij 38°C.

Himmelblauw en Babb (1958) voegden NaH¹⁴CO₃ toe aan een NaH¹²CO₃ oplossing en maten de ¹⁴CO₂/¹²CO₂ verhouding. Zij berekenen hieruit de volgende snelheidskonstanten

t °C	0	10	20
k _{1A} s ⁻¹	1.89 10 ⁻³	5.82 10 ⁻³	14.9 10 ⁻³

Gemeten in ca. 0.1 M NaHCO₂
Activiteit OH⁻ ionen gecorrigeerd
volgens Kielland (1937)

In een kritische analyse van Himmelblauw en Babb's metingen berekenden P.V. Danckwerts en K.A. Melkerson (1962) met gebruikmaking van thermodynamische gegevens van Shedlovsky en Mc. Innes (1935):

t °C	0	10	20
k _{1A} s ⁻¹	2.0 10 ⁻³	6.6 10 ⁻³	15.1 10 ⁻³

M.J. Welch cs. (1969) voerden metingen uit met C¹⁵O₂ (halfwaarde tijd van ¹⁵O is twee minuten). De benodigde hoeveelheid ¹⁵O was gering en er kon bij lage ionsterkte een grote pH range bestreken worden. Er moest gecorrigeerd worden voor de achtergrondstraling en het ¹⁵O verval.

t °C	0	4.0	10.0	23.0
k _{1A} s ⁻¹	2.52 10 ⁻³	3.33 10 ⁻³	7.56 10 ⁻³	31.2 10 ⁻³ ± 10%

Ionsterkte verwaarloosbaar klein

In formule:

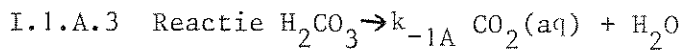
$$(I.2) \log k_{1A} = 12.065 - 9252/T \quad (0 - 25^\circ\text{C})$$

De aktiveringsenergie is konstant van 0 - 25°C, n.l. 17.4 kcal/mol.

[Het verschil tussen deze aktiveringsenergie en die van Pinsent, Pearson en Roughton zou verklaard kunnen worden door aan te nemen dat deze laatsten onvoldoende voor stofoverdracht beïnvloeding corrigeren. Bij hogere temperaturen wordt deze invloed groter, daardoor daalt de gemeten aktiveringsenergie. Bij volledige overdrachtlimitering wordt de aktiveringsenergie gehalveerd.]

Y. Pocher en D.W. Bjorquist (1977) bevelen op grond van literatuurgegevens ¹⁾ aan:

$$k_{1A} = 37 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (25^\circ \text{C})$$



F.J.W. Roughton (1941) vond met rapidflowthermoelectric metingen:

t °C	0	17.9	27.0	36
$k_{-1A} \text{ s}^{-1}$	1.97	14.6	31.0	80.0 ± 10%

ca. 0.08 M NaCl

In formule:

$$(I.3) \log k_{-1A} = 13.53 - 3606/T \quad (0 - 36^\circ \text{C})$$

De aktiveringsenergie heeft een waarde van 16.5 kcal/mol.

J.A. Sirs (1958) gebruikte de stopped flow - pH methode en vond een aktiveringsenergie van 16.9 kcal/mol en $k_{-1A} = 12.3 \text{ s}^{-1}$ (18°C, 0.01 M Na₂CO₃ + 0.01 M HCl) ± 5% hieruit volgt:

$$(I.4) \log k_{-1A} = 13.78 - 3693/T \quad (0 - 35^\circ \text{C})$$

[Zie ook fig. I.2, pag. 6].

1) o.a. R.G. Kahlifah J. Biol. Chem. 246 2561 (1971)

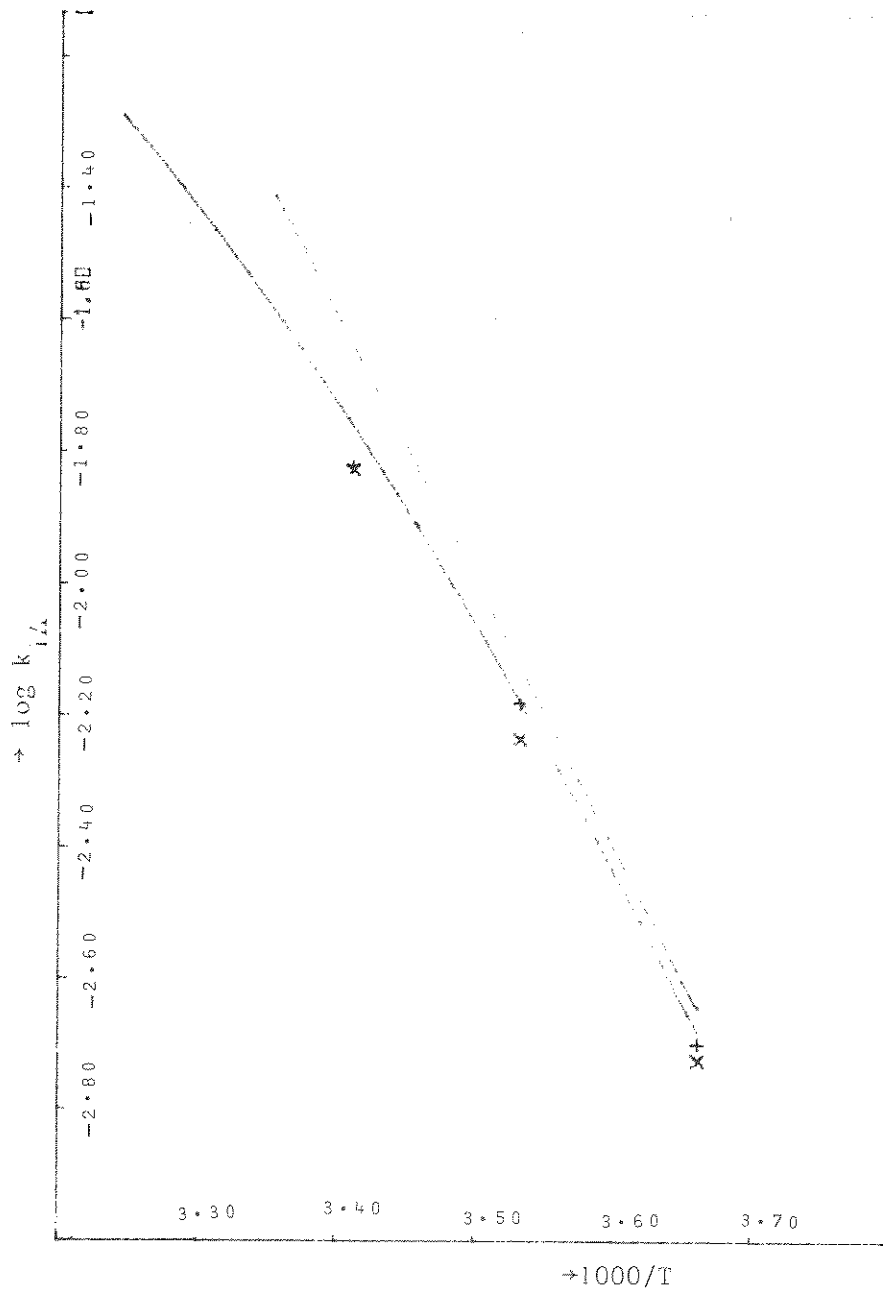


Fig. I.1 $\log k_{1A}$ (s^{-1}) versus $\frac{1000}{T}$ ($^{\circ}K^{-1}$)

- 1 Pincent, Pearson en Roughton (1956)
- 2 M.J. Welch (cs) (1969)
- x Himmelblauw en Babb (1958)
- + Danckwerts cs. (1962)

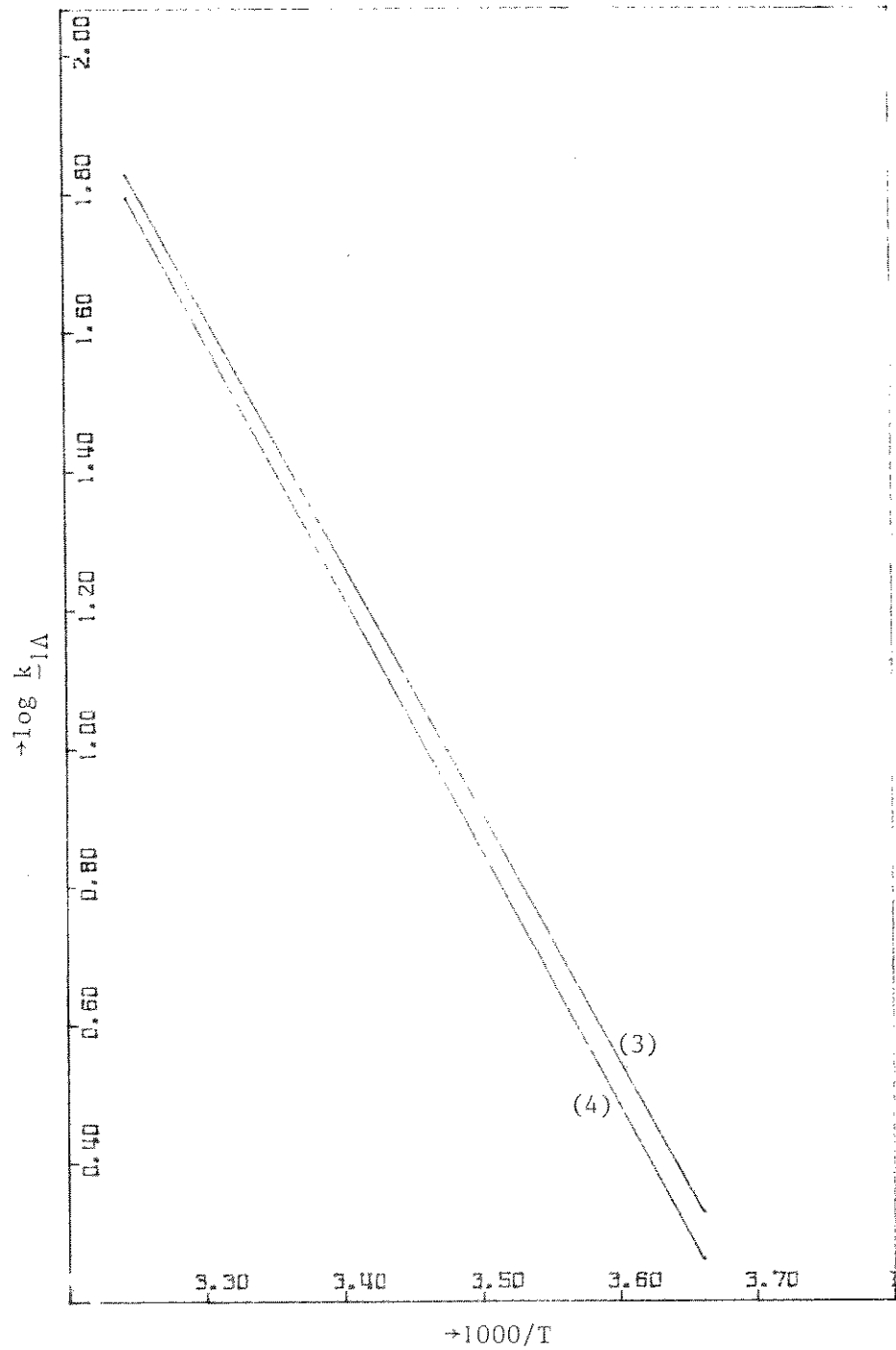
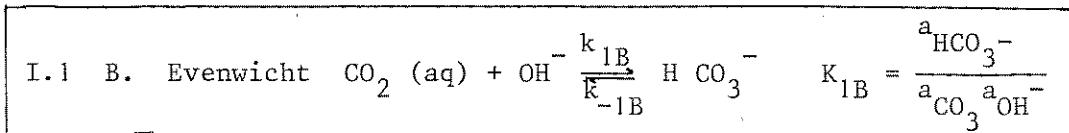


Fig. I.2 $\log k_{-1A}$ tegen $\frac{1000}{T}$

(3) F.J.W. Roughton volgens formule (I.3)

(4) J.A. Sirs volgens formule (I.4)



I.1. B. 1. Evenwichtskonstante $K_{1\text{B}}$

De evenwichtskonstante $K_{1\text{B}}$ is gelijk aan het quotiënt van de schijnbare eerste dissociatieconstante van $\text{CO}_2 (\text{aq})$ en de ionisatieconstante van water:

$K_{1\text{B}} = \frac{K_4}{K_5}$. De onderstaande tabel geeft waarden, die berekend zijn uit gegevens van Harned en Davis (1942) en Harned en Owen (1964).

t °C	0	5	10	15	20	25
$K_{1\text{B}} \frac{1}{\text{mol}}$	$23.0 \cdot 10^7$	$16.4 \cdot 10^7$	$11.7 \cdot 10^7$	$8.41 \cdot 10^7$	$6.07 \cdot 10^7$	$4.40 \cdot 10^7$

I.1. B. 2. Reaktiesnelheidsconstante $k_{1\text{B}}$: $\text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$

Pinsent, Pearson en Roughton (1956) bepaalden $k_{1\text{B}}$ via de rapidflow-thermoelectric methode. Zij vonden:

(I.5) $\log k_{1\text{B}} = 13.635 - (2895/T)$ ($k_{1\text{B}}$ in $\frac{1}{\text{mol}\cdot\text{s}}$, geëxtrapoleerd naar $I = 0$).

[Zie ook grafiek I.4., pag. 10].

De invloed van de ionconcentratie wordt beschreven als:

(I.6) $\log k_{1\text{B}} = 3.77 + 0.26 I$ (20°C)

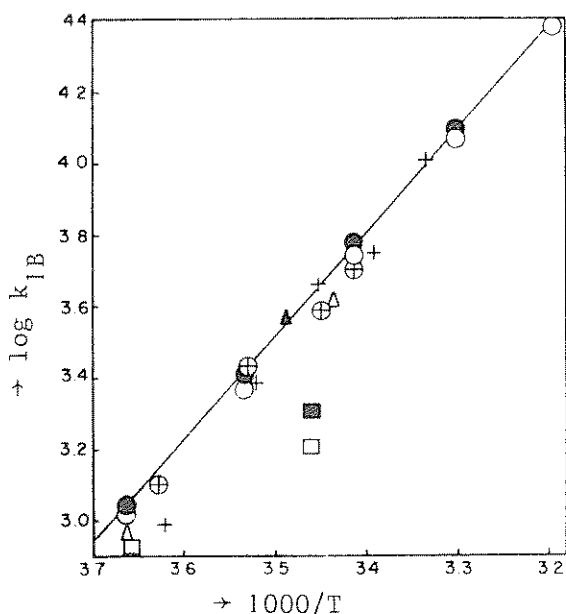


Fig. I.3 geeft een overzicht van gemeten $k_{1\text{B}}$ waarden vóór 1959.

Fig. I.3 Plot of $\log k_{\text{OH}}$ against $1/T$. The straight line corresponds to an activation energy of 13.2 kcal.
 ○ Manometric (Pinsent 1951, 1956)
 ● Thermometric (Pinsent 1956) + Photo-metric (Sirs 1958)
 ⊕ Conductimetric (Sirs 1958)
 ▲ Conductimetric (Saal 1928)
 □ Manometric (Brinkman 1933)
 ■ Photo-metric (Brinkman 1933)
 △ Quenching (Faurholt 1924) Note the astonishing accuracy of Faurholt's method in this very rapid reaction. Uit: Kern (1960)

R.A.T.O. Nijsing cs. (1959) liet CO₂ aan laminaire stralen natriumhydroxide oplossing absorberen. De waarde van k_{1B}, die nodig is om de versnelling van het stoftransport te verklaren, komt goed overeen met die van Pincent, Pearson en Roughton ("P.P.R.").

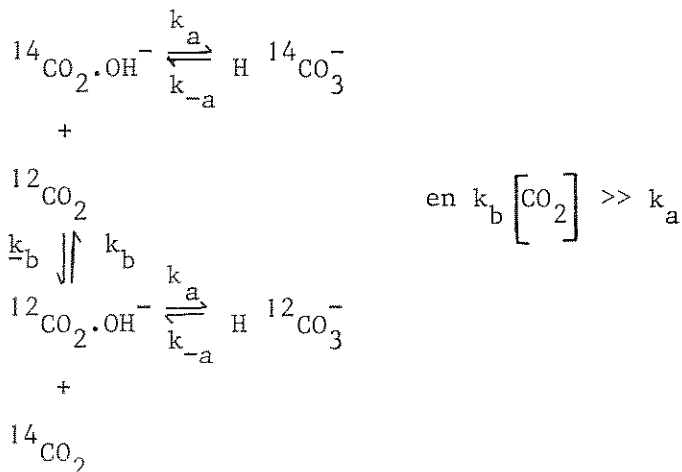
In 1958 meldden Himmelblauw en Babb echter resultaten, die radikaal afwijken:

t °C	0	10	20
P.P.R.: k _{1B} $\frac{\ell}{\text{mol}\cdot\text{s}}$	1.09 10 ³	2.58 10 ³	5.75 10 ³
H.&.B.: k _{1B} $\frac{\ell}{\text{mol}\cdot\text{s}}$	1.44 10 ⁵	2.41 10 ⁵	2.77 10 ⁵

Zij voerden hun metingen uit door NaH¹⁴CO₃ oplossing aan een NaH¹²CO₃ oplossing toe te voegen en de verhouding $\frac{^{14}\text{CO}_2(\text{aq})}{^{12}\text{CO}_2(\text{aq})}$ te meten. Het verschil met de

oudere metingen verklaren zij door aan te nemen, dat bij de oudere metingen diffusie limitering optrad.

P. Danckwerts en K.A. Melkerson (1962) komen tot de konklusie dat Himmelblauw en Babb's resultaten niet te verklaren zijn door autokatalyse (reacties 1 C t/m E). Zij stellen een alternatief reactieschema voor



De ¹⁴C - ¹²C uitwisseling wordt versneld door de vorming van de overgangsverbinding:



F. Goodrige en D.M. Taylor (1963) hebben onder omstandigheden van chemisch versnelde adsorbtie de absorptie van ¹⁴CO₂ gemeten. [Indien voor de overdrachtcoëfficiënt k₁ geldt dat de versnellingsfaktor (k₁ (met reactie)/k₁ (zonder reactie)) groter is dan 4, dan:

$$k_1 = \sqrt{D_{CO_2} k_{1B} a_{OH^-}} \quad D_{CO_2} = \text{diffusie coëfficiënt } CO_2 \text{ in water.}$$

Zij vonden bij een lage ionconcentratie ($I < 0.06 \text{ M}$):

$$k_{1B} = 8100 \pm 500 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (25^\circ\text{C})$$

Poulton en Baldwin (1967) vinden d.m.v. ^{18}O uitwisseling tussen water, carbonaat en bicarbonaat: $k_{1B} = 2.0 \cdot 10^3 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ (6°C , $I = 1.5 \text{ mol/l}$) en $E = 12 \text{ kcal/mol}$.

De invloed van de ionsterkte bij 25°C wordt als volgt weergegeven:

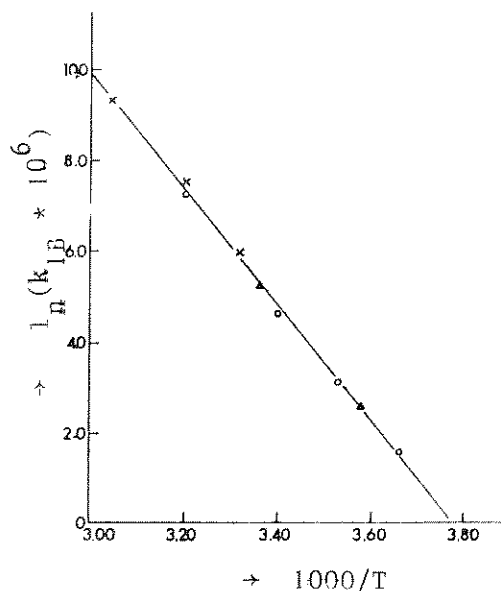
$I \text{ (mol/l)}$	0.5	1.5	2.5
$k_{1B} \left(\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right)$	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$

[De afhankelijkheid van de ionsterkte is bij lage ionsterkte klein. Overigens is het effect van het electrolyet tegengesteld aan dat wat Pinsent, Pearson en Roughton hebben waargenomen.]

Sirs (1958) paste de stopped-flow techniek toe met zowel conductimetrische alswel optische bepalingen:

$$(I.7) \log k_{1B} = 13.59 - 2887/T \quad (k_{1B} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \pm 5\%)$$

I. 1.B.3. Reaktiesnelheidskonstante $k_{1B} \text{ HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-$

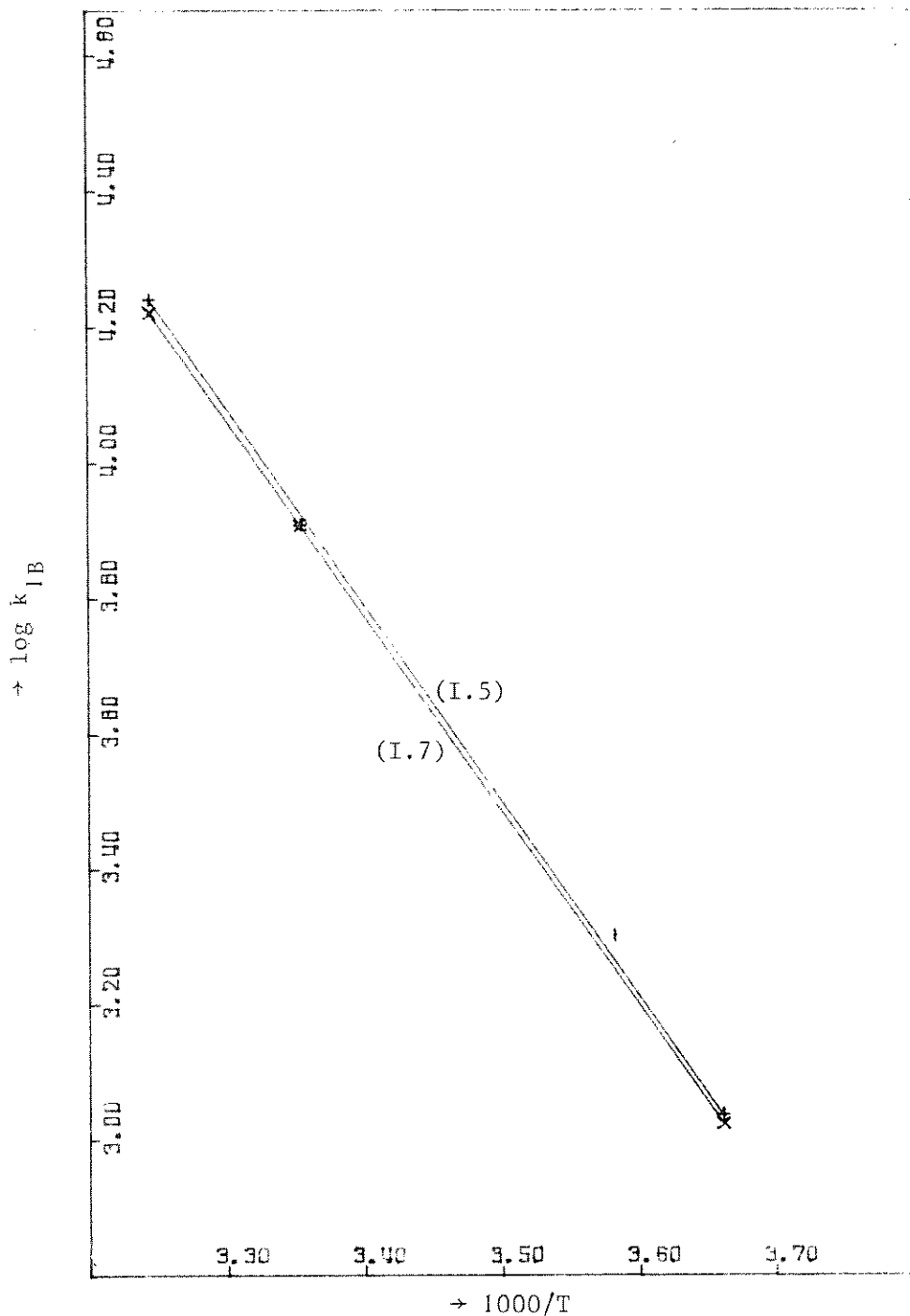


M.J. Welch cs. (1969) bepaalde k_{1B} bij pH 8.5 - 9.3 en temperaturen van $27.5 - 55.5^\circ\text{C}$ d.m.v. ^{15}O uitwisseling. (Bij lagere temperaturen was de reactie te langzaam t.o.v. de halfwaarde tijd van ^{15}O .) Zij vonden de relatie:

(I.8) $\log k_{1B} = 14.88 - 5524/T$. Deze formule klopt goed met gegevens van Pinsent, Pearson en Roughton; Poulton en Baldwin; Harned en Davis K_4 , gecorreleerd volgens de relatie:

$$(I.9) k_{1B} = k_{1B} \frac{K_5}{K_4}$$

Fig. I.5 geeft de berekende k_{1B} waarden (als $\ln(k_{1B} \cdot 10^6)$) volgens formule (9) en Welch meetpunten (uit: Welch(1969)).



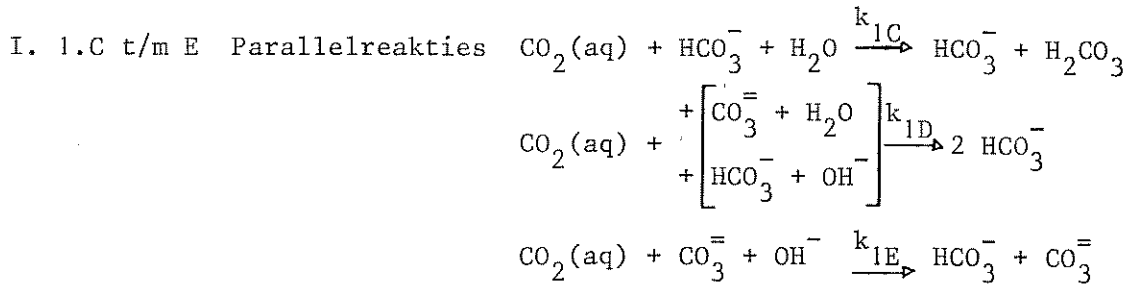
Grafiek I.4 $\log k_{1B}$ tegen $1000/T$

(I.5) Pincent, Pearson en Roughton (1956) volgens formule (5)

* Goodridge en Taylor (1963)

† Poulton en Baldwin (1967)

(I.7) Sirs (1958) volgens formule (7)



CO₂ reageert in deze autokatalitische reacties rechtstreeks met de reactieproducten (HCO₃⁻, CO₃⁼) van de reacties 1A en 1B. De reactiesnelheden van 1 C t/m E zijn een orde kleiner dan reactie 1A en 1B, maar zijn voor de volledigheid toch vermeld. De gegevens stammen van Poulton en Baldwin (1967) (¹⁸O uitwisseling). Van het berekenen van de evenwichtskonstanten K_{1C-E} is afgezien.

I mol/l	0.5	1.5	2.5
k _{1C} $\frac{1}{\text{mol}\cdot\text{s}}$	4.8 · 10 ⁻²	5.0 · 10 ⁻²	4.3 · 10 ⁻²
k _{1D} $\frac{1}{\text{mol}\cdot\text{s}}$	1.3	1.7	0.7
k _{1E} $\frac{1^2}{\text{mol}^2\cdot\text{s}}$	1.6 · 10 ⁵	1.4 · 10 ⁵	1.1 · 10 ⁵

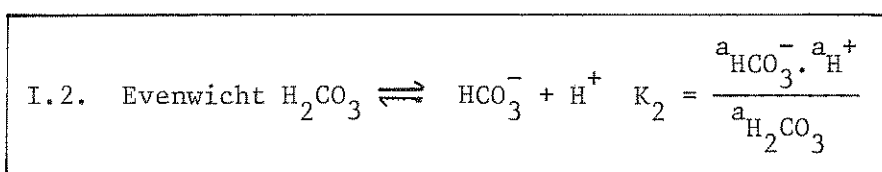
t = 25°C

I = 1.5 mol/l: t = 5°C, k_{1C} = 0.41 · 10⁻² $\frac{1}{\text{mol}\cdot\text{s}}$ E_{1C} = 21 kcal/mol
 t = 6°C, k_{1E} = 0.38 · 10⁵ $\frac{1}{\text{mol}\cdot\text{s}}$ E_{1E} = 12 kcal/mol

1) Er geldt: $K_{1C} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}} = K_{1A}$

$$K_{1D} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}^2}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CO}_3^{=}}} = \frac{K_4}{K_3}$$

$$K_{1E} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{CO}_3^{=}}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CO}_3^{=}} \cdot a_{\text{OH}^-}} = K_{1B}$$



F.J. Roughton (1941) berekent uit een thermisch gemeten k_{1A} waarde en een manometrisch bepaalde k_{1A}/K₂ waarde:

$$K_2 = 2.5 (\pm 0.3) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (0^\circ \text{C}, I = 0.08 \text{ mol/l})$$

K_2 als functie van de temperatuur gaat door een maximum (K_{max}). Roughton geeft de volgende benadering:

$$(I.10) \log K_2 = \log K_{\text{max}} - 5 \cdot 10^{-5} (t - \theta)^2$$

t = temperatuur in $^\circ\text{C}$

θ = temperatuur in $^\circ\text{C}$ waarbij $K_2 = K_{\text{max}}$

Extrapolatie van zijn thermische meetgegevens ($0 - 38^\circ\text{C}$) levert hem: $\theta = 55^\circ\text{C}$

K.F. Wisbrun, D.M. Franch en A. Patterson (1954) bepaalden K_2 via elektrische geleidbaarheid:

$t^\circ\text{C}$	5	15	25	35	38
$K_2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$1.59 \cdot 10^{-4}$
$K_{\text{max}} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$1.58 \cdot 10^{-4}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$1.73 \cdot 10^{-4}$	$1.73 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-4}$

De waarden van K_{max} zijn berekend m.b.v. formule (I.10), $K_2(t)$ en $\theta = 17^\circ\text{C}$. (Aanbevolen door Wissbrun). Aangezien K_{max} niet konstant is, maar afhankelijk van K_2 is de invloed van de temperatuur dus groter dan formule (I.10) voorspelt. De gevonden K_2 waarden verschillen beduidend van die van Roughton. Wissbrun cs. hebben hiervoor de volgende verklaring:

Roughton mat met een ionconcentratie van ca. $0.06 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Indien K_{1A} onafhankelijk is van I en $K_4(I = 0.06)/K_4(I = 0) = 1.51$ (Harned en Bonner (1945)) dan volgt daar uit:

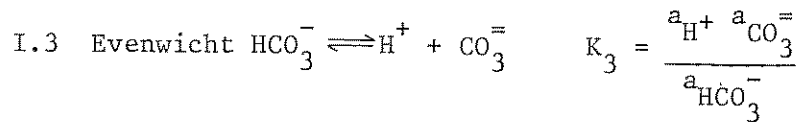
$$K_2(I = 0) = \frac{2.5 \cdot 10^{-4}}{1.51} = 1.66 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (0^\circ\text{C}),$$

wat redelijk in de buurt van Wissbruns resultaat ligt.

De waarde die Hutchinson (1957) aanbeveelt, is gebaseerd op een meting van Berg en Patterson (1953) n.l.:

$$K_2 = 1.32 \pm 0.05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (25^\circ\text{C})$$

Volgens Wissbrun, French en Patterson (1954) is deze waarde onbetrouwbaar, omdat de veldsterkte bij de bepaling onvoldoende gecontroleerd kon worden.



H.S. Harned en S.R. Scholes (1941) bepaalden K_3 potentiometrisch via de keten $\text{H}_2 | \text{Na}_2 \text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{NaCl} | \text{Ag}/\text{AgCl}$ en vonden:

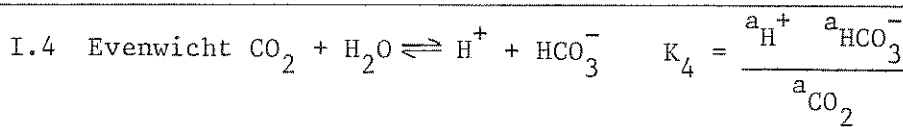
$$(11) \log K_3 = \frac{-2902.39}{T} + 6.4980 - 0.02379T \quad (I = 0) \quad (K_3 \frac{\text{mol}}{1})$$

en als functie van de "ionsterkte" $\mu = [\text{NaHCO}_3] + [\text{NaCl}] + 3[\text{Na}_2 \text{CO}_3]$

$t = 0^\circ \text{C}$

$\mu \frac{\text{mol}}{1}$	0	0.01975	0.0.2810	0.02917	0.05792
$K_3 \frac{\text{mol}}{1}$	$2.368 \cdot 10^{-11}$	$2.373 \cdot 10^{-11}$	$2.363 \cdot 10^{-11}$	$2.352 \cdot 10^{-11}$	$2.355 \cdot 10^{-11}$

Bij lage ionconcentratie is de invloed van de ionsterkte gering.



Shedlovsky en Mc Innes (1935) voerden geleidbaarheidmetingen uit en berekenden

$$(I.12) \log K_4 = - (17052/T) - 215.21 \log T + 0.12675T + 545.56$$

$$(I = 0, K_4 \frac{\text{mol}}{1})$$

Harned en Davis (1943) vonden via potentiometrische bepalingen

$$(I.13) \log K_4 = -(3404.71/T) - 0.032786T + 14.8438$$

$$(I = 0, K_4 \frac{\text{mol}}{1})$$

[Zie voor een vergelijking van (I.12) en (I.13): graf. I.6, pag. 14.]

Harned en Bonner (1945) onderzochten de invloed van de ionsterkte:

$$(I.14) \log K_4 (I > 0) = \log K_4 (I = 0) + \frac{2 S(f) \sqrt{d_o} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - BI$$

$S(f)$ = theoretische helling van de fugaciteit bij $\sqrt{c} \rightarrow 0$

c = concentratie $\frac{\text{mol}}{1}$

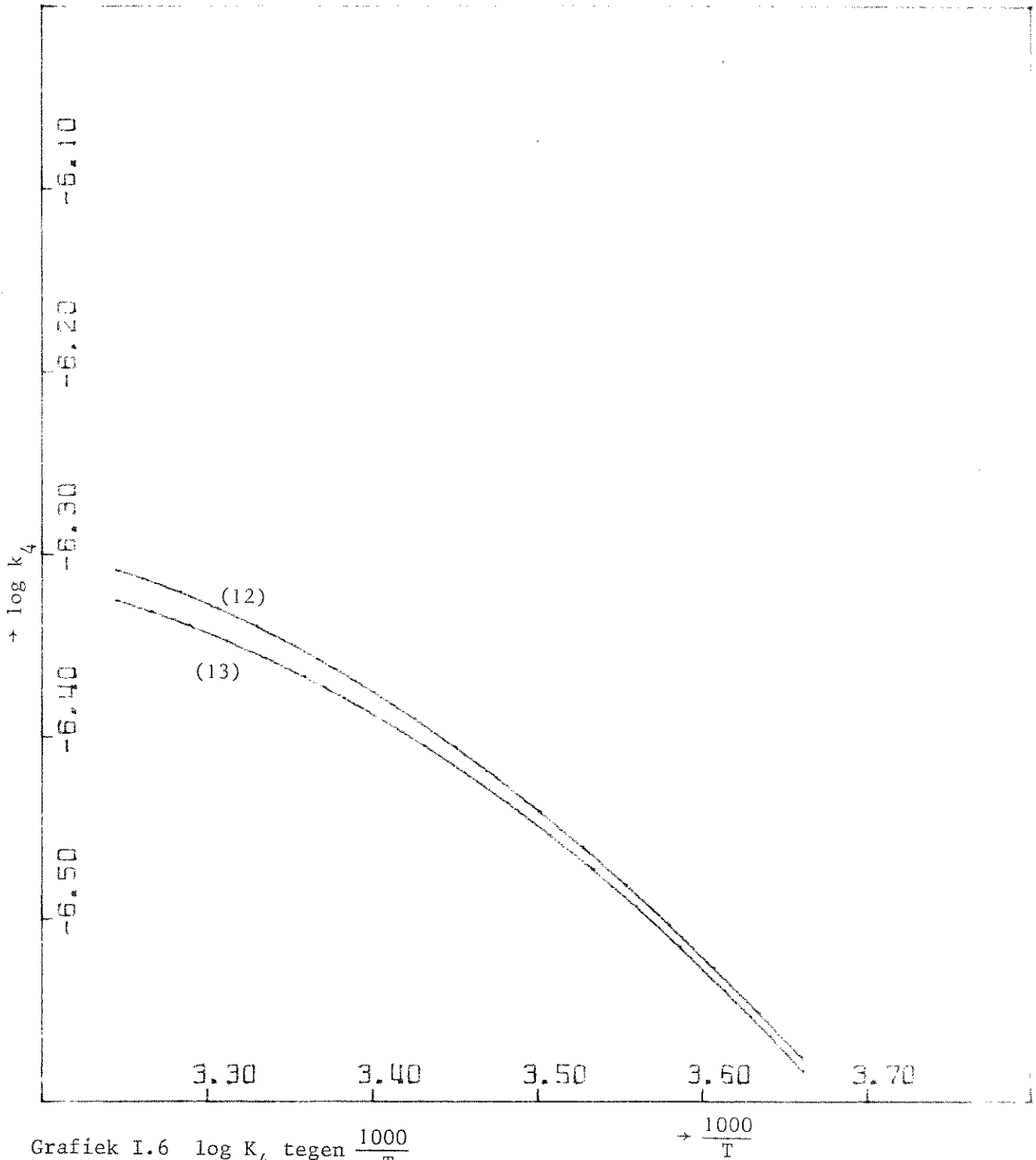
d_o = dichtheid van water

B = empirische konstante

verder geldt volgens Scatchhard:

$$(I.14B) S(f) \sqrt{d}_o = 0.4883 + 0.75545 \cdot 10^{-3} t + 0.1743 \cdot 10^{-5} t^2 + 0.11665 \cdot 10^{-7} t^3$$

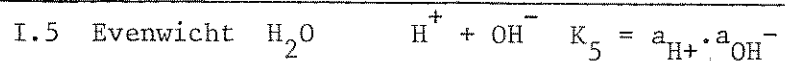
$$(I.14C) B = 0.066 + 1.92 \cdot 10^{-3} t - 0.0176 \cdot 10^{-3} t^2$$



Grafiek I.6 log K₄ tegen $\frac{1000}{T}$

(12) volgens Shedlovsky en McInnes (1935)

(13) volgens Harned en Davis (1943)



H.S. Harned en B.B. Owen (1964) geven de volgende relatie voor K_5 :

$$(I.15) \log K_5 = - 4470.99/T + 6.0875 - 0.01706T \quad (I = 0).$$

II. Kooldioxide uitwisseling tussen lucht en water

In dit hoofdstuk worden twee modellen gepresenteerd die het CO₂ transport tussen lucht en water beschrijven. Daarna volgen een aantal korte samenvattingen van metingen en enkele conclusies.

II.1 Absorptie en desorptie van CO₂ aan oppervlaktewater volgens Quinn en Otto (1971)

Alhoewel CO₂ beter in water oplosbaar is dan zuurstof, geldt ook voor CO₂ dat een grote transportweerstand tussen lucht en water bestaat die in de waterfase ligt en daardoor de evenwichtsinstelling bemoeilijkt. [Zie ook bijlage 1.]

Quinn en Otto beschrijven deze weerstand met behulp van het filmmodel. Het filmmodel zegt dat voor absorptie zonder reactie:

1. De CO₂ flux evenredig is met de concentratiegradiënt in de vloeistof:

$$(II.1.) \quad \phi_{CO_2} = k_1 (m [CO_2]_g - [CO_2]_b)$$

hierin is:

ϕ_{CO_2} de molflux van CO₂ naar de vloeistof $\frac{\text{mol}}{\text{s m}^2}$

k_1 de overdracht coëfficiënt $\frac{\text{m}}{\text{s}}$

m de verdelingscoëfficiënt van CO₂ $\frac{\frac{\text{mol}}{1}}{\frac{\text{mol}}{1}}$

$[CO_2]_g$ concentratie van CO₂ in lucht

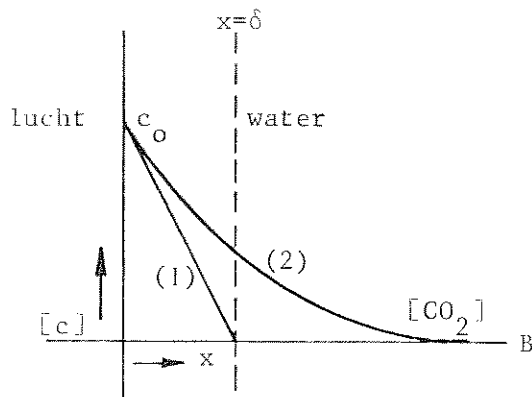
$[CO_2]_b$ concentratie van CO₂ in de bulk van de vloeistof

2. De overdracht coëfficiënt recht evenredig is met de moleculaire diffusiecoëfficiënt D_{CO_2} van CO₂ in water en omgekeerd evenredig met een parameter δ , die bepaald wordt door het stromingspatroon van de vloeistof:

$$(II.2) \quad k_1 = \frac{D_{CO_2}}{\delta}$$

D_{CO_2} in m²/s

δ in m



Fysisch gezien betekent de filmtheorie dat de transport weerstand geconcentreerd wordt verondersteld in een film. Binnen deze film wordt het transport bepaald door de concentratie gradiënt en de moleculaire diffusie coëfficiënt. Buiten de film is de vloeistof ideaal gemengd en de concentratie is gelijk aan de bulkconcentratie.

Fig. II.1 Concentratieprofielen bij absorptie van CO_2 aan water.

1. Filmtheorie
2. Model met variabele D_{CO_2} (Kishinevski 1955)

Indien chemische reacties wel een rol spelen kan de overdracht coëfficiënt beschreven worden door:

$$(II.3) \quad k_1 = f \frac{D_{\text{CO}_2}}{\delta}$$

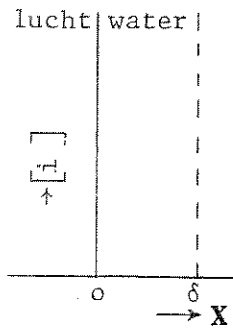
De versnellingsfaktor f geeft de invloed van de reacties weer. In het volgende hoofdstuk zullen we proberen de versnellingsfactor te bepalen voor absorptie/desorptie van CO_2 aan water met een reversibele reactie tussen CO_2 en water.

Toepassing van het filmmodel op het systeem $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Indien pH hoger is dan ca. 6 reageert CO_2 met water, zodat er significante hoeveelheden HCO_3^- en eventueel $\text{CO}_3^{=}$ ontstaan. Het kooldioxide transport door het wateroppervlak wordt nu niet alleen bepaald door CO_2 , maar ook door carbonaat- en bicarbonaat ionen.

De concentratieprofielen in de film worden bepaald door:

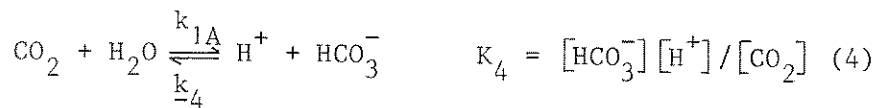
$$(II.4) \quad D_i \frac{d^2 [i]}{dx^2} = R_i \quad (\text{tweede wet van Fick})$$



waarin: D_i = moleculaire diffusie coëfficiënt van stof i
 $[i]$ = concentratie van stof i
 x = afstand tot het grensvlak [zie fig. II.2]
 R_i = reaktieterm stof i

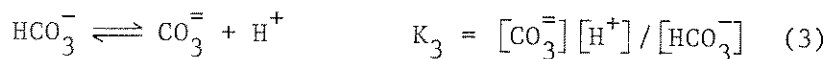
Fig. II.2 Coördinatenstelsel bij vgl. (II.4).

Aangenomen is dus dat het transport in de film stationair is. De reactie voor CO_2 wordt beschreven door de volgende reacties ¹⁾:

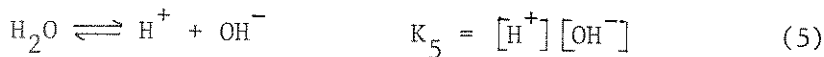


Hieruit volgt: $R_{\text{CO}_2} = (k_{1A} + k_{1B}[\text{OH}^-]) \cdot [\text{CO}_2] - (k_{-4}[\text{H}^+] + k_{-1B})[\text{HCO}_3^-]$

HCO_3^- reageert verder volgens:



H_2O dissocieert volgens:



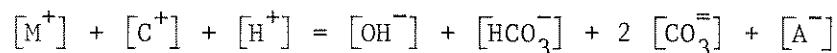
Verder zijn aanwezig de inerte ionen:

C^+ , A^- van het zout CA (het model moet toepasbaar zijn op zeewater) en M^+ van de zouten MOH, MHCO_3 , M_2CO_3 .

¹⁾ nomenclatuur uit hoofdstuk I, $k_4 = k_{1A}$, H_2CO_3 is niet in de beschouwing opgenomen.

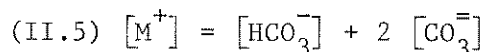
Beide evenwichten (3) en (5) worden verondersteld snel te zijn ten opzichte van (4) en (1B).

De electroneutraliteit moet overal in de film gewaarborgd zijn. Hieruit volgt:



Tevens geldt:

$[C^+] = [A^-]$ en wij nemen aan dat de OH^- en H^+ concentraties verwaarloosbaar zijn ten opzichte van de andere ionen ¹⁾:



Bovendien nemen we aan dat elektrische migratie-effecten in de laag geen rol spelen (behalve electroneutraliteit: $D_{HCO_3^-} = D_{CO_3^{=}}$). De diffusiecoëfficiënten worden verondersteld konstant te zijn in de laag.

Er vindt geen transport plaats van ionen tussen de vloeistof en de gasfase, de M^+ , C^+ en A^- ionen nemen niet deel aan een reactie en er treden geen migratie-effecten op: De concentraties van deze stoffen in de laag moeten dus konstant zijn:

1) Indien $K_4 = 4.46 \cdot 10^{-7}$ mol/l. $K_3 = 4.7 \cdot 10^{-11}$ mol/l, de oplosbaarheid van CO_2 in water = 0.0345 mol/(1. atm) en $P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ atm., dan

$$\frac{[CO_3^{=}]}{[H^+]} = \frac{4.34 \cdot 10^{-22}}{[H^+]^3}. \quad \text{De } [H^+] \text{ is pas bij pH} = \text{ca. 8 verwaarloosbaar ten opzichte van de } [CO_3^{=}]$$

$$(II.6) \quad [M^+]_X = [M^+]_B^{1)}; \quad [C^+]_X = [C^+]_B; \quad [A^-]_X = [A^-]_B; \quad 2)$$

We kiezen nu $[CO_2]_X$ en $[HCO_3^-]_X$ als onafhankelijke variabelen en er geldt:

$$(II.7) \quad D_{CO_2} \frac{d^2 [CO_2]}{dx^2} = k_{1A} [CO_2] - \frac{2 K_3 k_4 [HCO_3^-]^2}{[M^+] - [HCO_3^-]} \\ + \frac{K_5 k_{1B}}{K_3} \frac{[CO_2] ([M^+] - [HCO_3^-])}{[HCO_3^-]} \\ - k_{1B} [HCO_3^-]$$

Voor de totale koolstofflux N geldt:

$$(II.8) \quad N = - D_{CO_2} \frac{d [CO_2]}{dx} - D_{HCO_3^-} \frac{d [HCO_3^-]}{dx} - D_{CO_3^{2-}} \frac{d [CO_3^{2-}]}{dx}$$

Aangezien N konstant is over de film (stationair proces \rightarrow geen accumulatie van C), $D_{HCO_3^-} = D_{CO_3^{2-}}$ en de electroneutraliteit volgens vergelijking (II.5) gehandhaafd blijft, geldt:

$$(II.9) \quad 0.5 \frac{d [HCO_3^-]}{dx} = - \frac{d [CO_3^{2-}]}{dx}$$

- 1) Samen met vergelijking (II.5) heeft dit tot gevolg dat de electroneutraliteit gewaarborgd moet worden door de $[HCO_3^-]/[CO_3^{2-}]$ verhouding. Die is namelijk: $2 \cdot ([M^+]_B / [HCO_3^-] - 1)^{-1}$.
- 2) De indices B geven aan bulkconcentratie, de indices x: op de plaats x in de laag.

Randvoorwaarden bij (II.7) en (II.9) zijn:

$$(II.10) \quad x = 0 \quad [\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_o = m [\text{CO}_2]_g$$

$$x = 0 \quad \frac{d [\text{HCO}_3^-]}{dx} = 0$$

$$x = \delta \quad [\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_B$$

$$x = \delta \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_B = K_4 \frac{[\text{CO}_2]_B}{[\text{H}^+]_B}$$

(Aanname: In de bulk zijn de reacties 1A en -4 in evenwicht).

Quinn en Otto vereenvoudigen vergelijking (II.7) door aan te nemen dat $k_{1B} [\text{OH}^-]$ verwaarloosbaar is ten opzichte van k_{1A} ¹⁾. Tevens voeren zij de volgende dimensieloze variabelen in:

$$\alpha = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]_B} \quad \beta = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{M}^+]} \quad \eta = \frac{x}{L}$$

en de konstanten:

$$L = \sqrt{\frac{D_{\text{CO}_2}}{k_{1A}}} \quad m = \frac{2 K_3}{[\text{H}^+]_B} \left(1 + \frac{2 K_3}{[\text{H}^+]_B} \right)$$

$$P = 0.5 \frac{D_{\text{HCO}_3^-}}{D_{\text{CO}_2}} \frac{K_4}{[\text{H}^+]_B} \left(1 + \frac{2 K_3}{[\text{H}^+]_B} \right)$$

1) Zij beroepen zich hierbij op Kerns uitspraak dat bij $\text{pH} \leq 8$ reactie 1A sneller is dan reactie 1B [Kern (1960)]. Kern geeft voor $\text{pH} = 8$: $k_{1A} = 0.03 \text{ s}^{-1}$, $k_{1B} [\text{OH}^-] = 0.0085 \text{ s}^{-1}$. Bij $\text{pH} = 9$: $k_{1A} = 0.03 \text{ s}^{-1}$, $k_{1B} [\text{OH}^-] = 0.085 \text{ s}^{-1}$.

Gesubstitueerd in (II.7) levert dit:

$$(II.11) \quad \frac{d^2x}{d\eta^2} = \alpha - \frac{m\beta^2}{1-\beta}$$

De geïntegreerde vorm van (II.8) samen met de electroneutraliteitsvoorwaarde geeft:

$$(II.12) \quad \alpha + p\beta = a_1\eta + a_2$$

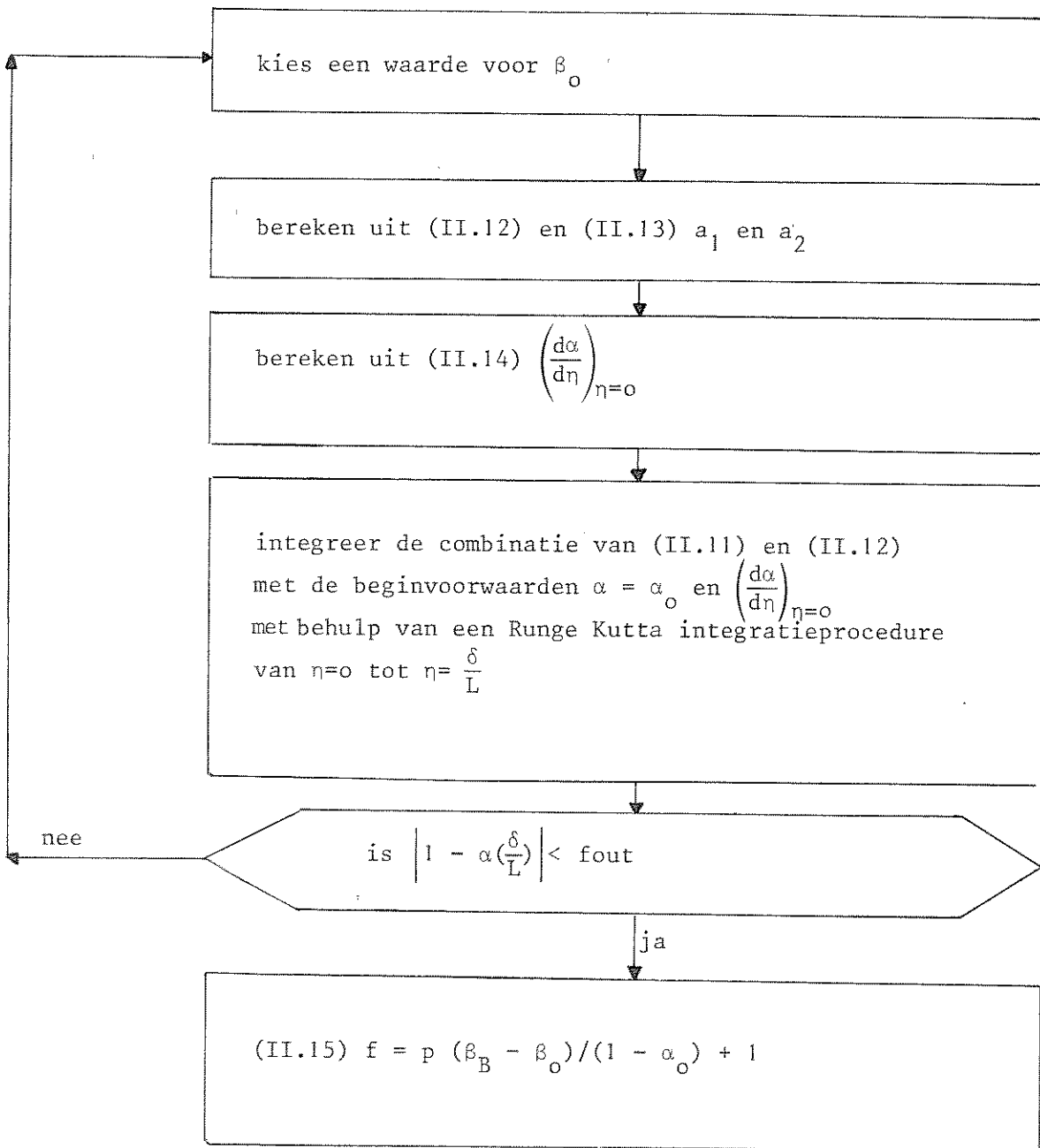
Waarin a_1 en a_2 nader te bepalen konstanten zijn.
De randvoorwaarden (II.10) zien er als volgt uit:

$$(II.13) \quad \eta = 0 : \quad \alpha = \alpha_0 \quad \frac{d\beta}{d\eta} = 0$$
$$\eta = \delta/L : \quad \alpha = 1 \quad \beta = \beta_B = \frac{[H^+]_B}{2 K_3 + [H^+]_B}$$

Uit $\left(\frac{d\beta}{d\eta}\right)_{\eta=0} = 0$ en vergelijking (II.12) volgt:

$$(II.14) \quad \left(\frac{dx}{d\eta}\right)_{\eta=0} = a_1$$

Combinatie van (II.11) en (II.12) levert een niet-lineaire tweede orde differentiaalvergelijking in α op. Quinn en Otto lossen deze vergelijking volgens het volgende rekenschema numeriek op:



Schema II.1. Berekening van de versnellingsfactor f volgens Quinn en Otto.

Hoover en Berkshire (1969) geven een andere methode om de versnellingsfactor te schatten met behulp van de film theorie. Zij nemen aan dat $D_{\text{CO}_2} = D_{\text{HCO}_3^-}$ en dat in de film de pH konstant is (vanwege de "bufferende" werking van diverse ionen in het oppervlaktewater en de grote mobiliteit van de H^+ en OH^- ionen¹⁾).

Zij vinden de volgende analytische oplossing:

$$(II.16) \quad f_{\text{an}} = \frac{\tau}{(\tau-1) + \left\{ \tan h \left[\left(\left(\frac{k\tau}{D_{\text{CO}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \delta \right) \right] \right\} / \left(\left(\frac{k\tau}{D_{\text{CO}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \delta \right) \right\}}$$

waarin:
$$\tau = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_4 K_3 + K_4 [\text{H}^+]} + 1$$

k = reaktiesnelheidskonstante (s^{-1}).

Aangezien in de film de pH konstant verondersteld wordt, kan reactie 1B ook meeberekend worden:

$$k = k_{1A} + [\text{OH}^-] k_{1B} \quad (\text{Zie grafiek II.14 bijlage 4}).$$

[Bij de volgende berekeningen is k_{1B} verwaarloosd om het pH-konstant model (Hoover & Berkshire) vergelijkbaar te maken met het electroneutraliteitsmodel (Quinn & Otto). Een uitzondering hierop vormt figuur II.14 waarin de reactie 1B wel meeberekend is.]

1) Deze opmerking over de grote mobiliteit van H^+ en OH^- ionen staat lijnrecht tegenover de impliciete aanname van Quinn en Otto dat het OH^- en H^+ transport verwaarloosbaar is. (Dit volgt uit de aanname dat $[\text{OH}^-]$ en $[\text{H}^+]$ verwaarloosbaar en is een voorwaarde voor formule (II.9)).

Berekeningen

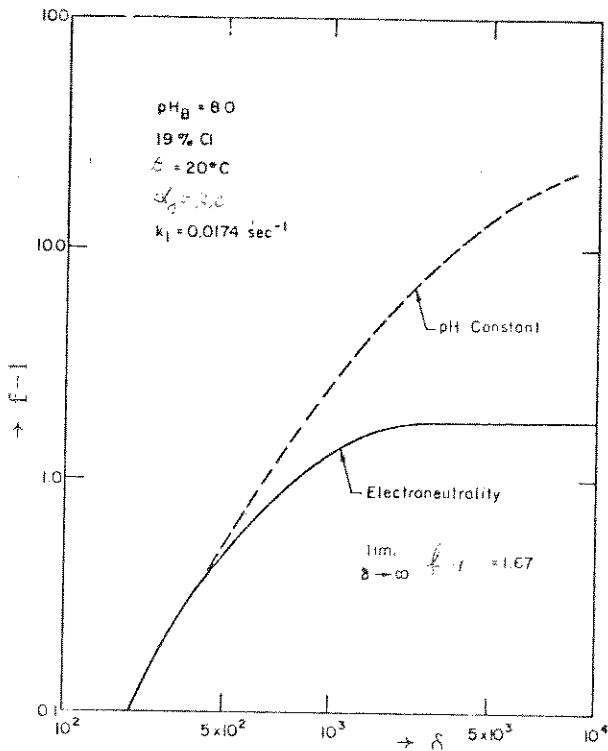


fig. II.3 $f-l$ als functie van δ (μm)

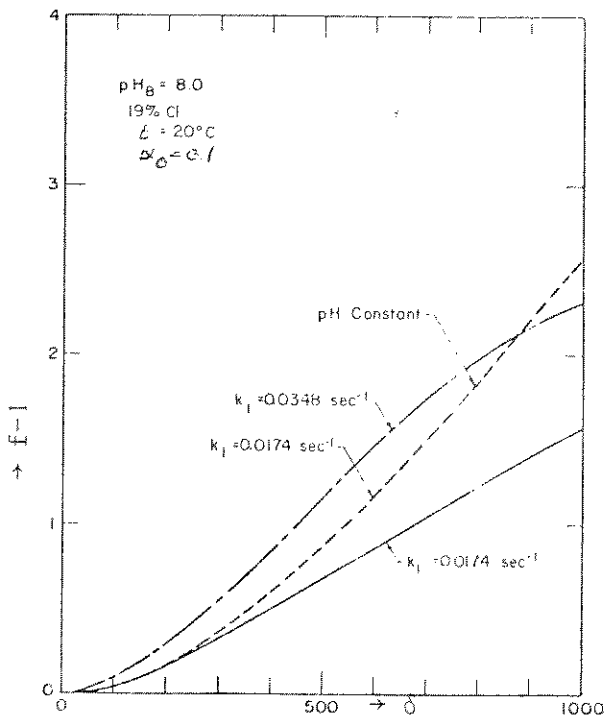


fig. II.4 De chemische versnelling als functie van de laagdikte δ (μm)

Fig. II.3 geeft de invloed van de parameter δ weer op de versnellingsfactor, zoals die berekend is door Quinn en Otto (volgens hun eigen methode in die van Hoover en Berkshire). We zien dat het verschil tussen het electroneutraliteitsmodel en het pH konstant model onder de gekozen omstandigheden (zeewater) pas bij een laagdikte $\delta > 400 \mu\text{m}$ tot uiting komt. De versnelling volgens het electroneutraliteitsmodel bereikt sneller een maximum waarde dan het pH konstant model.

Fig. II.4 geeft de invloed van δ weer in het geval van desorptie. Ook nu zien we, dat onder de gekozen omstandigheden de versnelling berekend volgens het pH konstant model bij grotere laagdikten sneller stijgt dan de versnelling volgens de electroneutraliteitsvoorwaarde. Tevens valt op dat de invloed van de reaktiesnelheidskonstante groot is.

De figuren II.5.A t/m II.11B (bijlage 4) geven een beeld van de concentratieprofielen in de grenslaag bij desorptie. Gevarieerd zijn de reaktiesnelheidskonstante, de laagdikte δ en de pH.

De berekeningen voor deze figuren zijn uitgevoerd met behulp van een Runge Kutta integratieprocedure met

variabele stapgrootte (relatieve precisie 10^{-8}) van het rekencentrum van de TH-Twente (namelijk RUNG2N uit de ALGNUM bibliotheek) en een nulpuntszoek-

procedure op basis van de Regula Falsi (ZERO 1, ook uit de ALGNUM bibliotheek, relatieve precisie 10^{-7}).

Het bleek, dat vooral bij grote laagdikten en ook bij lage pH het systeem erg gevoelig was voor de keuze van β_0 . Bij een duidelijk foute keuze van β_0 gaf de integratieprocedure een foutmelding dat de precisie niet bereikt kon worden (hoewel er zo'n 2500 stappen uitgevoerd waren). In het verloop van de iteratie trad dit verschijnsel niet meer op en verliep de integratie sneller. De figuren zijn berekend met 150 stappen.

Een probleem is, dat niet bewezen kan worden dat de gevonden waarde voor β_0 ook de juiste waarde van β_0 is. Het kan in principe mogelijk zijn dat er meerdere minima van $|1 - \alpha(\frac{\delta}{L})|$ bestaan.

Om te onderzoeken of de gevonden waarde van β_0 onjuist is, zou de integratie op een andere wijze uitgevoerd moeten worden, bijvoorbeeld door van $\eta = \frac{\delta}{L}$ naar $\eta = 0$ te integreren of door een implicite oplossingsmethode te gebruiken. Om tijdsredenen is hiervan van afgezien ¹⁾.

In het onderstaande wordt kort ingegaan op een fysische interpretatie van een aantal berekende profielen.

Fig. II.5.A: De $[CO_2] / [CO_2]_B$ verhouding als functie van $\frac{x}{\delta}$ loopt iets bol:

Het CO_2 transport bij $\frac{x}{\delta} = 1$ wordt geremd door de reactie $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$
 $\left(\left(\frac{dCO_2}{dx} \right)_{\frac{x}{\delta} = 1} \text{ met reactie is kleiner dan } \left(\frac{dCO_2}{dx} \right)_{\frac{x}{\delta} = 1} \text{ zonder reactie} \right)$

Het totale C-transport op $\frac{x}{\delta} = 1$ neemt echter toe door het HCO_3^- transport. Het netto C-transport is gelijk aan:

$$- D_{CO_2} \frac{d[CO_2]}{dx} - D_{HCO_3^-} \frac{d[HCO_3^-]}{dx} - D_{CO_3^{=}} \frac{d[CO_3^{=}]}{dx} =$$

$$= - D_{CO_2} \frac{d[CO_2]}{dx} - 0.5 \frac{d[HCO_3^-]}{dx} \quad (\text{formules (II.8) en (II.9)}).$$

De $d \left(\frac{[HCO_3^-]}{[HCO_3^-]_B} \right) / d \left(\frac{x}{\delta} \right)$ gradiënt is in figuur II.5.A slecht te zien vanwege de relatief $[HCO_3^-]_B$ grote hoeveelheid HCO_3^- . Daarom is in figuur II.5.B de schaal met een factor 100 uitvergroot.

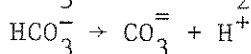
1) Dit probleem wordt momenteel verder onderzocht door de wiskunde student H.A.H. Petit.

Op $\frac{x}{\delta} = 0$ verdwijnt alle koolstof in de vorm van CO_2 . De gradiënten van de relatieve ionconcentraties zijn nul. De $\frac{[\text{CO}_3^{=}]}{[\text{CO}_3^{=}]}_B$ verhouding stijgt in de richting $\frac{x}{\delta} = 1 \rightarrow \frac{x}{\delta} = 0$ omdat de $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-]}_B$ verhouding daalt (formule (II.9)). De H^+ concentratie daalt vanwege evenwicht (3): $K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{=}]}{[\text{HCO}_3^-]}$.

Fig. II.6A en B geven een buigpunt in de concentratiegradiënten te zien. Een vergelijking van de figuren II.6, 7 en 9 leert ons, dat dit verschijnsel duidelijker wordt naarmate de invloed van de reacties toeneemt.

($Ha = \delta \sqrt{\frac{k_1 A}{D_{\text{CO}_2}}}$ toeneemt).

Aan de hand van figuur II.9.A,B zullen we toelichten wat het programma berekent. We zien dat de film verdeeld kan worden in twee gebieden. In I vindt de reactie $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ plaats, en in mindere mate:



(HCO_3^- wordt verbruikt, $\text{CO}_3^{=}$ wordt gevormd).

Uit laag I diffundeert een hoeveelheid $\text{CO}_3^{=}$ die gelijk is aan de helft van de hoeveelheid HCO_3^- die vanuit laag II laag I binnen diffundeert.

(Vanwege de electroneutraliteitsvoorwaarde).

In laag II vinden de omgekeerde reacties plaats: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ en $\text{CO}_3^{=} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$.

Er wordt HCO_3^- gevormd en er verdwijnt $\text{CO}_3^{=}$. Naar de bulk worden netto C-houdende ionen getransporteerd:

$0.5 D_{\text{HCO}_3^-} \left(\frac{d[\text{HCO}_3^-]}{dx} \right)_{\frac{x}{\delta} = 1}$. Dit transport wordt gecompenseerd door chemisch versnelde opname van CO_2 moleculen.

Het totale effect van dit geheel is, dat de versnellingsfactor, die op deze wijze berekend wordt, veel lager is dan die berekend wordt met de aanname pH konstant. (1.3 ten opzichte van 2.3). Dit is in overeenstemming met fig. II.4. Vergelijken we de berekende versnellingsfactoren van fig. II.5A, 6A en 7A, dan zien we dat de versnellingsfactor inderdaad een maximale waarde bereikt (zie fig. II.3). De berekende versnellingsfactor volgens het pH konstant model neemt nog wel toe.

Bij pH = 7 (fig. II.10 A₁, A₂, B) en $\delta = 20 \mu\text{m}$ (fig. 8 A, B) treedt vrijwel geen chemische versnelling op. Bij pH = 7 is er zo weinig $\text{CO}_3^{=}$ aanwezig, dat bijna niet meer aan de voorwaarde $\frac{d[\text{CO}_3^{=}]}{dx} = -0.5 \frac{d[\text{HCO}_3^-]}{dx}$ voldaan kan worden.

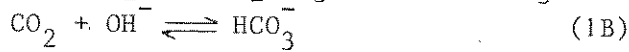
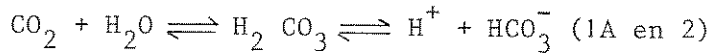
De relatieve $\frac{[\text{CO}_3^{=}]}{[\text{CO}_3^{=}]}_B$ stijgt in de richting $\frac{x}{\delta} = 1 \rightarrow 0$ met een factor 8. Daardoor daalt de H^+ concentratie ook bijna met een factor 8 (hoewel er veel H^+ is).

Bij pH = 9 (fig. II.11 A, B) zijn zoveel HCO_3^- en CO_3^{2-} ionen aanwezig, dat het transport versneld wordt met een kleine relatieve concentratiegradiënt.

De versnellingsfactor wordt groter bij stijgende pH.

II.2 Gemeten chemische versnelling van het CO₂ transport

Diverse onderzoekers hebben de invloed van de reacties



op het CO₂ transport tussen lucht en water bestudeerd. Hieronder volgt een overzicht van een aantal metingen.

Kanwisher (1963) is van mening dat in de zee de invloed van de reacties 1A en 1B verwaarloosbaar is. Hij probeert dit te bewijzen met behulp van laboratoriumexperimenten. Tijdens de absorptie van CO₂ aan water in een geroerd vat wordt het enzym koolzuur dehydratase [E.C. 4.2.1.1] toegevoegd, dat de reactie tussen CO₂ en water katalyseert. Indien de reactiesnelheid invloed op de absorptiesnelheid heeft, moet de absorptie na toevoeging sneller verlopen. Het bleek dat koolzuur dehydratase geen effect had op de reactiesnelheid in zeewater (remming door metaalionen?) Daarom werden metingen uitgevoerd in een 3,5% NaCl oplossing met eenzelfde alkaliteit als zeewater. Bij een laagdikte van $\delta = 50 - 70 \mu\text{m}$ had de reactiesnelheid pas invloed, nadat de reactiesnelheid met een factor 10 vergroot was.

[Dit is slechts een factor 3.1 in het kengetal $\text{Ha} = \delta \sqrt{\frac{k}{D}}$, dat een maat is voor de invloed van reacties op het transport]. Kanwisher concludeert dat de reacties pas invloed hebben bij grote laagdikten ($\delta > 100 \mu\text{m}$) of bij hoge pH (pH > 9).

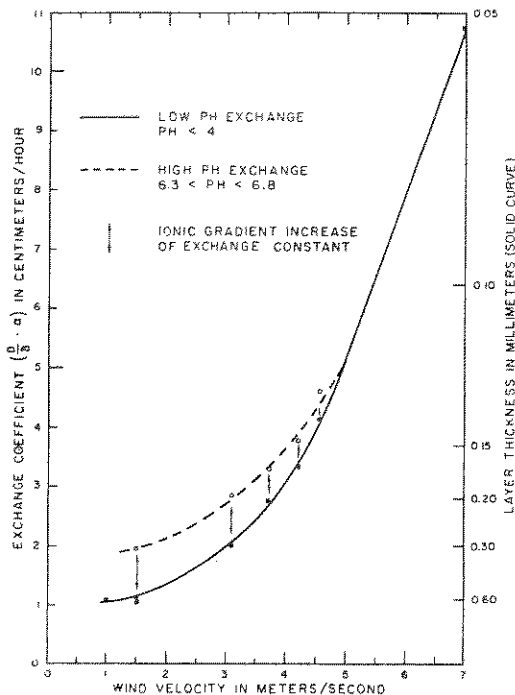


Fig. II.1 Carbon dioxide exchange coefficient at low pH and high pH shown as a function of air speed.

Hoover en Berkshire (1969) voerden experimenten uit in een windtunnel. Bij verschillende windsnelheden onderzochten zij de ¹⁴CO₂ overdracht bij pH < 4 en pH = 6.5 ± 0.3.

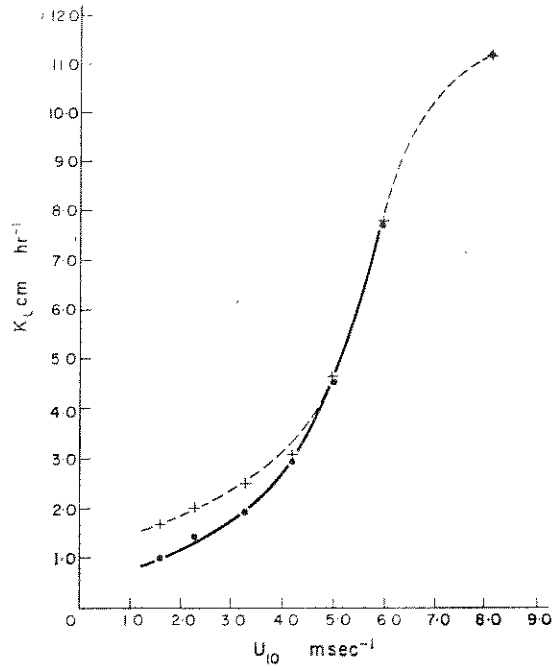
De versnellingsfactor

$$f = k_1(\text{pH} = 6.5) / k_1(\text{pH} < 4).$$

De gemeten resultaten stemmen bijzonder goed overeen met de berekende waarden volgens het pH-konstant model. (Zie II.1, formule (II.16)).

Fig. II.1 en Tabel II.1 (pg 30) geven een overzicht van de resultaten.

P.S. Liss (1973) komt tot gelijke resultaten als Hoover en Berkshire.



Hij vergeleek in een windtunnel de desorptie van CO₂ met de absorptie van O₂. De versnellingsfactor $f = k_1(\text{CO}_2)/k_1(\text{O}_2)$. Fig. II.2 geeft de resultaten weer ($6.2 < \text{pH} < 6.6$).

Fig. II.2 Graph of the variation of the exchange constants for oxygen and carbon dioxide, with wind velocity measured at a height of 10 cm above the water surface (u_{10}) \bullet — \bullet $K_1(\text{O}_2)$ cm hr⁻¹.
 $+ \cdots + K_1(\text{CO}_2)$ cm hr⁻¹.

Table II.1 Carbon Dioxide Exchange at Low pH (< 4.0) and High pH ($6.375 < \text{pH} < 6.742$) with Comparison of Observed versus Predicted Exchange Increase at High pH

Air Speed,	Water Temp.,	Calculated Surface Layer Thickness δ , mm	Low pH Exchange Constant k , cm/hr	High pH Exchange Constant k , cm/hr	Observed High pH Exchange Increase, f_o	Predicted High pH Exchange Increase, f	Predicted versus Observed, % Difference
1.5	20	0.615	0.88		1.73	1.76	1.7
1.5	20	0.610	0.89		1.60	1.66	3.8
3.1	20	0.257	2.11				
3.7	20	0.223	2.44				
4.2	20	0.198	2.75				
5.1	20	0.161	3.37				
5.4	20	0.150	3.62				
1.0	25	0.547	1.10				
1.5	25	0.548	1.10	2.05	1.87	1.73	7.5
1.5	25	0.539	1.12	1.88	1.68	1.68	0.0
3.0	25	0.295	2.04	2.86	1.40	1.30	7.0
3.7	25	0.224	2.68	3.23	1.23	1.20	2.4
4.2	25	0.181	3.31	3.72	1.12	1.14	1.8
4.6	25	0.146	4.14	4.72	1.14	1.10	3.5
7.0	25	0.056	10.80				

W.S. Broecker en T.H. Peng (1974) gebruikten zoet- en zout water bij hun laboratoriumexperimenten. Tabel II.2 geeft een overzicht van hun resultaten. De voorspelde CO₂ flux is berekend met de pH-konstant formule. De filmdikte is bepaalde door middel van O₂ en Rn²²² uitwisseling.

Tabel II.2 Summary of chemical enhancement on CO₂ exchange rates

z ^a (μm)	Alk. (mM/l)	Pred. ^b	Pred. ^c	F ^d _{Obs} (M/m ² yr)	F _{Obs} - F _{No ENH}	F _{Obs} /F _{No ENH}
		F _{No ENH} (M/m ² yr)	F _{ENH} (M/m ² yr)		F _{ENH} - F _{No ENH}	F _{ENH} /F _{No ENH}
Fresh H ₂ O						
83	1.64	8.8	9.6	10.8	2.5	1.13
83	2.32	8.8	9.7	11.6	3.1	1.20
83	2.80	8.8	9.8	12.2	3.4	1.25
233	0.64	3.1	4.6	5.0	1.3	1.10
233	1.30	3.1	4.9	5.1	1.1	1.04
233	2.40	3.1	5.4	6.2	1.4	1.15
See H ₂ O						
129	2.41	4.9	7.2	9.6	2.0	1.33
311	2.24	2.1	6.0	6.3	1.1	1.05

^a z = film thickness, Alk. = alkalinity.

^b F_{No ENH}^{Pred.} = predicted CO₂ flux without chemical enhancement.

^c F_{ENH}^{Pred.} = Predicted CO₂ flux with chemical enhancement.

^d F_{Obs.} = observed CO₂ flux.

Broecker en Peng zijn er niet zeker van, of de afwijkingen verklaard moeten worden door:

a. foute experimenten

b. verkeerde reaktiesnelheden [deze worden niet gegeven]

c. foutieve aannamen in het filmmodel.

[De grote afwijkingen van 1 in de zesde kolom $\frac{F_{Obs} - F_{No ENH}}{F_{ENH} - F_{No ENH}}$ worden veroorzaakt door cijferverlies].

Emerson, Broecker en Schindler (1973) voerden een groot aantal experimenten uit aan het Canadese meertje 227 (5 ha 2.2 10⁵ m³, max. diepte 10 m). Dit van nature oligotrofe meer werd in 1969 extra belast met:

0.34 g Na H₂PO₄ - P/m²
5 g Na NO₃ - N/m²] toegevoegd in 17 weken.

en in 1970:

0.48 g $H_3 PO_4$ - P/m ²	} toegevoegd in 21 weken.
7.2 g Na NO ₃ - N/m ²	

Door deze toevoegingen vonden onder ander de volgende veranderingen plaats:

Chlorophyl gehalte 1-3 → 50 - 100 µg/l
 pH 6-7 → 9.5 - 10.2
 totaal CO₂ concentratie 20-50 → 20-50 µ mol/l
 (gemeten tijdens de algenbloei eind augustus 1970).

Uit tabel II.3 berekenen Schindler cs (1972) op de volgende wijze de versnellingsfactor:

Tabel II.3 Koolstofbalans van Lake 227 in 1970

	suspended (kg)		dissolved (kg)		total (kg)		C : P
	C	P	C	P	C	P	
4 aug.	382.3	2.49	23.2	0.62	405.5	3.11	154
18 aug.	360.8	3.56	50.7	0.83	411.5	4.39	101
toename	-21.5	1.07	27.5	0.21	6.0	1.29	

De hoeveelheid fosfor in het meer is toegenomen met 1.29 kg. Toegevoegd is 2,28 kg P → Er is 0.99 kg P door het phytoplankton opgenomen. (Geen stroming in en uit het meer). De gemiddelde C/P-verhouding is 125/1 → er is 124 kg C aan het meer onttrokken. De toename was 6 kg → de gemiddelde CO₂ flux van lucht naar water was $0.19 \pm 0.05 \frac{gC}{m^2d}$.

Met behulp van Rn/Ra tracer metingen is de reaeratiekonstante bepaald:

0.40 ± 0.20 m/d ($\delta = 300 \mu m (-100 \mu m, +300 \mu m)$). Indien in het meer de partiële kooldioxide druk nul is, levert dit een transport op van $0.04 \frac{gC}{m^2d}$. Het transport is dus $0.19/0.04 = ca. 3$ tot 4 maal versneld.

Dit komt goed overeen met absorptiemetingen, die zij aan een geroerde KOH-oplossing (pH = 10) uitvoeren in een polyetyleen bak met een doorsnede van 2 m en een diepte van 0.1 meter. Bij $\delta=275 \mu m$ blijkt de versnellingsfactor 2.75 te zijn.

Megard en Smith (1974) berekenen voor Shagawa Lake (Minnesota) gedurende 25 t/m 31 augustus 1970 een CO₂ flux vanuit de atmosfeer naar het meer die overeenkomt met $0.84 \frac{gC}{m^2d}$ [Zonder chemische versnelling komt dit overeen met $\delta = 25 \mu m$, als in het meer $P_{CO_2} = 0$].

Verduin (1975) merkt op dat dit een zeer hoge overdracht is, mede in vergelijking met de fysische experimenten van Bohr (1899). Hij geeft een maximum flux van $0.2 \frac{\text{gC}}{\text{m}^2\text{d}}$. Verduin vermoedt dat er extra bicarbonaat is vrijgekomen, bijvoorbeeld door de reactie $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$.

Megard (1975) en Schindler (1975) zijn van mening dat door chemische versneling wel een transport van $0.84 \frac{\text{gC}}{\text{m}^2\text{d}}$ bereikt kan worden.

Schurr en Ruchi (1977) bepaalden via frequentie-analyse van de dag/nachtschommelingen van het zuurstof- en het totaal-anorganisch koolstofgehalte de overdrachtcoëfficiënt van CO_2 en O_2 in de Aare bij Bern. (Ca 1 m diep, afvoer $60 \text{ m}^3/\text{s}$, stroomsnelheid 1.4 m/s , 5°C , pH 7.8 - 8.6). De reaeratiekonstante was 0.38 m/h [$\delta = \text{ca. } 11 \mu\text{m}$]. De verhouding van de overdrachtcoëfficiënten $k_1(\text{CO}_2)/k_1(\text{O}_2)$ was 0.91, terwijl de diffusiecoëfficiënten zich verhouden als: $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{O}_2} = 0.88$. [Onder deze omstandigheden treedt dus geen meetbare versneling op].

Verduin (1956) concludeert uit de koolstofbalans van Lake Erie dat de CO_2 uitwisseling tussen lucht en water slechts 10% van de koolstofbehoefte kan dekken tijdens de algenbloei:

koolstofbehoefte

Bij max. groei * remming door onvoldoende licht * laagdikte = behoefte

$$68 \frac{\text{m mol C}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \quad * \quad 0.65 \quad * \quad 5 \text{ m} = 220 \frac{\text{m mol C}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

koolstofoverdracht

verzadigingsconcentratie * overdrachtcoëfficiënt = max. transport

$$0.013 \mu\text{mol CO}_2/\text{cm}^3 \quad * \quad 0.0023 \text{ cm/s} = 3 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} = 26 \frac{\text{m mol C}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

Het gevolg van de relatief geringe CO_2 overdracht is, dat de dagelijkse CO_2 fluctuaties niet door het CO_2 transport beïnvloed worden.

Weiler (1974) ondersteunt deze conclusie.

"... respiration and photosynthesis in aquatic environments similar to the Great Lakes are in steady state relationship and the slow CO_2 exchange ... make it approximate a closed system with respect to CO_2 ".

II.3 Slotopmerkingen

De twee gepresenteerde modellen (het pH-konstant model van Hoover en Berkshire en het electroneutraliteitsmodel van Quinn en Otto) vertonen beiden gebreken. De aanname dat de OH^- en H^+ ionen niet significant bijdragen in de electroneutraliteitsbalans maakt het electroneutraliteitsmodel bij een grote waarde van $\text{Ha} = \delta \sqrt{\frac{k}{D_{\text{CO}_2}}}$ (grote reaktie-invloed) onrealistisch, terwijl het pH konstant-model dat onder die omstandigheden ook is. De eenvoudige oplosbaarheid van het pH-konstant model maakt het aantrekkelijk deze benadering als schatting van de chemische versnelling te gebruiken.

Een alternatief is de OH^- concentratie in de electroneutraliteitsbalans op te nemen (en daarmee deze concentratie als onafhankelijke variabele te accepteren). Dit levert rekenkundige problemen op. Emerson (1975) verdeelt de grensfilmen daarom in laagjes waarbinnen geldt dat de concentraties onafhankelijk zijn van de plaats. Door afwisselend diffusie tussen de lagen en reacties in de lagen te berekenen, ontstaat er op den duur ¹⁾ een stationair profiel.

¹⁾ Emerson verdeelt de film in 20 laagjes. Bij een laagdikte $\delta = 300 \mu\text{m}$ voert hij ca. 5000 stappen uit, bij $\delta = 1000 \mu\text{m}$ 25000 stappen.

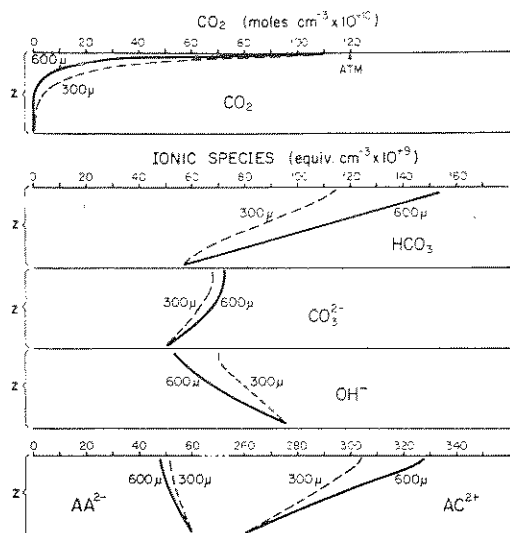


Fig. II.12 Concentration profiles of different species across the stagnant boundary layer of the Lake 227. The profiles represent steady state results of the model calculations for 300 and 600 μ .

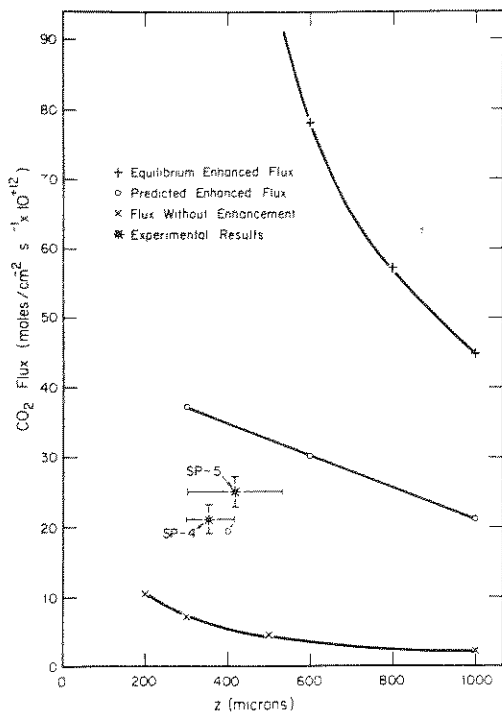


Fig. II.13 CO_2 flux as a function of boundary layer thickness showing calculated results for the three different cases and the experimental results. O ' is the model result solved for the chemistry of the simulation experiment.

- 1) Equilibrium Enhanced Flux
 $= \infty$ reactiesnelheid, reacties in de film op evenwicht.

Fig. II.12 geeft een aantal concentratieprofielen weer die op deze wijze berekend zijn.

Fig. II.13 geeft de CO_2 flux voor omstandigheden die overeenkomen met Lake 227.

Bij $\delta = 300 \mu\text{m}$ berekent Emersom een versnellingsfactor 5, bij $600 \mu\text{m}$ 9. Onder gelijke condities volgt uit het pH-konstant model: 6.2 resp. 12.4.

De gemeten chemische versnelling van het CO_2 transport (II.2) stemt globaal met de verwachtingen overeen: in turbulent water (zee) is de invloed van de reacties 1A en 1B gering, in een beschut liggend meertje (Lake 227) aanzienlijk.

Over de mate waarin de reacties de overdracht beïnvloeden bestaat geen overeenstemming.

LITERATUUR

- 1 ANDREW, S.P.S. (1955): "A simple method of measuring gaseous diffusion coefficients". Chem. Eng. Sci. 4 269-272.
- 2 BERG, D. en PATTERSON, A. (1953): "The high field conductance of aqueous solutions of carbon dioxide at 25⁰C.
The true ionisation constant of carbonic acid".
J. Am. Chem. Soc. 75 5197-5200.
- 3 BOHR, C. (1899) Ann. Phys. Chem. 68 500-525, geciteerd in Verduin (1975).
- 4 BROECKER, W.S. en PENG, T.H. (1974): "Gas exchange rates between air and sea".
Tellus 26 21-35.
- 5 DANCKWERTS, P. en MELKERSSON, K.A. (1962): "Kinetics of the conversion of bicarbonate to carbon dioxide".
Trans. of the Faraday Soc. 58 1832-1838.
- 6 EMERSON, S., BROECKER, W.S. en SCHINDLER, D.W. (1973): "Gas exchange rates in a small lake as determined by the radon method".
J. Fisch. Res. Board of Canada 30 1475-1490.
- 7 EMERSON, S. (1975): "Chemical enhanced CO₂ gasexchange in a eutropic lake, a general model".
Limn. Ocean. 20 743-753.
- 8 ESVELD, B.A. (1979): "Reaeratie bepaling met behulp van een tracer-techniek". D-Verslag TH-Twente, afd. CT.
- 9 Gmelin Handbuch 14 C3 (1973) pg 73-74.
Verslag Chemie Weinheim/Bergstrasse.
- 10 GOODRIDGE, F. en TAYLOR, D.M. (1963): "Radioactive tracer method for Investigating the Mechanism of Gas Absorption".
Trans. of the Faraday Soc. 59 2868-2874.

LITERATUUR (vervolg)

- 11 HARNED, H.S. en SCHOLLES, S.R. (1941): "The ionization constant of HCO_3^- from 0° to 50°".
J. Am. Chem. Soc. 63 1706-1709.
- 12 HARNED, H.S. en DAVIS, R. (1943): "The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0-50°C".
J. Am. Chem. Soc. 65 2030-2037.
- 13 HARNED, H.S. en BONNER, F.T. (1945): "The first ionization of carbonic acid in aqueous solutions of sodium chloride."
J. Am. Chem. Soc. 67 1026-1031.
- 14 HARNED, H.S. en OWEN, B.B. (1964): "The physical chemistry of electrolytic solutions".
Reinhold Publ. Corp. N.Y. 1964 pg 645.
- 15 HIMMELBLAUW, D.M. en BABB, A.L. (1958): "Kinetic studies of carbonation reactions using radioactive tracers". Am. I. Chem. Eng. J. 4 143-152.
- 16 HOOVER, T.E. en BERKSHIRE, D.C. (1969): "Effect of hydration on carbon dioxide exchange across an air-water interface".
J. of Geophys. Res. 74 456-464.
- 17 HUDCHINSON, G.E. (1957): "A treatise on limnology".
Vol. I pg 653-669 Wiley and Sons 1957.
- 18 KANWISHER, J. (1963): "On the exchange of gasses between the atmosphere and the sea". Deep Sea Res. 10 195-207.
- 19 KERN, D.W. (1960): "The hydration of carbon dioxide".
J. of Chem. Ed. 37 14-23.
- 20 KIELLAND, J. (1937): "Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions".
J. Am. Chem. Soc. 59 1675-1678.

LITERATUUR (vervolg)

- 21 KISHINEVSKI, M. (1955): "Two approaches to the theoretical analysis of absorption processes".
J. of Appl. Chem. of the U.S.S.R. 28 881-886.
- 22 KREVELEN VAN, D.W. en HOFTIJZER, P.J. (1948): "Sur la solubilité des gaz dans les solutions aqueuses" in: Chimie et Industrie XXI ième congrès international de Chimie-Industrielle (1948) pg 168-173.
- 23 LISS, P.S. (1973): "Processes of gas exchange across an air-water interface".
Deep Sea Res. 20 221-238.
- 24 LUNGGREN, S. en LAMM, O. (1958): "A relaxation method for determination of moderately rapid reaction rates near chemical equilibrium".
Acta Chem. Scand. 12 1834-1850.
- 25 MEGARD, R.O. en SMITH, P.D. (1974): "Mechanisms that regulate growth rates of phytoplankton in Shagawa Lake Minnesota".
Limn. Ocean. 19 279-296.
- 26 MEGARD, R.O. (1975): "Reply to comment by J. Verduin".
Limn. Ocean. 20 1053.
- 27 NIJSING, R.A.T.O., HENDRIKSZ, R.H. en KRAMERS, H. (1959): "Absorption of CO₂ in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction".
Chem. Eng. Sci. 10 88-104.
- 28 PINSENT, B.R.W. en ROUGHTON, F.J. (1951): "The kinetics of combination of carbon dioxide with water and hydroxide ions".
Trans. of the Faraday Soc. 47 263-269.
- 29 PINSENT, B.R.W., PEARSON, L. en ROUGHTON, F.J.W. (1956): "The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions".
Trans. of the Faraday Soc. 52 1512-1520.

LITERATUUR (vervolg)

- 30 POCKER, Y. en BJORQUIST, D.W. (1977): "Stopped-flow studies of carbon dioxide hydration and bicarbonate dehydration in H_2O and D_2O ".
J. Am. Chem. Soc. 99 6537-6543.
- 31 POULTON, D.J. en BALDWIN, H.W. (1967): "Oxygen exchange between carbonate and bicarbonate ions and water".
Can. J. Chem. 45 1045-1050.
- 32 QUINN, J.A. en OTTO, N.C. (1971): "Carbon dioxide exchange at the air-sea interface: Flux augmentation by chemical reaction".
J. of Geophys. Res. 76 1539-1549.
- 33 ROUGHTON, F.J.W. (1941): "The kinetics and rapid thermochemistry of carbonic acid".
J. Am. Chem. Soc. 63 2930-2934.
- 34 SCATCHARD, G. (1943): "Constants of the Debye-Hückel theory".
J. Am. Chem. Soc. 65 1249.
- 35 SCHINDLER, D.W., BRUNSHILL, G.J., EMERSON, S., BROECKER, S. en PENG, T.H. (1972): "Atmospheric carbon dioxide; its role in maintaining phytoplankton standing crops".
Science 177 1192-1194.
- 36 SCHINDLER, D.W. (1975): "Factors affecting gas exchange in natural waters".
Limn. Ocean. 20 1053-1055.
- 37 SCHURR, J.M. en RUCHTI, J. (1977): "Dynamics of O_2 and CO_2 exchange, photosynthesis and respiration in rivers from time-delayed correlations with idial sunlight".
Limn. Ocean. 22 208-225.
- 38 SHEDLOVSKY, T. en Mc.INNES, D.A. (1935): "The first ionization constant of carbonic acid 0 to 38° , from conductance measurements".
J. Am. Chem. Soc. 57 1705-1710.
- 39 SIRS, J.A. (1958): "Electrometric stopped flow measurements of rapid reactions in solutions". Trans. of the Faraday Soc. 54 201-212.

LITERATUUR (vervolg)

- 40 VERDUIN, J. (1956): "Energy fixation and utilization by natural communities in western Lake Erie".
Ecology 37 40-50.
- 41 VERDUIN, J. (1975): "Rate of carbon dioxide transport across air-water boundaries in lakes".
Limn. Ocean. 20 1052.
- 42 WEILER, R.R. (1974): "Exchange of carbon dioxide between the atmosphere and Lake Ontario".
J. Fish. Res. Board of Can. 31 329-332.
- 43 WELCH, M.J., LIFTON, J.F. en SECK, J.A. (1969): "Tracer studies with radioactive oxygen 15".
J. Phys. Chem. 73 3351-3356.
- 44 WISSBRUN, K.F., FRANK, D.M. en PATTERSON, A. (1954): "The true ionization constant of carbonic acid in aqueous solution from 5-45^o".
J. Phys. Chem. 58 693-695.

BIJLAGE 1 - Bewijs dat de stofoverdrachtweerstand in de waterfase ligt ¹⁾.

Voor de totale stofoverdrachtcoëfficiënt K (betrokken op de waterfase) geldt: $\frac{1}{K} = \frac{m}{k_g} + \frac{1}{k_1}$ waarin m de verdelingscoëfficiënt (de verhouding van de evenwichtsconcentraties in de vloeistof- en de gasfase) is en de k 's de partiële stofoverdrachtcoëfficiënten zijn. m is te berekenen uit de oplosbaarheid van CO_2 in water: bij 25°C en een partiële druk van 1 atm. lost 0.0345 mol $\text{CO}_2/1$ op. (Harned en Davis (1943)). De CO_2 concentratie in de gasfase is dan volgens de ideale gaswet $\frac{273}{293} \times \frac{1}{22.4} = 0.042 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$; $m = \frac{0.0345}{0.042} = 0.83$.

Volgens de filmtheorie geldt: $k_1 = \frac{D_{\text{CO}_2,1}}{\delta_1}$ en $k_g = \frac{D_{\text{CO}_2,g}}{\delta_g}$

$D_{\text{CO}_2,1} = 1.95 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (bijlage 2).

$D_{\text{CO}_2,g} = 0.16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (20°C , Andrew (1955)).

De grenslaagdikten δ_1 en δ_g zijn niet te bepalen, maar neem aan dat in het ongunstigste geval de grenslaag in de lucht 100 * zo dik is als die in water.

Er geldt dan $\frac{k_g}{mk_1} = \frac{D_{\text{CO}_2,g}}{D_{\text{CO}_2,1,m}} \frac{1}{100} = 99$. Hieruit volgt dat $\frac{m}{k_g} \ll \frac{1}{k_1}$,

wat wil zeggen dat de stofoverdrachtweerstand geheel in de waterfase gedacht kan worden.

1) Naar: Esveld (1979).

t (°C)	D_{CO_2} (10^{-9} m ² /s)	methode
24.8	1.94	absorptie aan natte wand
25.0	1.74	10 cm lange buis met 1-3% agaragar
25	1.82	capillair
25	1.92	over een kogel stromend water
25	1.93	over een kogel stromend water
25	1.94	diafragma cel, 14C indicator
25	1.95	laminaire straal

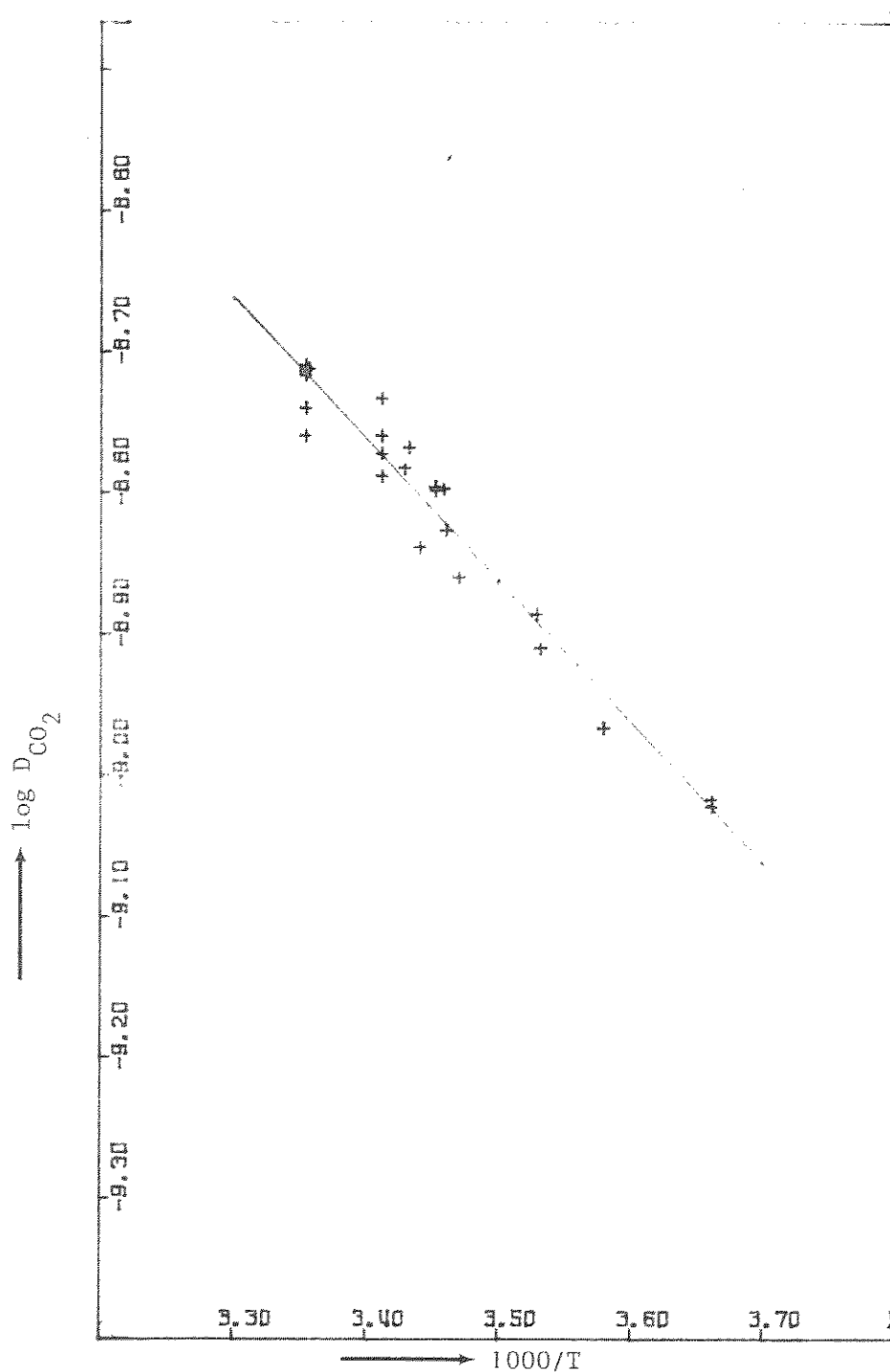


Fig. B2 geeft de gepresenteerde meetwaarden weer (behalve de twee tussen haakjes).

De getrokken rechte komt overeen met:

$$\log D_{CO_2} = -\frac{1002}{T} - 5.3569$$

De correlatiecoëfficiënt is - 0.976.

Fig. B2. $\log D_{CO_2}$ als functie van $\frac{1000}{T}$

$$(D_{CO_2} \text{ [m}^2\text{/s]}, T \text{ [}^\circ\text{K]})$$

BIJLAGE 3 - De oplosbaarheid van CO₂ in water.

Harned en Davis (1943) hebben met Ba(OH)₂ de CO₂ concentratie in water bepaald na een nacht schudden. Zij vinden voor de oplosbaarheid (Henry Coëfficiënt):

$$(1) \log S = 2385.73/T - 14.0184 + 0.0152642 * T$$

$$(I = 0, S \text{ in } \frac{\text{mol}}{\text{l.atm}}, T \text{ in } ^\circ\text{K})$$

De invloed van de ionsterkte formuleren Harned en Bonner (1945) als volgt:

$$(2) \log [\text{CO}_2]_{\text{ev}} = \log \{S(I=0) * P_{\text{CO}_2}\} - \gamma I$$

hierin is

$[\text{CO}_2]_{\text{ev}}$	de evenwichtsconcentratie CO ₂ (aq) mol/l
$S(I=0)$	de Henry Coëfficiënt voor oneindig verdunde oplossingen (formule (1)) $\frac{\text{mol}}{\text{l.atm}}$
P_{CO_2}	de partiële CO ₂ druk atm
γ	$= 0.1190 - 0.833 \cdot 10^{-3} t + 0.666 \cdot 10^{-5} t^2$
I	ionsterkte $\sum_i (C_i \cdot Z_i^2) \quad \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
en:	
t	temperatuur $^\circ\text{C}$
C_i	concentratie ion $i \quad \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
Z_i	valentie ion i

Van Krevelen en Hoftijzer geven waarden voor de beïnvloeding door ionen en gassen:

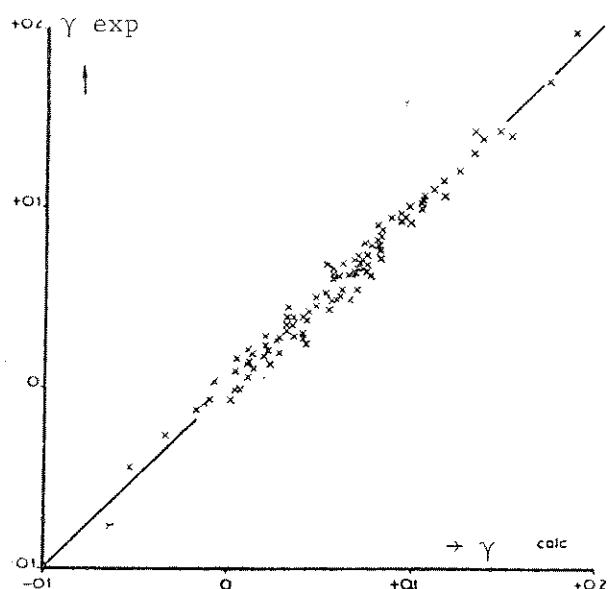
$$\gamma = i_g + i_+ + i_-$$

i_g invloed van gas
 i_+ invloed positief ion
 i_- invloed negatief ion

Bij hun berekeningen nemen zij aan dat alleen i_g van de temperatuur afhankelijk is. Zij vinden:

Température	Gaz	i_g	ion	i_+	ion	i_-
25°C	H ₂	-0.001	H ⁺	0	NO ₃ ⁻	0
	O ₂	0.019	NH ₄ ⁺	0.031	I ⁻	0.005
	N ₂ O	0.001	K ⁺	0.071	Br ⁻	0.011
	CO ₂	-0.017	Na ⁺	0.094	Cl ⁻	0.021
	H ₂ S	-0.039	Mg ⁺⁺	0.046	OH ⁻	0.061
	NH ₃	-0.050	Zn ⁺⁺	0.046	SO ₄ ⁼	0.021
	C H ₄	-0.011	Ca ⁺⁺	0.051	CO ₃ ⁼	(0.021)
	SO ₂	-0.105	Ba ⁺⁺	(0.060)		
15°C	H ₂	0.002	Mn ⁺⁺	(0.046)		
	O ₂	0.033	Fe ⁺⁺	(0.049)		
	N ₂ O	0.006	Co ⁺⁺	(0.058)		
	CO ₂	-0.010	Ni ⁺⁺	(0.059)		

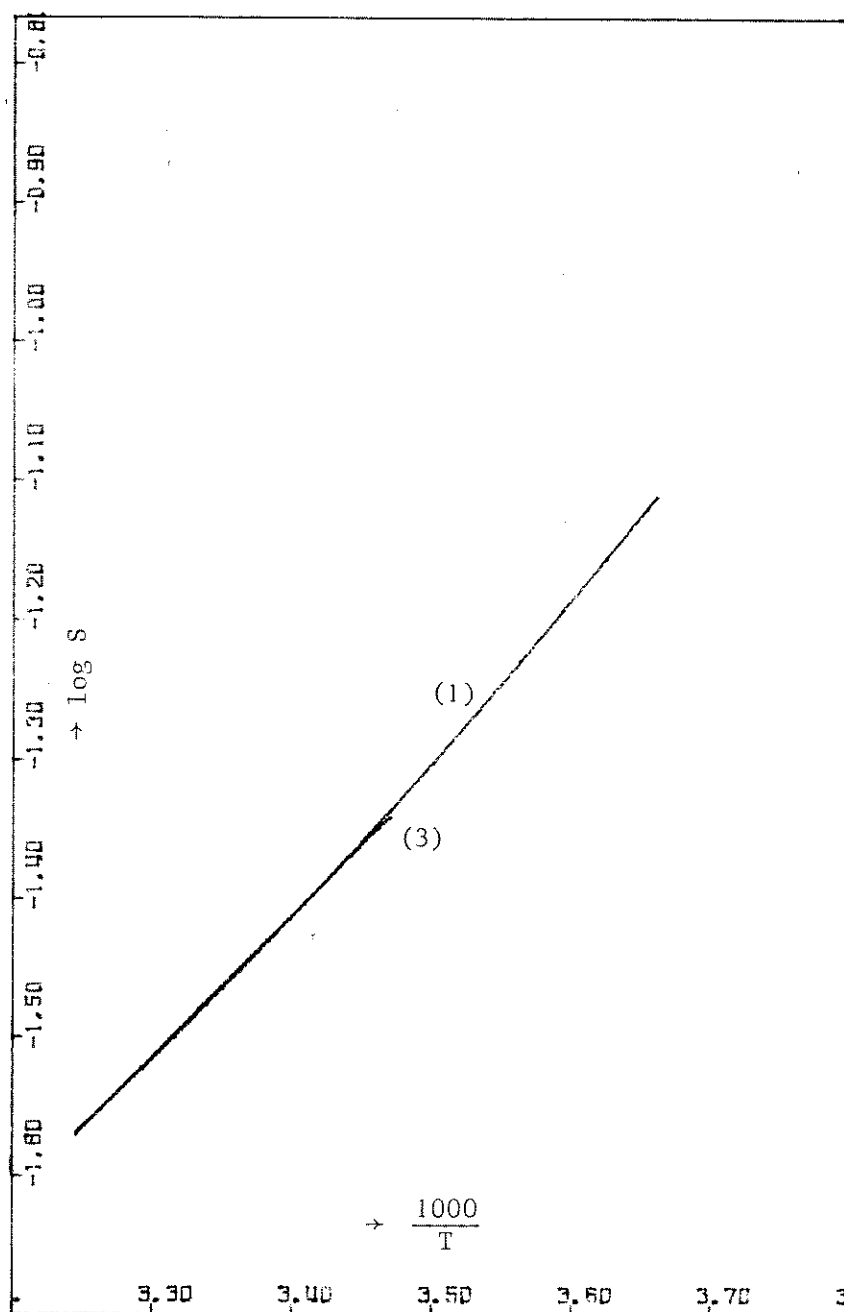
Grafiek 1 geeft een vergelijking tussen gemeten en berekende γ -waarden.



Grafiek 1 gemeten γ als functie van de berekende γ (Van Krevelen (1948)).

J.D. Cox en A.J. Head (1962) maten de afname van de druk (bij konstant volume) boven water en HF-oplossingen. Zij vinden:

(3) $\log S = S - 4.8945 + 1023.2/T$ ($I=0$, 20-30°C). Deze formule komt goed overeen met de resultaten van Harned en Davis, zie grafiek 2 op de volgende pagina.



Grafiek 2 $\log S$ tegen $\frac{1000}{T}$ (S in $\frac{\text{mol}}{\text{l.atm}}$, T $^{\circ}\text{K}$)

(1) Harned en Davis (1943) berekend volgens formule (1)

(3) Cox en Head (1962) berekend volgens formule (3)

BIJLAGE 4 - Grafieken II.5A t/m II.11B en II.14Waarden van konstanten gebruikt bij de berekening van fig. 5 t/m 11.

$$D_{\text{CO}_2} = 1.95 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

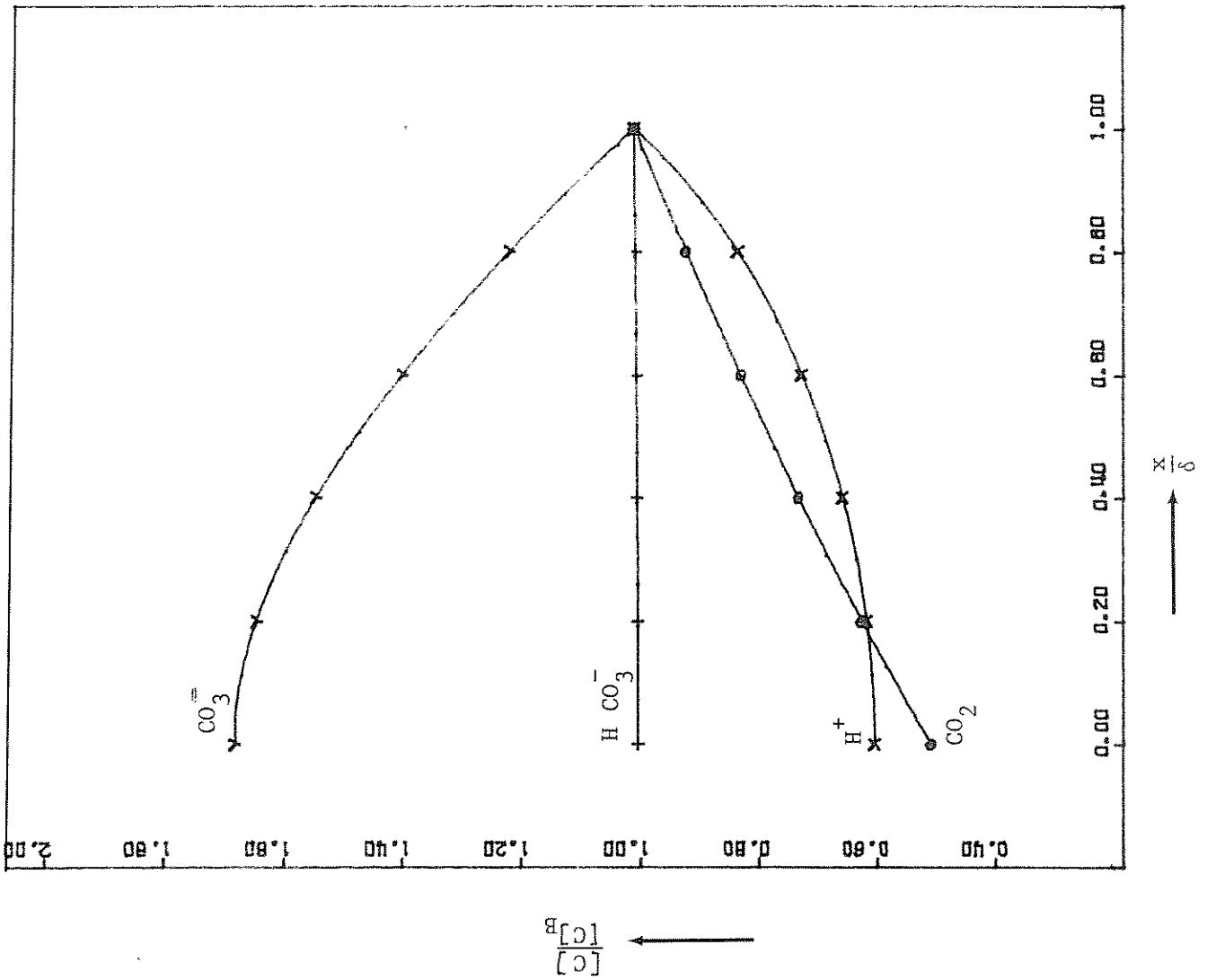
$$D_{\text{HCO}_3^-} = 0.849 * D_{\text{CO}_2}$$

$$K_1 = 4.46 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$K_3 = 4.7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

k , δ , pH , α_0 zijn bij de grafieken apart vermeld.

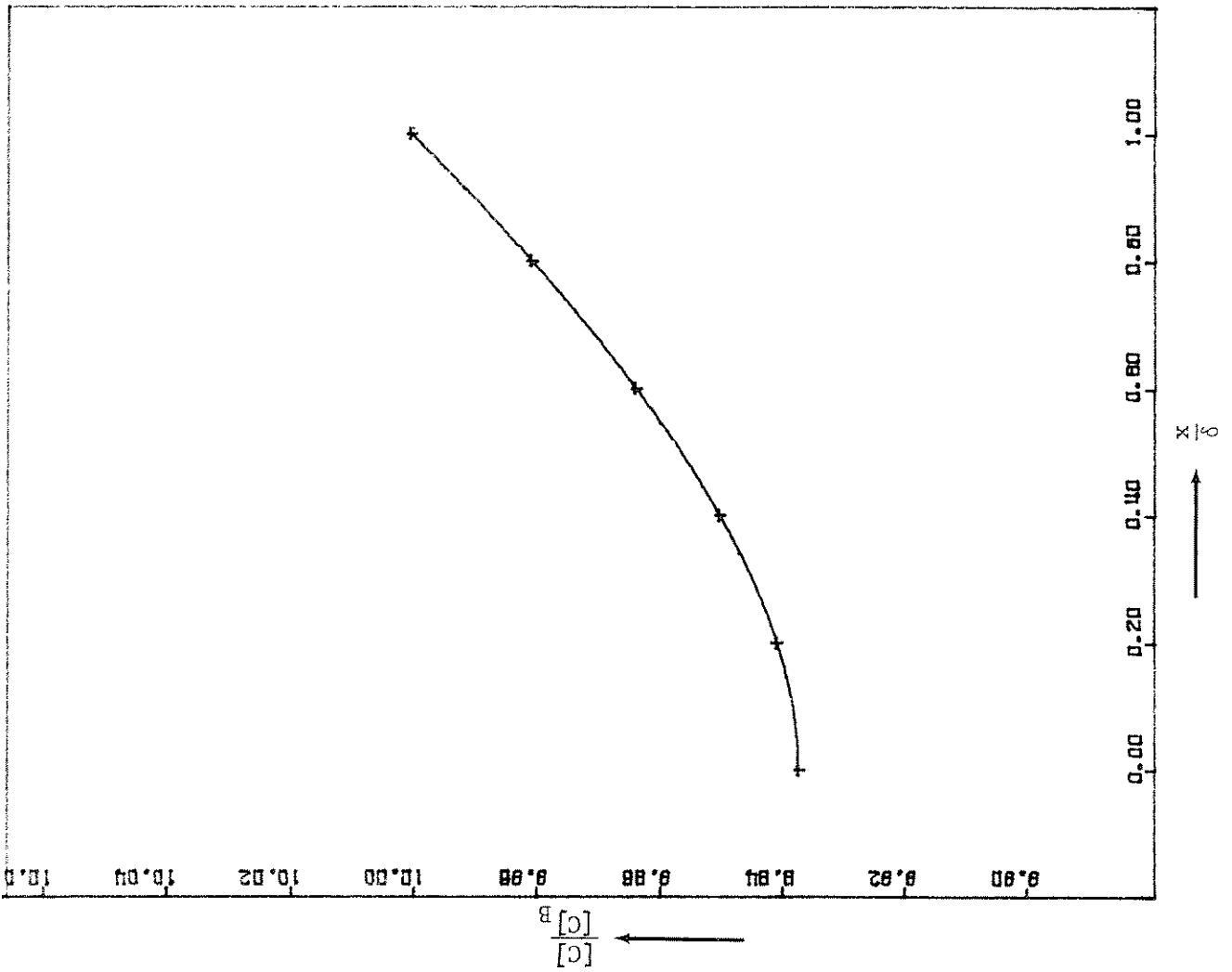
Bij grafiek II.14 is $k_{1A} = 0.03 \text{ s}^{-1}$, $k_{1B} = 8500 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$

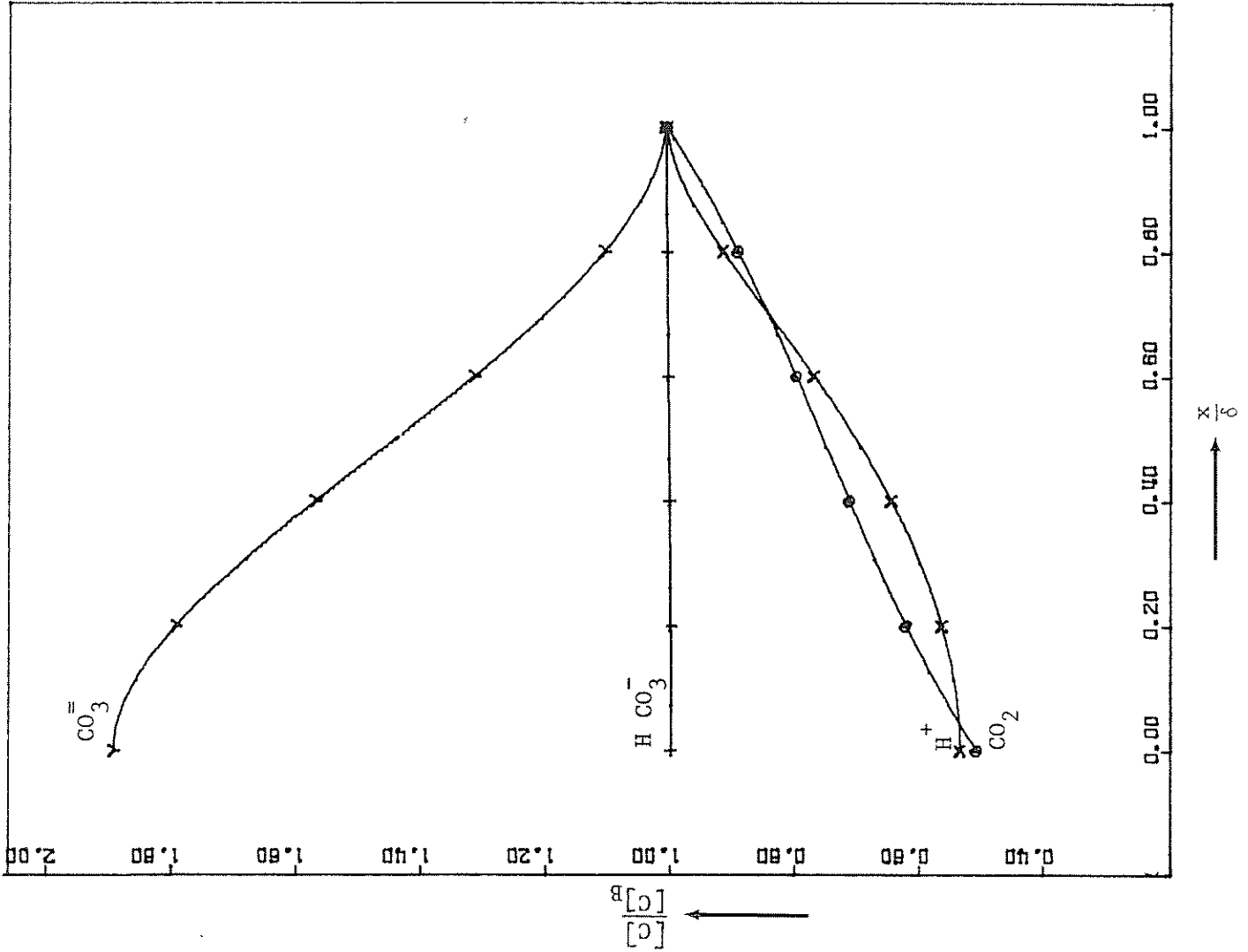


Parameters	Berekend
$\delta = 200 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	$\text{Ha} = 0.78$
$k = 0.03 \text{ s}^{-1}$	$f = 1.24$
$\text{pH} = 8$	$f_{\text{an}} = 1.196$
$\frac{[\text{CO}_2]_0}{[\text{CO}_2]_B} = 0.5$	$0 \leq \frac{x}{\delta} < 1 \quad \alpha < 0$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_B}{[\text{CO}_2]_B} = 44.6$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_B}{[\text{M}^+]_B} = 0.9907$
	$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_B}{[\text{M}^+]_B} = 0.0047$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{[\text{HCO}_3^-]_B} = 0.9936$

Fig. II.5A Relatieve concentraties in de grenslaag onder "normale" condities

Fig. II.5B De relatieve HCO_3^- concentratie onder "normale" condities





Parameters	Berekend	
$\delta = 200 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	$Ha = 1.36$	$\frac{[HCO_3^-]_B}{[CO_2]_B} = 44.6$
$k = 0.09 \text{ s}^{-1}$	$f = 1.314$	$\frac{[HCO_3^-]_B}{[M^+]_B} = 0.9907$
$pH = 8$	$f_{an} = 1.542$	$\frac{[CO_3^{2-}]_B}{[M^+]_B} = 0.0047$
$\frac{[CO_2]_O}{[CO_2]_B} = 0.5$	$\frac{x}{\delta} = 0.5; \alpha = 0$	$\frac{[HCO_3^-]_O}{[HCO_3^-]_B} = 0.9917$

Fig. II.6A Relatieve concentraties in de grenslaag bij $k = 0.09 \text{ s}^{-1}$

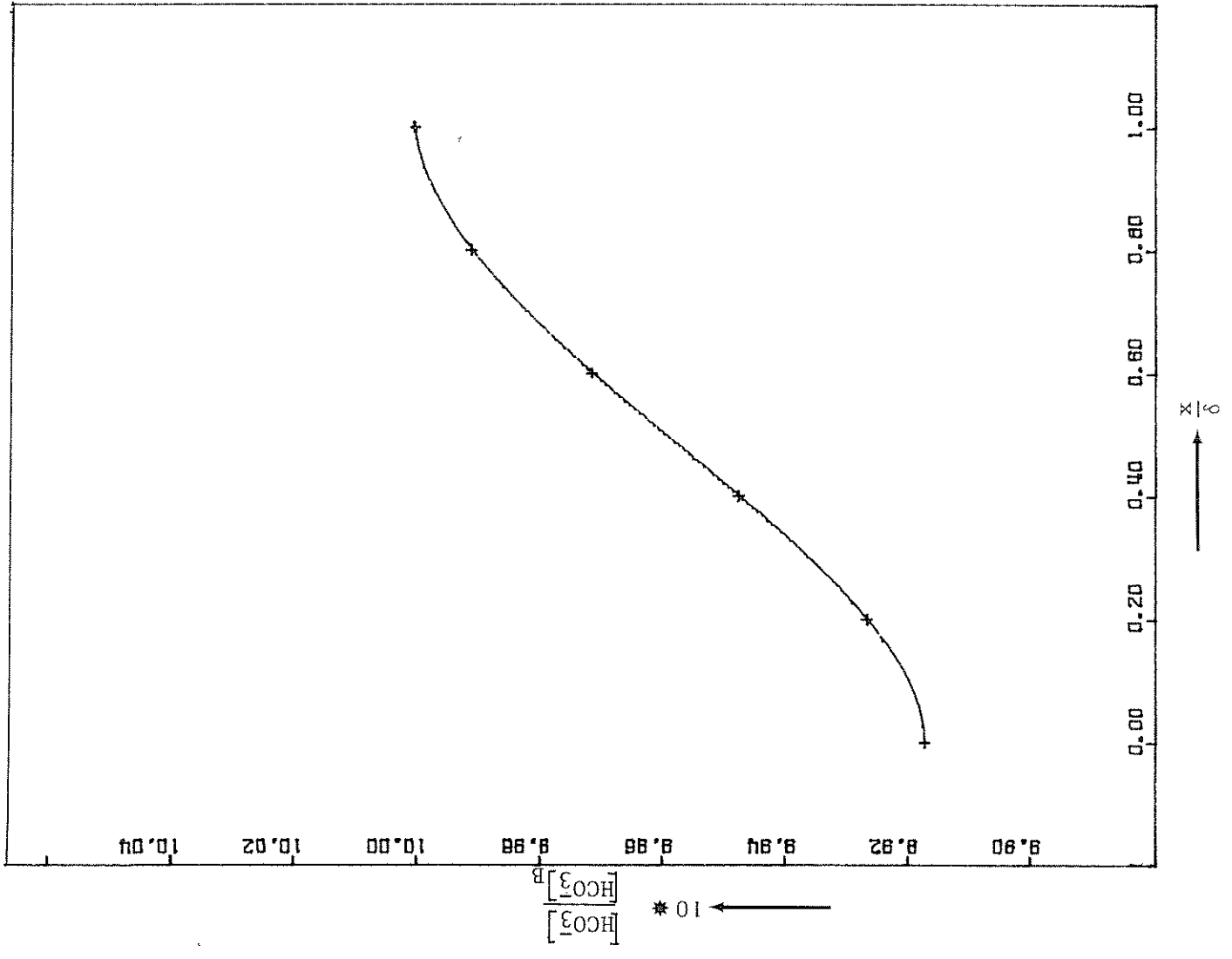
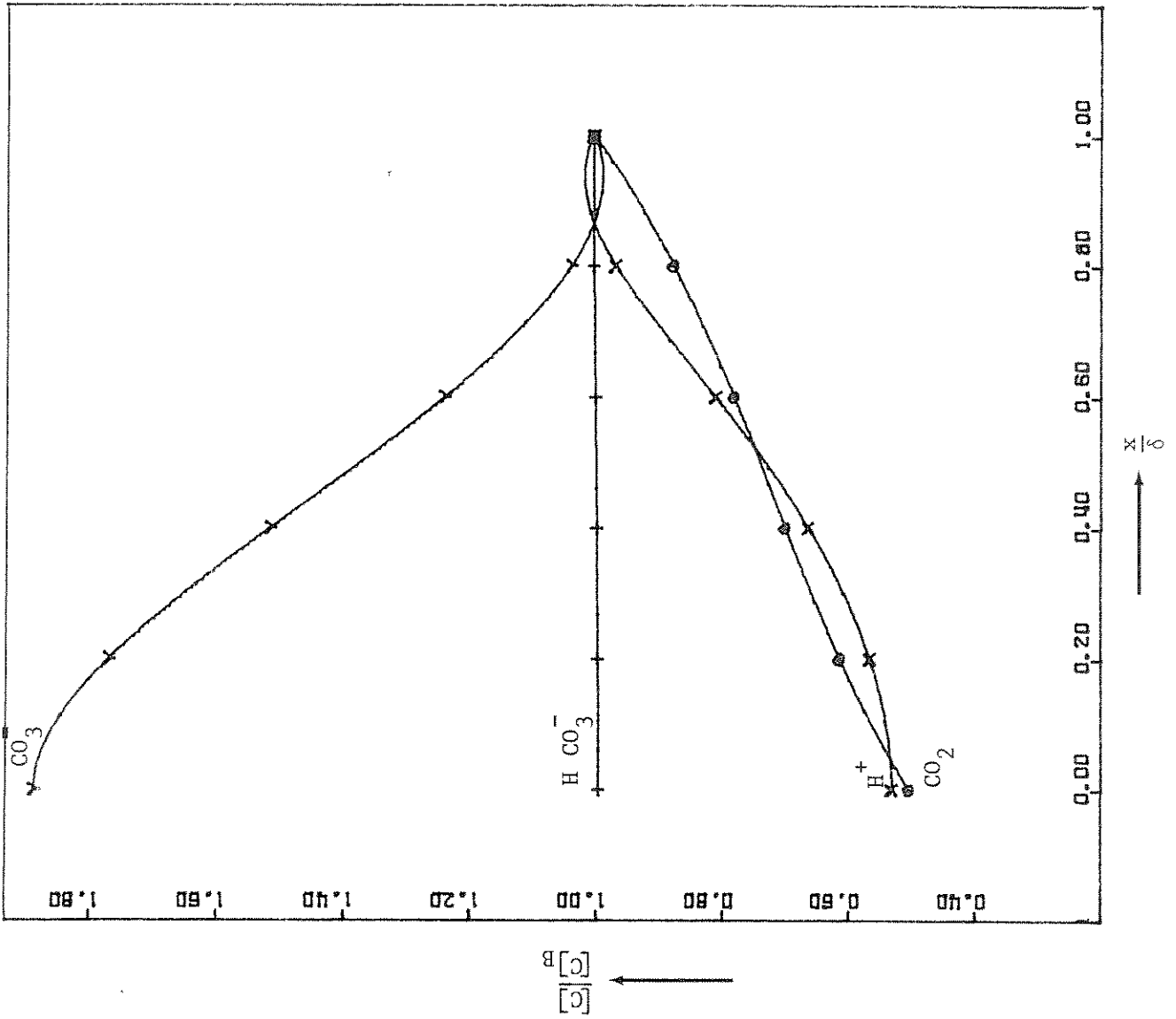


Fig. II.6B De relatieve HCO_3^- concentratie in de grenslaag bij $k = 0.09 \text{ s}^{-1}$



Parameters	Berekend
$\delta = 200 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	$Ha = 1.57$
$k = \frac{0.12}{\text{m}}$	$f = 1.314$
$pH = 8$	$f_{an} = 1.696$
$\frac{[CO_2]_o}{[CO_2]_B} = 0.5$	$\frac{x}{\delta} = 0.43 ; \alpha'' = 0$
	$\frac{[HCO_3^-]_B}{[CO_2]_B} = 44.6$
	$\frac{[HCO_3^-]_B}{[M^+]_B} = 0.9907$
	$\frac{[CO_3^{2-}]_B}{[M^+]_B} = 0.0047$
	$\frac{[HCO_3^-]_o}{[HCO_3^-]_B} = 0.0017$

Fig. II.7A De relatieve CO_2 , H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} concentraties in de grenslaag bij $k = 0.12 \text{ s}$

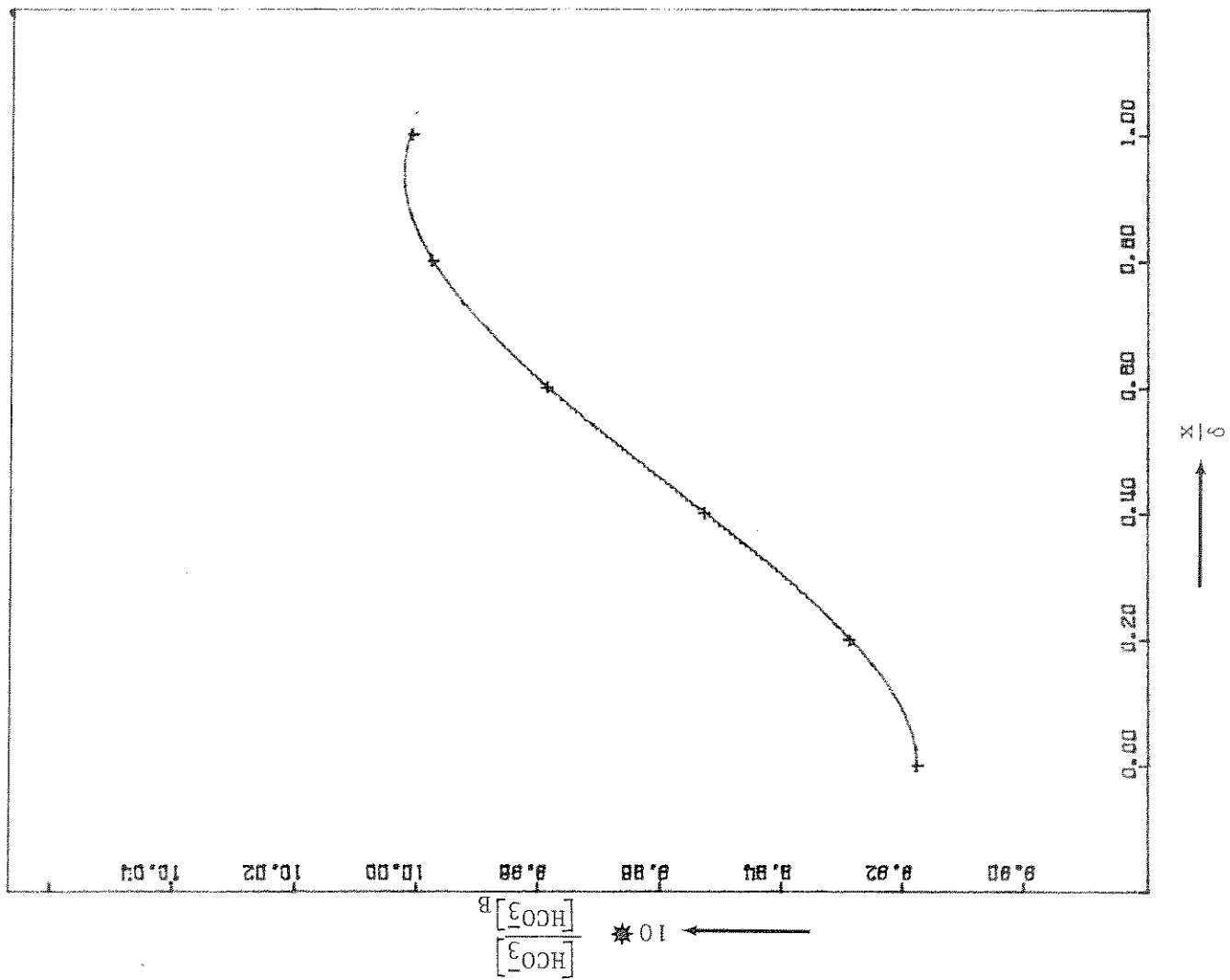


Fig. II.7B De relatieve HCO_3^- concentratie in de grenslaag bij $k = 0.12 \text{ s}^{-1}$

Parameters	Berekend	
$\delta = 20 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	$Ha = 0.078$	$\frac{[HCO_3^-]_B}{[CO_2]_B} = 44.6$
$k = 0.03 \text{ s}^{-1}$	$Versn = 1.006$	$\frac{[HCO_3^-]_B}{[M^+]_B} = 0.9907$
$pH = 8$	$An \text{ Versn} = 1.002$	$\frac{[CO_3^{2-}]_B}{[M^+]_B} = 0.0047$
$\frac{[CO_2]_O}{[CO_2]_B} = 0.5$		$\frac{[HCO_3^-]_O}{[HCO_3^-]_B} = 0.9998$

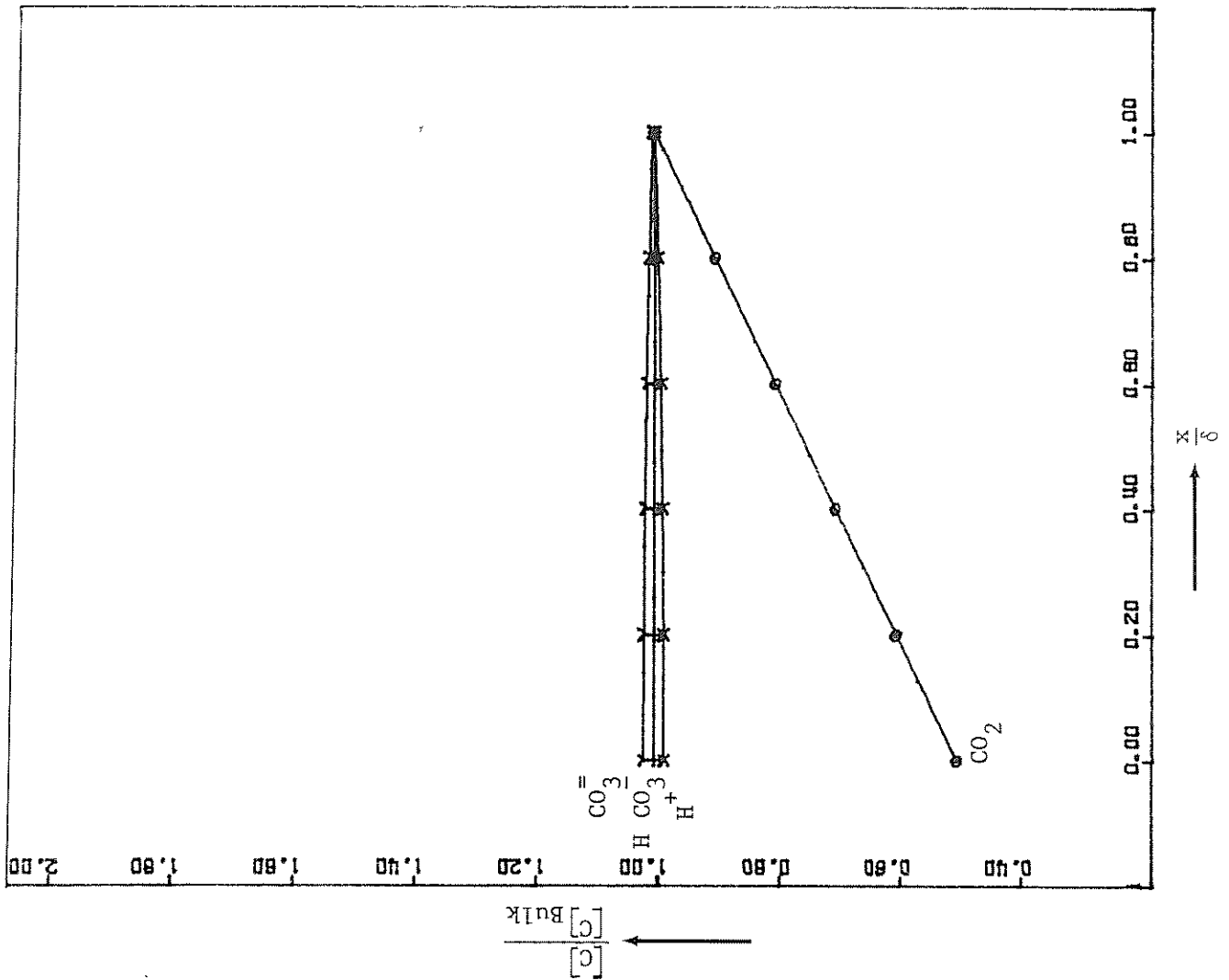
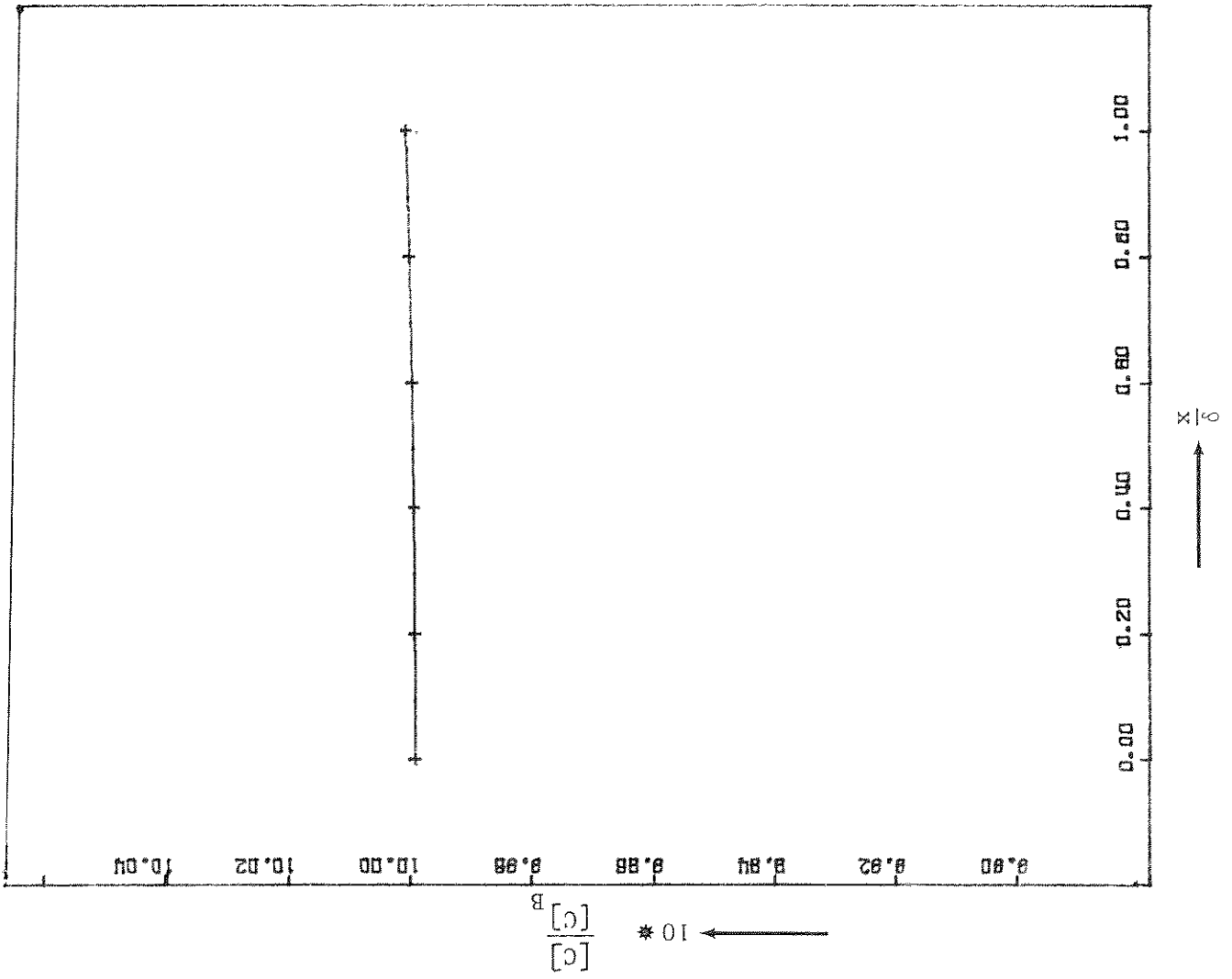
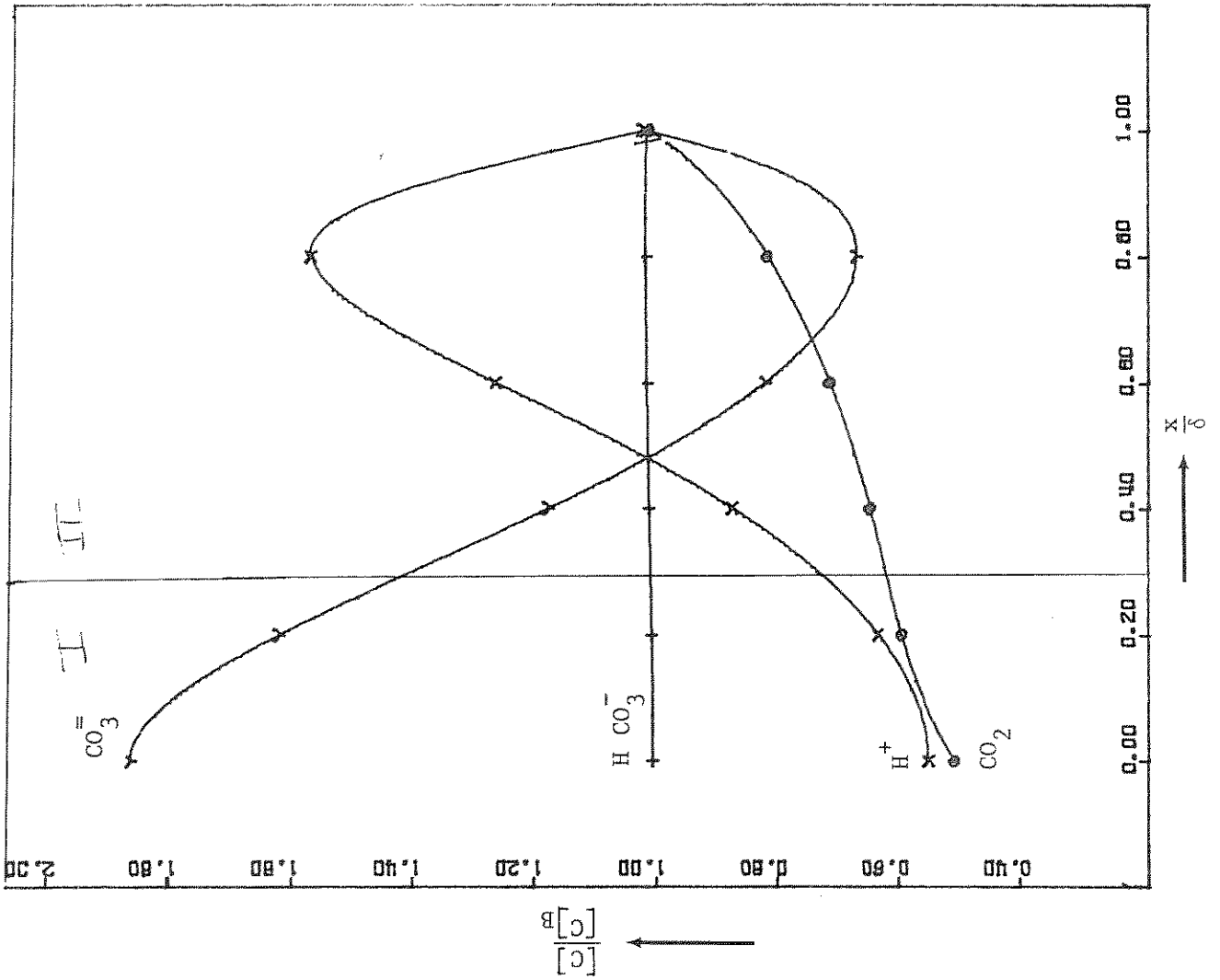


Fig. II.8A De relatieve CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ concentraties in de film bij $\delta = 20 \mu\text{m}$.

Fig. II.8B De relatieve HCO_3^- concentratie in de grenslaag bij $\delta = 20 \mu\text{m}$





Parameters	Berekend
$\delta = 600 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	$\text{Ha} = 2.35$
$k = 0.03 \text{ s}^{-1}$	$f = 1.30$
$\text{pH} = 8$	$f_{\text{an}} = 2.34$
$\frac{[\text{CO}_2]_0}{[\text{CO}_2]_B} = 0.5$	$\frac{x}{\delta} = 0.3 : \alpha'' = 0$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_B}{[\text{CO}_2]_B} = 44.6$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_B}{[\text{M}^+]_B} = 0.9907$
	$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_B}{[\text{M}^+]_B} = 0.0047$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{[\text{HCO}_3^-]_B} = 0.9828$

Fig. II.9A Relatieve concentraties in de grenslaag bij $\delta = 600 \mu\text{m}$

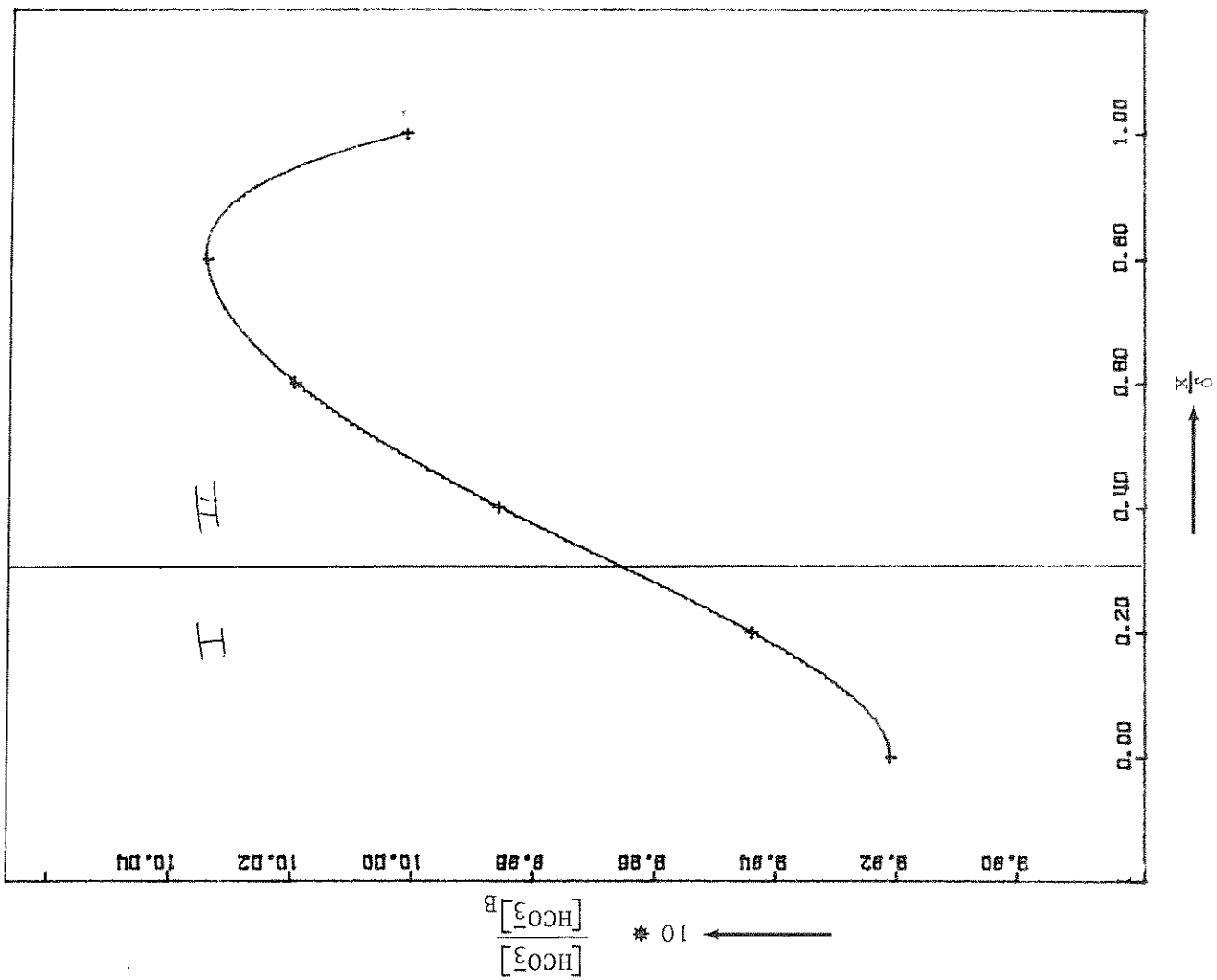
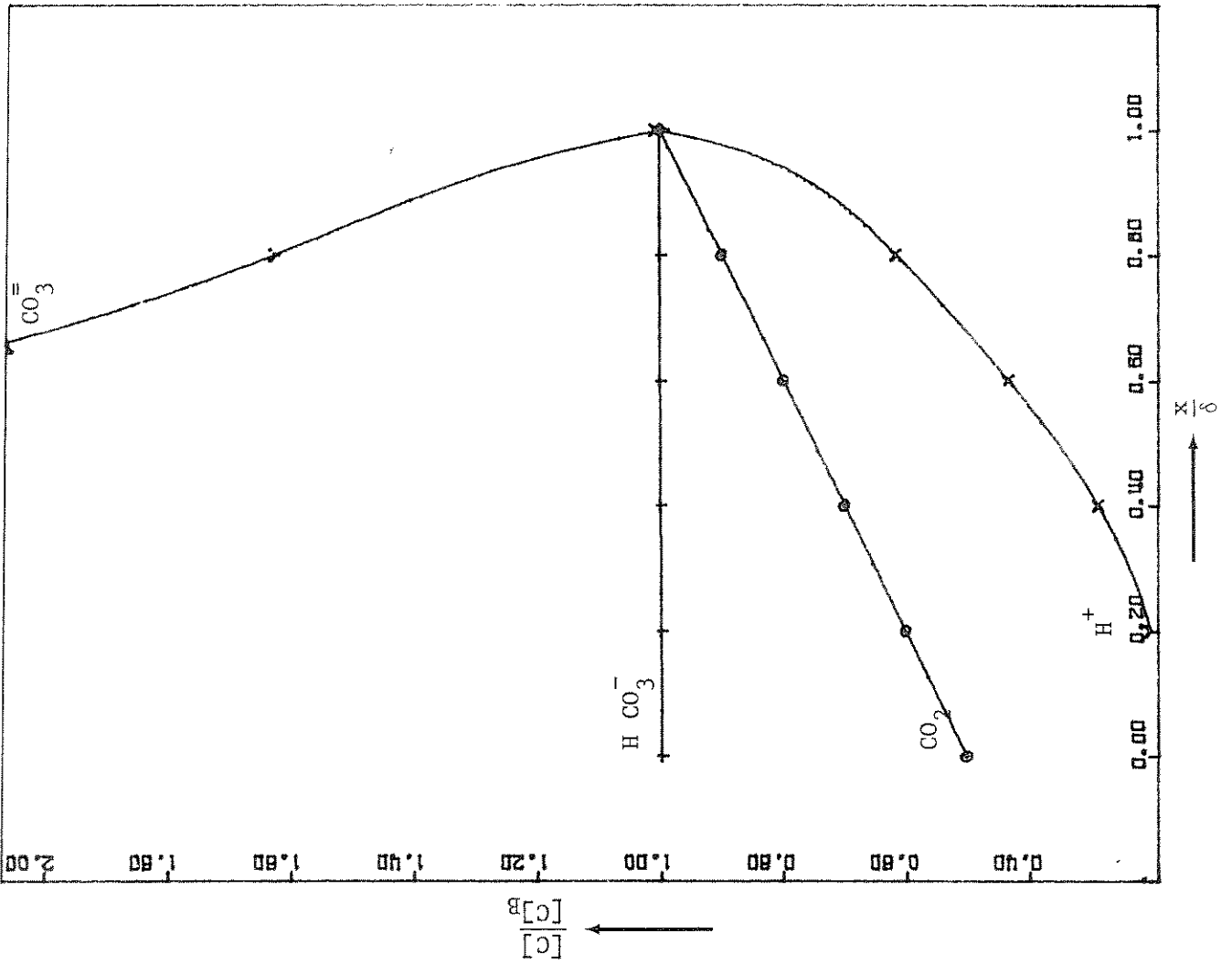


Fig. II.9B De relatieve HCO_3^- concentratie in de grenslaag bij $\delta = 600 \mu\text{m}$



Parameters	Berekend
$\delta = 200 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	$\text{Ha} = 0.78$
$k = 0.03$	$f = 1.017$
$\text{pH} = 7$	$f_{\text{an}} = 1.186$
$\frac{[\text{CO}_2]_0}{[\text{CO}_2]_B} = 0.5$	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_B}{[\text{CO}_2]_B} = 4.46$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_B}{[\text{M}^+]_B} = 0.9990$
	$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_B}{[\text{M}^+]_B} = 0.00046$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{[\text{HCO}_3^-]_B} = 0.9955$

Fig. II.10A₁ Relatieve concentraties in de grenslaag bij pH = 7

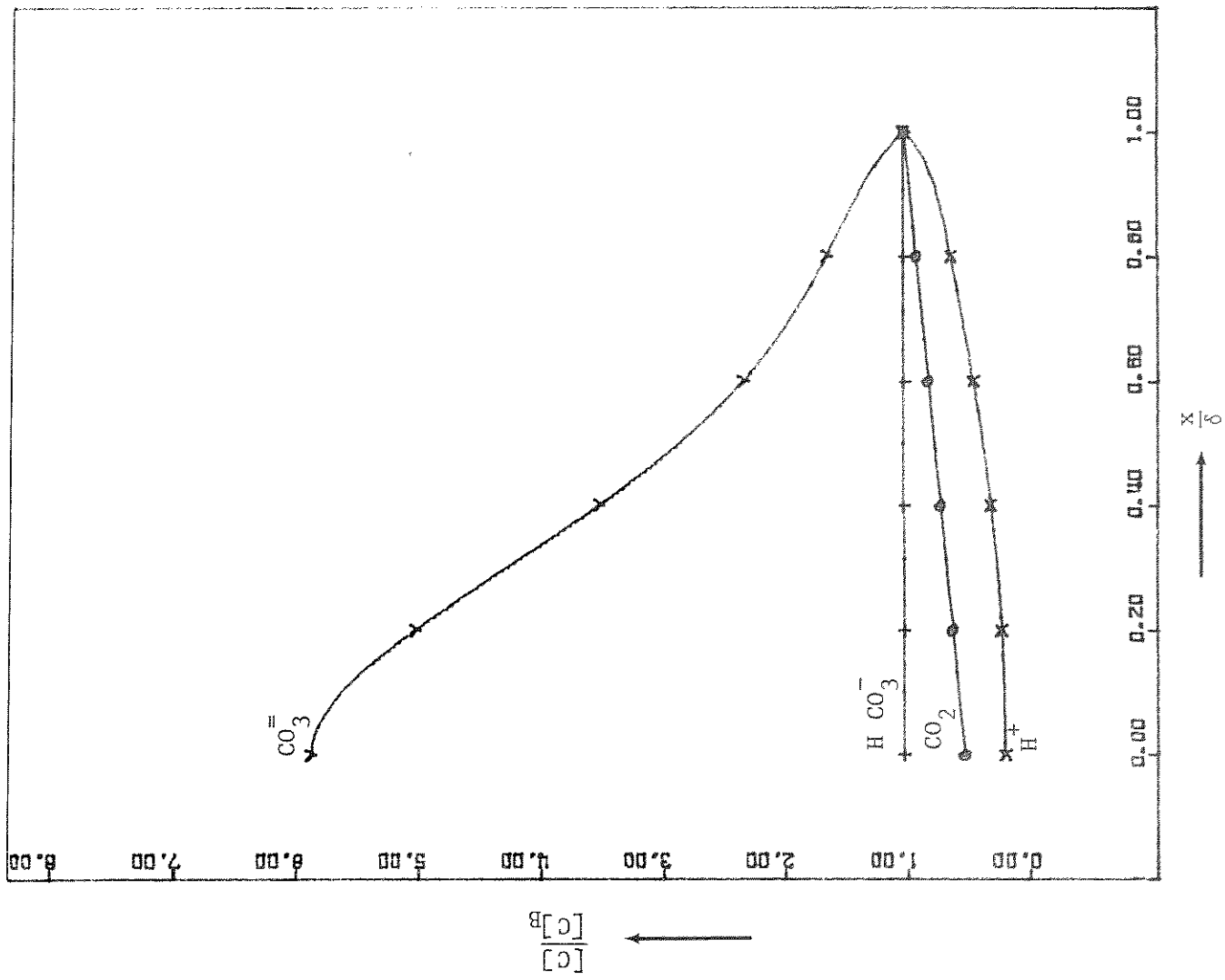


Fig. II.10¹₂ Relatieve concentraties in de grenslaag bij pH = 7

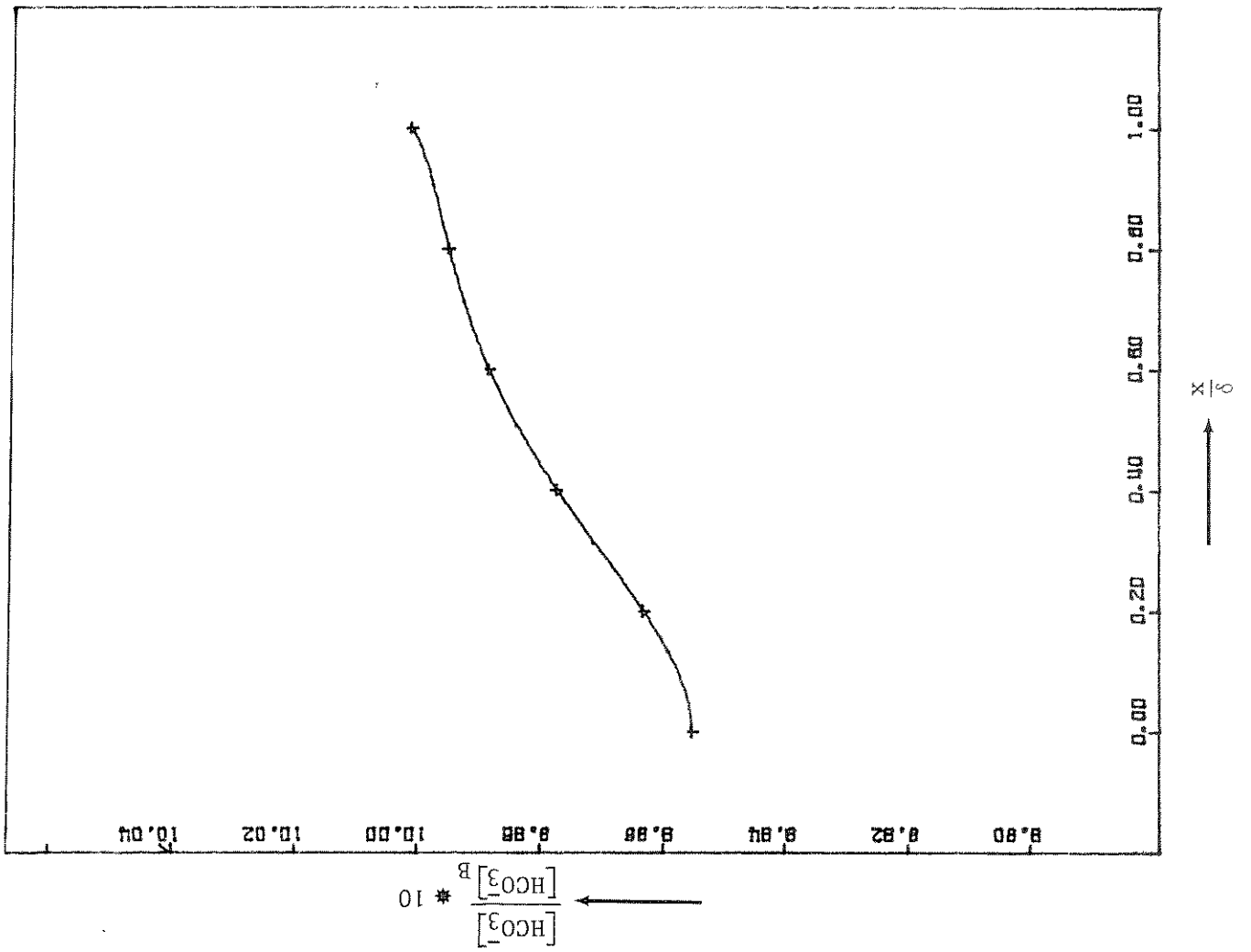


Fig. II.10B De relatieve HCO_3^- concentratie in de grenslaag bij pH = 7

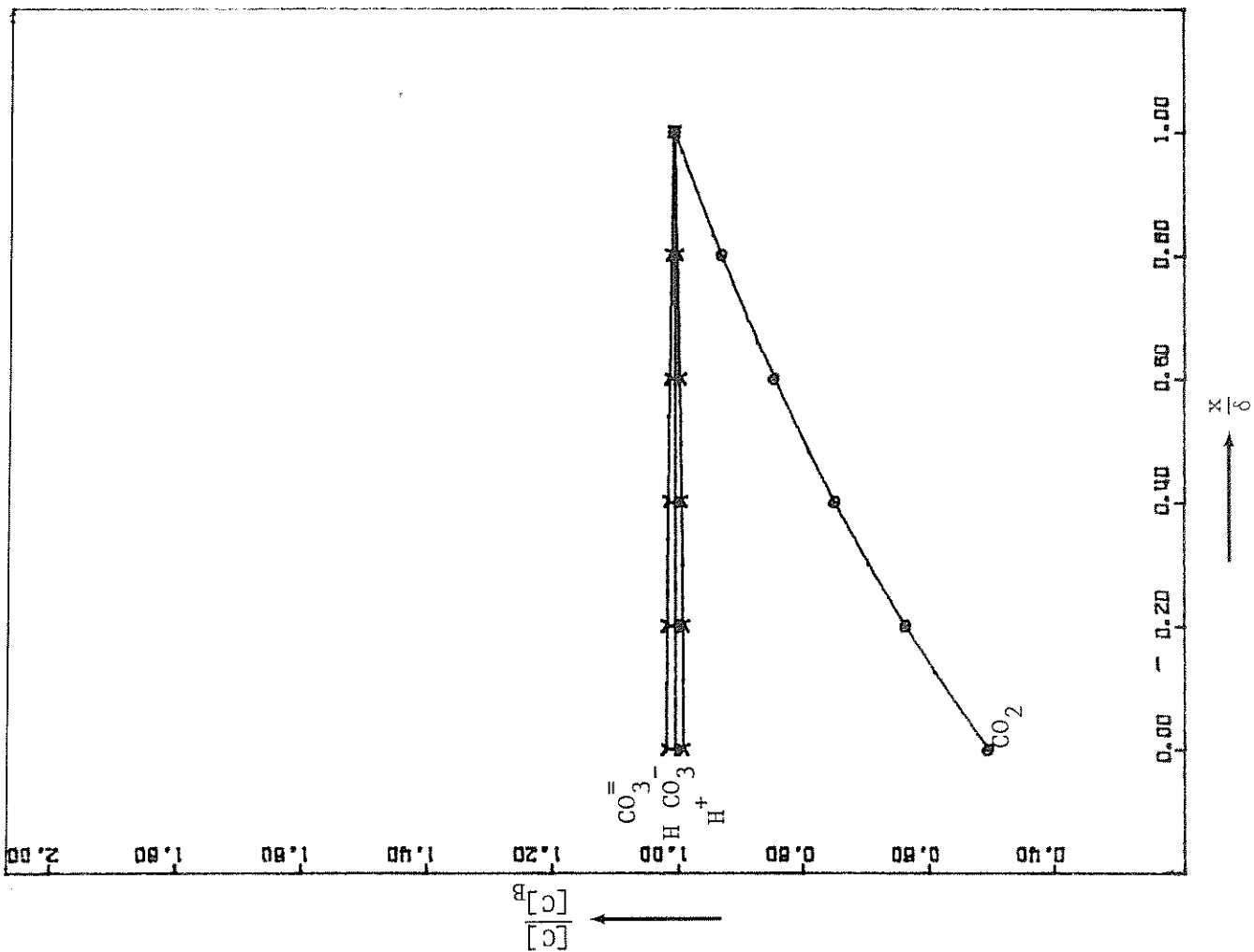


Fig. II.11A Relatieve concentraties in de grenslaag bij pH = 9

Parameters	Berekend
$\delta = 200 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	$\text{Ha} = 0.78$
$k = 0.03 \text{ s}^{-1}$	$f = 1.447$
$\text{pH} = 9$	$f_{\text{an}} = 1.197$
$\frac{[\text{CO}_2]_o}{[\text{CO}_2]_B} = 0.5$	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_B}{[\text{CO}_2]_B} = 446$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_B}{[\text{M}^+]_B} = 0.9141$
	$\frac{[\text{CO}_3^{=}]_B}{[\text{M}^+]_B} = 0.04296$
	$\frac{[\text{HCO}_3^-]_o}{[\text{HCO}_3^-]_B} = 0.9988$

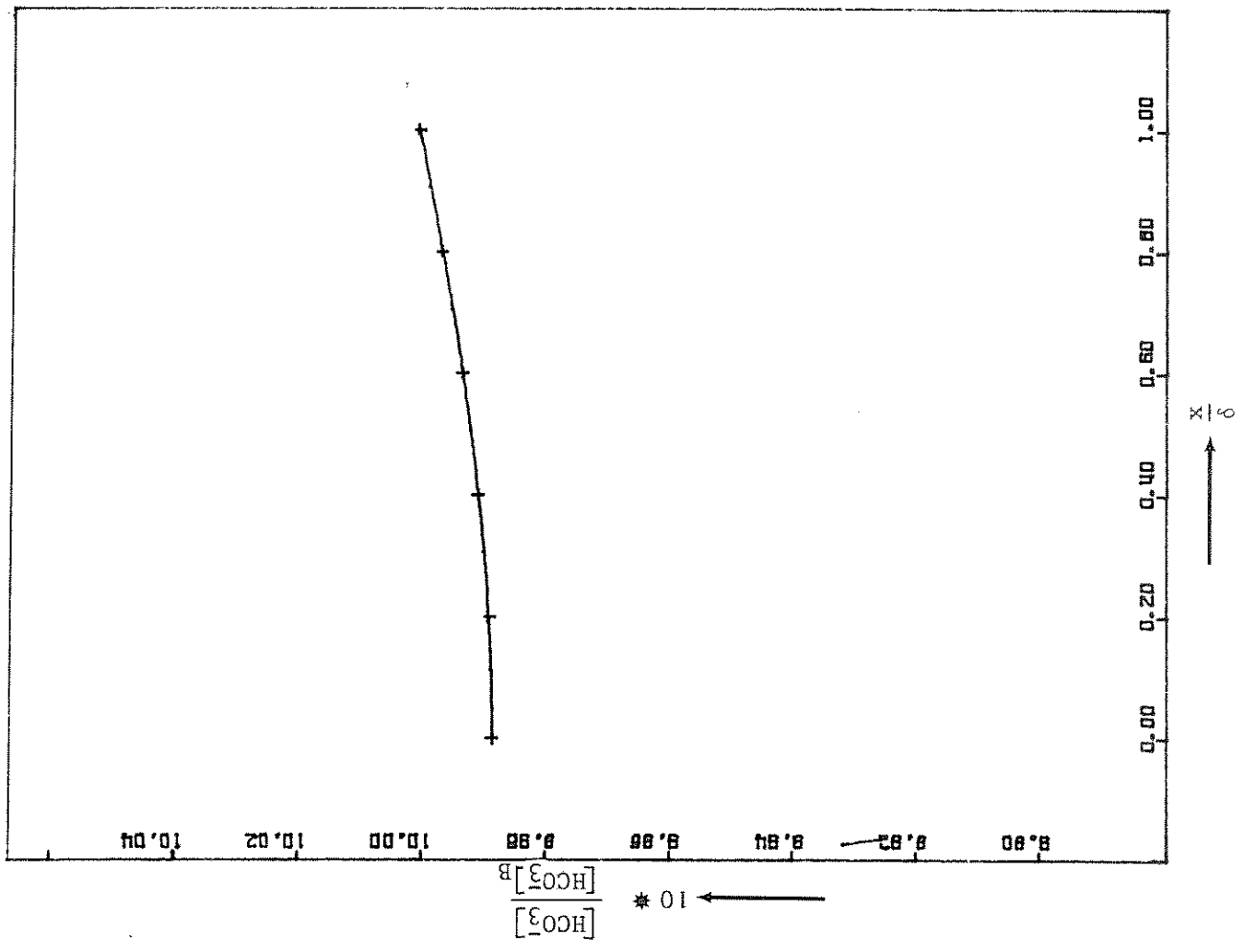


Fig. II.11B De relatieve HCO_3^- concentratie in de grenslaag bij $\text{pH} = 9$

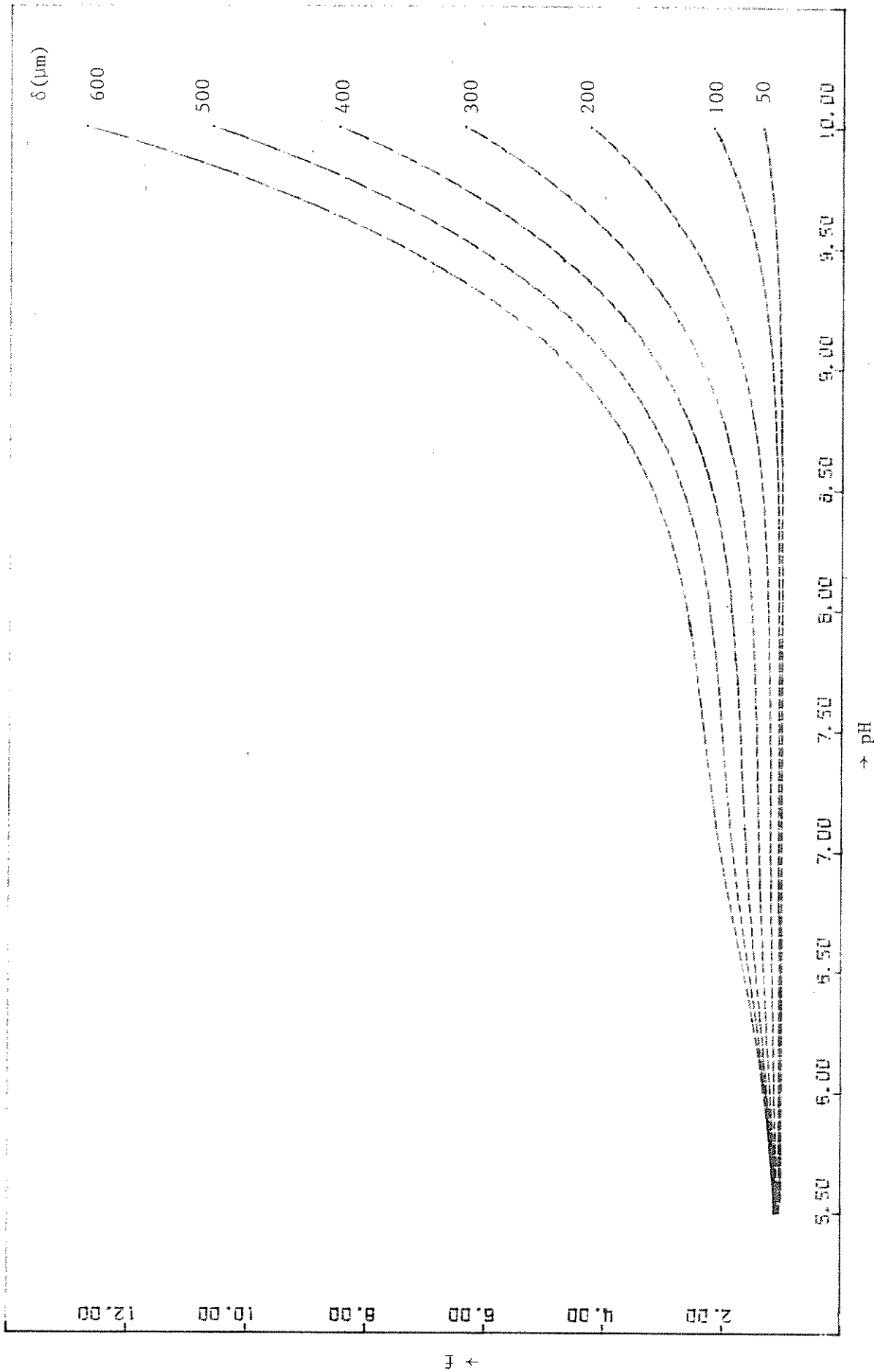


Fig. II.14 De versnellingsfactor f als functie van pH en laagdikte δ volgens Hoover en Berkshire

p.o. box 177

delft

the netherlands